

97

2 Ejen.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

CONTRIBUCIONES A EL ESTUDIO DEL EFECTO DE CARGAS EN RESINAS POLIESTER

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
AGUSTIN RAFAEL RAMIREZ MORENO



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

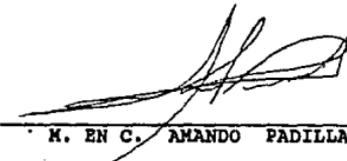
JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE : PROF : OCTAVIO MANERO BRITO  
VOCAL PROF : LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS  
SECRETARIO PROF : AMANDO JOSE PADILLA RAMIREZ  
1er. SUPLENTE PROF : MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO  
2do. SUPLENTE PROF : MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA UNAM  
DEPARTAMENTO DE POLIMEROS

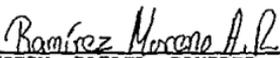
ASESOR :



---

M. EN C. AMANDO PADILLA RAMIREZ

SUSTENTANTE :



---

AGUSTIN RAFAEL RAMIREZ MORENO

## DEDICATORIAS

*A mis padres:*

**Agustín y Esperanza.**

Porque gracias a sus consejos, comprensión y apoyo incondicional he llegado a realizar una de mis más grandes metas, la cual constituye una de las herencias más valiosas que pudiera recibir. Con admiración y cariño dedico a ustedes este trabajo.

*A mis hermanos:*

**Rigoberto, Juan Manuel, María del Carmen, Esperanza y Gonzalo.**

El gran apoyo brindado por ustedes es una satisfacción que ha dado como resultado la realización de este trabajo, gracias.

*A todos mis familiares:*

Por sus buenos consejos que de alguna forma han contribuido al desarrollo de este trabajo.

*A todos mis compañeros y amigos:*

Que durante los años de estudiante hemos convivido y trabajado tratando de encontrar la superación.

En especial a una persona, con mucho cariño a Lourdes

## AGRADECIMIENTOS

Al M. EN C. Amando José Padilla Ramírez.

Por su valiosos ayuda y conocimientos aportados para la realización del este trabajo.

A Ing. Antonio Sánchez

Por el apoyo brindado durante la realización del trabajo.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM las facilidades prestadas y la ayuda dada durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a la empresa Plásticos Automotrices DINA su valiosa cooperación en el desarrollo de la investigación.

## INDICE

### CAPITULO I.

I.1.- Antecedentes y Objetivos .....	1
--------------------------------------	---

### CAPITULO II. Fundamentos Teóricos.

II.1. Importancia, Propiedades y Usos de las Cargas.....	4
II.2. Resinas Poliéster Insaturadas.....	8
II.3. Sistemas Compuestos.....	10
II.4. Módulo de los Materiales Compuestos.....	12
II.5. Resistencia y Comportamiento de Tensión-Deformación de Materiales Compuestos.....	13
II.6. Resistencia al Impacto de Materiales Compuestos.....	15
II.7. Dureza de los Materiales Compuestos.....	15
II.8. Reología de las Suspensiones.....	16
II.9. Teoría de Retardantes Químicos de Flama.....	19
II.9.1. Generalidades.....	19

### CAPITULO III. Parte Experimental.

III.1. Materiales Utilizados.....	24
III.2. Diseños Experimentales.....	27
III.2.1.- Diseño Experimental de Resinas Cargadas.....	27
III.2.2.- Diseño Experimental de Retardantes de Flama.....	29
III.3. Métodos de Prueba.....	30

### CAPITULO IV. Análisis y discusión de Resultados.

IV.1. Resinas Cargadas.....	41
-----------------------------	----

IV.1.1. Efecto de la Concentración de Sólidos de Poliéster en las Propiedades Reológicas, Mecánicas y Cinéticas de Sistemas Poliéster-Estireno.....	41
IV.1.2. Efecto del Carbonato de Calcio y Alúmina Trihidratada en las Propiedades Reológicas y Mecánicas de Pastas.....	46
IV.1.2.1. Efecto en Viscosidad, Costo y Densidad del CaCO <sub>3</sub> en Resinas Poliéster Insaturadas.....	46
IV.1.2.2. Propiedades Mecánicas de las Resinas Cargadas con CaCO <sub>3</sub> y Reforzadas con Fibra de vidrio.....	50
IV.1.2.3. Efecto de la Alúmina Trihidratada en las Propiedades Reológicas, Cinéticas y Mecánicas de Pastas Resina-ATH....	54
IV.2. Formulaciones Antiflama.....	56
IV.2.1. Evaluación de ATH Como Agente Antiflama.....	56
IV.2.2. Evaluación de ATH y Compuesto Fosforado AF.....	56
IV.2.3. Evaluación de Agentes Halogenados Mediante un Diseño Ortogonal.....	57
IV.2.4. Evaluación de Agente Compuesto por Halógeno y Fósforo.....	65
IV.2.5. Análisis Global de Formulaciones Antiflama.....	67
CAPITULO V. Conclusiones.....	72
APENDICE A. ....	75
APENDICE B. ....	83
APENDICE C. ....	89
Bibliografía.....	97

## CAPITULO I.

### ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

Las resinas poliéster insaturadas se preparan generalmente a partir de la reacción de ácidos dibásicos insaturados con glicoles. 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. Estas resinas son ampliamente usadas y reforzadas con fibra de vidrio para dar altas propiedades mecánicas (comparada a con las no reforzadas) además de presentar facilidad de aplicación y costo relativamente bajo. 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.

En el caso de resinas poliéster la inclusión de cargas, como carbonato de calcio y talcos, están orientados generalmente a reducir costos e incrementar la rigidez del compuesto. En el caso de la alúmina trihidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) su función principal es reducir la flamabilidad y el costo del material. Sin embargo, la adición de estas cargas genera ciertas desventajas como lo es el incremento de la viscosidad de las pastas, lo cual reduce su facilidad de aplicación, así mismo, dependiendo del sistema resina-catalizador se puede modificar la cinética de entrecruzamiento.

Por otra parte, la adición de aditivos, como compuestos halogenados y fosforados, incrementan fundamentalmente la resistencia a la flama, modificando también la viscosidad de la

resistencia a la flama, modificando también la viscosidad de la pasta y/o resina. De aquí que, parte de este trabajo compare el efecto de la alúmina trihidratada con los compuestos aditivos halogenados o fosforados en cuanto al efecto producido sobre la resistencia a la flama, propiedades mecánicas, cinéticas y reológicas.

En particular los objetivos principales y específicos de este trabajo son:

1. - Analizar el efecto de dos cargas diferentes reológica cinética y mecánicamente, así como, analizar el efecto de cargas y aditivos en las propiedades de resistencia a la flama.
2. - Optimizar la cantidad de carga en función de la viscosidad de una resina.
3. - Optimizar la cantidad de aditivo en función de la resistencia a la flama y de la viscosidad.

El desarrollo del trabajo se estructura de la siguiente manera: este primer capítulo presenta una breve introducción de resina poliéster y cargas utilizadas con ella así como los objetivos generales del trabajo. El capítulo dos plantea los fundamentos teóricos que incluyen la importancia y efecto en propiedades mecánicas y reológicas al utilizar cargas, teoría de resinas poliéster y aditivos químicos retardantes de flama utilizados en polímeros.

El capítulo tres da una descripción de los materiales empleados, los diseños experimentales uno para resinas cargadas y otro para retardantes de flama y los métodos de prueba empleados. El capítulo cuatro trata los resultados experimentales de la siguiente forma: para resinas cargadas, caracterización de resinas poliéster, efecto del carbonato de calcio y de la alúmina trihidratada en las propiedades reológicas, cinéticas, mecánicas y de costo en las pastas resina poliéster-carga; en el caso de agentes antinflama, se evalúan agentes antinflama aditivos y se determinan formulaciones con características adecuadas a especificaciones. En el capítulo cinco se plantean las conclusiones del experimento.

Al final de este trabajo se presentan Apéndices en donde se da una descripción de las propiedades de las cargas en los sistemas, una clasificación de las cargas por la industria de los polímeros, se dan generalidades de la alúmina trihidratada y carbonato de calcio y finaliza con mecanismos de inhibición de la flama.

## CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEORICOS.

### II.1. Importancia, Propiedades y Usos de las Cargas.

El rápido crecimiento de las actividades industriales genera demandas para mejorar los materiales compuestos que deberán satisfacer ciertos requerimientos, como: alta resistencia mecánica, mejores propiedades térmicas, mayor estabilidad y costos reducidos. A menudo, estos requerimientos involucran combinación de varias propiedades que son difíciles de alcanzar, y esto puede dictar el uso de materiales compuestos cuyos constituyentes actúen sinérgicamente para resolver las necesidades de sus usos.

De hecho, el rápido crecimiento de la industria de los polímeros no habría sido posible sin el mejoramiento de las propiedades debidas al uso de cargas. Por otro parte, el escalamiento de precios, y la posible escasez de resinas y petróleo, establece la necesidad de extender la utilización de cargas en la industria de los polímeros, ya que: las cargas aumentan el volumen disponible de las resinas, reducen costos y favorecen la optimización de sus propiedades.

Entre las muchas razones por las cuales es más preferible utilizar materiales compuestos que simples polímeros homogéneos, están:

1. Aumentan la rigidez, la resistencia y la estabilidad dimensional.
2. Aumentan la dureza o resistencia al impacto.

3. Aumentan la temperatura de distorsión de calor (HDT).
4. Aumentan la humectación.
5. Reducen la permeabilidad a gases y líquidos.
6. Modifican las propiedades eléctricas.
7. Reducen el costo.

Sin embargo, no todos estas características deseables se encuentran en cualquier compuesto. Las ventajas que los materiales compuestos ofrecen deberán ser balanceadas contra las propiedades no deseadas (baja resistencia a la tensión y al impacto), lo que involucra la selección adecuada del tipo y cantidad de carga, selección de técnicas de fabricación, y condiciones de proceso.

Para cada uso ó características finales de un producto existe una carga adecuada. Por lo tanto, los usuarios actuales y potenciales deberán conocer las ventajas y desventajas de cada una de las cargas para poder hacer una buena selección de ellas.

Si se pensara cuales podrían ser las características adecuadas de una carga, sería valioso considerar los siguientes puntos:

1. Bajo costo
2. Disponibilidad
3. Baja absorción de aceite
4. Buena superficie de humectación y de unión
5. Buena resistencia química
6. Alta resistencia mecánica

y si el control de fabricación fuera posible, se desearían las siguientes propiedades: color, forma, densidad, módulo, tamaño (y

su distribución), expansión térmica y eléctricas. Pero ninguna de las cargas reúne todas estas propiedades.

La definición del término carga es arbitrario e involucra un amplio rango de materiales. Una de esas definiciones es la siguiente; "son materiales sólidos finamente divididos generalmente usados en polímeros en porcentajes de carga razonables (generalmente superiores al 5%)". Esta definición no incluye a los aditivos sólidos utilizados en bajas concentraciones, tales como lubricantes, pigmentos, agentes antiestáticos, catalizadores, y todos los líquidos dispersantes o plastificantes<sup>(1)</sup>.

Las cargas son consideradas (especialmente por sus fabricantes) como "diluyentes" baratos o aditivos, las cuales no han sido usadas correctamente para obtener la medida detallada de sus beneficios. Pero su uso principal es para reducir el costo de un compuesto.

Las cargas pueden llegar a constituir la mayor parte de la composición. La estructura de las partículas puede variar desde masas irregulares hasta formas geométricas precisas, tales como esferas, poliedros y fibras cortas. Estas cargas pueden ser minerales, polvos metálicos, subproductos orgánicos, o compuestos inorgánicos sintéticos. Las partículas cubren un amplio rango de tamaños y formas y pueden someterse a tratamientos superficiales. Las cargas pueden impartir incidentalmente color u opacidad a la composición tal que puedan usarse con fines decorativos.

La cargas presentan diversas propiedades que son responsables de los efectos en propiedades mecánicas y reológicas, así como, en propiedades cinéticas. Las siguientes propiedades se clasifican como propiedades primarias de las partículas y son: tamaño y forma de la partícula, distribución del tamaño de la partícula, empaquetamiento de partículas, área superficial y tipo de superficie (propiedades de absorción). Las propiedades primarias de las partículas son responsables de las propiedades secundarias de las mismas las cuales son: propiedades ópticas, térmicas, físicas y eléctricas. Las propiedades primarias tienen una fuerte interacción entre ellas mismas. En el Apéndice A se da una descripción detallada de estas propiedades.

Los principales efectos de las cargas en los sistemas poliméricos son fuertemente dependientes de las propiedades primarias de las partículas las cuales deben ser de consideración para un uso específico o requerimiento.

La concentración, distribución, diámetro y forma de las partículas son factores muy importantes en empaquetamiento de partículas, lo que dicta en gran medida el comportamiento reológico y mecánico de los materiales compuesto.

El área superficial de las partículas y la forma en como los polímeros se adsorben en ella, depende de la estructura química de la superficie y ambas propiedades marcan el grado de adhesión de las partículas, lo cual produce un gran efecto en las propiedades mecánicas.

La estructura química de las partículas, además, determina la

flamabilidad y las propiedades eléctricas de los materiales compuestos.

La densidad de las partículas, así como, la conductividad térmica de ellas determinan las propiedades térmicas del compuesto.

Aunque se han nombrado varias propiedades de los materiales compuestos por la adición de cargas, los de principal interés para nuestros objetivos son los efectos en propiedades reológicas y mecánicas. Más adelante se presenta una descripción más detallada de tales propiedades, así como también algunos modelos matemáticos de predicción.

## II.2. Resinas Poliéster Insaturadas.

Los poliésteres insaturados son productos de la condensación de ácidos dibásicos y glicoles introduciendo la insaturación mediante el uso de anhídrido maléico o ácido fumárido. Los ácidos saturados 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 polipropilén glicol, etilén glicol, y neopentil glicol. La Figura 1 muestra esquemáticamente la producción del poliéster.

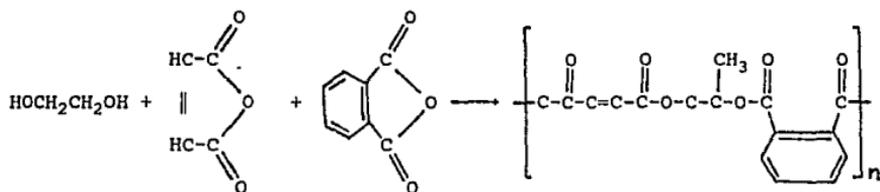


Figura 1. Esquema representativo de la síntesis de un poliéster insaturado (Harry, Katz, John, Milewky p. 343).

La poliesterificación se lleva a cabo a elevada temperaturas (superiores a los 180°C) y por largos períodos de tiempo (16 horas). El poliéster resultante es entonces disuelto en una mezcla de monómero e inhibidor. El estireno es el monómero más usado debido a su baja viscosidad, buenas propiedades como solvente, bajo costo, y alta reactividad. Otros monómeros que pueden ser empleados son: vinil tolueno, monómeros alil, tales como dialil ftálato y dialil tetrabromoftalato, ésteres acrílicos monofuncionales como metil metacrilato, o materiales multifuncionales, como trimetilol propanotriacrilato. El responsable de la más baja viscosidad del poliéster insaturado es el monómero, y el que determina los niveles de carga, tal como un reforzamiento superior al 80% de fibra de vidrio (continua y cortada), carbonato de calcio y alúmina trihidratada.

Las resinas poliéster insaturadas 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 procedimientos químicos, en la que los monómeros de la resina sufren una reacción química irreversible para producir el polímero, generalmente un sólido quebradizo y fácilmente inflamable al contacto con el fuego. Tanto las reforzadas con fibra de vidrio como las que no lo están arden con facilidad produciendo humo negro<sup>(2)</sup>

### II.3. Sistemas Compuestos.

Los materiales compuestos se definen como<sup>(3)</sup>; materiales hechos con dos o más componentes y que consisten de dos o más fases. Pueden dividirse en tres clases principales:

- 1.- Materiales de carga particulada que constan de una matriz cargada de fase continua y discontinua.
- 2.- Compuestos cargados con fibras
- 3.- Esqueletales o compuestos de redes interiores que consisten de dos o más fases continuas (espumas cargadas de celda abierta y mallas cargadas).

Las propiedades de los materiales compuestos están determinadas por las propiedades de los componentes, por la forma de la fase de las cargas, por la morfología del sistema y por la naturaleza de la interfase entre las fases. De tal manera que, una gran variedad de propiedades pueden ser obtenidas con materiales compuestos solo por la alteración de la morfología o propiedades de

la interfase.

En la industria de los laminados reforzados con fibra de vidrio la principal motivación para el uso de cargas en laminados es de naturaleza económica. Por su bajo costo las cargas reemplazan a las fibras que son más caras. Las cargas además reducen translucidez, alabeo (torceduras), exotermia, dilatación térmica, propiedades mecánicas, permeabilidad y costo; aumentan la rigidez y el peso, mejoran el acabado, retardan la flama y afectan la resistencia química.

Las cargas más utilizadas por esta industria son la calcita ( $\text{CaCO}_3$  molido), la alúmina trihidratada (ATH) el talco y la sílica. Esta última es utilizada como carga inerte (alta resistencia química) de baja dilatación térmica, en recubrimientos anticorrosivos. El talco principalmente se utiliza para dar mayor rigidez. La ATH es utilizada como retardante de flama de baja evolución de humos (inifugo). La calcita es utilizada principalmente para reducir los costos de los laminados moldeados manualmente o con pistola. La gran ventaja de la calcita respecto a otras cargas es: su precio reducido y su poca interferencia con la viscosidad. La calcita presenta algunas desventajas como una resistencia química insatisfactoria y ligera solubilidad en el agua, lo que impide su utilización en ambientes corrosivos o en aquellos materiales que permanecen en contacto continuo con el agua.

#### II.4. Módulo de los Materiales Compuestos.

El mayor efecto físico producido por las cargas en los materiales compuestos es el aumento del módulo o rigidez. El incremento del módulo se debe a que las cargas sólidas en su mayoría son más rígidas que los polímeros.

La teoría<sup>(3)</sup> indica que el módulo elástico de un material compuesto deberá ser independiente del tamaño de la partícula. Sin embargo los resultados experimentales muestran que el módulo del compuesto aumenta cuando el tamaño de partícula disminuye. Algunas de las razones de esta discrepancia entre teoría y experimento pueden ser las siguientes: 1. A medida que el tamaño disminuye, el área superficial de las partículas aumenta. Si la interfase del polímero es modificada por la adsorción, entonces, a medida que cambie el tamaño de la partícula o el área superficial las propiedades deberán cambiar. 2. A medida que el tamaño de la partícula disminuye, la aglomeración de partículas tiende a aumentar con consecuente disminución del volumen de empaquetamiento y aumento del módulo. 3. La mayoría de los especímenes de compuesto moldeados sobre una superficie poseen una pequeña capa superficial la cual es rica en polímero. El espesor de la capa es proporcional al tamaño de partícula. Esta capa produce error en la medición del módulo de flexión y de torsión obteniéndose valores menores al los reales. El error disminuye conforme el tamaño de partícula disminuye.

La distribución del tamaño de partícula tiene un gran efecto sobre el módulo de los compuestos. Las mezclas con diferente tamaño

de partícula pueden empacar más densamente que las partículas monodispersadas. Así, para una concentración, una distribución de tamaño de partícula con valor más grandes de  $P_m$  (máxima fracción en volumen que la carga puede ocupar debida al empaquetamiento), producirá módulos más bajos. Las partículas grandes de estrecha distribución también producen bajos módulos, mientras que partículas pequeñas de amplia distribución presentan zonas de alto empaquetamiento obteniéndose altos módulos.

Después del proceso de curado de los sistemas cargados , el enfriamiento del polímero impone una fuerza de compresión sobre la carga por la matriz lo que produce aumento de la rigidez del compuesto.

## **II.5. Resistencia y Comportamiento de Tensión-Deformación de los Materiales Compuestos.**

Generalmente las cargas causan una dramática disminución de la elongación a ruptura. Las cargas además disminuyen la resistencia a la tensión, pero existen algunas excepciones, como el negro de humo en el caucho<sup>(3)</sup>.

Las cargas rígidas disminuyen la elongación del punto de ruptura debido a que la elongación experimentada por la matriz es más grande que la del espécimen. Aunque el espécimen es parte carga y parte matriz, si la carga es rígida toda la elongación es dada por la matriz.

En los sistemas compuestos, el comportamiento de Tensión-deformación puede modificarse con la adición de promotores de adhesión o agentes acoplantes, como silanos, los cuales modifican la adhesión y la naturaleza de la interfase polímero-carga. Algunos de los silanos reaccionan con el polímero y los grupos hidróxilo de la superficie de la carga, y de esta forma incrementan la adhesión. En general, las cargas de superficie modificada (tratadas) presentan mejores resistencias que las no tratadas.

La resistencia a la tensión se ve afectada por la forma y tamaño de partícula, tamaño de la distribución y área de la superficie. Cuando el tamaño de partícula disminuye y no existen aglomeraciones, la resistencia a la tensión aumenta. La razón no es clara pero puede atribuírsele al incremento en área superficial por unidad de volumen debida a la disminución del tamaño de partícula. En general la resistencia a la tensión se incrementa con la disminución de esfericidad de las cargas. Las partículas pequeñas con estrecha distribución de partícula producen mejor resistencia a la tensión que partículas grandes con amplia distribución.

En el caso de la resistencia a la compresión de polímeros cargadas, la cual es una prueba en sentido contrario que la de tensión, está normalmente gobernada por la resistencia del componente más débil del sistema.

## **II.6. Resistencia al Impacto de Materiales Compuestos.**

Las pruebas de impacto son pruebas de fractura a alta

## II.6. Resistencia al Impacto de Materiales Compuestos.

Las pruebas de impacto son pruebas de fractura a alta velocidad la cual mide la energía a la que rompe un espécimen.

En polímeros rígidos las cargas rígidas disminuyen la resistencia al impacto. Las inclusiones en una matriz actúan como concentradores de tensiones, las cuales pueden diferir de la matriz en ductibilidad. De esta forma, partículas, fibras, huecos, mescas, y rupturas actúan como concentradores de tensión.

Las partículas que son más dúctiles que la matriz mejoran la resistencia al impacto.

Existen dos consideraciones para el mejoramiento de la resistencia al impacto: 1º si una carga contribuye mejorando la resistencia cohesiva de un compuesto comparado al de la matriz; y 2º si las partículas de carga distribuyen la tensión de impacto sobre una gran área perpendicular a la fuerza de impacto. Las fibras operan de la segunda forma.

## II.7. Dureza de los Materiales Compuestos.

La dureza de los polímeros es una medida del módulo de elasticidad. Las cargas que aumentan el módulo del compuesto generalmente incrementan la dureza del mismo.

La dureza es función del volumen y módulo de la carga. Otros factores que influyen en la dureza del sistema son: grado de dispersión, unión interfacial, inhibición del entrecruzamiento y distribución de la carga producida en la preparación de la muestra.

## II.8. Reología de las Suspensiones.

Es importante el comportamiento de flujo de las suspensiones de partículas rígidas en líquidos, por lo siguiente<sup>(3)</sup>:

1ª. Muchas técnicas de fabricación para materiales compuestos involucran el flujo de las suspensiones líquidas o polímeros líquidos,

2ª. La mayoría de las teorías del módulo de los materiales compuestos tienen su origen en la teoría de la viscosidad de las suspensiones.

Existen modelos para predecir la viscosidad de las suspensiones.

La teoría de sistemas compuestos comienza con la ecuación de Einstein para predecir la viscosidad de las suspensiones con partículas esféricas rígidas:

$$n = n_1(1 + k_E P_2) \quad (1)$$

donde:  $n$ , es la viscosidad de la suspensión,  $n_1$ , es la viscosidad de la suspensión líquida,  $k_E$ , se denomina el coeficiente de Einstein (o viscosidad intrínseca), y  $P_2$ , es la fracción en volumen de la carga.

Los subíndices 1 y 2 en materiales compuestos se refieren a la matriz o fase continua y a la carga o fase dispersa, respectivamente. La ecuación anterior solo se aplica a partículas rígidas en concentraciones muy diluidas.

La ecuación de Mooney es utilizada para grandes intervalos de concentración:

$$\ln (n/n_1) = \frac{k_E p_2}{1 - p_2/p_m} \quad (2)$$

$k_E$  vale 2.50 para esferas dispersas.  $p_m$ , es la máxima fracción en volumen que la carga puede ocupar debida al empaquetamiento.  $p_m$  se conoce teóricamente pero generalmente se obtiene por medición del máximo empaquetamiento de las partículas bajo movimiento de vibración

$$p_m = \frac{\text{volumen real de la carga}}{\text{volumen aparente ocupado por la carga}} \quad (3)$$

La Tabla 1 da valores de  $p_m$  para diferente empaquetamiento de esferas y fibras  $p_m$  varía con la forma de la partícula y el estado de aglomeración.

Tabla 1. Máximo empaquetamiento de partículas.

Partículas	Tipo de empaquetamiento	$p_m$
Esferas	Empaquetamiento hexagonal cerrado	0.7405
"	Face centrada cúbica	0.7405
"	Cuerpo centrado cúbico	0.60
"	Cúbico simple	0.5236
"	Empaquetamiento cerrado al azar	0.637
"	Empaquetamiento impreciso al azar	0.601
Fibras	Empaquetamiento hexagonal en paralelo	0.907
"	Empaquetamiento cúbico en paralelo	0.785
"	Empaquetamiento al azar en paralelo	0.82
"	Orientación al azar	0.52(?)

Si las partículas son esferas rígidas y se aglomeran para dar compactos racimos los cuales tienen forma de esfera,  $k_E$  está dado por:

$$k_E = \frac{2.5}{p_a} = \frac{2.5 (V_S - V_L)}{V_S} \quad (4)$$

donde  $p_a$  es la fracción en volumen de un aglomerado constituido de esferas,  $V_S$  es el volumen de las esferas en el aglomerado, y  $V_L$  es el volumen de la matriz fluida que está atrapada dentro y sobre la superficie del aglomerado. Así es como, la aglomeración aumenta el coeficiente de Einstein y la viscosidad.

Una segunda ecuación que satisface muchos datos experimentales de viscosidad para toda clase de suspensiones es:

$$\frac{n}{n_1} = (1 - p_2/p_m) \quad (5)$$

Esta ecuación implica que la viscosidad relativa depende solo de  $p_m$  para partículas de cualquier forma y tamaño. A muy altas concentraciones de carga ninguna de las dos ecuaciones (ec. 4 y 5) satisfacen los datos experimentales, debido a que las suspensiones llegan a comportarse como no Newtonianos y la viscosidad cambia a medida que la velocidad de corte cambia.

La ecuación de Cross a menudo es válida para suspensiones no Newtonianos si la viscosidad aparente disminuye conforme la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  aumenta:

$$n = n_{infi} + \frac{n_0 - n_{infi}}{1 + B\dot{\gamma}^m} \quad (6)$$

Las constantes  $\beta$  y  $m$  dependen del sistema; los valores típicos de  $m$  son  $1/2$  o  $2/3$ .  $n_0$  es la viscosidad a velocidad cero de corte,  $n_{\text{infi}}$  es la viscosidad a muy alta viscosidad de corte. Para comportamiento no Newtoniano la viscosidad disminuye con la velocidad de corte hasta alcanzar valores bajos. Se asume que la dependencia de la velocidad de corte se debe a cambios estructurales en la suspensión, tal como el rompimiento de aglomerados, por las fuerzas de corte.

## II.9. Teoría de Retardantes Químicos de Flama y Flamabilidad.

### II.9.1. Generalidades.

La mayoría de productos basados en una matriz polimérica son inflamables. Estos sistemas bajo condiciones favorables arden y son capaces de propagar el fuego. Hoy en día hay agencias gubernamentales y públicas que se preocupan por que los productos inflamables se conviertan en retardadores de flama y se evite la emisión de humos tóxicos.

La resistencia a la flama relaciona la resistencia a la degradación térmica del material por abajo de su temperatura de ignición. La resistencia al calor relaciona las cualidades de termoplásticidad de tales materiales<sup>(4)</sup>.

La *flamabilidad* es la medida de como un material arde. De hecho todos los materiales arden cuando se le sigue aplicado calor

arriba de su temperatura de ignición.

Los compuestos son llamados de dos formas:

1.- Retardante de flama autoextinguibles; cuando el material, que posee una flamabilidad dada, es ignicionado y la llama se extingue cuando la fuente de calor es retirada.

2.- Retardantes de flama no autoextinguible; cuando el material, que posee una flamabilidad dada, se igniciona y a estas condiciones la llama ya no se extingue.

**Retardante Químico de Flama.** Este término es usado para denotar un compuesto o mezcla de ellos, que se agregan o incorporan químicamente dentro de un polímero que sirve para retardar o impedir la propagación del fuego.

De acuerdo a la definición los retardantes químicos de flama son agentes retardantes de flama, puesto que son sustancias que al incorporarse al polímero le imparten capacidad para retardar la dispersión del fuego.

Retardante de flama significa que un cambio ha sido hecho en el sistema tal que éste pase uno o más pruebas de flamabilidad. Esas pruebas son normalmente para minimizar pero no para evitar el riesgo de fuego asociado con el uso específico de un polímero.

Hay dos mecanismos básicos en los que pueden actuar los retardantes químicos para inhibir la flama; inhibición en la fase de vapor e inhibición en la fase condensada, los cuales se explican en el Apéndice C.

Los retardantes químicos de flama interfieren con la química y física de combustión de tal forma que la flamabilidad de un material combustible se modifica. Los retardantes químicos de flama pueden actuar bajo uno o más de los siguientes criterios:

1).- Los retardantes de flama o sus productos de descomposición se volatilizan simultáneamente con los gases generados por la degradación térmica del sustrato e inhibe la combustión en fase vapor de los gases combustibles.

2).- Los retardantes de flama alteran la trayectoria de la degradación térmica del sustrato por condición de un proceso de baja energía que promueve reacciones de estado sólido prefiriendo la carbonización del material sobre la generación de gases combustibles.

3).- Los retardantes de flama forman una capa protectora que aísla al sustrato de la energía térmica que de otra manera resultaría en degradación y generación de gases combustibles.

Los retardantes químicos de flama se dividen en dos tipos, reactivos y aditivos. En los reactivos la incorporación del halógeno se hace directamente sobre la matriz de polímero o pueden entrar en la reacción de polimerización en conjunción con los diferentes monómeros (Fig. 2). Los agentes de tipo reactivo, frecuentemente pierden su identidad y pasan a formar parte de la estructura principal del polímero.

Los agentes aditivos no reactivos usados como retardantes de

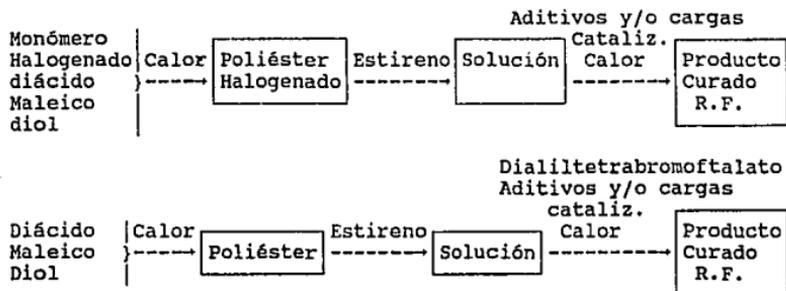


Figura 2. Esquema para producir poliéster retardante de flama, preparación con monómero halogenado vs. dialil tetrabromoftalato un aditivo reactivo (Harry, Katz, John, Milewky p. 350)

flama tienen la ventaja de ser agregados al polímero por medios mecánicos requiriéndose cantidades mínimas para su formulación. Estos son mezclados con el sustrato y aditivos, los cuales se unen al sustrato durante la polimerización. Idealmente los retardantes de flama aditivos, deben de tener las siguientes características: ser económicos, incoloros, fáciles de mezclar, compatibles, estables a la luz, y que no influyan en la generación de vapores tóxicos y con una buena estabilidad frente a el calor.

Entre los métodos aplicables que pueden hacer efectiva la retardancia a la flama y son utilizables en polímeros naturales y sintéticos, están<sup>(5)</sup>:

1. Aumentar la temperatura de descomposición del polímero. Generalmente es acompañado del aumento de enlaces cruzados en el

polímero.

2. Reducción del contenido de combustible en el sistema. Esta propuesta generalmente involucra halogenación del polímero en su cadena, o bien agregando aditivos halogenados, cargas inertes, y en algunos casos se incluyen compuestos inorgánicos reactivos.

3. Inducción de cortes selectivos en la cadena. Esta propuesta es generalmente aplicable a sistemas de polímeros termoplásticos donde la interrupción de la continuidad de la cadena principal provoca una disminución en la viscosidad del plástico y aumento del goteo.

4. Inducción selectiva para separar la secuencia. Este método se aplica a productos celulósicos, mediante la adición de compuestos que generen ácido fosfórico, y así éste pueda catalizar la deshidratación.

5. Medios mecánicos incluyendo, (1) un recubrimiento no flamable en el polímero y (2) usando extinguidores.

### CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. Materiales Utilizados.

Las resinas poliéster insaturadas elegidas para ser evaluadas en este trabajo fuerón: tereftálica, ortoftálica y HETRON, esta última considerada como una resina autoextinguible. Las resinas presentan las propiedades que se señalan en la Tabla 2, y se designan como sigue:

Resina A; Tereftálica

Resina B; Ortoftálica

Resina C; Ortoftálica de baja viscosidad

Tabla 2. Propiedades de diferentes resinas poliéster insaturadas.

Resina	Resina A	Resina B	Resina C	HETRON Autoextguible
% Sólidos	59-63	63-65	58	64-66
Viscosidad* cps	302-462	410-570	214	388-432
Tiempo de Gelado* ( min )	21-12.5	19.8-12.2	14.3	16.5-22.3
Tiempo de Curado* ( min )	32-21.5	31.4-21.5	28	31-33
Temp.Máxima Exotérmica °C	182-189	161-168	173	167-172

\* Determinados a 25°C.

Las cargas que se emplearon en el desarrollo experimental son: carbonato de calcio y alúmina trihidratada. Las propiedades de estas cargas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas de las cargas de Carbonato de Calcio y Alúmina Trihidratada.

CARGA	CaCO <sub>3</sub> Malla 325	Al(OH) <sub>3</sub>
Pureza	100%	99.5%
Color	blanco	blanco
MSP <sup>a</sup>	44 μm	19-28 μm
Gravedad Específica	2.7	2.4
Indice de Refracción	1.4864	1.57
Dureza Mohs	2.5-3	2.5-3.5
Temp. de Descomposición	800-900°C	200°C
Absorción de Aceite	10.5-15%	
Conductividad Térmica (cal/g·s·°C)	5.6x10 <sup>-3</sup>	
Calor Específico (cal/g·°C)	0.205	
Impurezas		0.03% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.03% SiO <sub>2</sub> 0.30% Na <sub>2</sub> O

<sup>a</sup> MSP es el diámetro de partícula promedio.

Además se utilizó colchoneta de fibra de vidrio como carga con las siguientes características:

Densidad: 450 g/m<sup>2</sup>

Longitud media de las fibras de: 2.5 cm

Para la parte correspondiente a la evaluación de agentes antiplama y flamabilidad de los especímenes fabricados con las pastas formuladas con tales aditivos se utilizaron aditivos halogenados y fosforados cuyas características se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas de aditivos retardantes de flama.

Aditivo	Agente Halogenado (DBr)	Agente Halógeno-Fosforado (AHF)	Agente Fosforado (AF)
Fórmula	$C_{12}Br_{10}O$	Ester halógeno-fosfatado	$PO(C_2H_5O)_3$
Peso Fórmula	959.2	416.5	181.97
Estado Físico	sólido blanco	Líquido amarillo pálido	Líquido incoloro
Contenido de Br	83.3 %	36.5 %	
Contenido de Cl		8 %	
Contenido de P		7.5 %	17.02 %
Grav. Especif.	3.3	1.6	11.067
Viscosidad cps.		200	1.76
Solub. en agua g/100g solv.	menor a 0.1	menor a 0.1	misible
MSP Sólidos	3.2 $\mu m$		

### III.2. DISEÑOS EXPERIMENTALES

De los objetivos del trabajo se plantean dos diseños experimentales. El primero para evaluar el efecto de las cargas en resinas poliéster y el segundo para evaluar la resistencia a la flama de los productos moldeados con dichas resinas y la utilización de alúmina trihidratada como carga conjuntamente con agentes retardantes de flama halogenados y fosforados (DBr, AHF y AF).

Para la evaluación de las resinas cargadas con carbonato de calcio y alúmina trihidratada se sigue el siguiente esquema:

#### III.2.1.- DISEÑO EXPERIMENTAL DE RESINAS CARGADAS.

1. - Caracterización de resinas poliéster insaturadas de uso común en la industria del poliéster reforzado. La principal finalidad de la caracterización de resinas es la de determinar el punto óptimo que proporcione las máximas propiedades mecánicas al más bajo porcentaje de sólidos posible. La caracterización comprende: evaluación de propiedades mecánicas (en materiales reforzados y no reforzados), reológicas y cinéticas (en solución) mediante el criterio de minimizar viscosidad y maximizar propiedades mecánicas, así como de evaluar los efectos cinéticos y de costo de las soluciones a diferentes concentraciones utilizando como diluyente monómero de estireno.

2. - Evaluación del punto óptimo de empacamiento del carbonato de calcio malla 325 de tamaño de partícula promedio de 44 micras.

El principal objetivo es el de encontrar los niveles de carga que hagan al sistema resina-carga procesable sin afectar considerablemente sus propiedades, lo cual depende de la viscosidad inicial de la resina y de la viscosidad final de la pasta. Los valores obtenidos se comparan con especificaciones empleadas por la industria del poliéster reforzado con fibra de vidrio, lo cual implica evaluación reológica y mecánica de laminados.

3. - Con la finalidad de encontrar aditivos dispersantes que permitan abatir la viscosidad de la pasta y en consecuencia la aceptación de niveles de carga más elevados, se evalúa un agente dispersante (AF) y su efecto en propiedades reológicas y cinética y en el costo.

4. - Evaluación reológica y optimización de alúmina trihidratada como carga en resinas poliéster insaturadas, con y sin la presencia de agente dispersante, AF, en el sistemas ATH-Resinas poliéster. La evaluación reológica de ATH conjuntamente con AF se enfoca a encontrar niveles de carga que hagan la pasta procesable ya que estos dos componentes le imparten retardancia a la flama al sistema más eficientemente cuando se usan conjuntamente.

Las evaluacione, tanto mecánica como reológica, se orienta a especificaciones dadas por la industria del poliéster reforzado.

### III.2.2.- DISEÑO EXPERIMENTAL DE RETARDANTES DE FLAMA.

La parte correspondiente a la evaluación de agentes antiplama, se plantea en base a la información obtenida de la literatura y de proveedores de este tipo de compuestos<sup>(1,2,5,6,7)</sup>. La siguiente secuencia se desarrolló como diseño experimental:

1º Evaluación de ATH, dado que permite reducir la flamabilidad y los costos de las resinas. Sin embargo, el incremento de la viscosidad puede ser muy significativa.

2º Evaluación de ATH conjuntamente con un agente fosforado retardante de flama (AF), dado que los compuestos de fósforo son reportados como sinérgicos además de disminuir la viscosidad de sistemas a base de resinas poliéster.

3º Evaluación de compuesto halogenado sólido (DBr), los cuales son los más comúnmente empleados. Sin embargo, presentan inconvenientes tales como el incremento considerable de la viscosidad de las resinas y su costo, así como de modificar la cinética de las pastas formuladas a base de resina poliéster.

4º Evaluar compuestos halogenados conjuntamente con fósforo (DBr y AF), dado que estos tienen una sinergia que permitiría reducir la cantidad de los mismos así como la viscosidad y el costo del compuesto. Se prevé, sin embargo, la desventaja de reducir algunas propiedades mecánicas del compuesto.

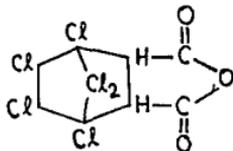
5º Evaluar pastas compuestas de halógeno, fósforo y ATH lo cual en principio permitiría reducir aún más el costo de la resina, sin que se disminuya la resistencia a la flamabilidad y probablemente incrementando algunas propiedades mecánicas del compuesto.

6º Seleccionar formulaciones que cumplan con la norma especificada de flamabilidad bajo los siguientes criterios de selección: módulo elástico mayor a 800,000 psi, viscosidad máxima de 400 cps y haber cumplido con la prueba de flamabilidad en 100%, además, presentar un costo menor a el de la resina HETRON el cual es de 3.6 U.S./Kg.

### III.2.3.- METODOS DE PRUEBA.

Los ensayo de prueba comprenden propiedades tales como flamabilidad, cinética, reología y propiedades mecánicas. Los ensayos de prueba se aplican bajo las normas de la Tabla 5, y se describen detalladamente en este punto.

La evaluación de la flamabilidad de los materiales desarrollados se comparan con datos reportados de resinas comerciales a base del ácido HET, tal como la resina Hetron. La estructura del ácido HET es<sup>(8)</sup>:



**Tabla 5.** Especificación de normas de prueba de poliéster reforzado con fibra de vidrio.

PRUEBA	CARACTERISTICA	NORMA
FLAMABILIDAD	Resistencia a la Flama Barra Inclinada	SNCF-ST-281B
CINETICA	Tiempo de Curado Tiempo de Gelado Temp.Max.Exotérmica	ASTM-D-2471
DUREZA BARCOL	En Baceado En laminado	ASTM-D-2583
FLEXION	Módulo de Flexión Resis. a la Flexión	ASTM-D-790
TENSION	Módulo de Tensión Resis. a la Tensión	ASTM-D-638
IMPACTO	Izod	ASTM-D-256
REOLOGIA	Viscosidad Indice Tixotrópico	SPI

Las resinas HETRON tiene una resistencia a la flamabilidad de acuerdo a la norma citada de 30 seg de exposición a la flama, por lo que los resultados logrados se referirán en un porcentaje de acuerdo al tiempo máximo de exposición que resistan los compuestos aquí desarrollados.

**1. METODO (SNCF-ST-281B) DE LA BARRA INCLINADA PARA DETERMINAR RETARDANCIA DE FLAMA.**

Ensayo de referencia para la verificación de la reacción al fuego de artículos en vidrio-poliéster.

**Material:**

- a)- Aparejo
  - Soporte
  - Quemador Bunsen alimentado con gas butano. El cuerpo cilíndrico del quemador de un diámetro interior de  $10\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ .
- b)- Probetas
  - Paralelepípedo rectangular con dimensiones de  $220\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  x el espesor del espécimen.

**Método:**

1.- El ensayo es efectuado en aire calmado (ausencia de corrientes de aire).

2.- La probeta se fija al soporte de manera que sus ejes longitudinales y transversales se coloquen en un plano vertical y que además el eje longitudinal esté inclinado a  $70^\circ \pm 5^\circ$  en la horizontal.

3.- El quemador Bunsen es prendido y regulado para obtener una flama azul en una altura de cono de  $40\text{ mm} \pm 5\text{ mm}$ .

4.- Se coloca bajo la parte inferior de la probeta de tal forma que esta última esté justo en contacto con la cima del cono azul.

5.- El dispositivo de ensayo y la posición relativa del quemador y de la probeta deberán estar conforme al esquema adjunto

(Figura. 3).

6.- Dejar actuar la flama durante T segundos después de retirar el quemador, anotar la duración correspondiente al tiempo de persistencia de la flama sobre la probeta, así como la longitud de la parte carbonizada.

Notas: Los ensayos son realizados sobre probetas al estado de presentación y sobre probetas que hallan sufrido un envejecimiento artificial como calor húmedo a la temperatura de  $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$  durante 7 días y bajo una humedad relativa de  $90\% \pm 5\%$ .

Efectuar con una serie de ensayo 12 determinaciones al estado de presentación (6 con las probetas sacadas en el sentido de fabricación y 6 con las probetas sacadas en el sentido perpendicular).

Realizar 12 determinaciones después de un envejecimiento en calor húmedo en ambos casos (presentación y envejecimiento) aumentar la duración de aplicación de la flama del quemador como sigue:

$T_1 = 5$  segundos

$T_2 = 10$  "

$T_3 = 15$  "

$T_4 = 20$  "

$T_5 = 25$  "

$T_6 = 30$  "

Resultados: En las 6 probetas el tiempo de persistencia será menos o igual al tiempo de aplicación.

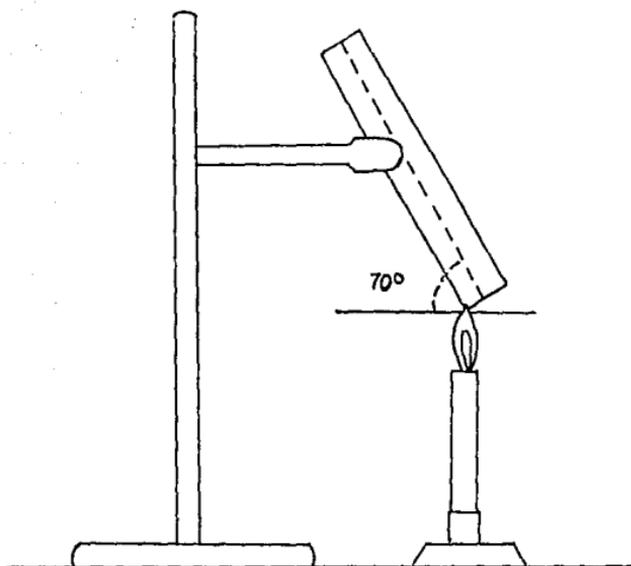


Figura 3. Esquema representativo del método de prueba para retardancia a la flama. Método de la barra inclinada.

2. METODO DE PRUEBA PARA DETERMINAR TIEMPO DE GELADO, CURADO Y TEMPERATURA MAXIMA EXOTERMICA.

Ensayo para la determinación del tiempo de gelado, tiempo de curado y temperatura máxima exotérmica.

Objetivo: Es un ensayo de referencia para la verificación de la

cinética de polimerización de soluciones de resina poliéster.

**Material:**

- Vaso de cartón encerado de aproximadamente 250 ml
- Termómetro de 0 a 200°C
- Cronómetro
- Báscula o balanza granataria

**Método:**

- 1.- El ensayo se efectúa a 25°C
- 2.- Pesar en el vaso de 250 ml 100 gr de muestra a catalizar.
- 3.- Catalizar la muestra al 1% en base a la resina y mezclar bien el catalizador.
- 4.- Registrar el tiempo en que gela la resina (o pasta).
- 5.- Colocar el bulbo del termómetro dentro de la resina procurando que este no toque el fondo del baso.
6. Registrar la temperatura y el tiempo en que la reacción de polimerización llega a su máximo nivel.

**Notas:** La resina o mezcla antes de llegar a su gelado deberá ser agitada constantemente.

El bulbo del termómetro antes de ser introducido a la resina deberá estar cubierto de una capa de desmoldante.

Si se desea determinar el comportamiento de la temperatura contra el tiempo, entonces, determinar cada minuto la temperatura, desde el inicio hasta el máximo entrecruzamiento.

**Resultados:** Reportar, como tiempo de gelado el tiempo en que gela la resina, y como tiempo de curado y temperatura máxima exotérmica

el tiempo y la temperatura a la cual se llega al máximo punto de entrecruzamiento.

### 3. METODO DE PRUEBA (ASTM D-2583) PARA LA DETERMINACION DE LA DUREZA BARCOL DE POLIMEROS RIGIDOS.

Ensayo para la determinación de la dureza de resinas poliéster.

#### Material:

- Sistema de vaciado de dimensiones conocidas, cuadrado de 6 pulgadas por lado y de aproximadamente 1 pulgada de altura, (o sistema Hidratec).

- Durómetro Barcol.

#### Método: Determinación de dureza y encogimiento

- Vaciar en el sistema de dimensiones conocidas 300 gr de muestra a probar catalizada al 1% base resina obteniendo un laminado de espesor aproximado a 1/2 pulgada.

- Dejar la muestra durante 24 horas a 25°C.

Resultados: Para la determinación de la dureza realizar 10 lecturas con el durómetro sobre diferentes puntos del vaciado. El valor de la dureza se reporta como un promedio de las 10 lecturas:

$$\text{Dureza Barcol} = D_i/i$$

Determinación del encogimiento: para determinar el encogimiento longitudinal se utiliza la pieza moldeada en el sistema de

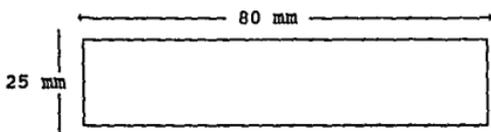
dimensiones conocidas y se determina como sigue:

$$\% \text{ Encog. Long.} = (L_i - L_f) / L_i \times 100$$

donde;  $L_i$ , es la longitud del sistema y  $L_f$ , es la longitud del vaciado después de 24 horas.

#### 4. DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE FLEXION

La prueba mecaniza de flexión se realizó bajo especificaciones del estándar ASTM-D-790. Las dimensiones de las probetas a ensayar son las siguientes:



La velocidad de prueba es de 1.5 mm/min, la longitud del claro (span) es de 50 mm.

Resistencia a la Flexión: se calcula de la siguiente forma.

$$S = 3PL/2bd^2 \quad \text{donde; } S = \text{esfuerzo, MPa}$$

$P$  = carga en un punto dado, N

$d$  = largo del espécimen       $L$  = abertura del soporte, mm

$b$  = ancho del espécimen, mm

Módulo de Flexión: se calcula con la siguiente fórmula

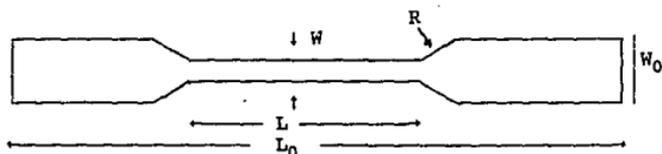
$$E_B = L^3 m / 4bd^3$$

$E_B$  = Módulo de elasticidad, MPa

$m$  = Pendiente de la recta inicial de la curva flexión-carga, N/mm

## 5. DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE TENSION

La prueba se realiza bajo el estándar ASTM-D-638. Las dimensiones de las probetas son las siguientes:



Donde;  $W = 13$  mm,  $W_0 = 19$  mm,  $L = 57$  mm,  $L_0 = 165$  mm,  $R = 76$  mm

La velocidad de prueba es de 5 mm/min, la separación entre mordazas es de 115 mm.

El espesor de las probetas es  $3.5 \pm 3$  mm aproximadamente. El número de probetas a ensayar es de 6 tanto para flexión como para tensión.

Resistencia a la Tensión. Se calcula como sigue:

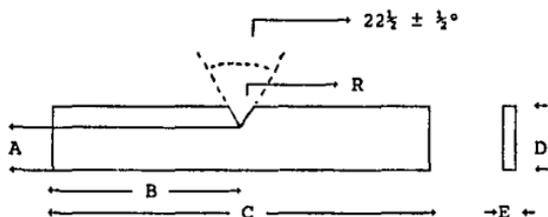
$$S = \text{máxima carga (N)} / \text{área transversal (m}^2\text{)} = \text{Pascuales}$$

Módulo de tensión: Se calcula a partir de la porción lineal inicial

de la curva carga-deformación y dividiendo la diferencia de esfuerzos correspondiente a cualquier segmento de la sección por la correspondiente diferencia en deformación.

#### 6. METODO DE PRUEBA DE RESISTENCIA AL IMPACTO (TIPO IZOD)

Esta prueba se realiza bajo el estándar ASTM-D-256. Las dimensiones de la probeta a ensayar son las siguientes:



Los valores son los siguientes;  $A = 10.16 \pm 0.05$  mm,  $B = 32.20$  a  $31.50$  mm,  $C = 63.50$  a  $60.30$  mm,  $R = 0.25 \pm 0.05$  mm,  $E$ , es el espesor de la probeta y  $D$  es el ancho.

El número de probetas a ensayar es 6 y la resistencia al impacto se calcula de la siguiente forma para el impactómetro utilizado:

$$I_g = (F25.4G \times H12.79) / (ED) = \text{Energía de Impacto}$$

Donde:  $F = 24.4$ ,  $H = 12.7$  y  $G =$  la carga medida en el impactómetro

## 7. METODO DE DETERMINACION DE VISCOSIDAD APARENTE

Ensayo para determinar la viscosidad aparente de resinas poliéster insaturadas.

Para las determinaciones se requiere un viscosímetro Brookfield del tipo LVT. La toma de lecturas se hace con la aguja #2 a 25°C y a 60 rpm.

Nota. Las lecturas deberán tomarse después de 60 seg del inicio de la prueba

## CAPITULO IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

### IV.1. RESINAS CARGADAS.

#### IV.1.1. Efecto de la Concentración de Sólidos de Poliéster en las Propiedades Reológicas, Mecánicas y Cinéticas de Sistemas Poliéster-Estireno.

Esta parte corresponde a la evaluación de resinas comerciales de poliéster insaturado, lo cual implica la evaluación de propiedades mecánicas, reológicas y cinéticas de soluciones poliéster-estireno. La finalidad es determinar condiciones óptimas que permitan la posterior utilización de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y alúmina trihidratada (ATH) como cargas.

En esta parte, se cuantifica el efecto que produce la concentración de sólidos de poliéster, debida a la adición de estireno al sistema, para lo cual se utilizaron tres tipos de resinas poliéster (resinas A, B y C), con porcentajes de sólidos de 63%, 65% y 58.2% respectivamente.

En la Tabla 6 se reportan los resultados reológicos y cinéticos obtenidos de las soluciones a diferentes concentraciones. Ellos muestran una sensible disminución de la viscosidad al disminuir la concentración (Figura 4) lo que indica que la viscosidad depende en gran medida de la concentración de sólidos del sistema. Los efectos en reactividad como tiempo de gelado, tiempo

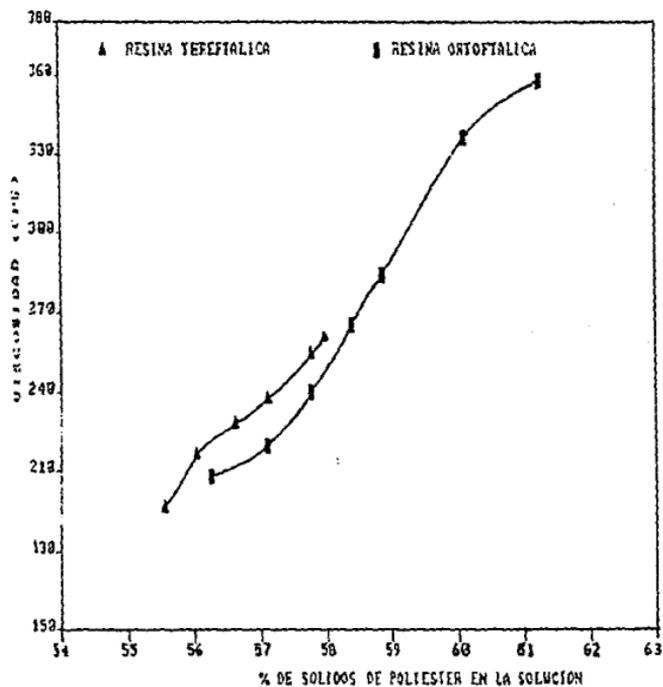


Figura 4. Efecto de la concentración de sólidos de poliéster en el sistema poliéster-estireno a 25°C. Resina tereftálica y ortoftálica

de curado y temperatura máxima exotérmica (t.G. y t.C. y T.M.E.) en las soluciones permanecen prácticamente constantes, presentando solo pequeñas variaciones. Esto quiere decir que el estireno no afecta la cinética del sistema.

**Tabla 6.** Viscosidad y propiedades cinética de resinas poliéster en función de la concentración de sólidos.

PROPIEDAD	Resina A			Resina B			Resina C	
	63%	60%	55%	65%	60%	55%	58%	55%
VISCOSIDAD cps	472	302	157	570	235	117	214	142
INDICE TIXOT.	1.048	1.008	1.079	1.017	1.04	1.089	1.5	1.5
TIEMPO GEL min.	12.50	12.73	12.50	12.13	12.00	11.71	14.30	13.46
TIEMPO CURA min	21.66	21.83	24.63	21.66	23.00	25.58	28.31	29.00
TEMP.MAX.EXO. °C	189	185	198	168	177	166	176	177

Con las soluciones de resina-estireno a las diferentes concentraciones se fabricarán laminados reforzados con fibra de vidrio antes de evaluar las propiedades mecánicas y humectación. Los resultados mínimos que se reportan en la Tabla 7 muestran que al disminuir la concentración de sólidos el mojado (humectación) aumenta, es decir se requiere de menor cantidad de resina, dando como resultado, un aumento del contenido porcentual de fibra de vidrio, y disminución del espesor, el peso y el costo por m<sup>2</sup> de laminado.

Por otro lado, las propiedades mecánicas obtenidas en los laminados moldeados con las mencionadas mezclas resina-estireno,

con y sin refuerzo, se reportan en las Tablas 8 y 9. Estos resultados muestran que al disminuir la concentración de sólidos (hasta el 55 %) no se ven afectadas las propiedades mecánicas del material. La causa es que al disminuir la concentración de sólidos la humectación del refuerzo aumenta, y en consecuencia, se tendrán especímenes o piezas más reforzadas y las propiedades mecánicas del material no se verán afectadas. Sin embargo, la adición de grandes cantidad de estireno a la resina poliéster produce gran incremento en la fragilidad del sistema (reducción de propiedades mecánicas). La fragilidad es debida a la forma en como las moléculas de estireno se entrecruzan o polimerizan con las moléculas de poliéster, resultando, cadenas lineales que reducen la resistencia a la flexión del sistema.

**Tabla 7.** Características de laminados fabricados con las mezclas de resina poliéster a diferentes concentraciones de sólidos.

RESINA	Resina A			Resina B			Resina C	
% DE SOLIDOS	63	60	55	65	60	55	58	55
VISCOSIDAD cps	472	302	157	570	235	117	214	142
%FIBRA DE VID.	35	38	41	35	38	43	41	42
LAMINADO Kg/m <sup>2</sup>	3.38	2.97	2.57	3.38	2.94	2.42	2.57	2.49
LAMINADO N\$/m <sup>2</sup>	14.20	12.19	10.15	13.52	11.39	9.02	9.77	9.26
ESPESOR mm	3.25	2.86	2.74	3.38	3.25	2.61	2.82	2.79

Tabla 8. Efecto del contenido de sólidos de poliéster en las propiedades de Flexión ( ASTM-D-790 ).

RESINA TIPO	SOLIDOS %	FIBRA DE VIDRIO %	MODULO ELASTICO psi	RESIST. A LA FLEXION, psi
A	63.	35	1,151,691	36,916
	60	38	958,408	36,000
	55	41	1,079,863	37,658
	63	0	453,451	15,152
	60	0	332,403	10,932
	55	0	390,654	5,470
B	65	35	975,573	31,881
	60	38	1,080,069	36,748
	55	43	1,036,211	37,164
	65	0	429,232	14,815
	60	0	426,404	12,067
	55	0	257,063	8,974
C	58	41	968,688	35,517
	55	42	1,230,452	37,817

La disminución de la concentración de sólidos en el sistema va acompañado de una disminución del espesor lo cual, para algunas industrias, no es conveniente. Una solución conveniente para contrarrestar la disminución del espesor y reducir aún más los costos es la utilización de cargas. En la siguiente sección se desarrollara un análisis de dos tipos de cargas  $\text{CaCO}_3$  y ATH.

**Tabla 9. Efecto del contenido de sólidos de poliéster en las propiedades de Tensión ( ASTM-D-638 ).**

RESINA TIPO	SOLIDOS %	FIBRA DE VIDRIO %	ESFUERZO CEDENCIAL psi	ESFUERZO FRACTURA psi	DEFORMACION FRACTURA %
A	63	35	5,087	21,955	5.87
	60	38	6,210	21,166	5.94
	55	41	7,781	25,160	6.67
B	65	35	4,792	20,922	6.45
	60	38	4,787	22,413	6.56
	55	43	5,457	25,086	8.25
C	58	41	4,483	22,875	7.30
	55	42	4,604	25,344	8.11

**IV.1.2. Efecto del Carbonato de Calcio y Alúmina Trihidratada en las propiedades Reológicas y Mecánicas de Pastas.**

Este análisis experimental analiza cuantitativamente las ventajas de utilizar dos tipos de cargas en resinas poliéster insaturadas, el carbonato de calcio y la alúmina trihidratada.

**IV.1.2.1. Efecto en Viscosidad, Costo y Densidad del  $\text{CaCO}_3$  en Resinas Poliéster Insaturadas.**

Se enfocó a la búsqueda cuantitativa de resultados útiles a la industria de los polímeros reforzados. En base a información bibliográfica<sup>(4)</sup> y a comparaciones con otros tipos de malla se decidió utilizar  $\text{CaCO}_3$  Malla 325 (tamaño de partícula de  $44\mu$ ), ya

que este tipo de malla es el más conveniente para pruebas, además de que, en el moldeo de resina poliéster reforzadas proporciona superficies tersas y lisas siendo fácilmente dispersado en la resina. La utilización de carbonatos de mallas más pequeñas a la de 325 producen que la viscosidad se incrementa en gran medida a bajos niveles de carga, mientras que si se utilizan tamaños mayores las superficies de los laminados moldeados presentan imperfecciones como rugosidades y probablemente disminuya las propiedades mecánicas del laminado.

Para contrarrestar el incremento de viscosidad debido a la adición de la carga se utiliza un agente dispersante, AF, (de  $\mu=1.76$  cps a  $20^{\circ}\text{C}$ ) conjuntamente con  $\text{CaCO}_3$ , el cual actúa como un abatidor de viscosidad.

Para el análisis reológico y el impacto en costo se utilizaron la resina A y B, así como, se seleccionaran las mezclas adecuadas para la procesabilidad de las mismas.

En la industria de los polímeros es muy común encontrar el término phr, el cual indica la cantidad en partes agregada a el sistema polimérico por cada 100 partes de resina. Por lo que algunas formulaciones se designarán con este término.

Las Tablas 10 y 11 muestra los resultados experimentales obtenidos con las resinas A y B respectivamente. En ellas se ve claramente la tendencia del carbonato de calcio a aumentar considerablemente la viscosidad de la pasta a un 30% de carga. La elección de los niveles de carga depende de las necesidades de procesabilidad o del proceso industrial, de tal forma que la

viscosidad no sea una limitante. Para este caso, las formulaciones de pastas a base de resina poliéster y carga deberán exhibir una viscosidad inferior a los 400 cps, a fin de tener pastas de buena procesabilidad.

El agente dispersante AF da buenos resultados como abatidor de la viscosidad pero uno de los inconvenientes que presenta como tal, es su elevado costo, lo que produce que el costo de las pastas formuladas se incremente en un orden de 10 a 20%, pero a la vez presenta la ventaja de reducir considerablemente la viscosidad lo que deberá ser de consideración para formulaciones antiplama en donde actúa como elemento sinergista junto a halógenos.

**Tabla 10.** Resina A. Variación de la viscosidad, el costo y la densidad de resinas cargadas con  $\text{CaCO}_3$  con y sin la presencia de agente dispersante, así como, su densidad aparente.

$\text{CaCO}_3$ %	AF phr	VISC. cps	VAR. VISC. %	COSTO N\$/Kg	VAR. COSTO %	DENSID. APAR. g/cm <sup>3</sup>
0	0	304	0.00	4.50	0.00	1.20
10	0	334	+9.86	4.07	-9.05	1.27
20	0	380	+25.0	3.65	-18.97	1.35
25	0	472	+55.26	3.43	-23.72	1.39
30	0	496	+63.15	3.22	-28.46	1.44
0	4	226	-25.65	4.92	+9.33	1.19
10	4	276	-9.21	4.47	-0.72	1.26
20	4	324	+6.57	4.01	-10.86	1.34
25	4	384	+26.31	3.78	-15.96	1.38
30	4	392	+28.94	3.55	-21.08	1.43

Tabla 11. Resina B. Variación de la viscosidad y el costo de resinas cargadas con  $\text{CaCO}_3$  con y sin la presencia de agente dispersante, así como, su densidad aparente.

$\text{CaCO}_3$ %	AF phr	VISC. cp	VAR. VISC. %	COSTO N\$/Kg	VAR. COSTO %	DENSID. APAR. g/cm <sup>3</sup>
0	0	412	0.0	4.00	0.0	1.20
10	0	438	+6.31	3.62	-9.42	1.27
20	0	514	+24.75	3.24	-18.85	1.35
25	0	652	+58.75	3.06	-23.56	1.39
30	0	772	+87.37	2.87	-28.57	1.44
0	4	300	-27.18	4.44	+10.97	1.19
10	4	330	-19.90	4.03	+0.82	1.26
20	4	390	-5.33	3.62	-9.41	1.34
25	4	480	+16.50	3.42	-14.56	1.43

Como alternativa económica y considerando los resultados de la primera parte del experimento, los cuales indica que el estireno también abate la viscosidad satisfactoriamente (a 57% de sólidos), se utilizó en el desarrollo posterior, 4 phr de monómero de estireno en lugar de las 4 phr de AF. Los resultados mismos que se presenten en la Tabla 12, muestran que el estireno es un diluyente adecuado para la formulación de resinas cargadas pero debe tenerse cuidado de no emplear soluciones poliéster-estireno menores a 57% de sólidos, ya que se puede causar un decaimiento de las propiedades mecánicas, tal y como lo muestra las Figuras 5 y 6. Comparado con el agente dispersante, AF, el estireno posee un costo mucho más bajo. El agente dispersante, como ya se mencionó puede utilizarse con cargas que presentan propiedades de retardancia al

flama a las cuales le imparte un efecto sinérgico, como se muestra en la segunda parte de este desarrollo.

Tabla 12. Resultados experimentales utilizando como dispersante monómero de estireno.

PROPIEDAD	Resina A			Resina B		
	0	10	20	0	10	20
‡ DE CaCO <sub>3</sub>						
VISCOSIDAD cpé	213	237	264	342	350	482
VAR. VISC. ‡ *	-29.93	-22.04	-12.99	-16.86	-15.04	+17.11
COSTO N\$/KG	4.41	3.99	3.57	3.93	3.56	3.19
VAR. COSTO ‡ *	-1.97	-11.28	-20.59	-1.74	-11.04	-20.28
DENSIDAD g/cm <sup>3</sup>	1.11	1.17	1.25	1.11	1.17	1.25
TIEMPO GEL min	21.71	35.58	30.95	25.78	21.33	17.50
TIEMPO CURA min	32.75	49.96	41.68	40.60	37.50	33.66
TEMP. MAX. EXO. °C	489	182	169	173	161	164

\* El cálculo de las variaciones en costo y viscosidad están referidas al costo y viscosidad de la resina comercial correspondiente.

#### IV.1.2.2. Propiedades Mecánicas de la Resinas Cargadas con CaCO<sub>3</sub> y Reforzadas con Fibra de Vidrio.

Las pruebas mecánicas solo se realizaron en laminados reforzados con fibra de vidrio y moldeados con las pastas formuladas con estireno como diluyente en las concentraciones de carga de 0%, 10% y 20% de CaCO<sub>3</sub>. Las concentraciones de fibra de vidrio en todos los laminados se trataron de mantener constantes o cercanas a 35% con respecto a la masa total. Los resultados de las prue-

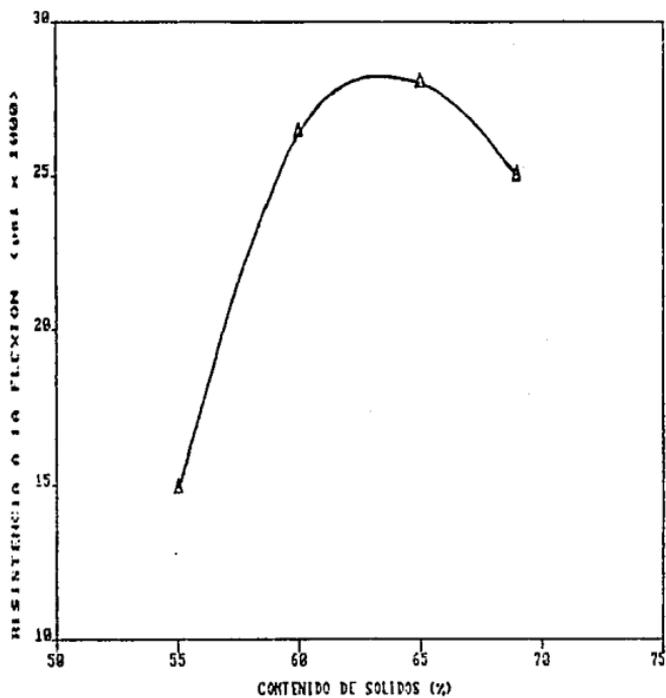
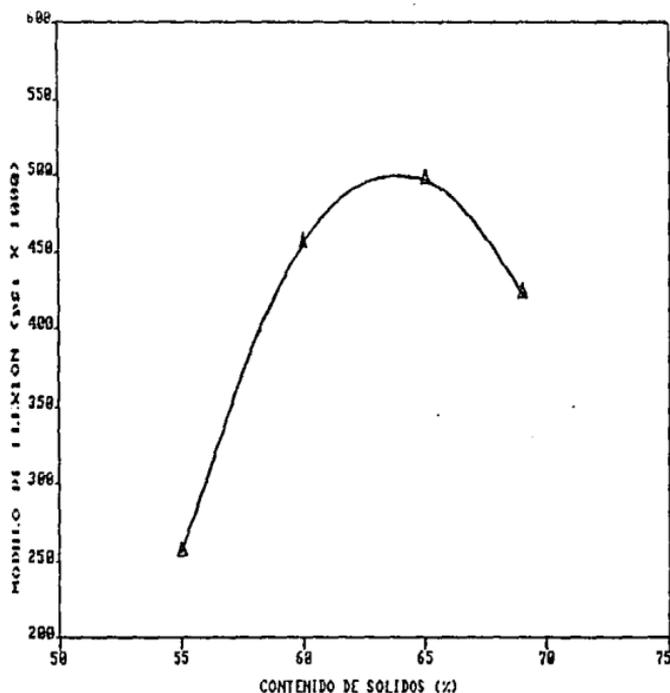


Figura 5. Efecto de la adición de estireno a resinas poliéster isoftálica en la resistencia a la flexión de laminados reforzada con fibra de vidrio.



**Figura 6.** Efecto de la adición de estireno a resinas poliéster isoftálica en el módulo de flexión de laminados reforzados con fibra de vidrio.

bas de flexión que se muestran en la Tabla 13, indican claramente un considerable aumento del módulo elástico de flexión producido por el carbonato de calcio, que a su vez reduce la resistencia a la flexión debido a la forma de las partículas del carbonato. Sin embargo todas las propiedades satisfacen las especificaciones.

Tabla 13. Efecto del contenido de  $\text{CaCO}_3$  en la propiedades de flexión (ASTM D-638) de laminados moldeados con fibra de vidrio y resinas cargadas.

CaCO <sub>3</sub> %	Resina A		Resina B	
	MODULO ELAST. psi	RESISTENCIA FLEX.(psi)	MODULO ELAST. (psi)	RESISTENCIA FLEX.(psi)
0	1,326,223	42,237	1,166,971	38,042
10	1,409,596	40,973	1,205,040	37,740
20	1,460,760	37,482	1,229,030	37,226

\* Las especificaciones mínimas de las resinas poliéster reforzadas con fibra de vidrio son: módulo elástico de 800,000 psi y resistencia a la flexión de 25,000 psi.

La Tabla 14 muestra las propiedades de resistencia al impacto de especímenes reforzados con fibra de vidrio al 35 % y cargados con  $\text{CaCO}_3$ . Ellos muestran que la adición de 30% de carga produce una pequeña disminución del 3.7% lo que significa que esta propiedad no se ve considerablemente afectada por la adición de esta carga.

La comparación en propiedades, de laminados con resina cargada en relación a los laminados usuales señala excelentes propiedades tanto en flexión como en las demás propiedades, cumpliendo así con especificaciones establecidas por la industria, a un costo menor, lo que constituye una gran ventaja la utilización de resinas cargadas.

**Tabla 14.** Efecto del contenido de  $\text{CaCO}_3$  en la resistencia al impacto de laminados con fibra de vidrio y resina cargadas.

% DE $\text{CaCO}_3$	RESISTENCIA AL IMPACTO
0	13.5 lb-ft/in
30	13.0 lb-ft/in

**IV.1.2.3. Efecto de la Alúmina Trihidratada (ATH) en las Propiedades Reológicas, Cinéticas y Mecánicas de Pastas Resina-ATH.**

La ATH es otra carga que se emplea en resinas, orientada fundamentalmente a la retardancia de flamabilidad. En esta etapa se analiza el efecto de la concentración de ATH en la viscosidad de la pasta. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 15

En este caso la ATH empleada tiene una partícula de 19-28 micras y se emplea la resina A con 57% de sólidos, conjuntamente se emplea AF de 4 a 6 phr como modificador de la viscosidad.

La ATH, del tamaño de partícula mencionado, al igual que el carbonato de calcio, interfiere muy poco en la viscosidad final de la pasta resina-ATH. Su principal desventaja comparada con el  $\text{CaCO}_3$  es que es casi cinco veces más costosa, siendo sus propiedades de flexión también adecuadas a las especificadas como lo muestra la Tabla 16. Se recomienda utilizar la ATH como carga en porcentajes menores o iguales al 30%, a fin de no incrementar sustancialmente la viscosidad. Si se emplea en conjunción con AF el porcentaje de carga se puede aumentar hasta un 40% con 6 partes de AF, lo que constituye un aumento considerable en costo.

**Tabla 15.** Efecto de la ATH en las propiedades reológicas de resina cargadas.

ATH %	0 PHR DE AF	4 PHR DE AF	6 PHR DE AF
	VISCOSIDAD cps	VISCOSIDAD cps	VISCOSIDAD cps
0	240	200	180
30	384	318	272
40	558	404	358
50	1060	776	588

\* Viscosidad base de la resina A con 63% de sólidos es 305 cps y las determinaciones fueron hechas con la aguja #3 a 60 rpm y 25°C.

**Tabla 16.** Efecto de la ATH en las propiedades de flexión de resinas cargadas.

ATH %	MODULO DE FLEXION psi	RESISTENCIA A LA FLEXION psi
10	1,199,063	39,369
20	1,176,701	37,504
30	1,050,107	36,200

## IV.2. FORMULACIONES ANTIPLAMA.

Como se mencionó anteriormente uno de los objetivos de este trabajo es el analizar y seleccionar los aditivos que proporcionen las mejores propiedades de resistencia a la flama conjuntamente con propiedades mecánicas y reológicas adecuadas a las necesidades.

### IV.2.1. Evaluación de ATH Como Agente Antiflama.

Suponiendo que la alúmina trihidratada (ATH) pudiera funcionar como un aditivo retardante de flama de acuerdo a referencias reportadas<sup>(1,2,4,5,6,)</sup>, se desarrollaron formulaciones con un contenido de cargas hasta del 45% en ATH.

Los resultados de flamabilidad obtenidos con estas formulaciones son insatisfactorios ya que la resistencia a la flama es de tan solo un 30% con respecto a lo establecido por la norma. Esto comprueba que la alúmina trihidratada funcione adecuadamente como un buen retardante de flama pero se requiere que sea usada en concentraciones sumamente elevadas, siendo esto una condición negativa ya que se incrementa la viscosidad de la resina a valores de 1000 cps, con el 50% de carga.

### IV.2.2. Evaluación de ATH y Compuesto Fosforado AF.

Los sistemas ATH-AF se recomiendan en formulaciones en las cuales se desee tener o aumentar las propiedades de retardancia a

la flama y baja emisión de humos.

A la pasta de resina-carga con 30 y 40% de ATH se le agregaron cantidades de hasta 8 phr de trietil fosfato (AF), esto se realiza con la finalidad de reducir la viscosidad producida por la adición de la ATH y para incrementar la propiedad de retardancia a la flama de la mezcla. Los resultados mostraron que solo se logra disminuir la viscosidad mientras que las propiedades de retardancia a la flama no se logran incrementar satisfactoriamente.

#### **IV.2.3. Evaluación de Agentes Halogenados Mediante un Diseño Ortogonal.**

Los resultados anteriores y la información obtenida de la bibliografía<sup>(10)</sup> (utilizando conjuntamente aditivos halogenados, los cuales aumentan los efectos sinérgicos del sistema) indican que para el sistema ATH-AF se requiere la presencia de halógenos que mejore las propiedades de retardancia a la flama.

El análisis de estos compuestos se realizó en base a un diseño Ortogonal<sup>(11)</sup>. Los compuestos empleados son: el óxido de Decabromodifenol (DBr) conjuntamente con ATH y AF. Las evaluaciones fueron: propiedades reológicas y de flamabilidad, entre otras. El diseño se desarrolla partiendo de una relación halógeno/fósforo de 10 ( $Br/P=10$ ). El diseño experimental planteado se muestra en las Tablas 17, 18 y 19, a partir de los cuales se obtienen la formulación a evaluar.

Tabla 17. Variables y Niveles del diseño Ortogonal.

VARIABLE	NIVEL 1 phr	NIVEL 2 phr
resina	100	100
DBr	16.79	35.02
AF	8.23	17.16
ATH	42.86	66.68

Tabla 18. Arreglo Ortogonal del experimento.

EXPERIMENTO	DBr	AF	ATH
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

Tabla 19. Concentraciones en % en peso de las formulaciones de los experimentos del diseño Ortogonal.

VARIABLE	EXP-1	EXP-2	EXP-3	EXP-4
RESINA	59.57	49.84	47.63	51.27
DBr	10.00	8.36	16.68	17.95
AF	4.90	8.55	3.92	8.79
ATH	25.53	33.23	31.76	21.97

Tabla 20. Resultados experimentales del diseño Ortogonal.

EXPERI MENTO ‡	COSTO U.S./Kg	VISCOSI- DAD CPS	INDICE TIXOTRO PICO	TIEMPO GELADO min.	TIEMPO CURADO min.	TEMP.MAX. EXOTER MICA (°C)	RESISTEN CIA A LA FLAMA ‡
1	2.0428	608	2.2697	29.00	51.50	134	100
2	2.0486	480	2.0410	27.00	61.50	71	100
3	2.1150	1384	3.1069	22.50	45.66	110	100
4	2.6107	640	2.8750	34.50	72.70	83	100

Los resultados del diseño Ortogonal anterior que se presentan en la Tabla 20 deberán ser análogos y podrán representarse en base a los incrementos de los niveles, tomando en cuenta que los mayores incrementos tienen mayor interacción en el sistema.

De esta manera el análisis de las variables dependientes (costo y viscosidad) se presentan en las Tablas 21, 22 y en las Figuras 7, 8. La discusión de resultados debe hacerse en base a que los incrementos positivos incrementan la propiedad evaluada mientras que los negativos la disminuyen. Los resultados muestran que el DBr incrementa la viscosidad, el costo y la flamabilidad, comparado con las demás variables. La ATH presenta dos casos, un incremento negativo y otro positivo, lo que quiere decir que disminuye el costo y aumenta la viscosidad de la pasta. A su vez, el AF disminuye considerablemente la viscosidad incrementando el costo de la pasta.

El análisis del diseño correspondiente a las variables dependientes como tiempo de gelado y tiempo de curado se presen-

Tabla 21. Análisis de las interacciones en costo en las formulaciones del diseño Ortogonal experimental.

EXPERI- MENTO	DBr	AF	ATH	COSTO U.S/Kg	DBr <sub>1</sub>	DBr <sub>2</sub>	AF <sub>1</sub>	AF <sub>2</sub>	ATH <sub>1</sub>	ATH <sub>2</sub>
1	1	1	1	2.0428	2.0428		2.0428		2.0428	
2	1	2	2	2.0486	2.0486			2.0486		2.0486
3	2	1	2	2.3115		2.3115	2.3115			2.3115
4	2	2	1	2.6107		2.6107		2.6107	2.6107	
TOTAL					4.0914	4.9222	4.3542	4.6592	4.6534	4.3600
PROMEDIO					2.0457	2.4611	2.1771	2.3296	2.3267	2.1800
INCREMENTO					0.4154		0.1525		-0.1467	

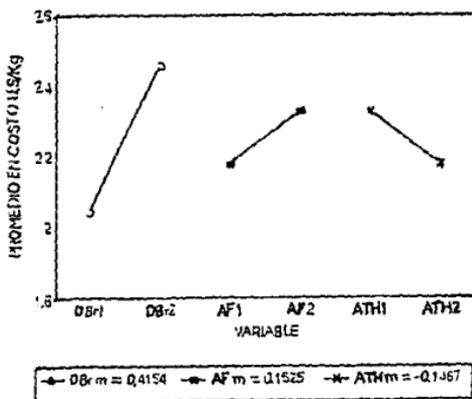
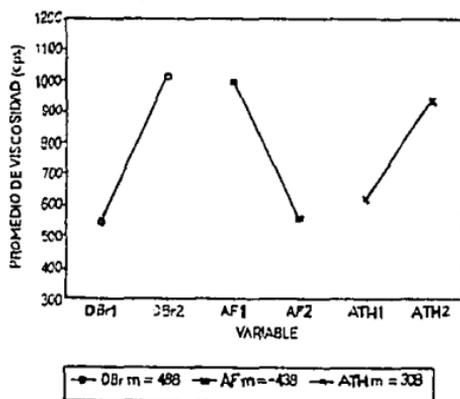


Figura 7. Representación gráfica de las interacciones de las variables de formulación en el costo de las pastas del diseño Ortogonal. Las pendiente positiva representan incremento de la propiedad, mientras que, las negativas representan una disminución.

**Tabla 22.** Análisis de las interacciones en viscosidad en las formulaciones del diseño Ortogonal experimental.

EXPERI- MENTO	DBr	AF	ATH	VICOSI- DAD Cp	DBr <sub>1</sub>	DBr <sub>2</sub>	AF <sub>1</sub>	AF <sub>2</sub>	ATH <sub>1</sub>	ATH <sub>2</sub>
1	1	1	1	608	608		608		608	
2	1	2	2	480	480			480		480
3	2	1	2	1384		1384	1384			1384
4	2	2	1	640		640		640	640	
TOTAL					1088	2024	1992	1120	1248	1864
PROMEDIO					544	1012	996	560	624	932
INCREMENTO					468		-436		308	



**Figura 8.** Representación gráfica de las interacciones de las variables de formulación en la viscosidad de las pastas del diseño Ortogonal. Las pendiente positiva representan incremento de la propiedad, mientras que, las negativas representan una disminución.

tan en las Tablas 23, 24 y en las Figuras 8, 10. La Discusión de estos resultados debe hacerse en base a que los incrementos positivos retardan la reactividad del sistema, aumentando el tiempo de gelado y curado, y los negativos la disminuyen (aceleran). Por lo tanto, el aditivo AF retarda considerablemente la propiedad de gelado y curado, el DBr también los retarda pero en menor proporción que AF, mientras que, la ATH acelera las propiedades de gelado y curado.

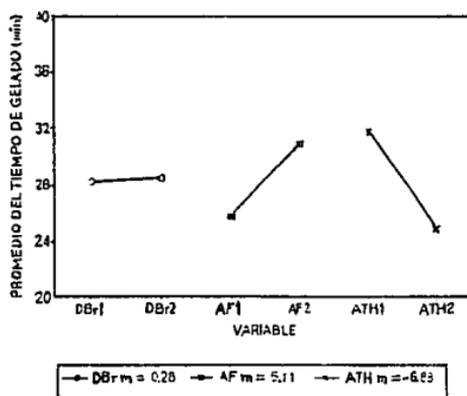
Los ensayos de flamabilidad realizados a los especímenes fabricados con las pastas formuladas en el diseño ortogonal mostraron todas alta resistencia a la flama, pero, la elevada viscosidad que presentan determina que no sean aceptadas como mezclas procesables.

Los resultados muestran que todas las pastas satisfacen la norma de flamabilidad, y que el incremento del compuesto bromado en la formulación aumenta la viscosidad de la pasta sensiblemente. El mismo efecto se muestra al incrementar la concentración de ATH, pero con menor sensibilidad, mientras que a mayor concentración de AF disminuye la viscosidad.

Bajo el análisis anterior y planteando como objetivo disminuir la viscosidad, se eligió una formulación base del diseño Ortogonal para el posterior desarrollo experimental. La formulación elegida corresponde al experimento 2 el cual presenta, comparada con las demás formulaciones, la más baja viscosidad y características de retardancia a la flama adecuadas para su fin.

**Tabla 23.** Análisis de las interacciones en tiempo de gelado (T.G.) en las formulaciones del diseño Ortogonal experimental.

EXPERI- MENTO	DBr	AF	ATH	T.G. min.	DBr <sub>1</sub>	DBr <sub>2</sub>	AF <sub>1</sub>	AF <sub>2</sub>	ATH <sub>1</sub>	ATH <sub>2</sub>
1	1	1	1	29.08	29.08		29.08		29.08	
2	1	2	2	27.33	27.33			27.33		27.33
3	2	1	2	22.50		22.50	22.50			22.50
4	2	2	1	34.46		34.46		34.46	34.46	
TOTAL					56.41	56.96	51.58	61.80	63.54	49.83
PROMEDIO					28.20	28.48	25.79	30.90	31.77	24.91
INCREMENTO					0.28		5.11		-6.86	



**Figura 9.** Representación gráfica de las interacciones de las variables de formulación en el tiempo de gelado de las pastas del diseño Ortogonal. Las pendiente positiva representan incremento de la propiedad, mientras que, las negativas representan una disminución.

Tabla 24. Análisis de las interacciones en tiempo de curado (T.C.) en las formulaciones del diseño Ortogonal experimental.

EXPERI- MENTO	DBr	AF	ATH	T.C. min.	DBr <sub>1</sub>	DBr <sub>2</sub>	AF <sub>1</sub>	AF <sub>2</sub>	ATH <sub>1</sub>	ATH <sub>2</sub>
1	1	1	1	51.58	51.58		51.58		51.58	
2	1	2	2	61.53	61.53			61.53		61.53
3	2	1	2	45.66		45.66	45.66			45.66
4	2	2	1	72.83		72.83		72.83	72.83	
TOTAL					113.1	118.5	97.24	134.4	124.4	107.2
PROMEDIO					56.55	59.25	48.62	67.18	62.21	53.60
INCREMENTO					2.70		18.56		-8.61	

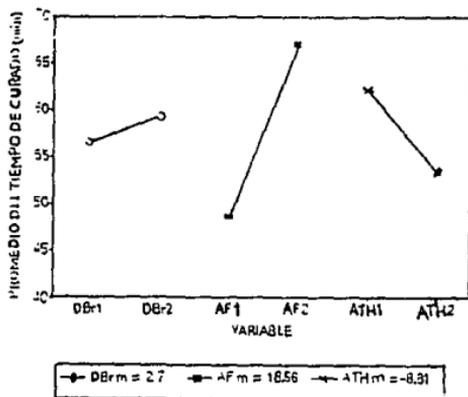


Figura 10. Representación gráfica de las interacciones de las variables de formulación en el tiempo de curado de las pastas del diseño Ortogonal. Las pendiente positiva representan incremento de la propiedad, mientras que, las negativas representan una disminución.

A partir de la formulación base se desarrolló una serie de pastas con diferente contenido en bromo, fósforo y ATH, con la finalidad de encontrar formulaciones con características de retardancia a la flama adecuadas a la norma y buena procesabilidad. Los resultados, mismos que se presentan en la Tabla 25, muestran que la presencia de ATH es muy importante para conseguir buena resistencia a la flama, mientras que la ausencia de ella disminuye considerablemente tal resistencia.

Un análisis general del desarrollo anterior, permite señalar que, existe un efecto sinérgico entre el bromo y el fósforo y en consecuencia si existe una relación óptima entre ellos lo cual permita obtener características adecuadas de retardancia a la flama en resinas poliéster.

#### **IV.2.4. Evaluación de Agente Compuesto por Halógeno y Fósforo.**

Finalmente se utilizó un aditivo halogenado y fosforado (AHF), el cual es un compuesto formado de 44% de halógeno (36% Br y 8% Cl) y 7% de fósforo, lo cual corresponde a una relación Br/P de 6.29. Con este aditivo se logra alcanzar la retardancia a la flama cuando la concentración de halógeno en el compuesto es del 12%. Este aditivo además de impartir propiedades de retardancia a la flama a la resina poliéster funciona como abatidor de la viscosidad lo cual lo hace un buen agente dispersante de resinas. Además la adición de

ATH mejora considerablemente la resistencia a la flama. Los resultados con este aditivo y ATH se presentan en la Tabla 26.

Tabla 25. Formulaciones con características antifiama.

FORMULA No	Base	1	2	3	4	5	6
HALOGENO %w	6.96	6.71	5.88	4.16	4.00	8.00	10.00
FOSFORO %w	1.45	1.76	1.59	0.41	1.06	0.80	1.00
DBr phr	16.77	14.77	12.00	7.72	7.72	10.44	14.62
AF phr	17.15	18.98	16.00	3.78	10.00	5.49	7.16
ATH phr	66.71	44.29	42.00	42.86	42.86	0.00	0.00
RELACION Br/P	4.79	3.81	3.68	10.00	3.78	10.00	10.00
VISCOSI. cps	480	308	352	490	468	364	396
RESISTENCIA A LA FLAMA <sup>1</sup>	100	100	100	83	100	83	50
TIEMPO DE GELADO min	27.33	32.66	23.16	28.83	30.76	47.25	51.91
TIEMPO DE CURADO min	61.53	65.50	48.25	48.50	53.28	62.33	72.00
TEMP. MAX EXOTERMICA°C	71	101	80	148	127	166	161

<sup>1</sup> 100% equivale a una resistencia de 30 minutos de exposición del espécimen a la flama, 83% equivale a 25 minutos de exposición, y 50% a 15 minutos.

Tabla 26. Evaluación de aditivo halógeno-fosforado (AHF).

FORMULA No	7	8	9	10	11
HALOGENO %w	8.00	10.00	12.00	10.00	8.00
CLORO %w	1.45	1.82	2.18	1.82	1.45
BROMO %w	6.54	8.18	9.82	8.18	6.54
FOSFORO %w	1.27	1.59	1.91	1.59	1.27
AHF phr	22.22	29.41	37.50	36.75	31.74
ATH phr	0.00	0.00	0.00	24.99	42.85
RELACION Br/P	6.29	6.29	6.29	6.29	6.29
VISCOSIDAD. cps	296	280	272	350	480
RESISTENCIA A LA FLAMA%	50	83	100	100	100
TIEMPO DE GELADO min	37.00	42.33	54.66	28.16	32.00
TIEMPO DE CURADO min	54.00	62.00	80.50	49.00	50.33
TEMP. MAX. EXOTERMICA °C	161	154	136	128	111

#### IV.2.5. ANALISIS GLOBAL DE FORMULACIONES ANTIPLAMA.

Este análisis incluye a todas las formulaciones que cumplen con la norma de flamabilidad al 100%.

La evaluación de las muestras con características de retardancia a la flama comprende: la determinación de densidad, evaluación reológica, mecánica y de costo, así como observar el comportamiento cinético. Las muestras elegidas a ser evaluadas se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Formulaciones antiflama con características de 100% de resistencia a la flama conforme a la norma de flamabilidad.

FORMULA No	Base	1	2	4	9	10	11
DBr %w	8.36	8.05	7.06	4.80	0.00	0.00	0.00
AHF %w	0.00	0.00	0.00	0.00	27.28	22.72	18.18
AF %w	8.55	10.34	9.41	6.22	0.00	0.00	0.00
ATH %w	33.23	24.13	24.70	22.69	0.00	15.45	24.25
RESINA %w	59.86	57.78	58.83	66.29	72.72	61.82	57.27
RELACION Br/P	4.79	3.81	3.68	3.78	6.29	6.29	6.29
VISCOSI. cps	480	308	352	468	272	350	480
DENSIDAD g/cm <sup>3</sup>	1.4517	1.3609	1.3558	1.3512	1.2198	1.3185	1.3749
RESISTENCIA A LA FLAMA <sup>1</sup>	100	100	100	100	100	100	100
MODULO ELASTICO x 10 <sup>-3</sup> psi	596.03	751.62	856.74	849.76	859.03	853.15	715.50
COSTO U.S./Kg	2.05	2.15	2.06	1.82	2.83	2.52	2.25

La clasificación de las formulaciones adecuadas para la industria del poliéster reforzado, se hace en base a las especificaciones establecidas en el diseño experimental. Las formulaciones que cumplen las especificación se muestran en la Tabla 28.

En general los aditivos bromados dan buenos resultados en la retardancia a la flama de resinas poliéster, pero se observan algunos detalles que pueden ser de consideración. Algunos de ellos modifican la reactividad de la resina (como es el caso del AHF) cuando se catalizan con peróxido de metil etil cetona, MEKP.

**Tabla 28.** Formulaciones que cumplen con las normas de la industria del poliéster reforzado.

No	MODULO ELASTICO 800,000 psi mini.	VISCOSIDAD 400cps máx	FLAMABILIDAD %	COSTO U.S./Kg
2	856,743	352	100	2.0616
9	859,033	272	100	2.8312
10	853,154	350	100	2.5204

Al utilizar aceleradores de la catalización, como el naftenato de cobalto, el problema puede resolverse, pero se ha encontrado que la adición de este promotor solo acelera el tiempo de gelado, mientras que el intervalo en tiempo de gelado a curado es muy largo, lo cual es un inconveniente por ser considerado como tiempo muerto del proceso. El intervalo óptimo entre gelado y curado se considera de  $10 \pm 2$  min.

Con la ayuda del peróxido de acetyl acetona, T-44, el cual es, también, un promotor de la catalización en resinas poliéster, el problema puede resolverse. Este peróxido tiene la característica de mantener el tiempo de gelado que presenta el MEKP, pero el intervalo entre gelado y curado es más corto.

Otro detalle que se observa es que estos aditivos, especialmente con el AHF y el AF catalizado con el T-44, es la aparente inhibición de la reacción de polimerización en la superficie (superficie "Taky" o pegajosa) de las mezclas curadas. Esto puede implicar que el oxígeno del ambiente combinado con los compuestos halogenados de la superficie de la pieza moldeada inhibe la reacción de polimerización. Para evitar el contacto de la

superficie con el oxígeno se utilizó el aditivo (VYK-S740), el cual se usa para evitar la evaporación de estireno mediante la formación de una capa protectora que evita el contacto de la superficie con el oxígeno ambiental. Este aditivo es utilizado en una proporción de 1 phr lo cual constituye el 3.65 % adicional del costo de la formulación.

El aditivo AHF tiene efecto de plastificante por lo que las mezclas formuladas con él presenten características termoplásticas. Las interacciones de los plastificantes con las resinas puede considerarse como una lubricación molecular externa, la cual permite mayor libertad de la cadena polimérica<sup>(12)</sup> lo que implica una considerable disminución del módulo de tensión y de la dureza de los laminados moldeados con las formulaciones como lo muestra la Tabla 29.

**Tabla 29.** Efecto del aditivo plastificante AHF en las propiedades mecánicas y dureza de resinas poliéster.

PROPIEDAD	Resina Sin Aditivo AHF	Resina Con Aditivo AHF
Módulo de Tensión (psi)	88,600	87,600
Resist. a la Tens. (psi)	21,955	19,065
Módulo de Flexión. (psi)	1,151,600	859,000
Resist. a la Flex. (psi)	36,000	
Dureza Barcol	45	21

**Tabla 30.** Comparación en las propiedades especificadas para la resina HETRON autoextinguible y resinas antinflama contra las mezclas formuladas con los aditivos químicos antinflama (formulación 9 y 10).

DESCRIPCION	RESINA HETRON ESPECIFICACION P.A.D.S.A.	FORMULACION		ESPECIFICA CION OTRA INDUSTRIA
		9	10	
VISCOSIDAD (cps)	250-300	272	350	
INDICE TIXOTROPICO	1.2 minimo	1.1029	1.37	
DOREZA BARCOL LAMINADO VACIADO	35-45 30 minimo	24 no pre.	28 21	47
MODULO DE FLEXION (psi)	750,000 min.	859,033	853,154	1008,950
RESIST.A LA FLEXION (psi)	24,000 min	20,725	21,909	17,052
MODULO DE TENSION (psi)		88,600	87,600	810,002
RESIST.A LA TENSION (psi)	14,000 min	19,065	15,855	9,094
RESIST.AL IMPACTO (ft-lb/in)	13			4
ENCOGIMIENTO (%)	2.3	1.91	1.57	
FLAMABILIDAD (Barra Inclínada)	100%	100%	100%	100%

## CAPITULO V. CONCLUSIONES

Los puntos importantes abarcados en el desarrollo del trabajo fueron dos; el primero comprende la influencia que presentan las wcargas de carbonato de calcio y ATH en las propiedades de las resinas poliéster; el segundo abarca desde la caracterización de agentes aditivos retardantes de flama hasta la optimización de ellos en formulaciones con resina poliéster.

En general la adición de cargas a los sistemas poliméricos involucra tener materiales más rígidos, como lo muestran los altos módulos obtenidos en los especímenes moldeados. En resinas poliéster la adición de cargas involucra la necesidad de trabajar con resinas de baja viscosidad las cuales deberán presentar propiedades mecánicas adecuadas a la industria. Tener resinas de baja viscosidad (190-250 cps) permite formular sistemas con alto grado de empaquetamiento (alrededor de 40%) que son fácilmente procesables lo cual constituye una disminución en costo de aproximadamente 30%.

Además la adición de agentes dispersantes o agentes abatidores de la tensión superficial (como el AF o el VYK-S555 modificador de la tensión superficial) en sistemas resina-carga permiten obtener niveles de carga aún más altos en el sistema. Se recomienda optimizar la cantidad de estos agentes ya que algunos de ellos disminuyen considerablemente las propiedades mecánicas, modifican la cinética de entrecruzamiento e incrementan el costo del producto.

El factor de empaquetamiento de la resinas poliester deberá de ser mínimo (un solo tamaño de partícula o distribución estrecha) y

tamaño de partícula no menor a la malla 325 para evitar grandes incrementos de viscosidad.

La alúmina trihidratada comparada con el carbonato de calcio produce efectos similares a iguales niveles de carga pero la diferencia radica en que la ATH presenta un costo más elevado lo que constituye un ahorro menor por cada pieza moldeada. La utilización de la ATH es solución recomendada en la formulaciones de productos donde se desee tener propiedades de retardancia a la flama utilizándose conjuntamente con aditivos químicos retardantes de flama.

Existen en el mercado muchos tipos de retardantes químicos de flama utilizados en resinas poliéster, los más comúnmente usados son de tipo halogenados similares a los experimentados en este trabajo. Estos retardantes químicos de tipo halogenado se encuentran disponibles en forma sólida o como líquidos. Los aditivos sólidos, como el DBr empleado, presentan desventajas tales como; el aumento considerable de la viscosidad, debido a su tamaño de partícula pequeño ( $3.2 \mu\text{m}$  en el caso del DBr); son más difíciles de mezclar; reducen considerablemente la translucidez de la mezcla; y disminuyen las propiedades mecánicas de los laminados.

Los aditivos retardantes químicos de flama líquidos, como el AHF, presentan mejores ventajas que los aditivos sólidos, tales como; ser fácilmente dispersados; la translucidez es excelente en las formulaciones con resina poliéster; algunos de ellos funcionan como abatidores de la viscosidad permitiendo la aceptación de una mayor concentración de cargas. Una consideración fundamental es que los agentes líquidos deberán poseer una viscosidad inferior o igual a la

de la resina, lo cual determinará que funcionen como abatidores de viscosidad o que ellos no afecten la viscosidad de la resina.

En particular los aditivos químicos líquidos utilizados en este trabajo: agente dispersante fosforado (AF) y agente antinflama fosforo-halogenado (AHF), disminuyen considerablemente la viscosidad de la resina haciéndola aún más procesable y permitiendo la aceptación de cargas.

Las principales desventajas encontradas en la utilización de los aditivos líquidos AF y AHF, comparado con la resina autoextinguible HETRON, es que ellos imparten efectos plastificantes a la composición, lo cual implica una disminución de la rigidez, modificación de la cinética de entrecruzamiento, carencia de dureza y disminución de la temperatura máxima de distorsión del calor. La adición de alúmina trihidratada como carga retardadora de flama produce un incremento en estas propiedades requiriéndose gran cantidad de carga para lograr contrarrestar los efectos causados por los aditivos líquidos empleados.

Del análisis experimental se desprende que los efectos sinérgicos óptimos entre el fósforo y el halógeno se presentan cuando existe una relación halógeno/fósforo de 3 a 6, aumentando tales efectos cuando se le adiciona ATH.

La cantidad de halógeno óptima, que corresponde a una concentración del 10 al 12 % en peso, se obtiene a partir de las formulaciones 2, 9 y 10, las que comparadas en costo con la resina HETRON permite tener un ahorro del 20 al 34%.

## APENDICES

### APENDICE A. Propiedades Primarias y Secundarias de las Cargas<sup>(1)</sup>.

#### 1. Propiedades Primarias.

##### 1.1. La Partícula.

La selección de las cargas es determinada principalmente por el tamaño de la distribución y la forma de las partículas, lo que determina la manera en como ellas se empaacan. Así, para un requerimiento sistemático se indica una tipo de carga en particular.

La mayoría de las cargas y las más usadas, se obtienen de rocas minerales o de procesos industriales de los cuales se obtiene el material en forma particulada. Las partículas no se fraccionan o fracturan uniformemente, y en consecuencia, sus partículas son de formas irregulares. Existen algunas cargas con formas más precisas, tales como, esferoides de vidrio, silicatos y carbonato de calcio precipitado que se derivan de procesos industriales.

Existen muchos cargas que presentan diversidad en la forma de sus partículas presentando gran área superficial. La forma real de la mayoría de las partículas es variada y no se puede determinar directamente. El tamaño de partícula y el área superficial son muy importantes en la clasificación de las partículas y sus efectos en los materiales compuestos.

La definición estándar para el tamaño de partícula es equivalente al diámetro esférico, o el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula.

### 1.2. Distribución del Tamaño de Partícula.

Casi todas las cargas son productos fraccionados, o sea una porción de la distribución original. El control de calidad de las cargas se efectúa controlando el tamaño de partícula promedio. El tamaño de la partícula es importante pero se pone más énfasis en la distribución debido a que la diferencia se refleja en efectos reológicos, abrasibilidad, efectos ópticos, relación de empaceta-miento, dispersabilidad, resistencia química, y propiedades de resistencia física.

### 1.3. Area Superficial.

El área superficial de las cargas es una propiedad muy importante debido a que, muchos efectos dependen del área de la superficie, que es donde se adsorben o reaccionan los surfactantes, dispersantes, polímeros polares y otros aditivos.

Existen métodos estándares para determinar el área superficial tales como la isoterma de adsorción de gas nitrógeno basado en la ecuación de B.E.T. y otro menos conocido pero más simple que se basa en la adsorción del azul de metileno en materiales que presentan muy baja solubilidad en agua ácida. Existen métodos gráficos, tales como el diagrama de barreras (Gates) el cual grafica el recíproco del tamaño de partícula contra el porcentaje en peso de las partículas más fino. El área bajo la curva representa el área superficial.

#### 1.4. Sistema de Máximo y Mínimo Empaquetamiento de Partículas.

La ciencia del empaquetamiento de las partículas se puede definir como<sup>(13)</sup> la selección del tamaño propio y la proporción del material particulado tal que los huecos más grandes son llenados con pequeñas partículas, y estos huecos a su vez son ocupados con partículas aún más pequeñas, y así sucesivamente.

El máximo empaquetamiento se basa en el hecho de que las partículas más grandes ocupan un volumen grande en el sistema. Las partículas más chicas al ser agregadas al sistema ocupan los espacios entre las partículas más grandes de tal forma que el volumen total no sea afectado. Cada material más fino que se adiciona genera un volumen de huecos, los cuales pueden ser ocupados por materiales aún más finos. La progresión geométrica resultante depende de los huecos dejados en el sistema al final y de muy amplios rangos de tamaños de partícula para mantener un amplio grado de empaquetamiento.

En muchos sistemas no es conveniente tener máximo contenido de cargas. Por lo tanto se puede indicar el más pobre empaquetamiento y mínimo contenido de carga. El mínimo empaquetamiento se obtiene con un solo tamaño de partícula.

#### 1.5. Composición Química.

Los efectos aparentes (como acidez o alcalinidad) que se deben a la composición química del sistema se le atribuyen a las propiedades físicas de la carga particulada. Esto se debe a que toda la reactividad proviene de la superficie de la partículas y

puede ser erróneo decir que los efectos se deban a la composición química la cual no indica la posición relativa de los elementos en la red del cristal o en la superficie de la partícula.

La composición química es, además, la causa de que existan variedades de superficies activas. La superficie no siempre indica lo que existe dentro del material, y vice versa. Por lo tanto, se emplean pruebas para determinar la naturaleza de las partículas de acuerdo a la medida en como se dispersan, tales como la movilidad electroforética, potencial zeta y pH, las cuales reflejan los efectos de la superficie en medios acuosos. En medios no acuosos las condiciones de actividad superficial frecuentemente depende de la cantidad de agua que adsorbe la superficie.

La absorción de aceite<sup>(5)</sup> (ASTM D281) de una partícula o cargas es una medida de la actividad superficial. La absorción de aceite se refiere a la cantidad de aceite (normalmente aceite de linaza refinado alcalino) que se requiere para humectar un cierto peso de la carga para formar una pasta rígida que no rompa o separe. Las cargas con baja absorción de aceite (10-25g de aceite por 100g de carga) son fácilmente dispersadas y pueden ser empleadas a altas concentraciones con aceptable flujo. Por otra parte, la alta absorción de aceite (40-80g de aceite) aceptan limitados niveles de carga y algunos veces son difíciles de dispersar.

#### 1.6. Superficie Fisicoquímica.

Las fuerzas que unen átomos y moléculas de sólidos son tales que las estructuras internas están balanceadas y eléctricamente neutras. Cuando la materia está conjuntada en pequeñas partículas sólidas, surge un desbalance de esas fuerzas con componente en la dirección de la superficie, produciéndose energía libre de exceso en la superficie, la cual es producto de la ruptura de las uniones interatómicas fracturadas o de la destitución de capas mutuamente atractivas.

La mayoría de los materiales inorgánicos puros (metales, sales, minerales, vidrio) presenta muy alta energía superficial (tensión superficial superior a 200 dinas/cm) debida a las fuerzas de unión en desbalance sobre la superficie. Los materiales orgánicos líquidos tienen valores mucho menores a 100 dinas/cm a condiciones ambientales. Los materiales con alta energía libre de superficie generalmente son muy hidrofílicos y absorben agua de la atmósfera, lo cual reduce la energía superficial de acuerdo con la regla de que toda la materia tiende a asumir su estado más estable o de más baja energía.

Cuando el tamaño de las partículas disminuye, la actividad superficial aumenta. Cuando las cargas son derivados de minerales ordinarios, las partículas muy pequeñas tienden a adherirse, algunas veces tenazmente, a partículas grandes. Esto es el resultado de la energía atractiva entre cuerpos, lo cual es la suma de fuerzas intermoleculares de van der Waals: dispersión, dipolo y enlaces de hidrógeno.

## 2. Propiedades Secundarias de las Cargas.

Las propiedades secundarias de las cargas son la consecuencia directa de las propiedades primarias. A continuación se detallan tales propiedades secundarias.

### 2.1. Óptica.

El color es una propiedad que se evalúa midiendo el valor de refractancia a una longitud de onda. Las partículas reflejan, refractan o desvían la luz de acuerdo a su tamaño. El aire tiene un índice de refracción de 1 mientras que un mineral típico tiene un índice de refracción de 1.53 .

### 2.2. Térmica.

Existen cuatro propiedades térmicas de las cargas que son importantes: conductividad térmica, calor específico, efectos termofísicos, y termoquímicos.

Conductividad térmica, K (cal/cm.s.°C). Las cargas inorgánicas tienen valores de 1 a  $8 \times 10^{-6}$  (excepción el grafito de 0.1) y las orgánicas sus valores son menores a  $1 \times 10^{-3}$ . La mayoría de los polímeros tienen valores de K menores que los de las cargas, de un orden de  $1 \times 10^{-4}$ , debido a que sus átomos constituyentes son libres para rotar y para disipar los efectos de energía térmica, mientras que las cargas poseen grupos de átomos rígidamente fijos.

Calor específico o capacidad calorífica (cal/g.°C). La mayoría de las cargas tienen valores alrededor de 0.2, mientras que los plásticos tienen valores de 0.3 a 0.5.

Coefficiente de expansión térmica. Este es reportado como unidades por unidad de dimensión lineal por grado Celcius para un intervalo específico de temperaturas. El coeficiente de expansión cúbica está reportado como el volumen incrementado por unidad de volumen de material por grado Celcius, y es alrededor de tres veces el de expansión lineal. Los coeficientes de expansión térmica para las cargas inorgánicas están en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}$  a  $8 \times 10^{-6}$  in/in. $^{\circ}$ C. Los metales tienen valores más grandes entre  $1 \times 10^{-5}$  a  $8 \times 10^{-5}$  y su expansión es uniforme en todas direcciones debido a su red cristalina (isométrica) cúbica.

Los efectos termoquímicos son de particular importancia para las cargas. La flamabilidad de las cargas se limita a las de tipo orgánico con excepción del grafito otra vez por tener una estabilidad oxidativa a  $1000^{\circ}$ C. La alúmina hidratada (hidróxido de aluminio), pierde una cantidad significativa de agua a  $230^{\circ}$ C, es muy endotérmica y pierde un total de 35% de agua a  $900^{\circ}$ C.

### 2.3. Físicas.

La densidad de las cargas es la propiedad física más importante ya que afecta el aspecto económico, entre otros, de los compuestos. La densidad para las cargas sólidas varía de orgánicas a metales en orden ascendente. Las cargas porosas o celulares caen dentro de las de más baja densidad.

La dureza de las cargas es la propiedad más significativa. La escala Mohs de medición de dureza se desarrolló para los minerales, y, además, es útil como índice de abrasividad. La escala

Mohs compara la habilidad a rayar o ser rayado por un miembro adyacente en la serie, o por un cuchillo o filo. La escala absoluta se basa en la dureza del diamante.

El coeficiente de fricción es otra propiedad la cual varía con la forma, la superficie, y las fuerzas de unión entre los cristales o partículas de las cargas.

Una propiedad física final de las partículas es la porosidad o cantidad de espacios vacíos de la partícula.

#### 2.4. Eléctrica.

Como afirmación generalmente válida, todas las uniones metálicas producen excelente conductividad eléctrica, mientras que las uniones iónicas y no covalentes no producen conductores. Algunos materiales semiconductores tienen uniones mixtas, iónicas y metálicas.

El uso de cargas puede mejorar o adversamente afectar las propiedades eléctricas del compuesto.

## APENDICE B.

### 1. Clasificación de las Cargas en la Industria de Polímeros.

El siguiente esquema nos da la clasificación de las cargas en la industria de los polímeros<sup>(5)</sup>.

Cargas	Forma de la partícula	Reforzantes	fibras, microfibras placas
		No Reforzantes (extendedores)	esferas masas irregulares
Cargas	Composición	Inorgánicas	caolín, carbonato, talco cargas metálicas
		Orgánicas	celulosa, granos, y productos de avena
		Superficie tratada	modificación orgánica en superfi cies orgánicas e inorgánicas
Cargas	Densidad	Convencionales:	caolínes, carbonatos, talcos
		Ligeras:	cenizas, silicatos secos, orgánicas
Cargas	Función	Especial:	ATH en retardantes de flama y caolín calcinado en aislantes de cables
		Reductoras de Costo:	primer proposito reducir costo

Durante el proceso de curado de resinas, las cargas pueden presentar las siguientes características: las de gran área superficial pueden retardarlo por absorción de catalizadores y/o promotores; las que contienen sitios activos o trazas de material

catalítico pueden acelerarlo; las de baja densidad producen altas temperaturas de exotermia del curado seguido de períodos largos de enfriamiento debido a sus efecto aislante; los altos niveles de cargas sólidas y pesadas pueden aparentemente aumentarlo. el tiempo de curado en compuestos termofijos.

En los siguientes dos puntos se estudiará las características generales de las cargas, carbonato de calcio y alúmina trihidratada, empleadas en el trabajo de tesis.

## **2. Alúmina Trihidratada Como Retardante de Flama e Inifugo.**

La alúmina trihidratada (ATH)<sup>(2,14)</sup> se utiliza como inifugo pues no sólo retarda la aparición de la llama sino que también suprime la formación de humos. No contiene halógenos, es insoluble en agua, no da productos tóxicos o corrosivos cuando se descompone y no es volátil. Además, se manipula con facilidad y no es tóxico cuando se degrada térmicamente. Sin embargo, para obtener los efectos inifugos y retardantes se deben incorporar concentraciones de ATH relativamente elevadas a el polímero. La ATH es compatible con otros materiales inifugos.

La descomposición de la ATH es un proceso fuertemente endotérmico que absorbe 1.97 KJ/g. Por lo tanto, disminuye el calentamiento de los materiales poliméricos y su descomposición. Además, el vapor de agua generado en su descomposición diluye los gases combustibles y dificulta el acceso de oxígeno a la superficie del polímero, lo que ayuda a suprimir la ignición.

Para que un material endotérmico sea eficaz como inifugo debe descomponerse en el mismo intervalo de temperaturas en que se descompone el polímero. La ATH, concretamente, desprende vapor de agua entre 250 y 400°C, que coincide con la temperatura de descomposición de muchos polímeros.

La ATH como aditivo en particular, se suele mezclar con la resina antes del moldeo. Las aplicaciones van desde componentes para la construcción y el sector del automóvil a la industria eléctrica y lúdica.

Los poliésteres pueden curarse entre temperatura ambiente y 160°C, muy por debajo de la temperatura a la que empieza la descomposición térmica de la ATH.

Para los compuestos de BMC (Sheet Molding Compound) se recomiendan cargas de ATH entre 50 y 250 phr, dependiendo de las propiedades inifugas y de retardancia a la flama que se deseen. Para los compuestos de SMC (Bulk Molding Compound) utilizan cargas entre 100 y 150 phr.

### **3. El Carbonato de Calcio; Generalidades.**

El carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ )<sup>(1,14)</sup> como carga es muy usada en la industria de los polímeros, debido a sus ventajas únicas, como lo son:

- Su costo está entre los más bajos de las cargas.
- Son no tóxicos, no irritantes, e inodoros.
- Son blancos con bajo índice de refracción para colorearse de

cualquier tonalidad

- Su suavidad (material estándar 3 Mohs en la escala de dureza Mohs).
- Su sequedad; sin agua de cristalización.
- El suministro de materia prima es abundante.
- El tamaño de partícula disponible; quizás el más amplio de todas las cargas.
- La distribución del tamaño de la partícula es controlable para el óptimo empaquetamiento en cada sistema polimérico.
- Son fácilmente mezclados en formulaciones.
- Reducen el encogimiento durante el moldeo y curado del poliéster reforzado SMC.
- Son estables en un amplio intervalo de temperaturas, convirtiéndose a óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) entre los 800-900°C.

El carbonato de calcio es una sustancia reactiva, polar, que presenta algunas posibles desventajas para su uso en polímeros:

- Cuando es atacado por ácidos, se libera CO<sub>2</sub> y se forman sales solubles.
- Cuando es calentado entre los 800 y 900°C, se desprende CO<sub>2</sub> y se forma CaO.
- La forma del cristal trigonal de CaCO<sub>3</sub> da poca acción reforzante, comparada a materiales fuertemente reforzantes.
- El secado del carbonato de calcio puede necesitarse en

aplicaciones de sensibilidad a la humedad.

La descripción venéfica del  $\text{CaCO}_3$  es: puro, suave, polvo blanco; bajo costo; abundante; mantiene rigidez y superficies lisas en poliésteres reforzados con fibra de vidrio.

### 3.1. Propiedades del $\text{CaCO}_3$ .

El carbonato de calcio es un material abundante, muy estable, y por eso, montañas enteras, coral y moluscos de conchas de mar están compuestas de él. Es el pigmento o carga más ampliamente usado en la industria de polímeros y del poliéster.

Las características únicas del  $\text{CaCO}_3$  son:

1. Un índice de refracción cercano a el de muchos plásticos y resinas permitiendo mínima interferencia con los colorantes.
2. Aceptor ácido que sirve como estabilizador secundario en PVC.
3. Puro en algunos grados para U.S.P., FDA, y aplicaciones en alimentos.
4. Estable a temperatura superiores a  $550^\circ\text{C}$ .
5. Amplio intervalo de tamaños de partícula y distribución disponible
6. Fácilmente cubierto para mejorar la reología de líquidos cuando sea necesario.

El  $\text{CaCO}_3$  se purifica para eliminar impurezas de hierro y sílica para minimizar la degradación de los polímeros.

Los recubrimientos para  $\text{CaCO}_3$ , como el ácido esteárico, esteárate de calcio y otros, normalmente mejoran las propiedades reológicas pero los aditivos de baja viscosidad (agentes

dispersantes) presentan mejores ventajas sobre estas propiedades lo cual conduce a tener bajo costo de mezclado y mejoramiento de las propiedades físicas.

### 3.2. Aplicaciones en Resinas Poliéster.

En la industria del poliéster reforzada (principalmente en la industria del plástico automotriz), se utiliza en formulaciones de piezas moldeadas manualmente o con pistola, donde la principal finalidad es la de reducir el costo de la pieza. Pero el mayor uso lo encontramos en formulaciones de SMC y BMC utilizado en moldeo por termocompresión. La formulación típica para estos compuestos se da a continuación:

	Poliéster SMC phr	Poliéster BMC phr
Resina	100	100
CaCO <sub>3</sub>	338	250
APV	53.8	50
MgO	0.9-1.5	1.5
Catalizador	1	1
Estearato de Zn	4	4
Fibra de Vidrio	120	78

## APENDICE C. MECANISMOS DE INHIBICION DE LA FLAMA.

### 1. El Fenómeno del Fuego.

La combustión de un material polimérico pasa por cinco etapas<sup>(2)</sup>:

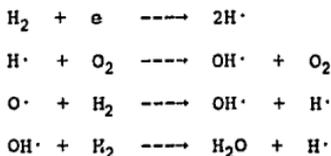
- Calentamiento: la temperatura aumenta debido a una fuente de calor externa.
- Descomposición: el polímero se fragmenta en unidades de menor peso molecular. Se forman gases combustibles.
- Ignición: mediante chispa o llama externa, o por auto ignición.
- Combustión: desprendimiento de calor.
- Propagación: el calor desprendido en la combustión hace que los gases presentes empiecen también la combustión.

Los elementos del fuego son: combustible, oxígeno y calor. El combustible y el oxígeno se relacionan íntimamente, pero el fuego no se inicia, si no hay una fuente de ignición próxima.

### 2. Inhibición Química de la Flama.

La extinción de la flama involucra métodos que se aplican en la mayoría de los casos, tales como, enfriamiento de la flama, dilución de oxígeno y eliminación ó disminución de combustible. La inhibición química de la flama, se aplica en aquellos casos donde hay flama durante la combustión. Esto se logra por la incorporación de agentes retardantes de flama.

Antes de discutir la inhibición química de la flama, es necesario revisar las reacciones de combustión que se realizan en varios pasos. Consideremos el siguiente sistema de la combustión básica, oxígeno-hidrógeno:



Esta reacción es la más simple y rápida de todos los tipos de combustión, la cual sigue a división inicial de la molécula de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno (especies activas  $\text{H}\cdot$ ) interaccionan con las moléculas de oxígeno, y producen especies activas  $\text{OH}\cdot$  y  $\text{O}\cdot$  (Nota: las especies activas se forman como productos de los reactivos consumidos, y después sirven como reactivos para formar nuevas especies reactivas y al tener esta doble personalidad se les puede llamar "cadenas portadoras". Este ejemplo se puede tomar para todos los combustibles que contengan hidrógeno).

Se ha encontrado que la velocidad de la flama<sup>(5)</sup> depende de la cantidad de  $\text{OH}\cdot$  presente en la reacción. Para los combustibles del tipo carbono-hidrógeno, si se disminuye la concentración de  $\text{OH}\cdot$  origina una baja en la velocidad. Los combustibles que no tienen hidrógeno, la especie activa que determina la velocidad de la flama es  $\text{O}\cdot$ . La ventaja que se tiene cuando la velocidad del aire excede

a la velocidad de la flama, puede ilustrarse con el simple acto de soplar una vela o un cerillo.

### 3. Inhibición en Fase de Vapor (Gaseosa)<sup>(6)</sup>.

*Gases Inflamables:* En términos generales, un gas inflamable es aquel que arde en concentraciones normales de oxígeno en el aire. Cuando están en combustión los gases inflamables, están sujetos a las mismas condiciones que los vapores de los líquidos inflamables. Un gas arde solamente en un cierto intervalo de la composición gas-aire.

*Gases No Inflamables:* Son todos aquellos gases que no arden, bajo cualquier concentración de aire u oxígeno. Algunos de estos gases soportan la combustión, mientras que otros la suprimen. Los gases que suprimen la combustión se les conoce como "gases inertes", algunos de los más comunes son nitrógeno, argón, helio y algunos otros gases raros de la atmósfera, así como también el dióxido de carbono y el dióxido de azufre.

La extinción del fuego por inhibición de la flama, es una hipótesis que supone la descomposición del agente retardante de flama por efecto de la temperatura, lo que produce gases no combustibles. Estos vapores pueden diluir a los gases que se producen, y con ello no permitir su contribución a la flama. Los gases retardantes químicos de flama, pueden lograr mejores resultados, si se acompañan de otros métodos como enfriamiento, dilución del oxígeno y/o dilución del combustible. La manera exacta

de como funcionan estos agentes no es muy clara aún, pero se conocen agentes que presentan esta propiedad.

Al incorporarse sustancias en la flama, tales como, gases y líquidos de hidrocarburos halogenados, sales de metales alcalinos y de amonio, estos se disocian térmicamente en radicales libres catiónicos y aniónicos catalizando las uniones  $\text{OH}\cdot$  y  $\text{H}\cdot$  de las cadenas portadoras en la reacción de combustión, entonces, reducen la propagación de la flama.

#### 4. Inhibición en Fase Condensada.

En la etapa de calentamiento, después de la ignición del material por una fuente externa, se eleva la temperatura del material. La intensidad de la ignición depende principalmente de la fuente externa y de las propiedades térmicas del material tales como el calor específico, conductividad térmica y calor latente de fusión.

Cuando hay un calentamiento vigoroso, las propiedades originales del material se alteran, produciéndose un rompimiento de los enlaces débiles. En este momento pueden formarse gases combustibles, y es aquí donde se intenta retardar o suprimir la generación de dichos gases. Para aumentar la acción de los retardantes en los materiales se necesita que<sup>(5,6)</sup>:

1. El retardante agregado, pueda formar en la superficie del material una película (capa protectora) con baja conductividad térmica, que aminore la velocidad de propagación de la

flama.

2. Si las flamas ya están presentes, es necesario que los retardantes puedan iniciar la transformación del material orgánico a carbón, con el propósito de limitar la producción de gases combustibles y la generación de calor. Simultáneamente la barrera de carbón disminuye la conductividad térmica en la superficie.

3. En polímeros sintéticos, es necesario de una modificación estructural para formar un material de ablación (se refiere al proceso de pérdida premeditada de material superficial que limita la absorción de calor), para evitar que parte del calor penetre en el material.

Otro método para inhibición de la flama en fase condensada es el de enfriamiento. En éste se utilizan materiales que sufren descomposición endotérmica en la zona de pirólisis. Tal es el caso de la alúmina trihidratada la cual libera agua por descomposición endotérmica del material.

#### **5. Mecanismo de Formación de Humo.**

La formación de humos y gases tóxicos, puede resultar más peligrosa para la salud que la combustión en sí. Durante un incendio las personas sufren inicialmente, intoxicación debido a la inhalación de gases y humos venenosos; en algunos casos las

personas mueren mucho antes de que las alcance el fuego.

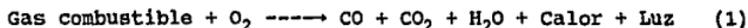
La mayoría de los fuegos comunes, producen partículas de carbón mezclados con el aire y es lo que conocemos como humo. Estas partículas pueden absorber y llevar líquidos irritantes que se mezclan fácilmente en el aire. La generación de humo, depende de la naturaleza del polímero y de los aditivos presentes (cargas o agentes retardantes).

Algunos polímeros se degradan pirolíticamente, produciendo humo ligeramente claro y poco denso. Cuando a los materiales se les adiciona agentes retardantes de fuego los humos pueden ser más densos y oscuros.

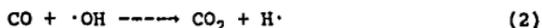
#### 6. Mecanismo de Inhibición de Retardantes de Flama Halogenados.

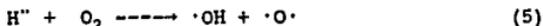
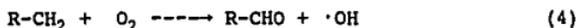
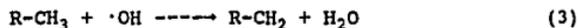
Los compuestos halogenados como retardantes de flama caen dentro de dos tipos distintos<sup>(4,5,6)</sup>: los aditivos y los reactivos.

La combustión involucra diversas reacciones que dependen de la naturaleza del combustible. La reacción básica es:



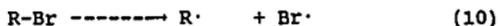
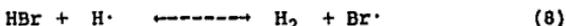
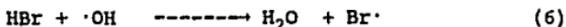
Hay un pequeño número de reacciones de propagación y reacciones de ramificación, comunes a la mayoría de los combustibles y necesarias para mantener el proceso de la combustión. Las reacciones son del tipo:





ramificación de la cadena

Los compuestos halogenados entran en la química de la flama vía una serie de reacciones que son:



La inhibición de la flama se efectúa según las ecuaciones 6-10 que son complementarias a las ecuaciones 2-5 para esta clase de radicales y son críticas para la propagación de la flama.

Esta forma de inhibición de la flama, es atractiva y puede adaptarse a cualquier situación. La adición de materiales halogenados altera algunas propiedades físicas, por ejemplo la densidad, la capacidad calorífica del combustible gaseoso y previene eficazmente la propagación de la flama.

Cualitativamente, el proceso de combustión involucra el calentamiento del sustrato al elevarse la temperatura y con desprendimiento de vapores flamables. Cuando la generación de vapores aumenta, la mezcla de gases flamables arde. Si la gene-

ración de gases es lo suficientemente alta, el calor producido por la combustión puede retornar para calentar el sustrato y mantener la generación de gases combustibles.

Cuando un retardante de flama actúa en la fase de vapor, se incorpora al sistema como parte del vapor que proviene del polímero; pero no contribuye al calor de combustión, solo reduce la fracción en masa del oxígeno en el combustible en la zona de combustión. En este punto tenemos un incremento en la masa total que se vaporiza por unidad de tiempo con lo que podemos reducir la flama y el aumento correspondiente de la energía, la cual proporciona una fuente externa de calor para vaporizar material extra.

El goteo y la formación de una barrera de carbón interfieren con el ciclo de realimentación de energía y consecuentemente, promueven un aumento en el flujo de calor externo requerido para nivelar el ciclo: energía-combustible.

Cuando se activa la dispersión de la flama en la superficie del material, la composición elemental del vapor que se mueve en la flama, no es necesariamente el mismo que en la composición elemental del polímero. La composición de los vapores puede variar notablemente, entre las temperaturas en donde el material inicia el desprendimiento de vapores y la temperatura en donde aumenta la evolución de gases combustibles en la flama.

## BIBLIOGRAFIA

1. Hary S. Katz and John V. Milewski.  
Handbook of Fillers for Plastics.  
Van Nostran Reinhold, New York.
2. Concepción Roca.  
Alúmina trihidratada inifugo para todos los plásticos.  
Plásticos Universales. 34(1990).
3. Laurence E. Nielsen.  
Mechanical Properties of Polimers and Composites.  
Marcel Dekker, Inc. New York 1974.
4. Mark, Bikales-Oberberg, Menges.  
Encyclopedia of Polimer Science and Engineering.  
2ª Edition, Volume 7.
5. Kirk-Otmer.  
Encyclopedia of Chemical Technology.  
John Wiley & Sons, New York. 3ª Edition. Volume 10.  
Pgs, 198-214, 348-396.
6. Arturo Ramos Pérez.  
Retardantes Químicos de Flama.  
Tesis 1992.
7. Benie Miller.  
It's fine tuning time for flame retardants.  
plastics World. March 1993 (30-37).
8. Elvira Santos. Helio Flores. Joaquín Palacios.  
Poliéster Reforzado con Fibra de Vidrio y sus Aplicaciones.  
Sociedad Química de México.

9. Annual Book of ASTM Standars.  
American Society for Testing and Materials.  
Section 8. Plastics.
10. Craig Stanfford, Alfred D. Ulrich, and A. Canova.  
Effect of fillers-treatment method on coposite properties.  
Plastic Compounding. July/August 1987(41-49).
11. Manual de Diseño de Experimentos.  
Método del Doctor Genichi Taguchi.  
Grupo Cydsa S.A. de C.V.
12. Juana Angélica.  
Efecto de la Cargas Minerales en la Resistencia a la Radiación  
Ultravioleta.  
Tesis 1984.
13. R.K. McGEARY.  
Mechanical Packing of Espherical Particles.  
Journal of the American Ceramic-Society.  
October 1961, 44(513-522).
14. Filles and reinforcements.  
Plastics Compounds. 1991/92 (48-105).
15. Manual de Normas de Ingeniería de Calidad.  
PADSA, Hidalgo, México.
16. Benie Miller.  
Producer wrestle with smoke, toxicite, procesing problems.  
Plastics World. April 1988 (46-48).