



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

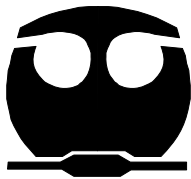
**EFFECTO DE LAS ARCILLAS MODIFICADAS EN LA  
RETARDANCIA DE FLAMA EN RESINAS POLIESTER.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A**

**CLAUDIA IVONNE GADSDEN SHEPARD**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

**VOCAL:** Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

**SECRETARIO:** Profesor: ALFREDO MACIEL CERDA

**1er. SUPLENTE:** Profesor: MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

**2° SUPLENTE:** Profesor: JUVENAL FLORES DE LA ROSA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

---

**ASESOR DEL TEMA:**  
**DR. ALFREDO MACIEL CERDA**

---

**SUSTENTANTE (S):**  
**CLAUDIA IVONNE GADSDEN SHEPARD**

---

(Nombre y firma)

ÍNDICE	PAG
Resumen	1
1. Introducción	3
Objetivos	4
Hipótesis	5
2. Fundamentos teóricos	6
2.1 Resinas poliéster	6
Clasificación	6
Principales reacciones de polimerización	7
Resinas poliéster entrecruzadas	8
2.2 Materiales Compuestos	11
Materiales Compuestos Estructurales	13
2.3 Nanocompuestos poliméricos	13
Formación de Nanocompuestos Poliméricos	15
2.4 Arcillas	16
Propiedades Fisicoquímicas	17
2.4 Montmorilonita	20
2.5 Fenómenos superficiales	22
Concentración micelar crítica o CMC	24
Método de Du Nöuy	25
2.6 Retardantes de Flama	27
Composición y propiedades fisicoquímicas	28
2.7 Retardancia a la flama	29
2.8 Análisis Termo Gravimétrico o TGA	30
2.9 Cristalografía de Rayos X	31
2.10 Microscopía Electrónica de Barrido	36
2.11 Propiedades Mecánicas	38
Modulo de Young	38
Tensión	39
Flexión	39
3. Diseño experimental	43
3.1 Expansión de la arcilla	43
A) Sustancias	43
B) Materiales	44
C) Equipos	44
D) Tratamientos o condiciones	45
E) Diseño experimental	45
E.1 Métodos de Análisis	45
E.2 Modificación con estireno y butanodiol	48
E.3 Modificación de la arcilla con surfactantes	48
	50

3.2 Preparación de nanocompuestos	
A) Sustancias	50
B) Materiales	50
C) Equipos	50
D) Tratamientos o condiciones	51
E) Diseño experimental	51
3.3 Preparación de los especímenes	52
A) Sustancias	52
B) Materiales	53
C) Equipos	54
D) Tratamientos o condiciones	54
E) Diseño experimental	56
3.4 Pruebas de flama	58
A) Sustancias	58
B) Materiales	58
C) Equipos	59
D) Tratamientos o condiciones	59
E) Diseño experimental	60
3.5 Análisis Termo Gravimétrico	62
A) Sustancias	62
B) Equipos	62
C) Tratamientos o condiciones	64
3.6 Pruebas mecánicas	64
A) Sustancias	64
B) Equipos	64
C) Tratamientos o condiciones	65
D) Diseño experimental	65
4. Resultados y Análisis	67
4.1 Expansión	67
4.1.1 Tensión superficial	71
4.2 Octadecilamina	74
4.3 Microscopía de Barrido	75
4.4 Pruebas de Flama	78
4.5 Análisis Termo Gravimétrico	81
4.5 Pruebas Mecánicas	83
5. Conclusiones	84
6. Referencias	86
7. Anexos	88
Anexo 1. Termogramas	88
Anexo 2. Ficha técnica de la Resina H834 MAQ	93
Anexo 3. Propiedades Físicoquímicas de la montmorillonita	95

## Resumen

En este trabajo se realizó un estudio sobre el efecto de la montmorillonita en la resistencia a la flama y en la mejora de las propiedades mecánicas de una resina poliéster con fibra de vidrio. Primero se modificó orgánicamente la arcilla y se analizó el incremento de la distancia interlaminar. Después se hicieron las mezclas de arcillas y carbonato de calcio con resina y se probó su resistencia a la flama. Por último, se midió el módulo de elasticidad de las muestras con las diferentes concentraciones de arcilla.

Para la fabricación de las láminas se utilizó una resina poliéster insaturada H834-MAQ, a la cual se le añadió fibra de vidrio como refuerzo, montmorillonita y carbonato de calcio con el objeto de encontrar un material resistente a la flama y con mejores propiedades mecánicas.

Las técnicas utilizadas en este trabajo fueron la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, pruebas de flama según la norma ASTM D 5048-97, análisis termogravimétrico y pruebas de flexión según la norma ASTM 790.

La inclusión de la arcilla modificada con octadecilamina mejora las propiedades generales en un 41.3%. El tiempo de post-flama disminuye un 60.6% y un 76.7% la pérdida de peso en la prueba de flama. Según la prueba de flexión, aumenta el módulo de elasticidad un 18%, y, conforme a los análisis termogravimétricos, se descompone 3.2°C después que la resina poliéster con fibra de vidrio pura.

La inclusión de carbonato de calcio mejora las propiedades generales en un 38%. Disminuye un 52% el tiempo de post-flama y un 69% la pérdida de peso según la prueba de flama. En la prueba de flexión, aumenta el

módulo de elasticidad un 30%, y, de acuerdo a los análisis termogravimétricos, se descompone a 3.1°C después que la placa de resina y fibra de vidrio pura.

Se encontró que la arcilla, junto con el carbonato de calcio, incrementa la resistencia a la flama y mejoran el módulo de elasticidad. Se observó que la arcilla modificada con amina, así como con el carbonato de calcio, retardan la descomposición del nanocompuesto polimérico a altas temperaturas. La arcilla modificada con butanodiol y estireno no tuvieron un efecto favorable en la mejora de ninguna de las propiedades anteriormente mencionadas.

## 1. Introducción

Las resinas poliéster convencionales tienen muy poca resistencia a la flama y generan una cantidad considerable de humos tóxicos a la hora de quemarse. Esto se debe a su composición química y su estructura molecular. Entonces, para producir una resina poliéster con alta resistencia a la flama, se requieren cantidades >5% en peso de un retardante de flama de uso común. [1]

Trabajos recientes en nano-ciencia y nano-tecnología establecen que se pueden obtener beneficios en las propiedades de los polímeros, con la fabricación de nanocompuestos poliméricos. Entre las propiedades que mejoran está la retardancia a la flama. [2]

La dispersión de arcillas modificadas en matrices poliméricas aporta una importante mejora, tanto en las propiedades mecánicas como en las de resistencia a la flama del material. En algunos casos, la reducción de flamabilidad se debe a una reducción del calor liberado durante el proceso de quemado.

La reducción de flamabilidad depende del tipo de polímero, del tipo de sustancia con la que se modifique la arcilla y del porcentaje de arcilla presente en el polímero. Aunque el nanocompuesto polimérico funciona como retardante de flama, nuevos estudios realizados afirman que la combinación entre un nanocompuesto polimérico y un retardante de flama convencional reducen considerablemente la inflamabilidad.



En el caso de estudio, es probable que la adición de carbonato de calcio impida parcialmente la exposición de la resina a la flama. Este efecto puede ser complementado por las láminas de arcilla dispersas en la matriz, quienes protegerían a la resina de estar expuesta a la flama directa en los huecos donde no hay carbonato de calcio, se analizará par ver la congruencia con los resultados de los análisis termogravimétricos. Se espera una mejora en comparación con la matriz polimérica sola. [3]

## 1.1 Objetivos

Por lo anterior, se han establecido los siguientes objetivos:

Analizar los efectos que aporta la arcilla en la retardancia a la flama y en las propiedades mecánicas de un material polimérico reforzado.

Estudiar el efecto de la dispersión de la arcilla en la retardancia a la flama de la resina poliéster. Se debe controlar su dispersión en la resina y su concentración.

Obtener un material útil, fácil de moldear y resistente para aplicaciones que requieran una buena resistencia a la flama.

## 1.2 Hipótesis

- ⇒ Al lograr una mayor expansión en la arcilla, la dispersión de ésta en la matriz polimérica va a ser mayor y eso puede incrementar la resistencia a la flama, las propiedades mecánicas del nanocompuesto y otras propiedades.
- ⇒ Los tensoactivos modifican la tensión superficial, por lo tanto pueden aumentar la dispersión de la arcilla, con lo que se puede lograr una modificación de las propiedades físicas del nanomaterial.
- ⇒ Si la agitación es un factor para incrementar la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, entonces el uso del ultrasonido mejorará las propiedades del material en desarrollo.
- ⇒ La concentración de arcilla, entre 3 y 10% en peso, puede aumentar la resistencia a la flama y otras propiedades del nanocompuesto de resina poliéster.
- ⇒ Las cargas en tamaño micrométrico ( $10^{-9}\text{m}$ ) pueden ayudar a mejorar la resistencia a la flama, así como otras propiedades físicas.

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1 Resinas poliéster.

#### Clasificación

Los polímeros se pueden clasificar como termofijos y termoplásticos. Los polímeros termoplásticos son termofomables es decir, que pueden cambiar de forma con el aumento de temperatura. Pueden ser procesados por medio de varios métodos: inyección, extrusión o soplado. Se encuentran habitualmente en estado sólido, en forma de gránulos. Los polímeros termoplásticos pueden ser reutilizados y remodelados con la temperatura, pero sus propiedades mecánicas son muy pobres a altas temperaturas. [4]

Los polímeros termofijos son materiales que se caracterizan por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, con una estructura tridimensional que no se funde. Normalmente son líquidos a temperatura ambiente. Polimerizan irreversiblemente mediante calentamiento o por medio de un catalizador. Los polímeros termofijos no toleran ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento como lo hacen los termoplásticos. Con calentamiento moderado inicial, reducen su viscosidad y fluyen para ser moldeados, pero a temperaturas elevadas llega a degradarse el polímero. Una vez entrecruzados son muy rígidos y duros. El material de interés en este trabajo son las resinas poliéster y éstas son polímeros termofijos.

## Principales reacciones de polimerización.

Hay dos procesos para realizar la preparación de polímeros. Uno es por adición y el otro es por condensación.

La reacción de adición consiste en la interacción entre las unidades repetitivas o monómeros. Ésta interacción genera un producto polimérico que conserva todos los átomos de los monómeros utilizados. [5]. Ver figura 1.

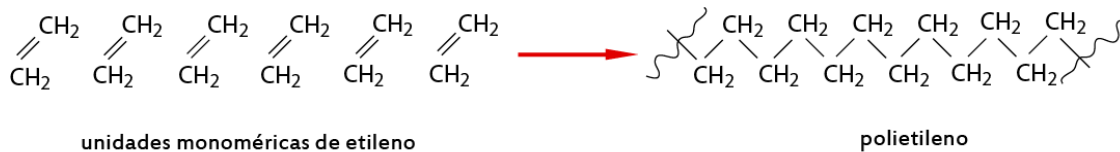


Figura 1. Reacción de adición.

La reacción de condensación, por otro lado, forma una molécula compleja a partir de dos moléculas más sencillas, con expulsión de una molécula pequeña (ver figura 2).

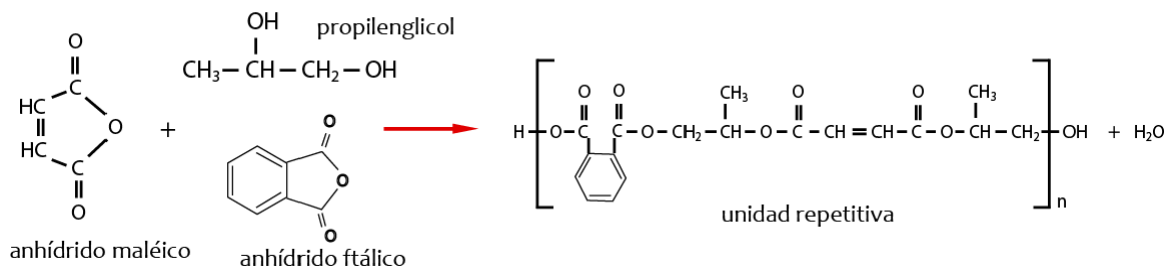


Figura 2. Reacción de condensación.

Cuando una reacción de condensación se repite muchas veces con los monómeros adecuadamente funcionalizados, se forma el polímero de condensación requerido. [6].

La formulación típica de esta mezcla está dada por propilenglicol (100 partes en peso), anhídrido maléico (72 partes en peso) y anhídrido ftálico (54 partes en peso). El propósito del glicol es controlar el peso molecular del polímero durante la reacción.

## Resinas poliéster entrecruzadas.

Las resinas poliéster entrecruzadas pueden ser de dos tipos; resinas entrecruzadas saturadas que son las que se preparan a partir de monómeros polifuncionalizados y por ello el entrecruzamiento ocurre durante la reacción de poliesterificación, y resinas insaturadas que se preparan por condensación las cuales se entrecruzan posteriormente mediante una polimerización por adición a través de las moléculas con doble enlace presentes en la estructura de la resina poliéster. [7].

El mecanismo de reacción por radicales libres consta de tres etapas: Iniciación, propagación y terminación. A continuación se describe cada una de estas etapas y se ejemplifica con las reacciones de interés para este trabajo.

*Iniciación.* Esta etapa consiste en la creación del primer radical libre a partir de un peróxido.

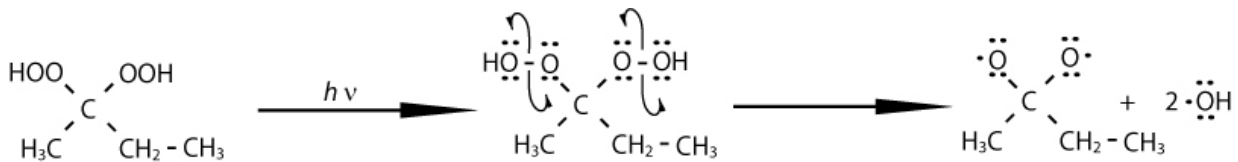


Figura 3. Homólisis del peróxido PMEC.

El enlace oxígeno-oxígeno del peróxido de metil-etil cetona (PMEC) sufre una homólisis (ver figura 3.) producto de un calentamiento suave o por acción de la luz. Se forman radicales alcóxilo e hidróxilo. Éstos son los responsables del ataque electrofílico a los enlaces  $\pi$  carbono-carbono de la resina insaturada y del monómero de estireno, que provocan la ruptura de este enlace y la formación inmediata de un enlace  $\sigma$  entre el electrófilo y

un carbono del enlace  $\pi$  original. (Ver figura 4). Un carbono del enlace  $\pi$  carbono-carbono original se transforma en un catión activado para reaccionar con un segundo equivalente del estireno u otra cadena de resina poliéster.

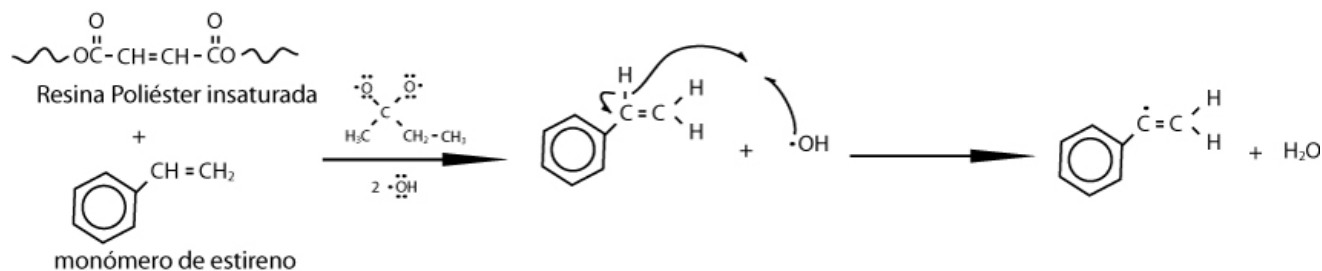
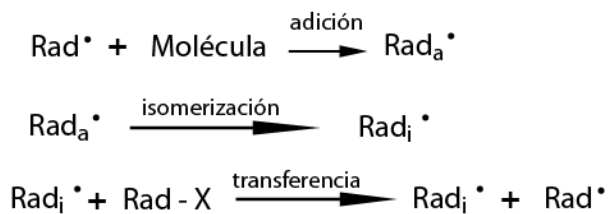


Figura 4. Formación de radicales libres.

*Propagación.* Consiste en la sucesión de reacciones elementales en las cuales cada radical producido reacciona con alguna molécula a su alcance o con otro radical libre. Pueden llevarse a cabo mecanismos de adición, isomerización o de transferencia. Ver figura 5.



Donde

$\text{Rad}_a$  es el radical por adición.

$\text{Rad}_i$  es el radical por isomerización

$\text{Rad-X}$  es un compuesto que puede separarse en radicales libres como un grupo peróxido ROOR.

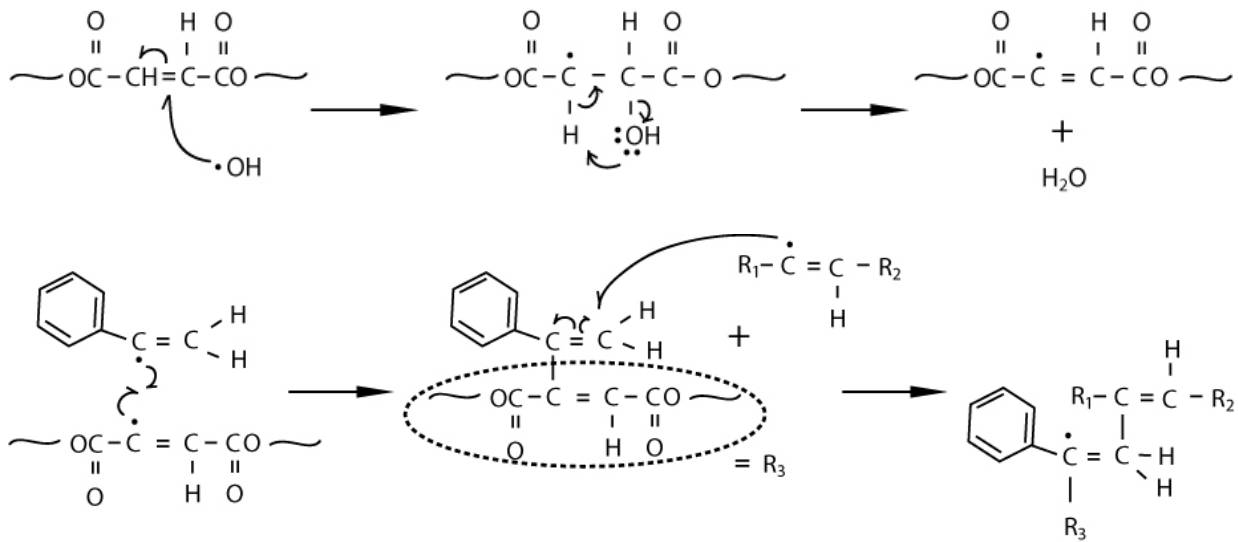


Figura 5. Mecanismo de adición.

*Terminación.* Esta etapa involucra la dimerización, desprotonación, oxidación o reducción de los radicales libres involucrados en la etapa de propagación.

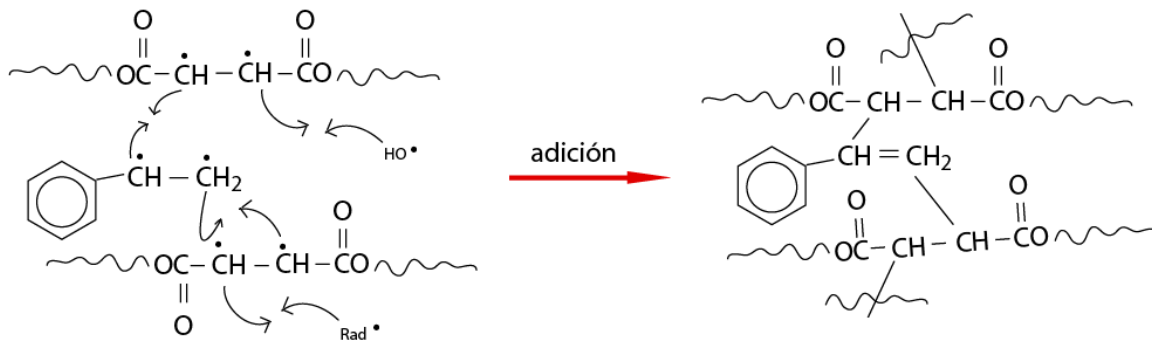
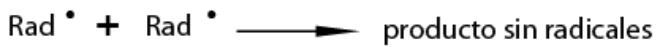


Figura 6. Entrecruzamiento.

Esta reacción de entrecruzamiento forma una estructura tridimensional muy rígida que no puede ser remodelada con la temperatura. El calor, medios ácidos y presión que se ejerzan posteriormente causa rompimientos de

cadena largas. Estos rompimientos provocan la degradación de la resina con la consecuente pérdida de ciertas propiedades [8]. Figura 6.

Entrecruzar cadenas lineales implica una mejora en las propiedades físicas del polímero. En esta etapa se pueden utilizar monómeros de otro material, como pueden ser de poliuretano, policloruro de vinilo, poliestireno, etc, con los que se forma un copolímero. Estos monómeros agregados modifican, además, el acabado del material final y hay que tomarlos en cuenta para el diseño de la resina. Como ejemplo, los monómeros vinílicos mejoran el grado de entrecruzamiento, la viscosidad y la humectación de la fibra de vidrio.

Hay que cuidar el grado de entrecruzamiento del polímero, ya que, entre mas entrecruzadas estén las cadenas, mayor será la rigidez del material pero también aumentará la fragilidad. Para cuidar estos entrecruzamientos se debe controlar la cantidad de insaturaciones en la cadena principal.

## 2.2 Materiales compuestos.

La mayoría de los materiales en la naturaleza consiguen sus extraordinarias propiedades de una combinación de dos o más componentes, que pueden distinguirse prontamente cuando se examinan con microscopios ópticos, electrónicos u otras técnicas.

Los materiales compuestos constan de dos o más materiales físicamente distintos y separables mecánicamente. Pueden fabricarse mezclando los distintos materiales, de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar unas propiedades óptimas. Las propiedades del material



resultante son superiores, y, posiblemente, únicas en algún aspecto específico a las propiedades de los componentes por separado.

La mayor parte de los materiales de ingeniería son también combinaciones de dos o más fases dispersas a escala microscópica. La resistencia y la dureza de las aleaciones metálicas y los plásticos ingenieriles se consiguen al combinar fases de gran resistencia con fases dúctiles y tenaces como, por ejemplo, los aceros al carbón (99.2% hierro, 0.8% carbono).

Los materiales naturales y los de ingeniería son ambos micro compuestos debido a que sus propiedades se alcanzan a partir de una dispersión muy fina de las fases. La estructura es a menudo tan fina, que se requiere de un microscopio electrónico de alta resolución para lograr distinguir las distintas fases, porque a simple vista no se logran ver.

Las fibras tienen una resistencia y un módulo de elasticidad muy altos, pero esto solo se desarrolla en fibras muy finas, con diámetros en el margen de 7 a 15  $\mu\text{m}$  y suelen ser muy frágiles. Por otro lado, los plásticos pueden ser dúctiles o frágiles, pero normalmente tienen una resistencia considerable a los agentes químicos. Por lo que, combinando fibras y resinas se produce un material con una resistencia y una rigidez cercana a la de las fibras, con resistencia a los agentes químicos del plástico, lo que proporciona mayor consistencia al nuevo material.

Los materiales compuestos se pueden clasificar de diferentes maneras. La Tabla número 1 muestra materiales micro compuestos, clasificados según su tamaño, forma y distribución de las dos o más fases en conjunto. La diferenciación entre los grupos de micro compuestos puede llegar a ser un poco imprecisa, ya que los límites son confusos. [13]

Materiales compuestos naturales	Materiales micro compuestos	Macro compuestos
Madera Hueso Bambú Músculos Otros tejidos biológicos	Aleaciones metálicas: aceros. Termoplásticos endurecidos: poliestireno de impacto, ABS. Termoplásticos reforzados: fibra de vidrio, fibras de carbono.	Acero galvanizado Vigas de hormigón armado Fibra de Vidrio y Resina poliéster

Tabla 1. Clasificación de los materiales compuestos.

### Materiales compuestos estructurales.

Están formados tanto por materiales compuestos de los ya mencionados como por materiales sencillos. Sus propiedades dependen, fundamentalmente, de la geometría y de su diseño. Los más abundantes son los laminares y los llamados paneles por capas (sándwich).

En estos materiales se nota a nivel macroscópico una separación neta entre las dos fases, y, a pesar de la mejora del material compuesto en comparación al polímero puro, es en estos puntos de interfase en donde se presentan problemas del material, por ejemplo, fallas en las propiedades mecánicas. [9]

### 2.3 Nanocompuestos Poliméricos.

A diferencia de los materiales compuestos, en este caso, la fase dispersa en la matriz polimérica se encuentra en una escala dimensional de nanómetros ( $10^{-9}$  m), lo cual permite tener una mayor área de contacto y mejor dispersión de la fase inorgánica en la matriz polimérica. Se usan pequeños porcentajes de la fase inorgánica (1%-5%). Comúnmente, la fase dispersa en la matriz polimérica son nano partículas de silicatos, como la arcilla utilizada en este trabajo.

Mientras que en los compuestos tradicionales las propiedades del material dependen únicamente de las fases, en los nanocompuestos las propiedades dependen más bien de las interfases que se generan entre el polímero y la carga. Como consecuencia, se tiene que aumentan significativamente algunas propiedades, las resistencias a la flexión, la rigidez, la temperatura de deflexión, etc. Cuando los tamaños de las partículas son muy pequeños, la superficie específica aumenta en gran proporción, las tensiones superficiales entre las dos fases se aproximan y se crean atracciones que ligan mucho mas la interfase.

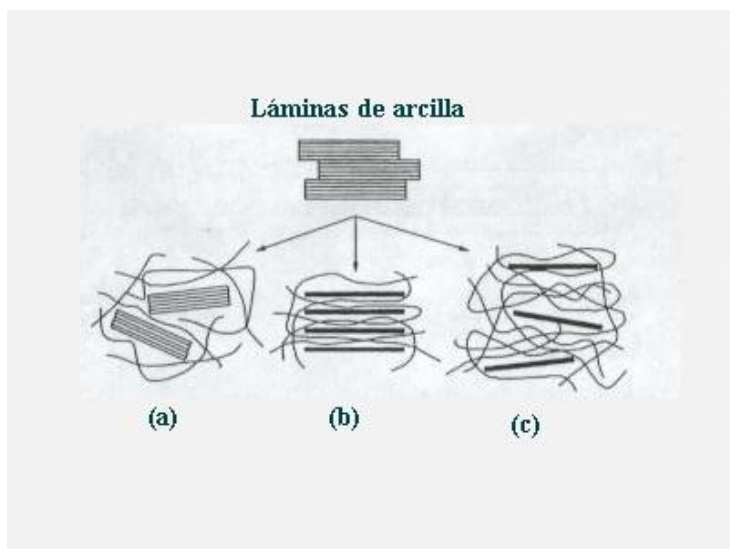


Figura 7. Nanocompuestos poliméricos.

En la figura 7 se puede observar cómo, de acuerdo al tamaño de las láminas de arcilla dentro de una matriz polimérica, se puede hablar de un material compuesto (a), un nanocompuesto intercalado (b), y un nanocompuesto exfoliado (c).

El gran interés en los nanocompuestos está basado en que, estudios recientes demuestran que éstos son capaces de mejorar considerablemente muchas propiedades, entre las cuales están las propiedades mecánicas, las propiedades ópticas, la retardancia a la flama, entre otras muchas. Los nanocompuestos superan el

comportamiento de los materiales simples y los compuestos, pues éstos actúan desde la matriz del material, debido a que el material disperso en tamaño nanométrico interactúa más íntimamente con la fase continua. [9]

#### Formación de nanocompuestos poliméricos.

Originalmente, las arcillas están en forma de tactoides, esto es, cúmulos de láminas nanométricas, que en conjunto forman las partículas de unas cuantas micras que definen a la arcilla. Al intercalar un agente iónico o polar con cadenas hidrocarbonadas largas, se puede lograr la expansión del espacio entre estas láminas, e incluso lograr separarlas completamente, lo cual permite tener una dispersión de partículas del tamaño deseado. Al mezclar la arcilla modificada con el polímero, este se puede intercalar en el espacio que hay entre las láminas, si dicho espacio es suficiente para permitir la entrada de la cadena del polímero, aunque también depende de la afinidad que exista entre el agente intercalado previamente y la cadena polimérica. [10]

Los métodos más comunes de preparación de nanocompuestos son: el método de polimerización in situ, en la cual se utiliza el monómero característico del polímero como intercalante de la arcilla, para luego efectuar la polimerización y con esto lograr la intercalación en el polímero; método del disolvente o de solución, donde se hace una disolución del polímero con un disolvente afin y luego se suspende la cantidad de arcilla a intercalar; finalmente se evapora el disolvente para obtener el nanocompuesto [10]; método de mezclado-fundido directo, que consiste en mezclar el polímero fundido por encima de su temperatura de transición vítrea con la arcilla, sin necesidad de agregar disolventes. [12]

## 2.4 Arcillas

El concepto de arcilla es general y no tiene especificidad. Puede definirse en base a su tamaño como partículas menores a  $2\ \mu\text{m}$ ; o como la fracción activa del suelo de acuerdo a sus propiedades y composición.

En general, los minerales arcillosos son complejos de silicatos de aluminio, hierro y magnesio. Las dos unidades básicas para la formación de los cristales de la arcilla son un tetraedro de silicio-oxígeno y un octaedro de aluminio o magnesio. Ver figuras 8 y 9. La unidad tetraédrica de silicio-oxígeno está formada por cuatro átomos de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) alrededor de un átomo de silicio ( $\text{Si}^{+4}$ ). Varias unidades tetraédricas entre sí forman una lámina de sílice; donde tres de los átomos de oxígeno, localizados en la base del tetraedro, son compartidos con el tetraedro vecino. Esto permite que un átomo de oxígeno de cada tetraedro con carga negativa pueda ser compensado por el octaedro de aluminio o magnesio.

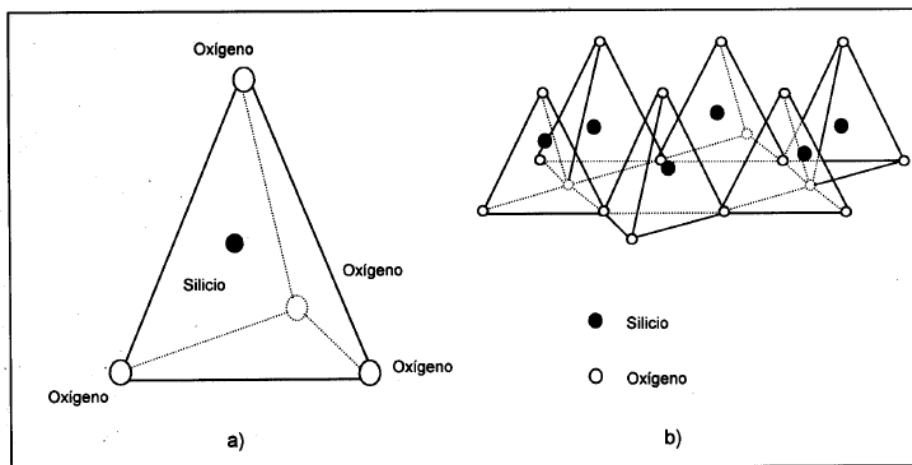


Figura 8. a) Unidad tetraédrica de silicio-oxígeno b) lámina de sílice.

La unidad octaédrica, figura 9, se compone de seis unidades de hidroxilo que rodean a un átomo de aluminio o magnesio. La combinación de unidades octaédricas de aluminio forman una lámina de gibsita, si son de aluminio, forman una lámina de brucita [33]

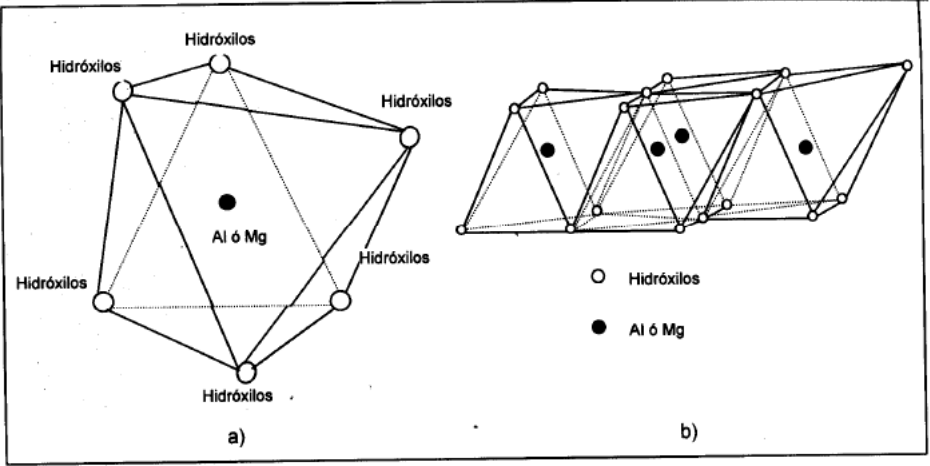


Figura 9. a) Unidad octaédrica b) Lámina de compuestos aluminicos o de magnesio.

**Propiedades Físico-Químicas de las Arcillas**

Las propiedades más importantes de las arcillas se derivan, principalmente, de estos factores:

- El tamaño de partícula (inferior a 2 μm)
- Morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

**Superficie específica**

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m<sup>2</sup>/g.

Superficie Específica = (A<sub>se</sub>+A<sub>si</sub>) m [=] m<sup>2</sup>/g

Tipo de arcilla	Superficie Especifica
Caolinita de elevada cristalinidad	hasta 15 m <sup>2</sup> /g
Caolinita de baja cristalinidad	hasta 50 m <sup>2</sup> /g
Haloisita	hasta 60 m <sup>2</sup> /g
Ilita	hasta 50 m <sup>2</sup> /g
montmorillonita	80-300 m <sup>2</sup> /g
sepiolita	100-240 m <sup>2</sup> /g
paligorskita	100-200 m <sup>2</sup> /g

Tabla 2. Ejemplos de superficies específicas

### Capacidad de Intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) es un proceso reversible que se puede definir como la suma de todos los cationes que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Ver figura 10. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres maneras diferentes, por sustituciones isomórficas dentro de la estructura, por enlaces insaturados en los bordes y por disociación de los grupos hidroxilos accesibles. [34]

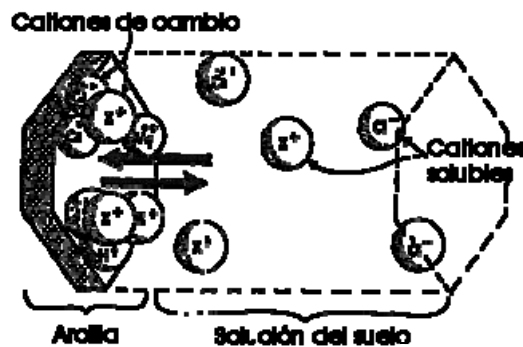


Figura 10. Ejemplo de un intercambio iónico.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además, es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los otros dos varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina.

Arcilla	CEC meq/100g
caolinita	3-5
haloisita	10-40
ilita	10-50
clorita	10-50
vermiculita	100-200
montmorillonita	80-200
sepiolita-paligorskita	20-35

Tabla 3. Ejemplos de capacidades de intercambio catiónico

### Capacidad de absorción

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: la absorción es un proceso físico en el que hay retención por capilaridad y la adsorción es un proceso químico en el cual hay cierta interacción entre el adsorbente, en este caso, la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato. La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa total. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso. [14]

### Expansión

La absorción de agua o sustancias polares en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas, dando lugar a la expansión de los espacios interlaminares. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática, catión-lámina, y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercala el



liquido polar entre las láminas de arcilla, la distancia entre ellas aumenta; las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática, lo que contribuye a que el proceso de expansión pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

## 2.5 Montmorillonita.

Esta arcilla pertenece al grupo de las esmecitas, que son arcillas provenientes de la alteración de rocas eruptivas, tobas volcánicas y cineritas. La composición química real de la montmorillonita es variable, ya que provienen de diferentes rocas o sedimentos, pero la fórmula ideal de ésta es  $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}$ .

Su estructura está formada por dos hojas tetraédricas sucesivas, entre las cuales se dispone una hoja octaédrica. Al microscopio electrónico se puede ver que conforma laminillas muy delgadas de aproximadamente  $0.002 \mu\text{m}$  de espesor y  $0.02 - 0.2 \mu\text{m}$  de largo. Debido a esto, la montmorillonita puede absorber moléculas orgánicas polares formando complejos orgánicos-montmoriloníticos.

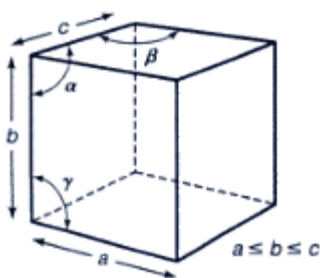


Figura 11. Celda unitaria

La admisión de moléculas polares entre las capas determina la expansión en la dirección del eje c de la celda unitaria, que es función del tamaño de la molécula introducida, como en la figura 11. En el caso del agua, el catión de saturación influye fuertemente en su capacidad de expansión. Ésta puede disponerse directamente entre una hoja tetraédrica y una octaédrica a través de enlaces de hidrógeno. Por otro lado, para que un polímero pueda ser introducido entre estas laminillas, se debe convertir la superficie hidrofílica de la laminilla en una organofílica. Para lograr esto, se puede hacer una reacción de intercambio iónico con surfactantes catiónicos o con aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, ver figura 12. En el caso de estudio se usó octadecilamina.

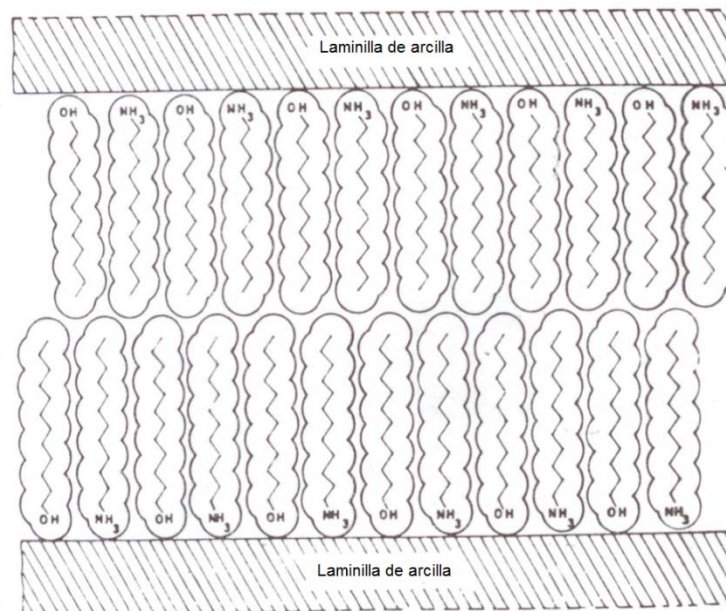


Figura 12. Arreglo de aminas dentro de los espacios laminares de la arcillas.

Cada capa es semejante a un cristal biperiódico. Los dos períodos, a y b, son ortogonales y la relación  $b/a = 3$  casi siempre ocurre. La celda unitaria de la montmorillonita es, por eso, siempre orto hexagonal (el prefijo orto se refiere a que tiene los lados iguales y hexagonal se refiere a que la estructura tridimensional del cristal). Cuando el catión de saturación es Ca o Mg, estos minerales absorben agua expandiéndose desde 10 Å,

aproximadamente, hasta un máximo alrededor de 20 Å, lo que significa una admisión de cuatro capas monomoleculares de agua entre las capas unitarias de la arcilla.

Frecuentemente, las partículas de estos minerales son de tamaño muy pequeño (100-200 Å), pero poseen una carga negativa permanente derivada, principalmente, de la sustitución isomórfica.

Puede notarse que el déficit de carga de una hoja puede compensarse parcialmente por el superávit de otra. Así, las sustituciones de Si por Al pueden balancearse o compensarse por la sustitución de oxígeno por grupos hidróxido de la capa octaédrica. Esto significa que las sustituciones isomórficas en la red y las compensaciones internas determinan que exista siempre una carga negativa más o menos constante, pese a la variación de la composición química. Esta carga constante es de, aproximadamente, 0.67 eV por celda unitaria. [14]

## 2.5 Fenómenos Superficiales.

Las fuerzas de tensión superficial están relacionadas claramente con las fuerzas existentes entre las moléculas del líquido. Los líquidos libres, en su intento por reducir su área superficial a un mínimo, adquieren una forma esférica aproximada. Esto debe atribuirse a las fuerzas existentes entre las partículas de la superficie y no con el volumen total del líquido.

Las fuerzas intermoleculares son las responsables de estos fenómenos. Dos moléculas de un líquido experimentan una fuerza entre sí que depende de su distancia.

Cuando están muy cerca, las moléculas sufren una fuerza repulsiva, mientras que cuando están más alejadas experimentan una fuerza atractiva. En el seno de un líquido, las moléculas están muy cerca unas de otras, por lo que experimentan fuerzas repulsivas dentro de un radio  $r_0$  y fuerzas atractivas de todas las moléculas en el exterior de ese radio.

Todas las moléculas en el exterior de la esfera ejercen una fuerza atractiva que disminuye rápidamente cuando el radio aumenta. De hecho, la densidad en la superficie de un líquido es inferior que en el seno del mismo. Además, la energía potencial de las moléculas en la superficie es mayor que las del seno del líquido.

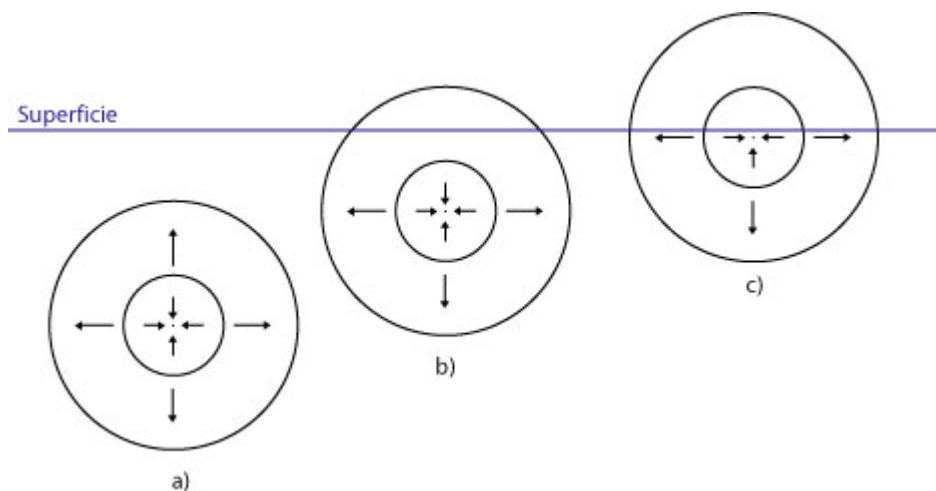


Figura 13. Moléculas en diferentes estratos de un líquido.

Una molécula en el seno de un líquido (Figura 13 a), tiene fuerzas repulsivas con el resto de las moléculas del seno del líquido, lo que permite la cohesión en un líquido. Una molécula próxima a la superficie (Figura 13 b), tiene una fuerza neta atractiva hacia abajo, lo que provoca mayor cohesión con las partículas en la superficie. En una molécula en la superficie (Figura 13 c), pareciera que las fuerzas en el centro de la molécula están desequilibradas, lo que hace que la densidad en la superficie de los líquidos sea inferior que en el seno del líquido.

Las diferentes fuerzas que actúan en instantes concretos se promedian dando un resultado nulo, de modo que no actúa ninguna fuerza neta y puede considerarse que existe un estado de equilibrio dinámico. Así pues, las moléculas de la superficie se aceleran hacia adentro. No continúan acelerándose una vez dentro del seno del líquido porque pronto aparecen fuerzas repulsivas dirigidas hacia arriba, procedentes de las moléculas del interior del mismo.

El trabajo neto realizado por las moléculas debido a las fuerzas intermoleculares se denomina energía superficial libre y es positivo. Si las moléculas de la superficie tuviesen menor energía, los líquidos intentarían hacer máxima su superficie, es decir carecerían de cohesión. El trabajo necesario para aumentar una superficie es igual a esta energía adicional que ha de suministrarse a las moléculas de la superficie. Por consiguiente, se pueden estudiar los efectos superficiales ya sea en función de energía o de fuerzas que generan trabajo. [15]

#### Concentración micelar crítica o CMC.

Los tensoactivos, debido a la estructura lipofílico-lipofóbico de su molécula, presentan la formación de micelas (figura 14) que disminuyen la tensión superficial del líquido, en concentraciones por debajo de la concentración en la que el tensoactivo ha cubierto la totalidad de la superficie. Por encima de esta concentración, las moléculas del tensoactivo se dirigen hacia el bulto y forman agregados de moléculas sencillas de tensoactivos, esto da como resultado una estructura con una orientación específica de alto peso molecular, a partir de la cual se observan cambios bruscos en las propiedades fisicoquímicas como en la conductividad, la presión osmótica, la turbidez y la tensión superficial. La concentración a la cual se da este cambio se le llama concentración micelar crítica (CMC).

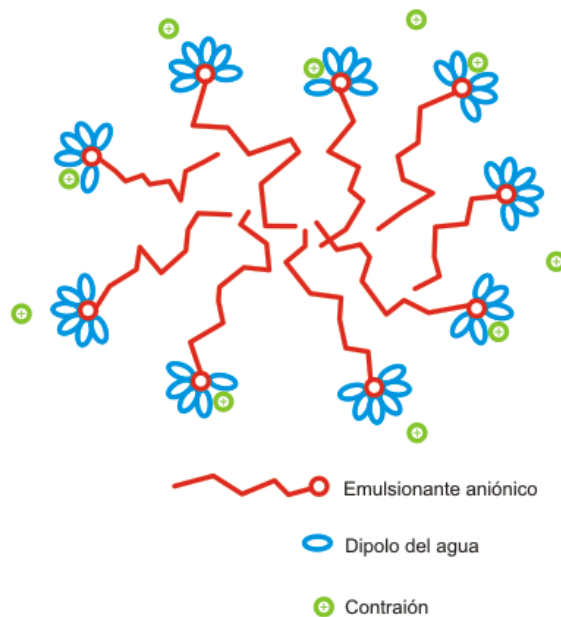


Figura 14. Formación de micelas en el seno del líquido.

Experimentalmente, el valor de CMC se calcula por diversos métodos donde se mide el cambio de alguna propiedad como: tensión superficial, conductividad, fuerza electromotriz, dispersión de luz, presión osmótica, solubilización, estabilidad de espuma o resonancia magnética nuclear (RMN) con respecto a la variación en concentración del tensoactivo; el valor de CMC lo marca el cambio de régimen en la variable experimental correspondiente. [16]

### Metodo de Du Nöuy.

En este método, un anillo de platino o de platino-iridio se coloca sobre la superficie de un líquido o en la interfase entre dos líquidos (figura 15). El anillo, a través de un brazo de palanca, está suspendido de una balanza de torsión, mediante la cual se mide la fuerza que es necesaria para separar el anillo de la superficie.

Para un sistema ideal, el valor de esta fuerza  $F$  viene dado por la ecuación:

$$F/\beta = 4 \pi R \gamma$$

Donde:

R: radio medio del anillo.

$\gamma$ : tensión superficial del líquido.

$\beta$ : es un factor de corrección

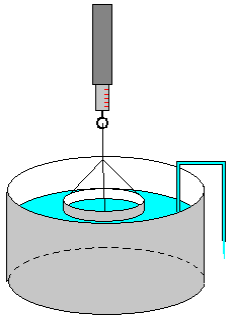


Figura 15. Equipo de medición por el método del anillo de Du Nöuy.

El líquido se coloca en un recipiente, con el anillo inicialmente sumergido. Mediante un motor, el anillo es suavemente despegado de la superficie logrando así que la máquina mida la fuerza ejercida hasta que el líquido se suelta. [17]

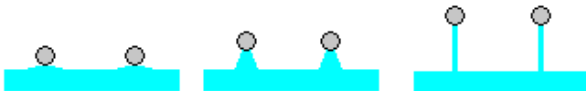


Figura 16. Esquematización de la superficie del líquido siendo estirado por el anillo.

En la figura 16, los puntos grises representan la superficie del anillo de Du Nöuy. En la primera imagen el anillo está sobre la superficie, al inicio de la prueba. En la segunda imagen se puede ver que el anillo comienza a despegarse lentamente de la superficie; el líquido se levanta junto con el anillo. En la tercera imagen se observa que el anillo ha logrado levantar una capa de líquido a una distancia considerable; esta fuerza que ejerce el líquido antes de romperse es la medida de la tensión superficial.

## 2.6 Retardantes de Flama

Los retardantes de flama son diseñados para reducir la inflamabilidad de un material o para demorar la propagación de las flamas a lo largo y a través de su superficie.

Los retardantes de flama, en sus diversas modalidades, han sido utilizados ampliamente en la protección de madera y otros materiales de construcción, como son las estructuras metálicas. También han sido utilizados en la fabricación de materiales textiles y fibras sintéticas. Inclusive se han empleado en una amplia variedad de aplicaciones de plásticos técnicos, como en la industria electrónica. Las propiedades básicas de los materiales retardantes han sido desarrolladas y aplicadas consecuentemente en las prácticas para prevenir incendios. [18]

Los éteres difenílicos polibromados (por sus siglas en inglés PBDE) y otros compuestos bromados se hallan entre los más efectivos y económicos retardantes de flama, especialmente aquellos que se emplean como aditivos en las formulaciones de plásticos. Los PBDE se utilizan mucho en circuitos electrónicos impresos y en corazas de plástico para computadoras, televisores y otros equipos electrónicos. Se cree que los PBDE se liberan gradualmente al ambiente a lo largo del ciclo de vida de la mayoría de estos productos, pero el proceso aún no es bien conocido.

Los retardantes de flama fueron considerados durante mucho tiempo como altamente benéficos para los consumidores y el público en general, dado que al reducir la inflamabilidad de muchos productos han abatido la tasa de incendios y accidentes menores y, en los casos inevitables de siniestro actúan reduciendo su agresividad, su velocidad de propagación y la producción de humos y gases de combustión, con lo que se minimizan los costos económicos y la pérdida de vidas. [19]



Sin embargo, recientemente estos compuestos han sido objetos de investigaciones, en las cuales han comenzado a advertir sus propiedades tóxicas. Si bien la evidencia científica es aún incompleta o difícil de interpretar, las organizaciones civiles y ambientalistas han comenzado a destacar el problema, y, como contraparte, las autoridades reguladoras, las empresas fabricantes y las instituciones responsables de la protección civil, ambiental y del combate a incendios, están reconsiderando el uso de estos productos, avocándose a la búsqueda y desarrollo de alternativas ambientalmente seguras y sin riesgos para el consumidor. [20]

### Composición y propiedades fisicoquímicas

Algunos de los principales retardantes de flama contienen compuestos orgánicos bromados como los éter difenilos polibromados (por sus siglas en inglés PBB), los PBDE, el tetrabromobisfenol A (por sus siglas en inglés TBBPA) y el hexabromociclododecano (por sus siglas en inglés HBCD). Las estructuras de estos se muestran en la figura 17. [21]

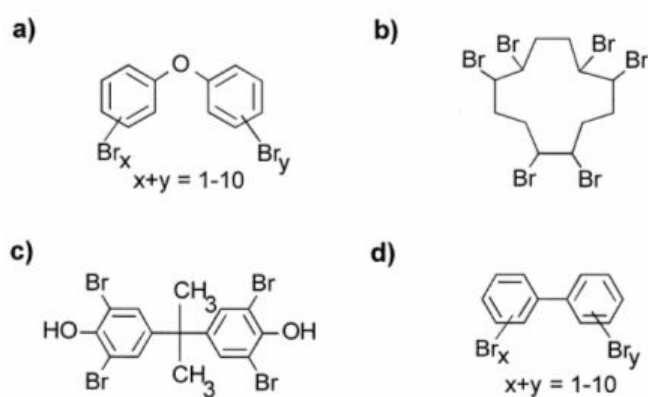


Figura 17. Estructura química de los principales retardantes de flama bromados a) Éter bifenilpolibromados b) hexabromociclododecano (HBCD) c) tetrabromobisfenol A d) éter bifenilos polibromados

## 2.7 Retardancia a la Flama.

La inflamabilidad de los materiales poliméricos es un proceso complejo que involucra una serie de fenómenos físicos y químicos. Así como la transferencia de energía y de masa. Las reacciones químicas que se llevan a cabo durante el proceso de combustión sugieren el uso de algún agente retardante de flama que evite la deformación y el colapso de estructuras hechas con estos materiales.

En el mercado existen muchos productos comerciales que se emplean como retardantes de flama. Estos aditivos modifican el proceso de combustión mediante diversos mecanismos, por ejemplo: por la reducción del calor emitido, la disminución de la emisión de productos volátiles inflamables, mediante la inducción a la formación de mayor cantidad de residuos sólidos y mediante la introducción de compuestos que liberan átomos de halógenos. Estos últimos son muy eficientes en la inhibición de la flama y reducen la retroalimentación del flujo de calor al polímero para prevenir la pirolisis. [22]

Normalmente, las resinas poliéster insaturadas tienen poca resistencia al fuego y desprenden, al quemarlas, una gran cantidad de humo negro y denso. Éste humo negro se produce gracias a la composición química y estructura molecular de la resina. Por lo que, para fabricar un material con baja inflamabilidad, se requieren cantidades mayores al 5% en peso de aditivos retardantes de flama convencionales.

Algunos estudios confirman que la dispersión de las arcillas en materiales poliméricos no logra reducir la inflamabilidad de éste, pero sí consigue mejorar sus propiedades mecánicas y disminuir el uso de aditivos retardantes de flama convencionales [2]

Otros estudios se muestran más optimistas sobre el efecto favorable que tiene la adición de arcillas sobre las propiedades mecánicas, térmicas, de permeación y retardancia a la flama. Estas mejoras en las propiedades se

han atribuido a interacciones físicas de las nanopartículas y el polímero, las cuales se logran, principalmente, por la dispersión y distribución que se tenga en el nanocompuesto. [22]

## 2.8 Análisis Termo Gravimétrico o TGA

El análisis térmico se compone de una serie de técnicas instrumentales en las cuales se determina el comportamiento de una muestra como función de la temperatura. Se miden ciertos parámetros físicos o químicos que cambian gradualmente con la temperatura.

Estas técnicas instrumentales son la calorimetría diferencial de barrido o DSC por sus siglas en inglés, que evalúa las temperaturas de los cambios de estado y los calores de transición; el análisis térmico diferencial o DTA mide un cambio de temperatura de la etapa de transición; el análisis termo-mecánico o TMA registra el cambio dimensional debido a la temperatura, es decir dilatación o contracción; el análisis dinámico-mecánico mide las propiedades como elasticidad o viscosidad en un lapso de temperaturas y, por último, el análisis termo gravimétrico o TGA que fue empleado en este trabajo, donde se examinan los cambios de peso o el transcurso del tiempo de acuerdo al método utilizado. El método de barrido monitorea el cambio de peso como función de la temperatura y, en el método isotérmico, registra la pérdida de masa en función del tiempo.

Con esta técnica se pueden observar procesos como absorción, desorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción e incluso descomposición. Es por esto que la TGA es usada para caracterizar la descomposición o la estabilidad térmica de un material, así como también la cinética del proceso fisicoquímico que se lleva a cabo en la prueba.[23]

En este caso preciso, se requiere saber las temperaturas de descomposición de la placa de resina poliéster. Por esto mismo utilizamos la TGA como prueba complementaria a la prueba de flama.

Las condiciones para realizar esta técnica son muy variadas, se puede modificar desde el intervalo de temperaturas, la presión y el gas en la cámara para obtener una atmósfera controlada.

Las principales Aplicaciones son:

1. Identificación de polímeros
2. Determinación de humedad
3. Aproximación del porcentaje en masa de mezclas
4. Estabilidad térmica
5. Descomposición térmica
6. Cálculo de entalpías
7. Análisis de composición [24]

## 2.9 Cristalografía de rayos X.

La cristalografía de rayos X es una técnica de análisis de estructuras cristalinas de alta precisión, que consiste en la incidencia de rayos X sobre la superficie de un material cualquiera. De ella se obtienen parámetros como la distancia entre los planos de una red cristalina (la longitud entre a, b y c) y los ángulos entre estos planos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ).

Los rayos X son ondas electromagnéticas de alta energía, ya que la energía de un fotón de rayos X está ligada a su longitud de onda ( $\lambda$ ) por la relación  $\varepsilon = h \nu = h c / \lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s) y como  $\lambda$  es de la magnitud de  $1 \text{ \AA}$ , se puede entonces deducir que la energía de los rayos X es grande.

Los rayos X se producen por el choque de un haz de electrones acelerados a través de una diferencia de potencial de 20 a 50 kV, con un blanco metálico. [25]

Los electrones poseen carga e interaccionan fuertemente con la materia penetrando dentro del cristal una distancia relativamente corta. Esta interacción produce la difracción del haz de electrones en diferentes direcciones.

W. L. Bragg explicó que cada uno de los haces difractados tiene un ángulo distinto, ya que son el reflejo especular de los planos atómicos paralelos del cristal (índices de Miller, figura 18).

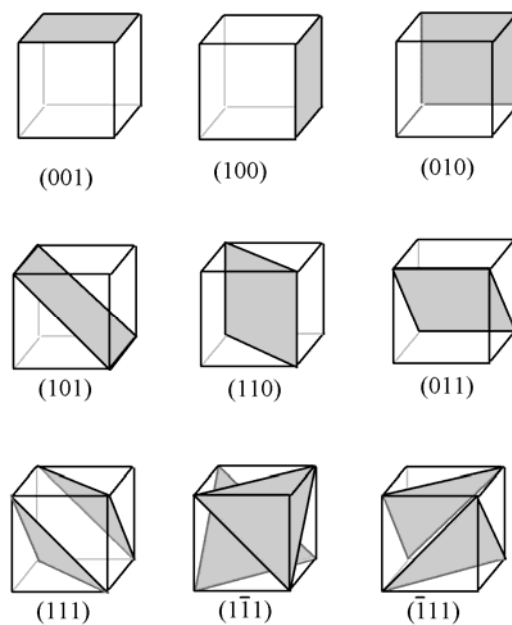


Figura 18. Índices de Miller.

Cada uno refleja únicamente una pequeña fracción de la radiación y los haces difractados solamente aparecen cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos interfieren aditivamente, esto es, la ley de Bragg. [26]

$$d = n \lambda / 2 \text{ sen}\theta.$$

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

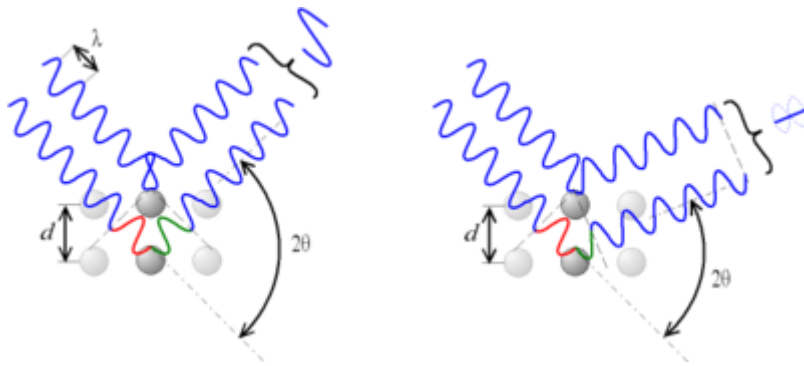


Figura 19. Angulo de reflexión de los rayos incidentes.

Cuando el ángulo de desviación es  $2\theta$ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura 19 izquierda) o destructiva (figura 19 derecha). [25]

Entonces, la radiación incidente llega a los átomos consecutivos con un ligero desfase. La radiación dispersada por los átomos (círculos azules, ver figura 20) interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

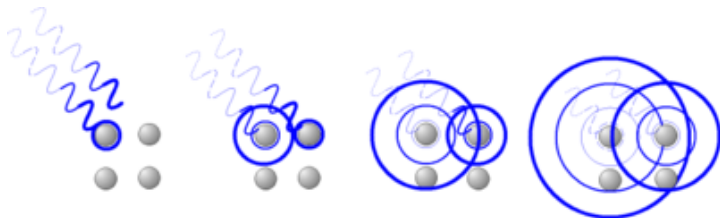


Figura 20. Interferencia constructiva.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ .

La generación de rayos X se hace en un tubo de vidrio al vacío con dos electrodos a los extremos. El cátodo es un filamento de Tungsteno y el ánodo es un bloque de cobre que contiene al blanco (también de cobre). Para generar la señal que obtenemos con los detectores, los electrones generados en el cátodo son enfocados en un punto del blanco.

Los detectores se basan en dispositivos de ionización, en los cuales se mide una corriente producida por la ionización de un gas que a su vez se produce por la incidencia de los rayos X. Esta corriente es directamente proporcional a la intensidad de los rayos X que inciden sobre dicho gas. [9]

El difractómetro de rayos X es capaz de detectar la radiación determinada de la muestra al ser excitada por una fuente de energía. La respuesta generada depende del ordenamiento interno de sus átomos.

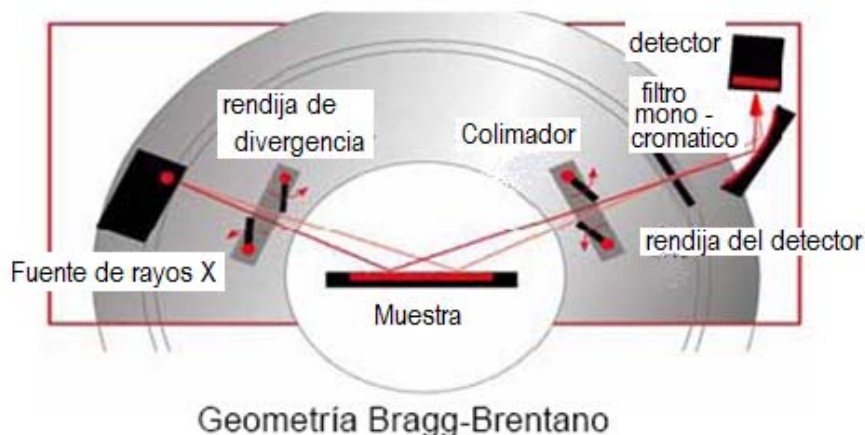


Figura 21. Modelo de un Difractómetro de rayos x.

En el análisis de muestras en polvo se emplea la geometría Bragg-Brentano ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) donde el vector de difracción normal a los planos difractantes es normal a la superficie de la muestra (Figura 21). Con esta geometría, solo los planos que están paralelos a la superficie cumplirán la ley de Bragg.

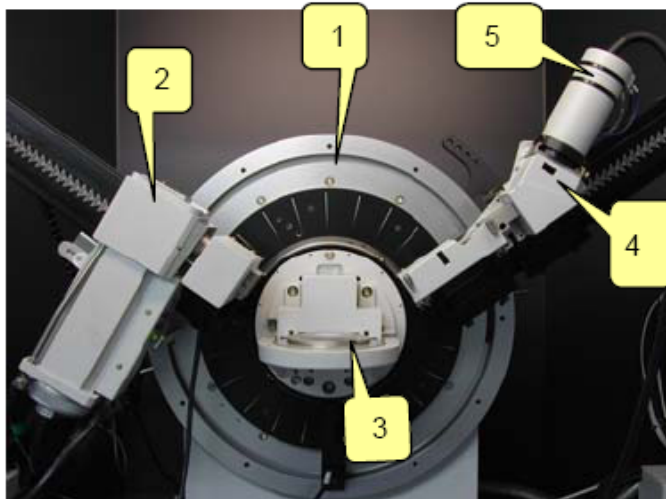


Figura 22. Descripción del difractómetro de rayos x.

El equipo dispone de (figura 22):

1. Goniómetro vertical
2. Tubo de Rayos X: ánodo de Cu
3. Porta muestras rotatorio para variar el ángulo de incidencia de los rayos X.
4. Monocromador
5. Detector: contador de centelleo

La principal característica de este método analítico es que examina las muestras a través de su estructura interna y no de su composición. Esto genera una gran ventaja al estudiar objetos con igual composición pero distinto ordenamiento.



Si analizamos, mediante análisis químico elemental, una muestra de grafito y otra de diamante, ambas compuestas únicamente de carbono, pero con estructura interna diferente, el resultado sería el mismo. Sin embargo, con el difractor de rayos X se consigue diferenciar cada sustancia simplemente por su ordenamiento atómico.

## 2.10 Microscopía Electrónica de Barrido.

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se usa para obtener imágenes de características microestructurales y de los materiales.

Un electrón de 100,000 eV tiene una longitud de onda aproximada de 0.004 nm. Esta longitud de onda tan ultracorta, característica de los electrones de alta energía, permite que un MEB produzca en forma simultánea la imagen de la microestructura a una escala muy pequeña.

Otra ventaja del empleo de una MEB es la alta resolución espacial. Al usarlo es posible determinar diferencias entre regiones cristalinas y amorfas, y regiones cristalinas a escalas de longitud muy pequeñas de hasta 10 nm. Esa técnica analítica y sus variaciones, como la microscopía electrónica de alta resolución (MERA), la Microscopía electrónica de transmisión y barrido (MET MEB), etc., también se usan para determinar la orientación de los diversos granos y otras propiedades microestructurales. Las funciones avanzadas y especializadas asociadas con el MEB también permiten el mapeo químico de los elementos de determinado material.

En general, la MEB se ha vuelto un método de investigación muy usado y aceptado, para analizar propiedades micro estructurales a escalas nanométricas. [27]

El microscopio consta de un detector de electrones secundarios tipo centelleador-fotomultiplicador con resolución de 4 nm, un detector de electrones retrodispersados tipo Si P-N con resolución de 10 nm y un detector de rayos X tipo UHV Dewar Si(Li) de Bruker para microanálisis (EDS), capaz de detectar elementos de número atómico comprendido entre los del C y el U.

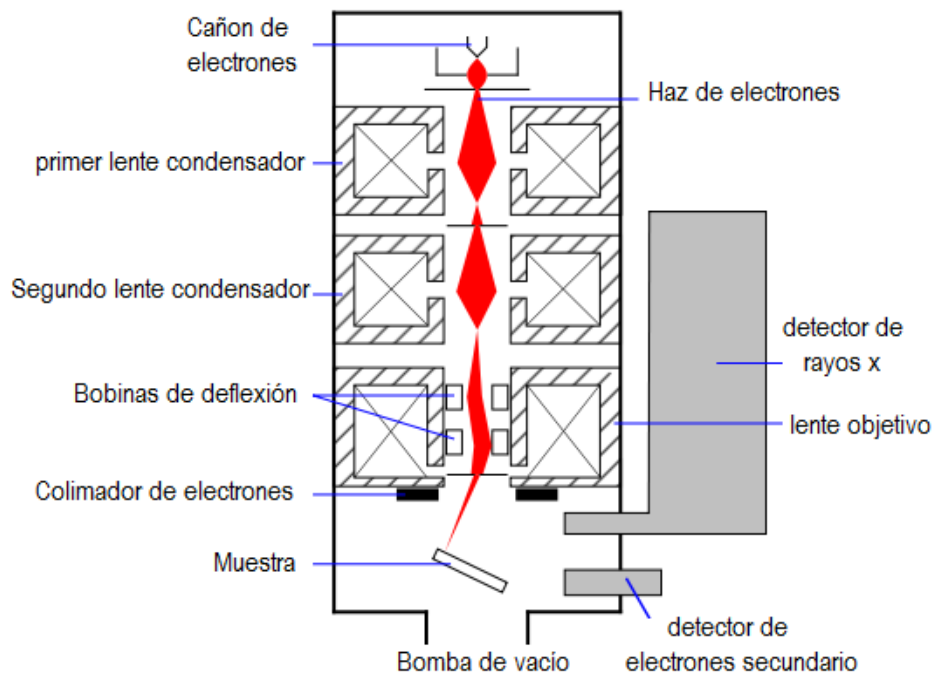


Figura 23. Descripción de un microscopio de barrido.

Para la observación de muestras en este equipo los requisitos son que éstas tengan ausencia de líquidos, que las muestras estén pulidas a espejo y que estén recubiertas con material conductor, si no son conductoras Ver preparación de especímenes en la sección 3.3 D).

## 2.11 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas son características físicas intrínsecas de cada material. Describen la forma en que un material soporta fuerzas aplicadas. Éstas son fuerzas de tensión, compresión, impacto, cíclicas o de fatiga, o esfuerzos debidos a la temperatura. [28]

La importancia de conocer las propiedades mecánicas de cada material radica en el diseño de herramientas, máquinas, estructuras y materiales. Muchos materiales, cuando están en servicio, están sujetos a fuerzas o cargas. De manera que se deben conocer las propiedades mecánicas del material para que los esfuerzos a los que vaya a estar sometidos no sean excesivos y el material no se fracture. [29]

El comportamiento mecánico de un material está evaluado de acuerdo a la relación entre la deformación o respuesta del material y la fuerza o carga aplicada. [30]. El módulo de Young nos permite conocer justamente la deformación del material contra el esfuerzo.

### Modulo de Young.

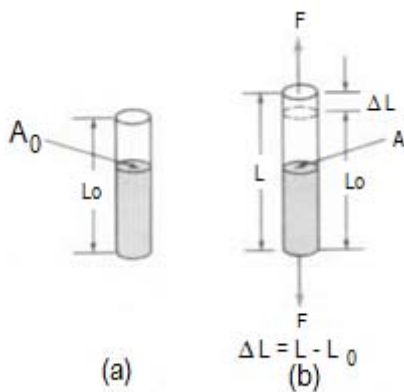
Durante la primera parte del ensayo mecánico, la deformación del material es elástica, esto es, que si se deja de aplicar la fuerza, el material regresará a su longitud inicial. En esta región, la relación entre tensión y deformación es lineal, como lo indica la ley de Hooke. [9]

$$\sigma = E \varepsilon$$

Donde  $E$  corresponde al módulo de Young,  $\sigma$  corresponde al esfuerzo y  $\varepsilon$  a la deformación. Un módulo grande es característico de un material rígido que no se deforma fácilmente, mientras que un módulo pequeño habla de un material poco rígido y que se deforma fácilmente.

### Tensión.

Consideremos una varilla cilíndrica de longitud  $l_0$  y una sección transversal de área  $A_0$  sometida a una fuerza de tensión  $F$ , como se muestra en la figura 24.



De la figura 24. a) Barra antes de aplicarle la fuerza b) Barra sometida a una fuerza de tensión  $F$  que alarga la barra de longitud  $l_0$  a  $l$ .

Por definición, la tensión  $\sigma$  en la barra es igual al cociente entre la fuerza de tensión media  $F$  y la sección transversal original  $A_0$  de la barra.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \left[ \frac{N}{m^2} \right] \quad \sigma = E \varepsilon$$

### Flexión.

Una Viga constituye un miembro estructural que se somete a cargas que actúan transversalmente al eje longitudinal. Las cargas originan acciones internas, o resultantes de esfuerzo (figura 25) en forma de esfuerzos cortantes y momentos flexionantes. [31]

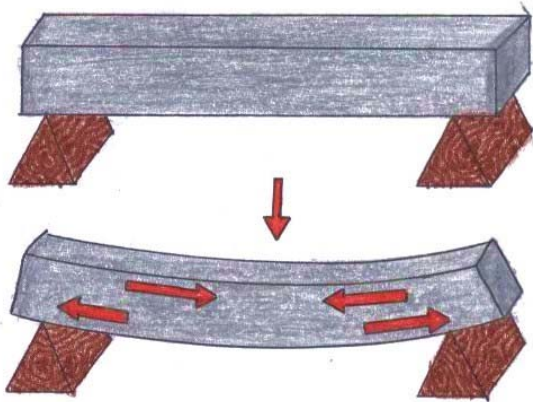


Figura 25. Representación de las fuerzas de tensión y compresión en la misma placa.

El momento flexionante provoca que el material de la parte inferior de la viga se alargue y que el de la parte superior se comprima. Si esto sucede así, entonces quiere decir que entre estas dos regiones debe haber una superficie neutra, como se ve en la figura 26, donde las fibras longitudinales del material no cambian de longitud.

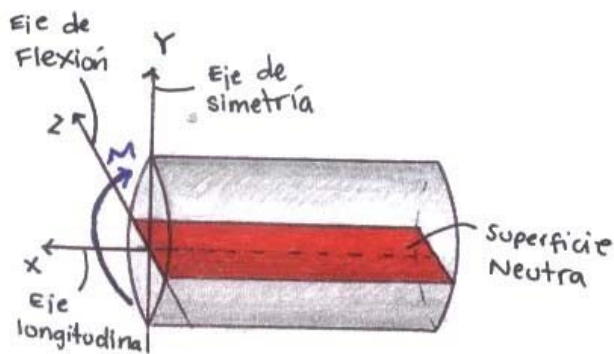


Figura 26. Representación de los ejes y la superficie neutra.

A partir de esto se extraen 2 suposiciones con respecto a la manera en que el esfuerzo deforma el material. En primer lugar, el eje longitudinal  $x$ , el cual se ubica dentro de la superficie neutra, no experimenta cambios de longitud. En segundo lugar, todas las secciones transversales de la viga permanecen planas y perpendiculares al eje longitudinal durante la deformación.

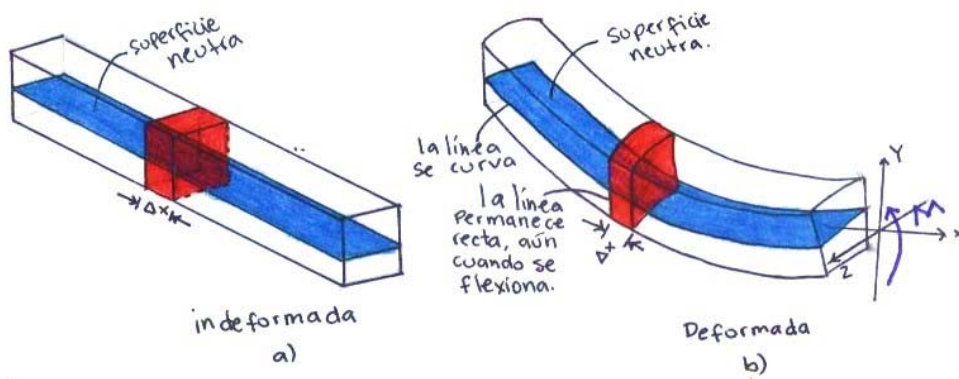


Figura 27. Representación de la deformación causada por el momento flexionante. a) barra indeformada; b) barra deformada.

Para analizar la deformación longitudinal observaremos la figura 27. De esta figura se extrae un  $\Delta x$  para analizarlo más a detalle en las figuras 28 a) y b).

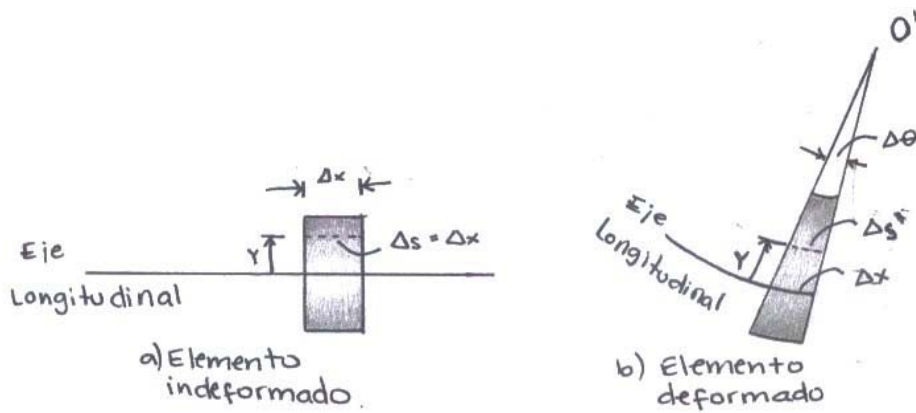


Figura 28. a) Elemento indeformado sustraído de la figura 27 a); b) Elemento deformado sustraído de la figura 27 b).

Nótese que cualquier segmento de  $\Delta x$  localizado sobre la superficie neutra o a lo largo del eje longitudinal, no cambia de longitud, mientras que cualquier segmento  $\Delta s$  a una distancia arbitraria sobre la superficie neutra (figura 28 b) se contraerá y se transformará en  $\Delta s'$  después de la deformación. Y por definición, la deformación unitaria normal a lo largo del segmento  $\Delta s$  se determina con la ecuación

$$\varepsilon = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \frac{\Delta s' - \Delta s}{\Delta s}$$

Para cualquier sección transversal específica, la deformación normal unitaria longitudinal varía linealmente con la distancia desde el eje neutro (z) que es también el eje centroidal.

$$\varepsilon = \frac{-y}{\rho}$$

Esta ecuación establece que las fibras localizadas arriba del eje neutro (+y) sufrirán una contracción (-ε), en tanto que las fibras localizadas debajo del eje (-y) experimentarán un alargamiento (+ε).

Ahora para determinar el esfuerzo normal existe la fórmula de la flexión.

$$\sigma = - \frac{M_y}{I}$$

Donde

- $\sigma$  es el esfuerzo normal
- $M_y$  es el momento resultante, determinado mediante el método de las secciones y las ecuaciones de equilibrio y calculado con respecto al eje neutro de la sección transversal.
- $I$  es el momento de inercia del área de la sección transversal calculado con respecto al eje neutro. [32]

### 3. Diseño experimental

El desarrollo experimental se realizó en 6 etapas principales:

- 3.1 Expansión de la arcilla, donde se busca aumentar las distancias interplanares de la montmorillonita modificada con respecto a la montmorillonita seca.
- 3.2 Preparación de nanocompuestos, se desea obtener un producto exfoliado.
- 3.3 Preparación de los especímenes, confección de los especímenes de prueba para cada uno de los métodos analíticas.
- 3.4 Pruebas de Flamabilidad, donde se persigue conocer el tiempo que tarda una pieza en quemarse, auto extinguirse y en descomponerse. También se busca saber si hay expansión de la flama y si el fuego logra atravesar la placa.
- 3.5 TGA, determinar la temperatura de descomposición del material
- 3.6 Pruebas mecánicas, donde se persigue obtener el módulo de flexión, para saber si se ha logrado obtener una mejora en este aspecto.

#### 3.1 Expansión de la arcilla.

##### A) Sustancias

- Solventes: estireno estándar y butanodiol
- Surfactantes: SPAN 80 (monooleato de sobritan  $C_{24}H_{44}O_6$ ) y nonilfenol 2-oxido de etileno (nonilfenol 2oxet)

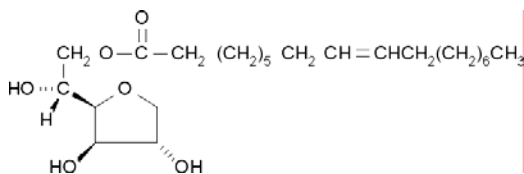


Figura 29. Formula del Span 80



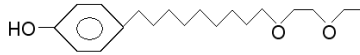


Figura 30. Formula del nonilfenol 2-Oxido de Etileno

- Arcilla utilizada: montmorillonita sódica, marca Nanocor. Tiene un intercambio catiónico de 120 meq/100g (para otras propiedades físico-químicas ver anexo 3 para ficha técnica de la montmorillonita).

## B) Materiales

- Vasos de Precipitados de 5 ml a 100 ml
- Agitadores magnéticos
- Agitadores de vidrio
- Portaobjetos para rayos x
- Pipetas volumétricas de 1 a 10 ml

## C) Equipos

- Ultra sonido, marca Cole-Parmer, modelo 8892
- Parrillas de agitación, marca Ohaus, modelo PA313
- Parrilla de calentamiento, marca Barnstead International, modelo SP131325
- Horno, marca Rios Rocha modelo HS-41, serie HSLM
- Balanza granataria, marca Sartorius, modelo B610- OUR
- Difractómetro de polvos Siemens D5000 con software Diffrac –AT Siemens, versión 1, con filamento de cobre y longitud de onda de 0.154nm.
- Microscopio electrónico de barrido JSM 5600 LV
- Tensiómetro de Du Noüy

## D) Tratamientos o condiciones

- La montmorilonita se secó en un horno a 150 °C por un intervalo de 4 horas, perdió un 10 % de agua. Se almacenó al vacío para evitar la rehidratación.
- El ultrasonido Cole-Parmer 8892 se utilizó por 30 minutos para homogeneizar el mezclado de las arcillas con los disolventes y la resina, con el fin de disminuir las aglomeraciones de arcilla y las burbujas en la resina.
- Con el Difractómetro de polvos Siemens D5000, se midieron las distancias interplanares de las arcillas. Las muestras se analizaron aproximadamente 30 minutos después de su preparación, para evitar la evaporación de los solventes y la rehidratación de la arcilla. La prueba duró 1 hora por cada muestra, y se midió en valores de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $70^\circ$  con un intervalo de 1.2 segundos. Los ángulos característicos de la montmorillonita sódica se encuentran en un valor de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $16^\circ$ .
- Con el Microscopio electrónico de barrido JSM 5600 LV, se observó la cantidad de aglomerados de arcilla en la superficie de las placas de resina. Se midieron los tamaños de estos aglomerados. Con esto obtuvimos el panorama de la distribución de la arcilla en la resina.
- Con un picnómetro de 10 ml se midió la densidad de cada mezcla. Esta densidad se utilizó en la medición de la tensión superficial con el tensiómetro de Du Noüy.

## E) Diseño experimental

### E.1 Métodos de análisis

En esta etapa se utilizaron tres métodos de análisis:

- **Difracción de rayos x:** La principal característica de este método analítico es que examina las muestras a través de su estructura interna y no de su composición. Esto genera una gran ventaja al estudiar objetos con igual composición pero distinto ordenamiento.

#### Procedimiento

1. Colocar la mezcla de arcilla y solvente en el portaobjeto de manera que quede una superficie completamente plana
2. Introducirla al equipo.

- **Microscopía electrónica de barrido:** La principal característica de este de éste método

#### Procedimiento

1. Cortar las piezas de resina con arcilla con  $< 1$  mm de espesor y  $25 \text{ mm}^2$  de área
  2. Pulir la superficie a espejo
  3. Recubrir con oro
  4. Colocar las muestras en una cinta de carbón
  5. Introducir las muestras al equipo
- **Tensión superficial:** El trabajo neto realizado por las moléculas debido a las fuerzas intermoleculares se denomina energía superficial libre y es positiva. Este trabajo neto es medido por el tensiómetro de Du Nöuy. Éste se desempeña como dinamómetro, pues mide la resistencia de la superficie de un líquido al ser perturbada o modificada.

#### Medición de la tensión superficial del estireno con SPAN 80 mediante el Tensiómetro de Du Nöuy.

#### Procedimiento

1. El líquido debe colocarse en una caja de Petri, ya que el diámetro del recipiente debe ser mucho mayor al del anillo de platino que se vaya a utilizar.
2. La plataforma puede desplazarse verticalmente de forma manual con un par de tornillos que vienen dispuestos en el equipo.

3. El anillo de platino se suspende en la palanca y se introduce en el líquido mediante movimientos verticales de la plataforma.
4. El equipo es completamente automático por lo que solo se deben ingresar datos muy específicos de la muestra esto es: el tipo de compuesto y densidad.
5. Lo que se busca es desprender el anillo de la superficie del líquido y medir la fuerza necesaria para lograrlo. Cuando el anillo se desprende bruscamente de la superficie del líquido, el aparato nos da un valor de la tensión superficial.
6. La medición de la tensión superficial de las mezclas de SPAN 80 con estireno tiene como objetivo el determinar si el SPAN 80 tiene algún efecto sobre el estireno. Este cambio en la tensión superficial se requiere para la dispersión de las arcillas en una matriz polimérica.

Nota: Los resultados se muestran en la Página 49, Tabla 7.

#### Medición de la densidad de la mezcla para el tensiómetro de Du Nöuy.

##### Procedimiento

- En un vaso de precipitados mezclar 10g de estireno y 0.1g de SPAN 80.
- Mezclar muy bien con un agitador magnético.
- Llenar con la mezcla un picnómetro de 10 ml y pesarlo.
- El peso que se obtenga de la disolución hay que dividirlo entre 10. De esta manera tenemos los gramos por mililitro de solución y esto es equivalente a la densidad de la mezcla.

## E.2 Modificación de la arcilla con estireno y butanodiol.

Se buscó la mejor proporción entre el disolvente y la arcilla para obtener un mojado óptimo. Esto se realizó experimentalmente, ya que no se cuenta con un equipo para medir el mojado de la arcilla.

### Procedimiento

1. En un vaso de precipitados mezclar el porcentaje de estireno y butanodiol con arcilla mostrado en la Tabla 4.
2. Mezclar muy bien hasta lograr una pasta prácticamente homogénea y viscosa color café oscuro.
3. Mezclar a temperaturas constantes y en los tiempos que señala la Tabla 4.
4. Colocar la mezcla en los portaobjetos para enviarlos a rayos x.

Nota: Los resultados se muestran en la Página 66 Tabla 10.

Muestra	Arcilla	Butanodiol	Estireno	Proporción	Agitación	Calentamiento
1	5 g	-----	3 g	1:0.6	30 min	10 min
2	5 g	-----	3 g	1:0.6	60 min	10 min
3	5 g	5 g	-----	1:1	30 min	10 min
4	5 g	2 g	2 g	1:0.4:0.4	20 min	10 min

Tabla 4. Proporciones de solventes para inducir la expansión de las arcillas.

Nota: las proporciones en la Tabla 4 se refieren a cantidad en peso de arcilla:solvente, es decir, en la muestra 1, la proporción es por cada 10 gr de arcilla agregar 6 gr de estireno.

## E.3 Modificación de la arcilla con surfactantes.

De acuerdo al procedimiento establecido en la sección E.2, se hicieron mezclas de arcilla con butanodiol, estireno y surfactantes para analizar por rayos x el efecto del surfactante en la expansión de la arcilla, proporciones mostradas en la Tabla 5.

Arcilla	Butanodiol	Estireno	Tensoactivo
	----	Proporción 1:0.6	1% en peso con respecto al de estireno. Se usaron SPAN 80 y Nonilfenol 2oxet
	Proporción 1:1	----	

Tabla 5. Proporción de las mezclas de surfactante – solvente – arcilla.

También se buscó el abatimiento de la tensión superficial del monómero de estireno con los surfactantes utilizados. Se realizaron varias mezclas de SPAN 80 y de monómero de estireno para encontrar el comportamiento del SPAN 80 y su CMC, ver las Tablas 6 y 7.

		g / ml	
monómero estireno	SPAN 80	Densidad de la disolución	Nombre muestra
40 ml	----	0.903	estireno
40 ml	----	0.903	
40 ml	1 gota	0.897	M 1
40 ml	1 gota	0.897	
40 ml	3 gotas	0.903	M 2
40 ml	3 gotas	0.903	
40 ml	10 gotas	0.904	M 3
40 ml	10 gotas	0.904	
40 ml	15 gotas	0.9029	M 4
40 ml	15 gotas	0.9029	
40 ml	20 gotas	0.904	M 5
40 ml	20 gotas	0.904	

Tabla 6. Proporciones a gotas de SPAN 80 – estireno.

		%	g / ml	mN / m	
monómero estireno	SPAN 80	Proporción	densidad	tensión superficial	Nombre muestra
40 ml	1 ml	2.44	0.906	29.29	MA
40 ml	3 ml	6.98	0.9102	29.35	MB
40 ml	5 ml	11.11	0.91	29.72	MC
40 ml	9 ml	18.36	0.909	28.67	MD
40 ml	20 ml	33.34	0.9158	29.99	ME
40 ml	30 ml	42.85	0.9315	30.045	MF
40 ml	40 ml	50	0.9379	26.293	MG
----	40 ml	100	0.994	29.78	SPAN 80

Tabla 7. Proporciones en ml de SPAN 80 – estireno.

En la Tabla 6 las proporciones son en gotas, mientras que, en la Tabla 7 son en mililitros. Se hicieron estos dos análisis porque no se encontró cambio en la tensión superficial del estireno.

### 3.2 Preparación de nanocompuestos

#### A) Sustancias

- Ácido clorhídrico concentrado
- Octadecil amina
- Agua destilada.
- Arcilla utilizada: montmorillonita sódica, marca Nanocor. Tiene un intercambio catiónico de 120 meq/100g (para otras propiedades físico-químicas ver anexo 3 para ficha técnica)

#### B) Materiales

- Vasos de Precipitados de 500 ml a 2 L
- Agitadores magnéticos
- Agitadores de vidrio
- Portaobjetos para rayos x
- Papel aluminio para el secado de la arcilla
- Equipo de filtración: Quitazato, papel filtro y bomba de vacío

#### C) Equipos

- Ultra sonido, marca Cole-Parmer, modelo 8892
- Parrillas de agitación, marca Ohaus, modelo PA313
- Parrilla de calentamiento, marca Barnstead International, modelo SP131325

- Horno, marca Rios Rocha modelo HS-41, serie HSLM
- Balanza granataria, marca Sartorius, modelo B610- OUR
- Difractómetro de polvos Siemens D5000 con software Diffrac –AT Siemens, versión 1, con filamento de cobre y longitud de onda de 0.154nm.

#### D) Tratamientos o condiciones

- La montmorilonita modificada se secó en un horno a 150 °C por un intervalo de 5 horas, perdió un 35 % de agua. Se almacenó al vacío para evitar la rehidratación.
- Con el Difractómetro de polvos Siemens D5000, se midieron las distancias interplanares de las arcillas. La prueba duró 1 hora por cada muestra, y se midió en valores de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $70^\circ$  con un intervalo de 1.2 segundos. Los ángulos característicos de la montmorillonita sódica se encuentran en un valor de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $16^\circ$ .

#### E) Diseño Experimental

La técnica analítica utilizada en esta etapa fue rayos x, el procedimiento de esta técnica se describe en la sección 3.1 inciso E.1.

- **Modificación química de la arcilla con octadecilamina**

Procedimiento

Primera Parte.

1. Calentar 800ml de agua a una temperatura entre  $60^\circ$  y  $80^\circ$  C.
2. Cuando el agua ya esté caliente, agregar 5ml de ácido clorhídrico y 15.516 gr de octadecil amina.



3. Mezclar durante 20 minutos a una temperatura constante entre 60° y 80° C.

#### Segunda Parte.

1. Calentar 500ml de agua entre 60° y 80° C.
2. Cuando alcance una temperatura constante, agregar 40 gr de arcilla seca y mezclar por 20 minutos.

#### Tercera parte.

1. Mezclar las 2 soluciones durante 40 minutos a una temperatura constante de 75°C.
2. Filtrar al vacío. Almacenar en un recipiente de metal el precipitado.
3. Secar el precipitado en un horno a 130°C por 3 horas.
4. En un mortero pulverizar los aglomerados de arcilla.
5. Tamizar para obtener un tamaño de partícula de 100-200  $\mu\text{m}$ .
6. Enviar una muestra a rayos x para medir su distancia interplanar.

Nota: Los resultados se muestran en la Página 73 Tabla 12.

### 3.3 Preparación de los especímenes

#### A) Sustancias

- Arcilla utilizada: montmorillonita sódica, marca Nanocor. Tiene un intercambio catiónico de 120 meq/100g (para otras propiedades físico-químicas ver anexo 3 para ficha técnica)
- Las cargas utilizadas fueron calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), arcilla (montmorillonita) y arcilla modificada (montmorillonita + octadecilamina).
- Colchoneta de Fibra de vidrio de 1 ½ pulgadas de espesor
- Los disolventes utilizados fueron estireno, butanodiol, Span 80 y nonilfenol.

- La resina utilizada es una resina poliéster de la marca Poliformas número H834-MAQ. Es una resina poliéster insaturada, preacelerada y líquida.
- Se utilizó un catalizador de la marca Poliformas K2000, que es un peróxido de metil etil cetona (MEKP) diluido en ftalato de metilo, cuya fórmula es:

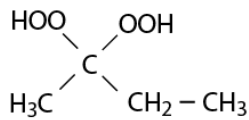
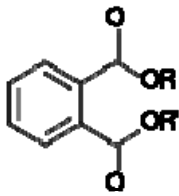


Figura 31. Fórmula del MEKP



R y R' = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> donde n=4 a 15

Figura 32. Fórmula de ftalato de metilo.

El porcentaje recomendado del catalizador K-2000 es del 1% al 2% en peso de la resina, tiene una densidad de 1,060 kg/m<sup>3</sup>.

- Desmoldante de Silicón

## B) Materiales

- Vasos de Precipitados de 500 ml
- Agitadores magnéticos
- Agitadores de vidrio
- Rodillo metálico
- Molde de vidrio de 24 x 51 cm y de 1.30 mm de espesor

### C) Equipos

- Ultra sonido, marca Cole-Parmer, modelo 8892
- Parrillas de agitación, marca Ohaus, modelo PA313
- Parrilla de calentamiento, marca Barnstead International, modelo SP131325
- Horno, marca Rios Rocha modelo HS-41, serie HSLM
- Balanza granataria, marca Sartorius, modelo B610- OUR

### D) Tratamientos o condiciones

- La montomorilonita se secó en un horno a 150 °C por un intervalo de 4 horas, perdió un 10 % de agua. Se almacenó al vacío para evitar la rehidratación.
- La resina H834 MAQ tiene una densidad de 1,110 kg/m<sup>3</sup>, el tiempo de curado son 25 minutos y la temperatura de curado es de 165° C. (ver hoja de Seguridad de la resina anexo 2)
- Todos los especímenes se prepararon a 25°C, se usó desmoldante de silicón.

#### o Dimensionamiento de las placas para pruebas de flama.

Se requieren 6 piezas de resina con fibra de vidrio de 17x17 cm. Espesor de 1.30 mm

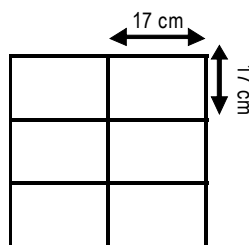


Figura 33. Dimensiones de las placas para pruebas de flama

- Dimensionamiento de barras para pruebas mecánicas.

Se requieren 5 probetas de 58 x 12.6 mm. El molde de vidrio utilizado para la preparación de las pruebas de flexión mide 10x10 cm. Espesor de 1.30 mm.

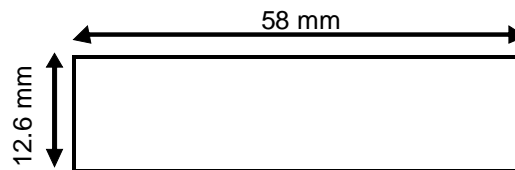


Figura 34. Dimensiones de las probetas para pruebas mecánicas

- Dimensionamiento de muestras para TGA.

Se requieren pequeñas muestras de 5x5 mm. Espesor 1.30 mm.

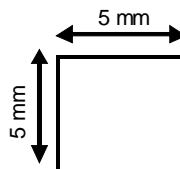


Figura 35. Dimensiones de la muestra para el Análisis Termo gravimétrico

## E) Diseño Experimental

Estos especímenes se realizaron para las pruebas de flama, pruebas mecánicas y para el Análisis Termo gravimétrico.

- Procedimiento

Primera parte.

1. Cortar la fibra de vidrio de acuerdo al molde de vidrio.
2. Rociar la superficie del molde con un desmoldante de silicón y esperar 5 min para que el molde se cubra con una capa uniforme.
3. Se pesa la colchoneta de fibra de vidrio de 1 ½ pulgadas de espesor.
4. Colocar la fibra de vidrio sobre el molde de vidrio previamente preparado.

Segunda parte.

1. Se pesa la resina de acuerdo a la proporción 70% resina-30% fibra de vidrio.
2. Calcular y pesar el porcentaje en peso de cargas que debe de llevar la resina.
3. Mezclar la resina y las cargas.
4. Agitar por 30 min a 25°C.
5. Agregar el 2% en peso del catalizador.
6. Agitar por 2 min.
7. Vaciar la mezcla sobre la fibra de vidrio. Con un rodillo metálico esparcir uniformemente la resina sobre toda la placa, con especial atención en las orillas.

Nota: Dejar en un lugar ventilado y sobre una superficie que resista altas temperaturas para que polimerice (temperatura de polimerización 165° C según fabricante [35]).

	Butanodiol	Estireno	Surfactante	MMT	MMT octadecilamina	CaCO <sub>3</sub>	Numero de muestra para futuras referencias	
Resina Poliéster al 70% y colchoneta de Fibra de vidrio de 1 ½ pulgadas al 30%	---	---	---	---	---	---	RSFV	
	1 : 1 respecto a la MMT	---	---	5%	---	---	RBA 5%	
				7%			RBA 7%	
				10%			RBA 10%	
	---	1 : 0.6 respecto a la MMT	---	5%	---	---	REA 5%	
				7%			REA 7%	
				10%			REA 10%	
	---	1 : 0.6 respecto a la MMT	SPAN 80 al 1% respecto al estireno	5%	---	---	REA 5% SPAN	
				7%			REA 7% SPAN	
				10%			REA 10% SPAN	
	---	1 : 0.6 respecto a la MMT	Nonilfenol 2oxet al 1% respecto al estireno	5%	---	---	REA 5% nonilfenol	
				7%			REA 7% nonilfenol	
				10%			REA 10% nonilfenol	
	---	---	---	---	5%	---	RAO 5%	
					7%		RAO 7%	
					10%		RAO 10%	
	---	---	---	5%	---	20%	MMT 5% + CaCO <sub>3</sub> 20%	
							3%	RAO 3% + CaCO <sub>3</sub> 20%
							5%	RAO 5% + CaCO <sub>3</sub> 20%
							7%	RAO 7% + CaCO <sub>3</sub> 20%
10%							RAO 10% + CaCO <sub>3</sub> 20%	
---	---	---	---	---	10%	CaCO <sub>3</sub> 10%		
					20%	CaCO <sub>3</sub> 20%		
					30%	CaCO <sub>3</sub> 30%		

Tabla 8. Concentraciones de los componentes de la mezcla

Nota: los espacios marcados por [---] implican que el espécimen no contiene ninguno de los componentes mencionados en la parte superior de la Tabla 8. En el caso de la primera fila implica que el espécimen se compone únicamente de resina y fibra de vidrio.

- Muestras realizadas para MEB

- Se cortaron pequeños cuadritos de muestra
- Pulir a espejo la superficie de la muestra
- Bañar en oro y pegar al material en una cinta de carbono

Muestras	montmorillonita preparada con			Surfactante	Resultados	
	% de MMT	estireno	butanodiol	SPAN 80	Página	Imagen
1	10%	✓	x	1%	75	50
2	10%	✓	x	x	76	51
3	10%	x	✓	x	76	52

Tabla 9. Componentes de las muestras para MEB

### 3.4 Pruebas de flama

#### A) Sustancias

- Se utilizaron los especímenes mencionados en la sección 3.3. [ Página 56 Tabla 8 ]

#### B) Materiales

- Campana de Laboratorio con ventanas resistentes al calor y motor de extracción.
- Mechero Bunsen.
- Regla metálica o Flexómetro.
- Máscara de seguridad para gases orgánicos.
- Cronómetro.
- Calzo o cuña con un ángulo de 20°.
- Marco de metal de diámetro interno de 15 x 15 cm, con alambres sujetadores, para exponer la placa a la flama.
- Soporte universal para suspender el marco de metal.

### C) Equipos

- Se fabricó un equipo de acuerdo a la norma ASTM D 5048-97, que se muestra en la figura 36.

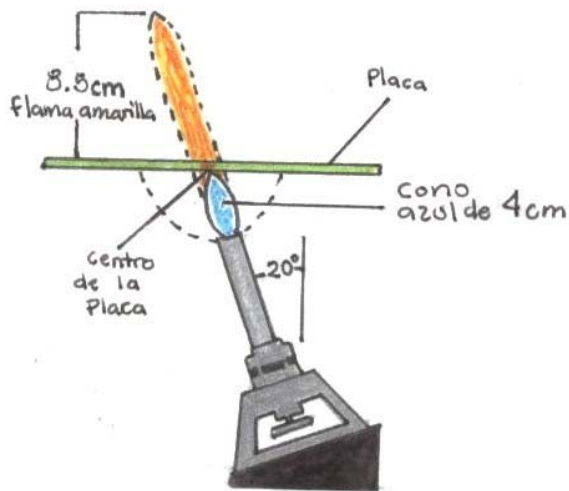


Figura 36. Procedimiento para la prueba de flamas de los materiales desarrollados. La flama amarilla no traspasa la placa, se dibuja así para indicar que el cono azul debe estar en contacto con el centro de la placa, pero que la longitud total de la flama es de 12.5 cm.

### D) Tratamientos o condiciones

- Terminología de la prueba de resistencia a la flama
  - Post-flama: persistencia de las llamas en el material, una vez que ha sido retirada la fuente de ignición.
  - Tiempo post-Flama: periodo de tiempo en el cual el material continúa en llamas después de haber sido retirada la fuente de ignición.
  - Post- incandescencia: persistencia de la incandescencia de un material después de las llamas o si no hubo llamas, después de haber retirado la fuente de ignición.



- Tiempo post-incandescente: periodo de tiempo en el cual la incandescencia de un material persiste después de haber cesado las llamas, o en caso de que no haya habido flamas, el tiempo en que la incandescencia persista después de haber sido retirada la fuente de ignición.
- Hueco de quemado: es el hueco en la placa producido por las flamas.
- Cada espécimen debe estar almacenado a una temperatura de 25°C por al menos 48 hrs antes de la prueba.
- Dentro de una campana de laboratorio, con el motor de extracción apagado, medir una flama de 125 mm con un cono azul de 4cm en un mechero Bunsen.
- Colocarlo en el centro de la placa en una inclinación de 20°.

#### E) Diseño experimental

- Normas utilizadas

La norma que se utilizó fue la Norma ASTM D 5048-97 "Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics and Resistance to Burn-Through of Solid Plastics Using a 125 mm Flame". Esta norma propone observar las características de quemado y medir la resistencia del material a que las flamas lo traspasen.

De acuerdo a la norma, los resultados de éste método son únicamente resultados preliminares sobre las características de quemado y de resistencia al quemado a través de una superficie plástica, por lo que se deberán hacer pruebas bajo otras normas para que tenga validez en la aplicación que se desee. La norma ASTM D 3814-99 es una guía muy bien clasificada de normas para pruebas de resistencia a la flama de acuerdo a la aplicación a la cual se vayan a destinar los materiales, entre estas normas están la

ASTM E 1354/ISO 5660 que es la norma para el método del cono calorimétrico. La norma ASTM D 3801 es para medir las características de quemado de plásticos sólidos en una posición vertical, entre otras.

La norma utilizada en esta investigación (ASTM D 5048-97) ha sido desarrollada para probar materiales poliméricos que sean utilizados como partes de dispositivos y aparatos, no como materiales de construcción, aislamiento o acabado. La finalidad de ésta es describir y medir la respuesta del material a la aplicación directa de una flama de 125 mm en condiciones controladas de laboratorio. Los resultados sólo se pueden tomar como antecedentes de estos riesgos, pero no los determina con certeza. No está pensada para describir o estimar riesgos de fuego ni de incendios.

- **Procedimiento**

1. Elaborar 6 placas de 17 x 17 cm del material a probar.
2. Pesarlas antes de probarlas.
3. Someter cada placa a una serie de 5 ciclos de flama en la forma como se muestra en la figura 35. Los ciclos consisten de 5 segundos expuesta y 5 segundos no expuesta a la flama, así repetirlo 5 veces.
4. Medir el tiempo post-flama y tiempo post-incandescencia una vez terminado la serie de exposiciones.
5. Observar si la placa es traspasada por la flama o si se expande el fuego por toda la placa.
6. Pesar las placas después del quemado.

Nota: los resultados de esta prueba están expresados en la Página 78 Tabla 14.

### 3.5 Análisis Termogravimétrico

#### A) Sustancias

- Se utilizaron los especímenes mencionados en la sección 3.3. [ Página 56 ]

#### B) Equipos

- El equipo utilizado fue SDT Q600 V8.3 Build 101.

El TGA estudia la descomposición y la estabilidad térmica de un material bajo múltiples condiciones, así como también la cinética del proceso fisicoquímico que se lleva a cabo en el transcurso de la prueba. El cambio de masa que se registra en el estudio está directamente relacionado con las condiciones experimentales de temperatura, presión y naturaleza del gas en la atmósfera.

Normalmente, los aparatos de análisis térmico están conformados por un sistema de medición de propiedades físicas, que dependen del análisis a realizar, como son; controles de la atmósfera del horno, un programador de temperaturas y un microprocesador o computadora donde se registran los datos obtenidos. Ver figura 37.

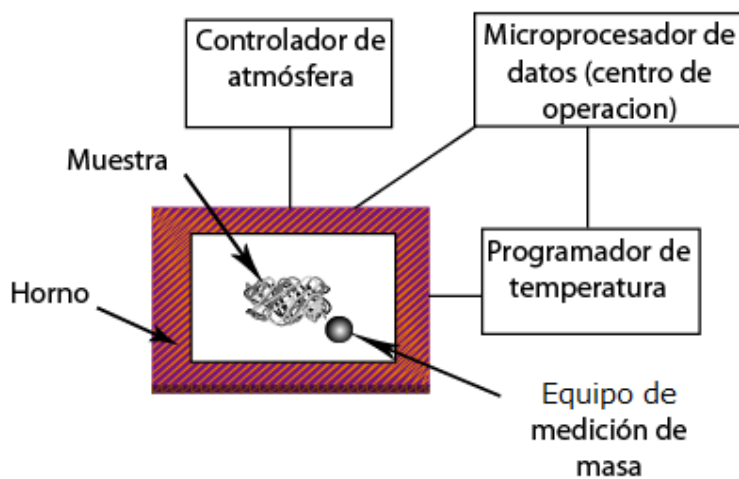


Figura 37. Diagrama de bloques de un instrumento de TGA.

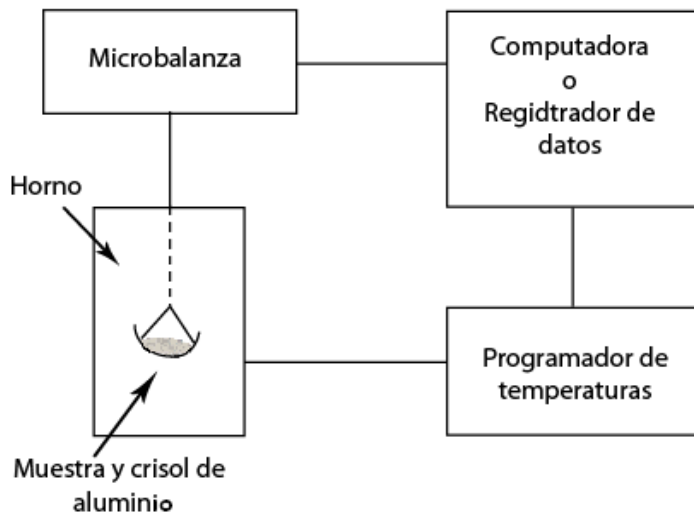


Figura 38. Diagrama del equipo de medición de masa.

Dentro del horno se encuentra una cámara de cuarzo donde hay un dispositivo que sostiene la muestra y una muestra de referencia que normalmente es  $\alpha$ -alumina. Ésta es una sustancia inerte pues no reacciona con la muestra a analizar. Los termopares colectan información sobre las temperaturas de la muestra de referencia y de la muestra a analizar. Ésta información se envía al amplificador donde la señal es mandada a la computadora para que sea registrada como dato dentro de una gráfica y como señal para que el control de temperaturas continúe subiendo la temperatura y contrlando la atmósfera dentro del horno.

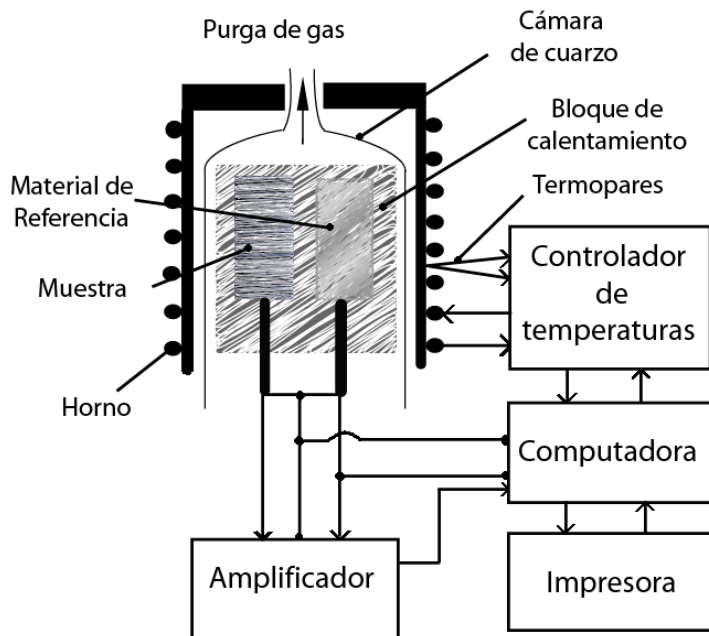


Figura 39. Esquema de un aparato de TA.

### C) Tratamientos o condiciones

- En esta prueba se utilizó un intervalo de temperaturas de 24°C a 500°C.
- Se realizó en una atmósfera de nitrógeno controlada.

Nota: Los resultados están reportados en la Página Tabla y en el Anexo 1 Página 85 [36]

## 3.6 Pruebas Mecánicas

### A) Sustancias

- Se utilizaron los especímenes mencionados en la sección 3.3. Ver Página 56.

### B) Equipos

Se usó una máquina de pruebas mecánicas universal marca Instron 5500R. La máquina cuenta con un panel de control para operar manualmente los bastidores y así obtener la mejor precisión en la colocación de las piezas. Tiene un software llamado serie IX, el cual se encarga de hacer las mediciones

y los cálculos de las propiedades mecánicas de manera automática. Este equipo también cuenta con diferentes mordazas y accesorios para realizar pruebas de tensión, compresión y otras más.

### C) Tratamientos o condiciones

- Las barras fueron probadas 3 días después de su preparación.
- Deben almacenarse en un lugar a 23°C y con una humedad relativa del 50%.
- De acuerdo a la norma deben tener un espesor mayor de 1.6 mm.
- La velocidad de prueba debe calcularse de acuerdo a las condiciones específicas de la prueba y se determina con la fórmula

$$R = \frac{Z L^2}{6 d}, \text{ Donde}$$

→ R= Tasa de movimiento del cabezal.

→ L= Claro de carga [mm]

→ d= profundidad de la viga [mm]

→ Z= Tasa de esfuerzo de las vigas externas = 0.01 [min<sup>-1</sup>]

- El valor de la velocidad de prueba que se utilizó en este trabajo fue 1 mm/min.

### D) Diseño Experimental

- Normas utilizadas

Para la prueba de Flexión se utilizó la norma ASTM D 790 "Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials". Esta norma es para medir las propiedades de flexión de materiales plásticos reforzados y no reforzados.

- **Procedimiento**

1. Elaborar 5 muestras en forma de barras de 5.08 cm x 12.7 mm
2. Las barras deben colocarse con la cara brillante hacia arriba, entre los apoyos como lo muestra en las figuras 40.
3. Se debe alimentar el software con la velocidad, espesor y ancho del espécimen.
4. Detener el experimento cuando se alcance el punto de ruptura de la barra.

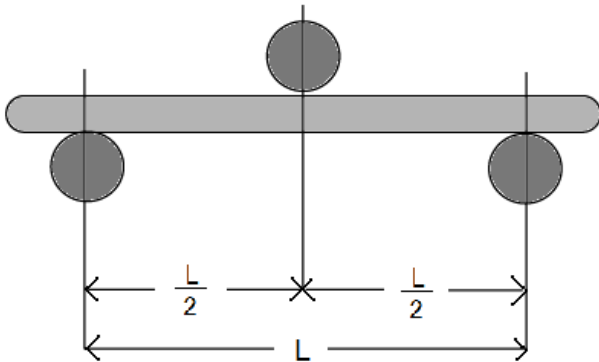


Figura 40. Esquema de la colocación de la barra entre los apoyos.

Nota: los resultados están reportados en la Página 81 Tabla 17.

## 4. Resultados y Análisis

### 4.1 Expansión

#### Estireno y Butanodiol.

Según las pruebas de rayos X, para las muestras de la Tabla 4 en la Página 48, la expansión de las muestras 3 y 4 fueron las mejores, como se ve en la Tabla 9. Posteriormente se hicieron placas con estas formulaciones para pruebas de flama.

Muestra	B	E	Agitación	Distancias interplanares [Å]	2θ
MMT seca	---	---	---	9.8853	7.940
1	---	3 g	30 min	11.937	7.531
2	---	3 g	60 min	12.610	6.891
3	5 g	---	30 min	13.785	6.397
4	2 g	2 g	20 min	17.397	5.075

Tabla 10. Distancias interplanares y ángulos de medición de cada pico característico de la difracción de rayos X donde B se refiere a butanodiol y E a estireno.

Se puede observar en la Tabla 10 que en las muestras 1 y 2 la expansión aumenta cuando hay mayor tiempo de agitación.

En las siguientes imágenes, el primer máximo a valor de  $2\theta$  bajo está relacionado con la distancia interplanar. Es característico, entonces, de la distancia interplanar.

El estireno no expande la arcilla de manera importante (1 a 2 Å no es un aumento significativo) pues se esperaría una expansión de por lo menos 10 Å (a partir de la distancia inicial de la arcilla que son ~10 Å) para que la resina sea capaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla.



El butanodiol expande la arcilla un poco más que el estireno (4 Å) pero aún no es significativo. Es por esta razón que más adelante se hacen pruebas con surfactantes y se modifica la arcilla también con octadecilamina.

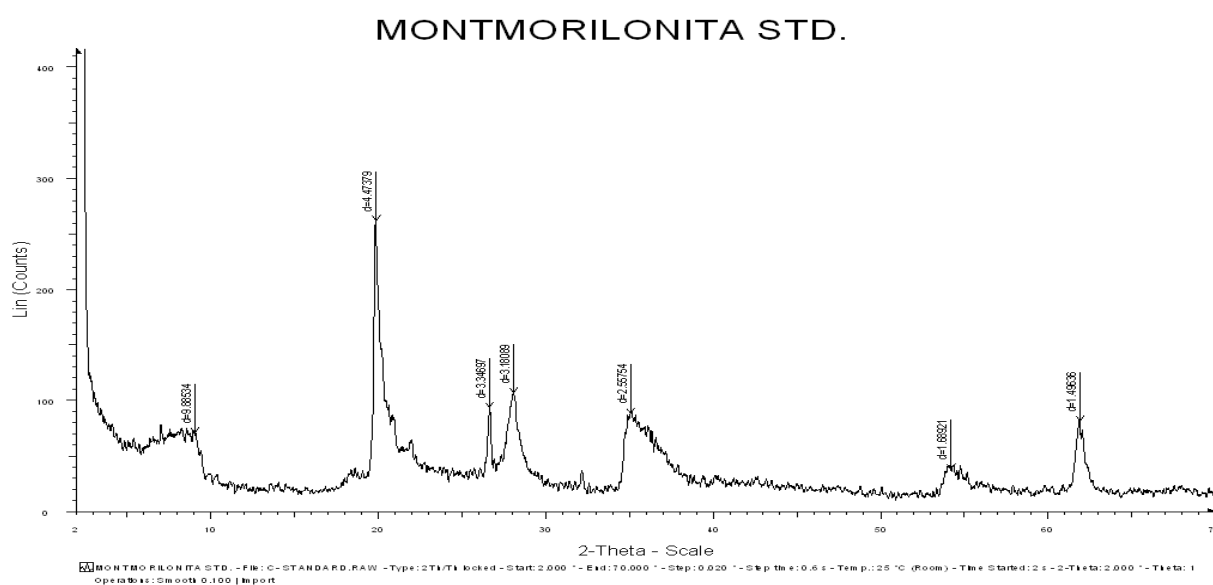


Figura 41. Principales picos de la montmorillonita estándar seca.

El máximo característico nos indica que la montmorillonita estándar tiene una distancia interplanar de 9.88534 Å.

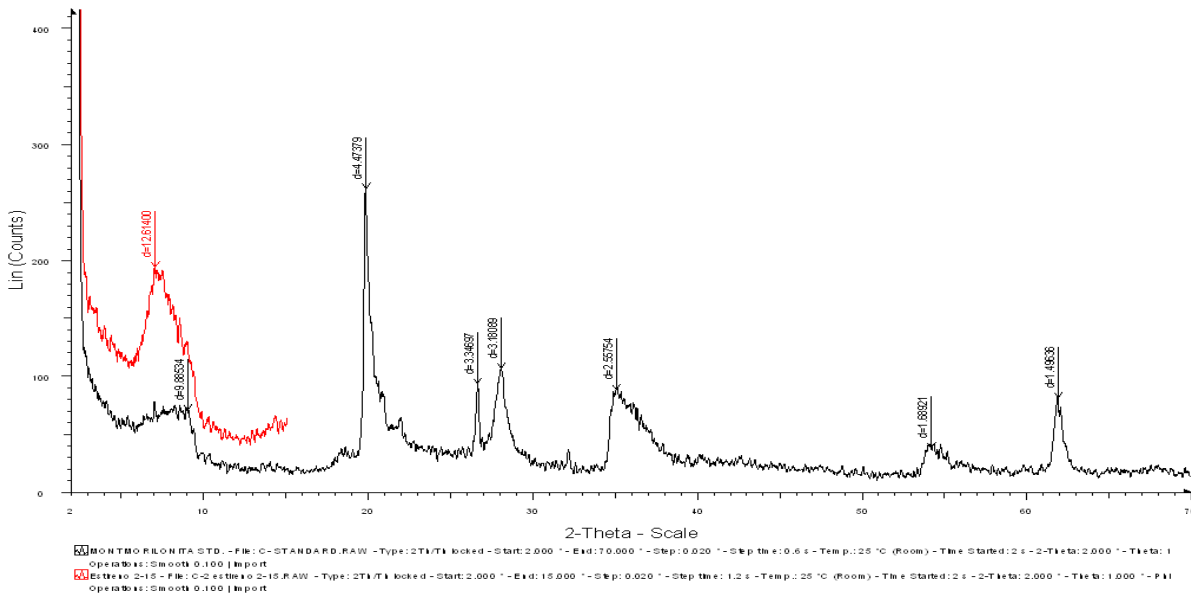


Figura 42. Comparación entre la montmorillonita estándar (negro) y la expandida con estireno (rojo).

Cuando hay una expansión de las laminillas de arcilla también se observa una modificación en el ángulo con el que se miden las distancias interplanares, es por esto que en la figura 42, la señal característica de la distancia interplanar correspondiente a la arcilla modificada con estireno está ubicada un poco a la izquierda ( $2\theta=7.53$ ) de la montmorillonita seca ( $2\theta=8.75$ ).

En esta imagen (figura 36) se observa que con estireno se expande de 9.88534 Å hasta 12.61400 Å, por lo que sabemos que al agregar la resina, una parte de ésta va a polimerizar dentro de la arcilla pues hay monómero de estireno dentro de las laminillas.

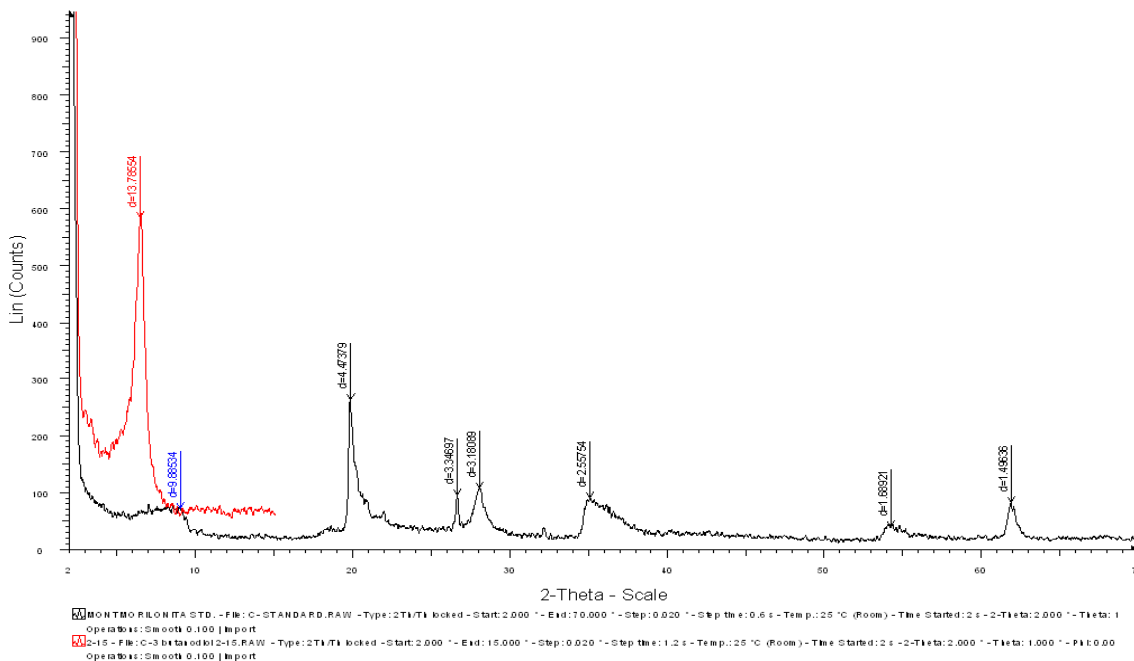


Figura 43. Comparación entre la montmorillonita estándar (negro) y la expandida con butanodiol (rojo).

El butanodiol aumenta la distancia interplanar de la arcilla mejor que el estireno (expansión con butanodiol 13.785 Å, expansión con estireno 12.614 Å), pero existe una alta probabilidad de que el butanodiol interfiera en el curado de la resina. La posible reacción entre el butanodiol y la resina es una transesterificación. La transesterificación consiste en obtener, a partir de un alcohol y un éster, una nueva especie de éster y de alcohol de peso molecular significativamente menor y por ende, un material más frágil. Ver figura 44.

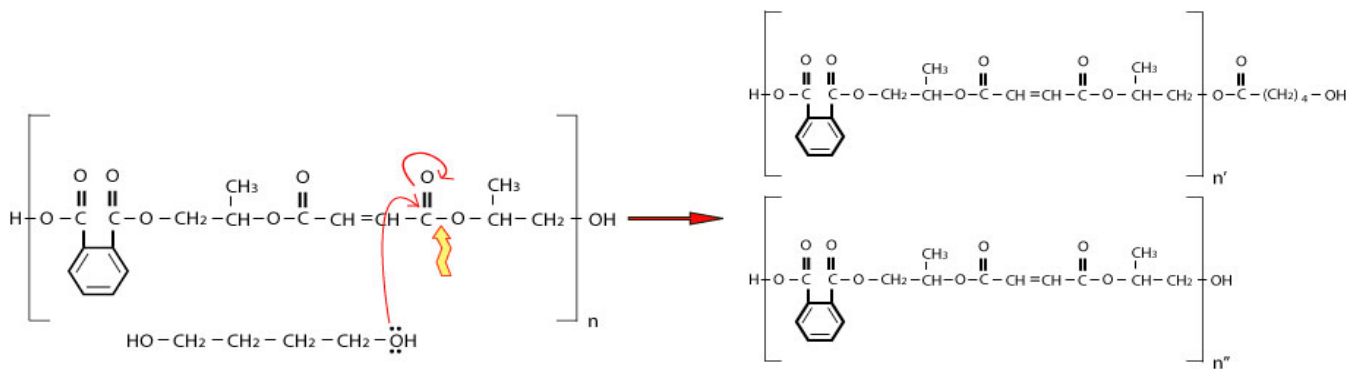


Figura 44. Transesterificación del butanodiol y la resina poliéster. Donde  $n=n'+n''$ .

La temperatura de entrecruzamiento incrementa la posibilidad de tener una transesterificación, también lo facilita un medio básico o ácido. El efecto negativo de la transesterificación de la resina se refleja más adelante en los resultados de las pruebas mecánicas.

Además, aunque el butanodiol expande mejor que el estireno, no expande lo suficiente como para considerarlo un buen intercalante para esta investigación.

#### 4.1.1 Tensión Superficial

##### SPAN 80.

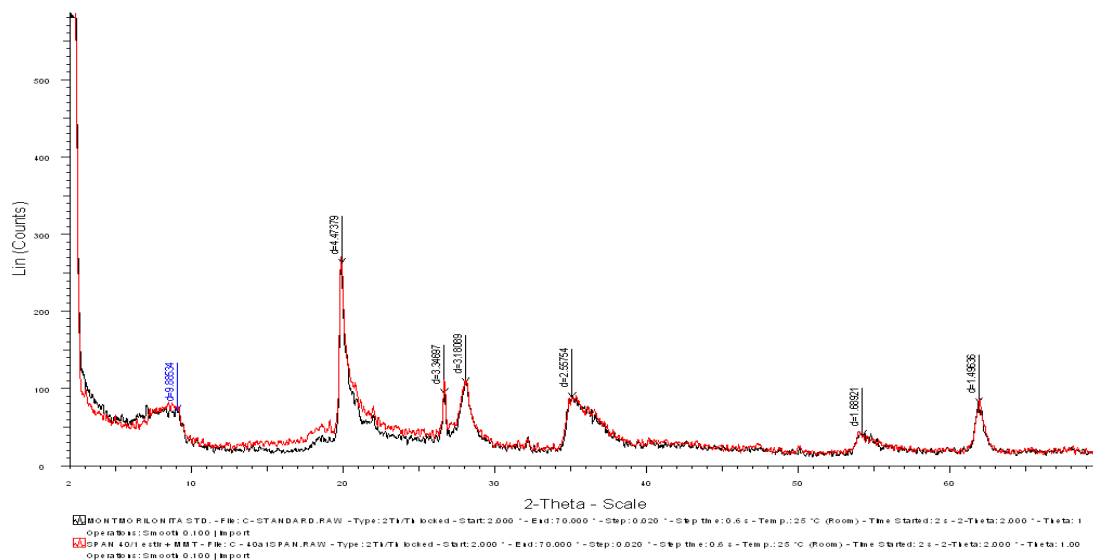


Figura 45. Comparación entre la montmorillonita estándar y la expandida con estireno y SPAN 80.

En esta muestra se agregó SPAN 80 a la mezcla de estireno y arcilla para conocer el efecto del surfactante en la expansión de la arcilla y la compatibilidad con la resina Poliéster.

En la figura 45 se demuestra que el surfactante no está incrementando la expansión de la arcilla, porque la distancia interplanar del primer pico es prácticamente idéntica a la de la montmorillonita seca.

También se midió la tensión superficial del estireno con SPAN 80. El abatimiento de la tensión superficial del estireno a cualquier concentración es despreciable, por lo que se considera que no se abatió la tensión superficial (Tabla 10).

Estireno	SPAN 80	$\sigma$ (tensión superficial) mN / m	Densidad g / ml
40 ml	-----	30.37	0.903
40 ml	1ml	29.29	0.906
40 ml	3ml	29.35	0.9102
40 ml	5ml	29.72	0.9100
40 ml	9ml	28.67	0.9099
40 ml	10ml	29.80	0.9103
40 ml	20ml	29.994	0.9158
40 ml	30ml	30.045	0.931
40 ml	40ml	26.293	0.9379
-----	10 ml	29.78	0.9940

Tabla 11. Tensión superficial de SPAN 80 – Estireno. Como se mostró en la Tabla 7 en la Página 49

De nuevo se demuestra, en la figura 46, que el Span 80 no tuvo ningún efecto sobre la expansión de la montmorillonita a ninguna concentración.

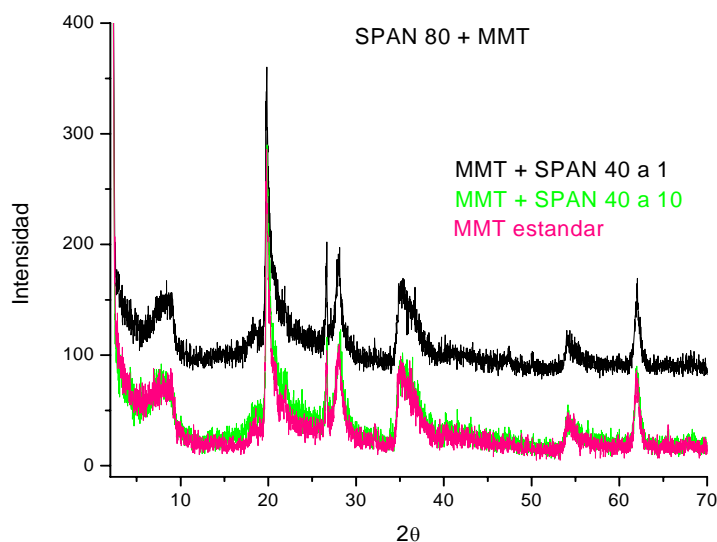


Figura 46. Efecto de SPAN 80 sobre la expansión de la montmorillonita sódica.

## Nonilfenol 2-óxido de etileno.

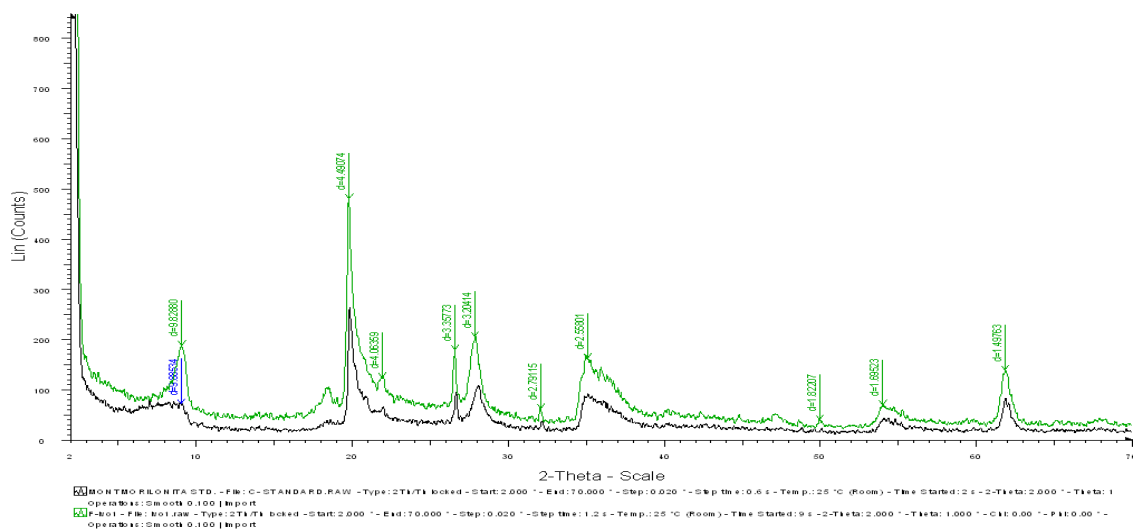


Figura 47. Comparación entre la montmorillonita estándar (negro) y la expandida con estireno y Nonilfenol 2-oxido de Etileno al 1% (verde).

También se agregó nonilfenol 2-óxido de etileno a la mezcla de estireno y arcilla para conocer el efecto del surfactante en la expansión de la arcilla.

En la figura 47 se demuestra que el surfactante no está incrementando la expansión de la arcilla, porque la distancia interplanar del primer pico es idéntica a la de la montmorillonita seca.

Como no se logró aumentar la distancia interplanar de la arcilla ni con disolventes ni con surfactantes, se tomó la decisión de modificarla químicamente con la octadecilamina.

## 4.2 Octadecilamina.

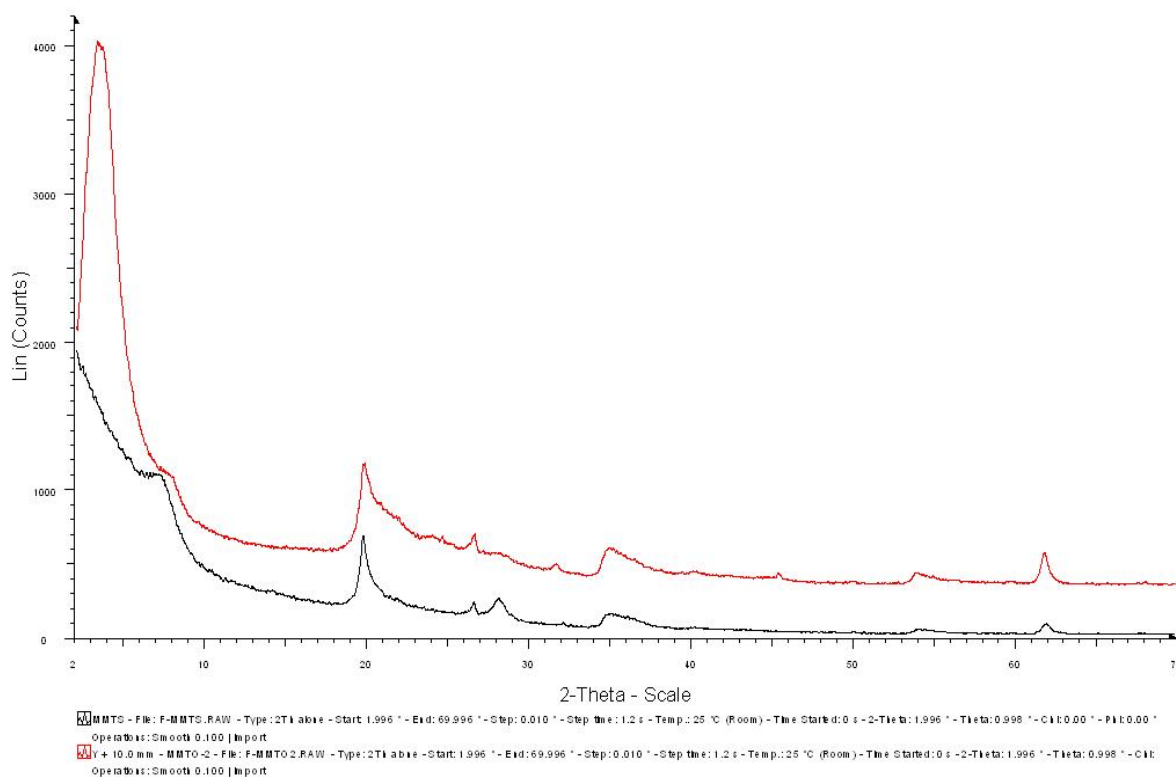


Figura 48. Comparación entre la montmorillonita estándar seca (negro) y la modificada con octadecilamina (rojo).

	Distancias interplanares [Å]	2θ
montmorillonita seca	10.098	8.750
montmorillonita con octadecilamina	26.634	3.315

Tabla 12. Distancias interplanares de la arcilla modificada con octadecilamina.

Finalmente se obtuvo la expansión deseada (16 Å mas los 10 Å de la arcilla original) pues lo buscado era una expansión de 10 Å mas los 10 Å de la arcilla original, para que la resina sea capaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla. Esto nos asegura que tendremos polimerización entre las laminillas de la arcilla con el fin de favorecer las propiedades mecánicas y las propiedades a la flama.

## Rayos X en placas de resina

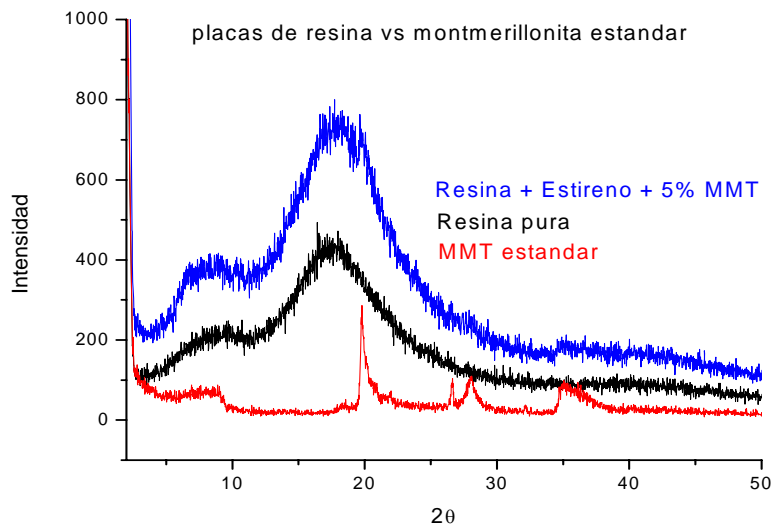


Figura 49. Comparación de la prueba de rayos x de las placas de resina con 5% de MMT y estireno, para la resina pura y para la arcilla pura.

Los resultados de rayos x no permiten observar la expansión de la arcilla dentro de la resina. En parte se debe a que la resina es amorfa y no difracta los rayos incidentes como lo hace un cristal. Por otra parte, posiblemente también se deba a que la arcilla se exfolió y por eso al incidir el rayo no haya una señal clara debido a la pérdida de cristalinidad de la arcilla.

Para visualizar la dispersión de la arcilla, se decidió hacer una prueba de microscopía electrónica de barrido.

### 4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Para la medición de la densidad de partículas en las muestras, se contaron la cantidad de partículas por el área de superficie de la imagen. También se realizaron mediciones del diámetro de cada partícula para determinar el diámetro de partícula de cada muestra, a fin de ser numéricamente comparables.



Muestras	montmorillonita preparada con			Surfactante	Resultados		
	% de MMT	estireno	butanodiol	SPAN 80	Diámetro promedio $\mu\text{m}$	# Partículas	Densidad de partículas $\text{part}/\mu\text{m}^2$
1	10%	✓	x	1%	12	18	0.0008
2	10%	✓	x	x	8	15	0.0007
3	10%	x	✓	x	7	23	0.001

Tabla 13. Resultados de MEB. Diámetro promedio de partícula y densidad de partículas de cada muestra

La muestra 1, en la figura 50, hay aglomeraciones muy grandes de arcilla (tactoides),  $12\mu\text{m}$  en promedio, aún con la ayuda del surfactante, por lo que se puede inferir que el surfactante no está actuando sobre los tactoides de la montmorillonita y que el estireno tampoco logra la exfoliación de la arcilla en la resina.

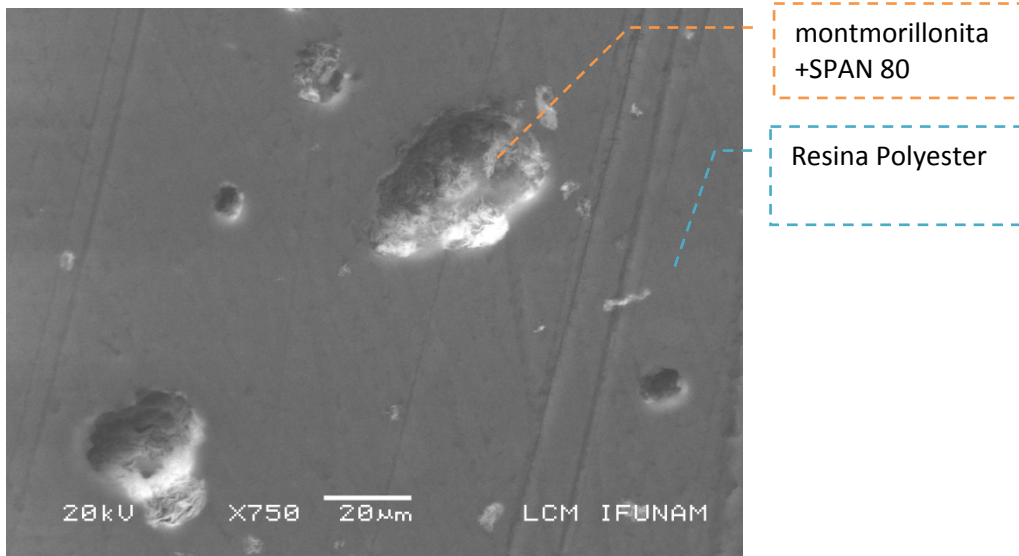


Figura 50. Aglomerados de montmorillonita en la muestra 1 de la Tabla 9, Página 57, ampliada 750 veces

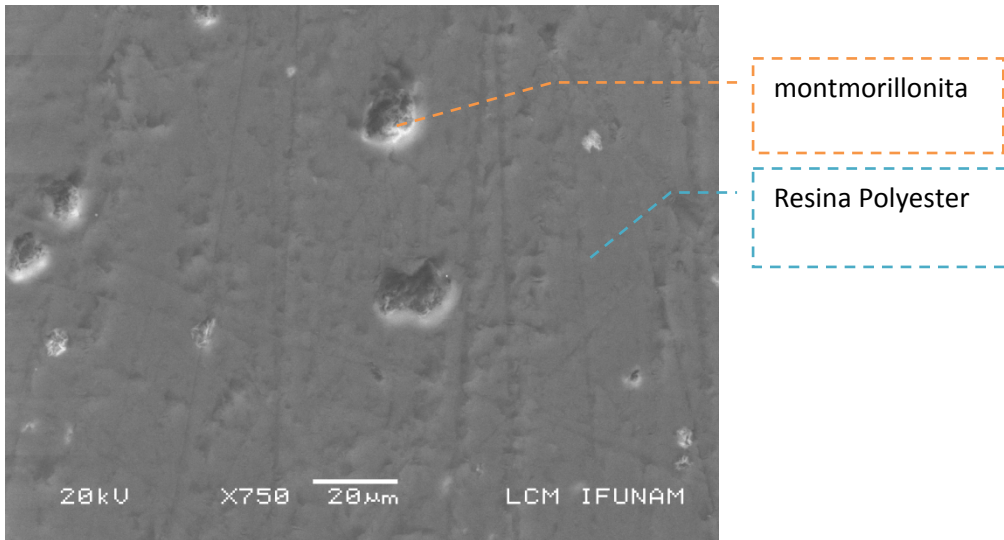


Figura 51. Muestra 2 de la Tabla 9, Página 57, amplificada 750 veces

De acuerdo con la Tabla 13, los diámetros de las aglomeraciones en las mezclas 1 y 2 fueron mayores que en la mezcla 3. La densidad en la muestra 3 (figura 52), en cambio, es mayor que la 1 y 2. Se puede inferir entonces, que la dispersión en la muestra 3 fue homogénea y mayor que en las muestras 1 y 2.

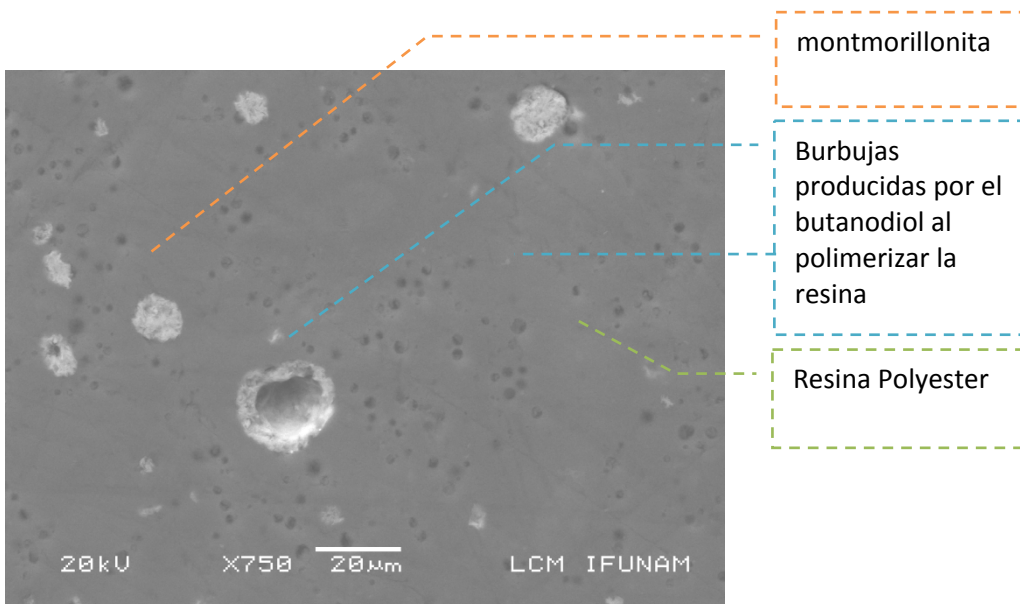


Figura 52. Muestra 3 de la Tabla 9, Página 57, amplificada 750 veces.

A pesar de que la muestra 3 tiene la mejor dispersión, la temperatura de curado de la resina induce la transesterificación del butanodiol, como se planteó en los resultados de rayos x por lo que se espera se produzcan cadenas más cortas a microscópico y burbujas a nivel macroscópico, debilitando el material, disminuyendo el mojado en la fibra de vidrio y dañando también su aspecto.

Para eliminar las burbujas y aglomeraciones se utilizó un equipo de ultra sonido cole-Parmer 8892. Se introdujeron la resina pre acelerada y la mezcla de MMT con su respectivo solvente, en un vaso de precipitados por 30 minutos. Se agregó y mezcló el catalizador suavemente, para no introducir nuevamente burbujas, y se vació en el molde.

No hubo una mejoría en la eliminación de grumos o burbujas al usar el equipo de ultrasonido respecto a una agitación manual o magnética, de hecho a simple vista se observaron mas burbujas, posiblemente se debe a lo mencionado en el punto anterior.

#### **4.4 Pruebas de Flama**

Para evaluar cualitativamente la resistencia a la flama, se toman en cuenta el tiempo de post-flama y la pérdida de peso, por lo que, en la Tabla 14 y 15, se observa que cuando la arcilla aumenta en concentración dentro de la resina, también aumenta su resistencia a la flama, ya que, el tiempo post-flama y la pérdida de peso, tienden a disminuir. En el caso de la arcilla modificada con butanodiol es completamente al revés, esto se debe, posiblemente, a que el butanodiol no reacciona con la resina, sino que se queda como compuesto volátil en la superficie de la placa y cuando se expone a la flama, se

quema rápidamente y provoca pequeñas explosiones, que a su vez, provocan la expansión de la llamas en la placa y mayor degradación de ésta.

Placas <sup>(1)</sup>	Tiempo promedio de post-flama <sup>(2)</sup> [min]	Tiempo expuestos al fuego intermitente [min]	Pérdida de peso	Velocidad de degradación [gr/min]	Diferencial de velocidad
RSFV <sup>3</sup>	04:40.1	00:45.0	5.89%	0.33	0
REA 7% nonilfenol	04:51.7	00:45.0	4.46%	0.24	0.09
RBA 5%	04:18.5	00:45.0	7.26%	0.43	-0.10
RBA 7%	04:45.3	00:45.0	7.87%	0.43	-0.10
REA 5%	04:11.9	00:45.0	6.62%	0.40	-0.08
REA 7%	03:41.7	00:45.0	3.26%	0.22	0.11
RAO 5%	02:45.3	00:55.0	3%	0.25	0.08
RAO 7%	01:25.0	03:10.0	0.6%	0.04	0.29
RAO 10%	01:20.0	03:00.5	0.5%	0.03	0.29
CaCO <sub>3</sub> al 10%	02:37.8	00:45.0	2.76%	0.24	0.08
CaCO <sub>3</sub> al 20%	02:01.9	01:20.0	1.27%	0.11	0.21
CaCO <sub>3</sub> al 30%	02:04.9	01:10.0	1.51%	0.14	0.19
RAO 3% + CaCO <sub>3</sub> 20%	04:22.6	00:45.0	3.20%	0.19	0.14
RAO 5% + CaCO <sub>3</sub> 20%	04:08.0	00:45.0	2.78%	0.17	0.16
RAO 7% + CaCO <sub>3</sub> 20%	03:07.4	01:03.6	2.98%	0.21	0.11
RAO 10% + CaCO <sub>3</sub> 20%	00:04.5	03:00.0	1.75%	0.17	0.15

Tabla 14. Resultados de la prueba de flama. Los datos en amarillo son los que se quemaron excediendo el tiempo de la serie de exposiciones que dice la norma.

En la Tabla 14 se puede observar que hubo 7 placas que excedieron el tiempo, sin quemarse, según la Norma (las que están sombreadas de amarillo), esto es, 45 segundos de exposiciones intermitentes al fuego como se describe en el procedimiento experimental (ver Página 60) y se puede ver que excedieron de 5 segundos a 2 minutos este tiempo.

<sup>1</sup> Ver descripción de la muestra en la tabla 8, página 56

<sup>2</sup> Tiempo promedio de postflama se define en la sección 3.4 en el inciso D) Tratamientos o condiciones, página 58.

<sup>3</sup> Muestra de referencia

Placas	Tiempo promedio de Post-flama [min]	Tiempo expuestos al fuego intermitente	Diferencia de tiempo respecto a la muestra de referencia	Tiempo ganado respecto a la muestra de referencia [%]
RSFV	04:40.1	00:45.0	00:00.0	0
REA 7% nonilfenol	04:51.7	00:45.0	00:11.6	-4.1
RBA 5%	04:18.5	00:45.0	00:21.6	7.7
RBA 7%	04:45.3	00:45.0	00:05.2	-1.9
REA 5%	04:11.9	00:45.0	00:28.2	10.1
REA 7%	03:41.7	00:45.0	00:58.4	20.8
RAO 5%	02:45.3	00:55.0	02:04.8	41.0
RAO 7%	01:25.0	03:10.0	05:51.7	69.7
RAO 10%	01:20.0	03:00.5	05:13.6	71.3
CaCO <sub>3</sub> al 10%	02:37.8	00:45.0	02:02.3	43.7
CaCO <sub>3</sub> al 20%	02:01.9	01:20.0	03:13.2	56.5
CaCO <sub>3</sub> al 30%	02:04.9	01:10.0	02:35.2	55.4
RAO 3% + CaCO <sub>3</sub> 20%	04:22.6	00:45.0	00:17.5	6.2
RAO 5% + CaCO <sub>3</sub> 20%	04:08.0	00:45.0	00:32.1	11.5
RAO 7% + CaCO <sub>3</sub> 20%	03:07.4	01:03.6	01:51.3	33.1
RAO 10% + CaCO <sub>3</sub> 20%	00:04.5	03:00.0	07:02.2	98.4

Tabla 15. Diferencias en los tiempos de Post-flama respecto a la muestra de referencia. Los datos en amarillo son los tiempos inferiores al de la muestra de referencia, los naranjas se refieren a la muestra de referencia y los grises, los que son mayores, es decir, se queman por más tiempo.

La adición del carbonato de calcio también provoca que disminuya la flamabilidad, esto es, a mayor concentración de carbonato de calcio, mayor resistencia a la flama.

El carbonato de calcio disminuye el tiempo de post-flama en un 51.9% y la pérdida de peso en un 68.6%. Por otro lado, la arcilla modificada con octadecilamina aporta una disminución del tiempo de post-flama del 60.6% y de pérdida de peso del 76.7%. Se esperaba que la mezcla de carbonato de calcio y arcilla modificada con octadecilamina disminuyera el tiempo de post-flama en un mínimo de 60.6%, pero ésta disminuyó un 17% el tiempo de post-flama y un 49.3% la pérdida de peso.

La resistencia a la flama obtenida a partir de la muestra de arcilla modificada con octadecilamina es mayor que la obtenida con carbonato de calcio de manera que a mayor concentración de arcilla modificada con octadecilamina, mayor es la resistencia a la flama.

La mezcla de carbonato de calcio con arcilla modificada con octadecilamina es más resistente a la flama que la que fue modificada con estireno y butanodiol. Esto puede ser debido a que hubo una buena exfoliación de la arcilla en la resina y no hubo compuestos volátiles presentes que funcionaran como combustibles.

Con la velocidad de degradación (ver Tabla 14) se puede demostrar nuevamente que las muestras con butanodiol se degradan más rápido que la muestra de referencia y que al aumentar la concentración de arcilla la degradación es menor.

Con el diferencial de la velocidad de degradación se puede justificar la utilización de carbonato al 20% para las muestras con montmorillonita modificada con octadecilamina.

#### **4.5 Análisis Termo Gravimétrico**

En este análisis se puede observar que la resistencia a la flama aumentó al incrementar la concentración de arcilla y de carbonato de calcio. En la Tabla 16 se muestra la temperatura a la que alcanza una pérdida de peso de un 5, 10 y 20%. La columna en color naranja se refiere a la intersección entre el eje x y el eje y de cada termograma, esta intersección es la temperatura a la que la pieza comienza a descomponerse.

Temperatura [°C]	Temperatura de descomposición [°C]	Porcentaje de descomposición o pérdida de peso		
		5%	10%	20%
RSFV	315.69	261.48	312.67	345.23
CaCO <sub>3</sub> al 10%	318.52	264.49	316.52	349.46
CaCO <sub>3</sub> al 20%	319.55	268.91	319.35	352.43
CaCO <sub>3</sub> al 30%	319.81	271.2	321.04	355.22
RAO 7%	315.20	217.51	297.50	347.97
RAO10%	320.03	260.01	313.57	354.34
RAO 3% + CaCO <sub>3</sub> 20%	317.09	277.23	321.74	353.45
RAO 5% + CaCO <sub>3</sub> 20%	317.62	278.53	321.45	353.84
RAO 7% + CaCO <sub>3</sub> 20%	319.80	284.03	323.75	354.06
RAO 10% + CaCO <sub>3</sub> 20%	325.32	275.93	326.53	366.61

Tabla 16. Resultados del TGA

Contrario a lo que se veía en las pruebas de flama, hubo mejores resultados en la mezcla de arcillas con carbonato de calcio que el de carbonato de calcio solo. La diferencia entre estos dos es casi despreciable pues es de 0.09 °C.

En la Tabla 16, contrario a los resultados de flama, se expone que las muestras de arcilla modificada con octadecilamina no mejoran la resistencia a la descomposición por calor de manera considerable

Respecto a la muestra de referencia ambos casos la temperatura de descomposición es mayor 3 °C

Nota: para los termogramas ver el Anexo 1.

## 4.6 Pruebas Mecánicas

La mezcla con butanodiol debilitó la resina, porque, como se explicó anteriormente, la reacción de transesterificación entre el butanodiol y la resina produce cadenas más cortas. Se sabe que debilitó la resina porque el modulo obtenido ( $3.44E^{+09}$ ) fue inferior a la muestra de resina pura ( $4.01E^{+09}$ ). Al adicionar a esta mezcla la arcilla, las propiedades mecánicas aumentan.

Muestras	Módulo de elasticidad [GPa] <sup>4</sup>	Tendencia	Observaciones
RSFV	$4.01E^{+09}$		Muestra de referencia
RBA 5%	$3.39E^{+09}$	↑	Aumenta con la adición de montmorillonita pero disminuye respecto a la resina con fibra de vidrio pura.
RBA 7%	$3.46E^{+09}$		
RBA 10%	$3.47E^{+09}$		
REA 5%	$4.05E^{+09}$	↓	Disminuye un 5.9% con la adición de montmorillonita.
REA 7%	$3.84E^{+09}$		
REA 10%	$3.43E^{+09}$		
ROA 5%	$4.31E^{+09}$	↓	Disminuye un 12% con la adición de la montmorillonita modificada con octadecilamina
ROA 7%	$3.35E^{+09}$		
ROA 10%	$2.93E^{+09}$		
CaCO <sub>3</sub> al 10%	$5.02E^{+09}$	↑	Aumenta un 30.42% con la adición de montmorillonita.
CaCO <sub>3</sub> al 20%	$5.12E^{+09}$		
CaCO <sub>3</sub> al 30%	$5.55E^{+09}$		
CaCO <sub>3</sub> 20% + mmt amina 3%	$4.37E^{+09}$	↑	Aumenta un 21.36% con la adición de montmorillonita.
CaCO <sub>3</sub> 20% + mmt amina 5%	$4.83E^{+09}$		
CaCO <sub>3</sub> 20% + mmt amina 7%	$5.40E^{+09}$		

Tabla 17. Resultados del TGA

El estireno posiblemente no reaccionó lo suficiente con la resina lo que ocasionó una baja en sus propiedades mecánicas.

La mezcla con carbonato de calcio favoreció las propiedades mecánicas, pues su módulo de elasticidad ( $5.23E^{+09}$  GPa) superó el módulo de la resina pura ( $4.01E^{+09}$  GPa).

<sup>4</sup> E = N/m<sup>2</sup> = G Pa



## 5. Conclusiones.

- ⇒ Al aumentar la distancia interlaminar con octadecilamina, mejoró la dispersión de la arcilla en la resina poliéster y con ello la resistencia a la flama, la temperatura de descomposición y las propiedades mecánicas.
- ⇒ De los tensoactivos utilizados, sólo con el nonilfenol 2 - oxido de etileno se observó un pequeño incremento en la expansión de la arcilla. En ninguno de los casos se incrementaron la resistencia a la flama ni las propiedades mecánicas del material.
- ⇒ El uso del ultrasonido ayudó al mezclado pero generó más burbujas y provocó fragilidad en las placas, por lo que es mejor agitar mecánicamente que hacerlo con el ultra sonido.
- ⇒ Se pudo ver que a mayor tiempo de agitación hubo mayor expansión de la arcilla.
- ⇒ En todas las pruebas realizadas se confirma que a mayor concentración de arcilla modificada con octadecilamina, las propiedades a la flama mejoran en un 46.12%<sup>5</sup>.
- ⇒ A mayor concentración de carbonato de calcio mayor es la resistencia a la flama, tanto en las propiedades mecánicas como en el análisis termo gravimétrico.

---

<sup>5</sup> Calculando el promedio entre el 60.6% del tiempo post-flama, 76.7% pérdida de peso y 0.99% del TGA

- ⇒ El efecto de la montorillonita sobre la retardancia a la flama no es considerable, el porcentaje en el que reduce la flamabilidad es muy bajo (12%). Se recomienda utilizar carbonato de calcio que mejora las propiedades en un 26%.<sup>6</sup>
  
- ⇒ La inclusión de carbonato de calcio mejora las propiedades generales en un 38%. Disminuye un 52% el tiempo de post-flama y un 69% la pérdida de peso según la prueba de flama. En la prueba de flexión, aumenta el módulo de elasticidad un 30%, y, de acuerdo a los análisis termogravimétricos, se descompone a 3.1°C después que la placa de resina y fibra de vidrio pura.
  
- ⇒ Se encontró que la arcilla, junto con el carbonato de calcio, incrementa la resistencia a la flama y mejoran el módulo de elasticidad. Se observó que la arcilla modificada con amina, así como con el carbonato de calcio, retardan la descomposición del nanocompuesto polimérico a altas temperaturas. La arcilla modificada con butanodiol y estireno no tuvieron un efecto favorable en la mejora de ninguna de las propiedades anteriormente mencionadas.
  
- ⇒ El efecto de la arcilla modificada en la retardancia a la flama de una resina poliéster no es muy significativo. Se recomienda complementar con un retardante de flama convencional.
  
- ⇒ Para futuras investigaciones se recomienda analizar el comportamiento del material ante la flama con otra arcilla o en su defecto modificar la arcilla con otras sustancias y así analizar si la exfoliación tiene algún efecto en la retardancia a la flama.

---

<sup>6</sup> Calculando el promedio entre el 52% de la resistencia a la flama, 0.99% del TGA y 30% de las propiedades mecánicas

## 6. Referencias

- [1] Hörold S., Phosphorus flame retardants in the thermoset resins. *Polym. Deg. Stab.* 1999; 64: 427-431.
- [2] Nazaré S., Kandola BK, Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays. *Polym. Adv. Technol.* 2006; 17: 294-303.
- [3] Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003; 28: 1539-1641.
- [4] [http://www.tecnoenpol.com/resinas\\_poliester.html](http://www.tecnoenpol.com/resinas_poliester.html)
- [5] Marye Anne Fox, James K. Whitesell, *Química Orgánica*, 2° edición, Prentice Hall, México 2000, pag. 112-806.
- [6] K.J. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, Chapman & Hall, 2° edition, NY USA, 1988. Chapter 7.
- [7] Stevens, *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, USA, 1990, Pag. 410 -417.
- [8] The Editors of *Modern Plastics Encyclopedia*, Guide to Plastics, Mc Graw Hill, USA Pag 12-36.
- [9] Cristóbal García, Tesis licenciatura: Modificación de distintos tipos de arcillas con alcoholes para la preparación de nanocompuestos con politereftalato de etileno, Facultad de Química, UNAM, pág. 19-35, México 2008.
- [10] Márquez, Lorena. Nanocompuestos poliméricos. Reciclar PET, una realidad. *Revista Ambiente plástico*. Marzo 13, 2006.
- [11] Pinnavia T. J., Beall G.W. *Polymer-Clay Nanocomposites*. John Wiley and Sons. England, 2000. Cp 5.
- [12] Suresh G. Advani. *Processing and properties of nanocomposites*. World Scientific. USA. 2007, pag. 364-373.
- [13] Derek Hull, *Materiales Compuestos*, Editorial Reverté, España, 1987, Páginas 1-3.
- [14] Besoain Eduardo, *Mineralogía de arcillas de suelos*, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, Editorial IICA, Costa Rica, 1985, pag. 384-399.
- [15] A. M. Collieu, D. J. Powney, *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*, Editorial Reverté, España, 1977. Pag. 143-146.
- [16] Adamson A. W. *Physical Chemistry of surfaces*, Ed. John Wiley & sons, England, 1981, Chapter 1.
- [17] <http://quimica.udea.edu.co/~coloides/equipos.htm>
- [18] International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria 152: Polybrominated biphenyls*. World Health Organization, Ginebra, 1994.
- [19] Wit, C.A. 2000. *Brominated flame retardants*. Swedish Environmental Protection Agency, Elanders Gotab, Suecia.

- [20] Agency for Toxic Substances and Disease Registry 2002. ToxFAQ for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers. 2004.
- [21] Watanabe, I. y R. Tatsukawa, Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment. Workshop on brominated aromatic flame retardants. Swedish National Chemicals Inspectorate, Suecia, 1990.
- [22] M.I. Guadalupe Sanchez Olivares, Tesis Doctorado: Estudio de nanocompuestos poliméricos producidos a partir de poliestireno de alto impacto, poli(tereftalato de etileno) y nanoarcillas, Facultad de Química, UNAM, México DF 2008, pag. 34-45.
- [23] Hatakeyama et al, Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science, Wiley, Segunda Edición, Inglaterra, 1999, p. 1-4 y 45-46.
- [24] <http://www.upaep.mx/cesat/quimica-analitica.html>
- [25] John Wormald, Métodos de difracción, Editorial Reverté , España, pág. 23
- [26] Charles Kittel, introducción a la física del estado sólido, Editorial Reverté, 3° Edición, España, 2003 pág. 50-54.
- [27] James F. Shackelford, Ciencia de Materiales para ingenieros, Prentice Hall Hispanoamérica, Tercera Edición, México, 1995, pag 432-475.
- [28] <http://www.mailxmail.com>
- [29] [www.unalmed.edu.com](http://www.unalmed.edu.com)
- [30] Callister, William, Ciencia e ingeniería de los materiales, Editorial Reverté, España, 1997, Tomo 1.
- [31] Stephen P. Timoshenko, Mecánica de Materiales, Grupo Editorial Iberoamérica, 2° edición, México 1991, pág. 219.
- [32] RC. Hibbeler, Mecánica de materiales, compañía Editorial Continental, México 1995, Pág. 261 – 268.
- [33] Francisco Zamora, Tesis de Licenciatura: Variación de la presión de expansión con el contenido de agua, División de Ingeniería Civil, Universidad de Sonora, Cap. 1, Hermosillo, México, 2002.
- [34] <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/arcillas.htm#propfq>
- [35] Ficha técnica de la resina H 834 MAQ, Mexicana de resinas. Ver anexo 2.
- [36] Ficha técnica de la montmorillonita, Polymer Grade Montmorillonites. Ver anexo 3.

## 7. Anexos.

### Anexo 1. Análisis Termogravimétricos

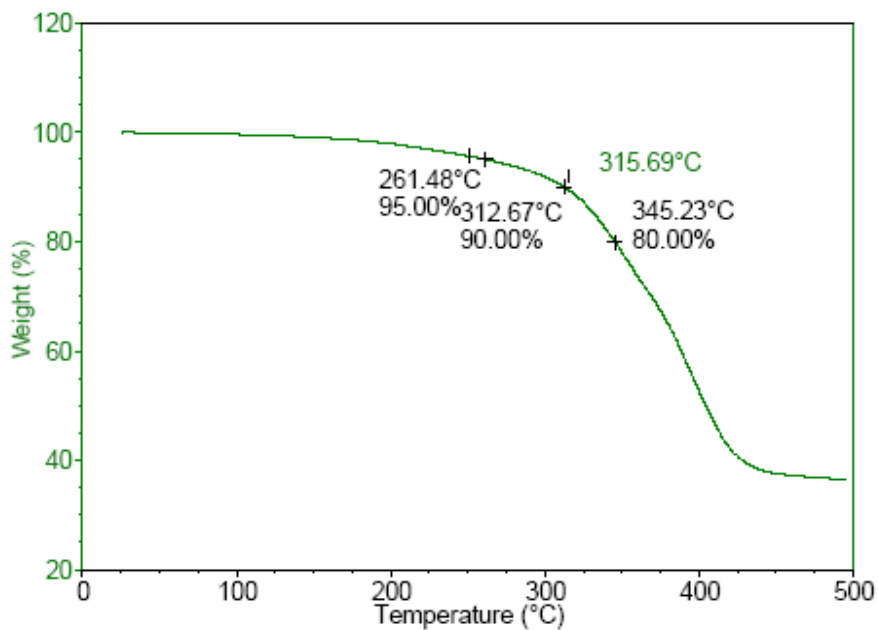


Figura 53. TGA para la placa de Fibra de Vidrio y Resina. Porcentajes de descomposición.

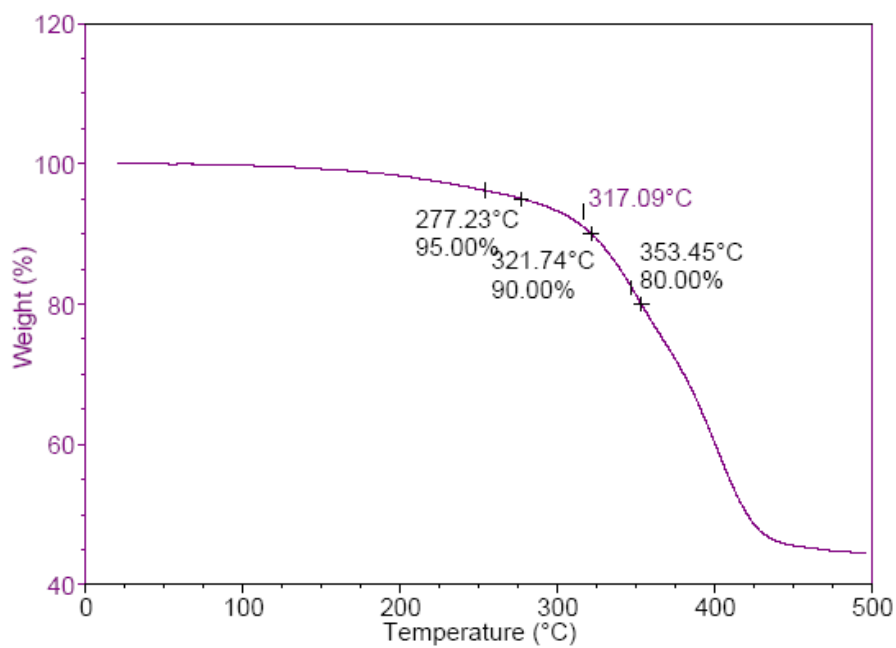


Figura 54. TGA para la placa de 20%  $\text{CaCO}_3$  + 3% Montmorilonita modificada con Octadecilamina. Porcentajes de descomposición.

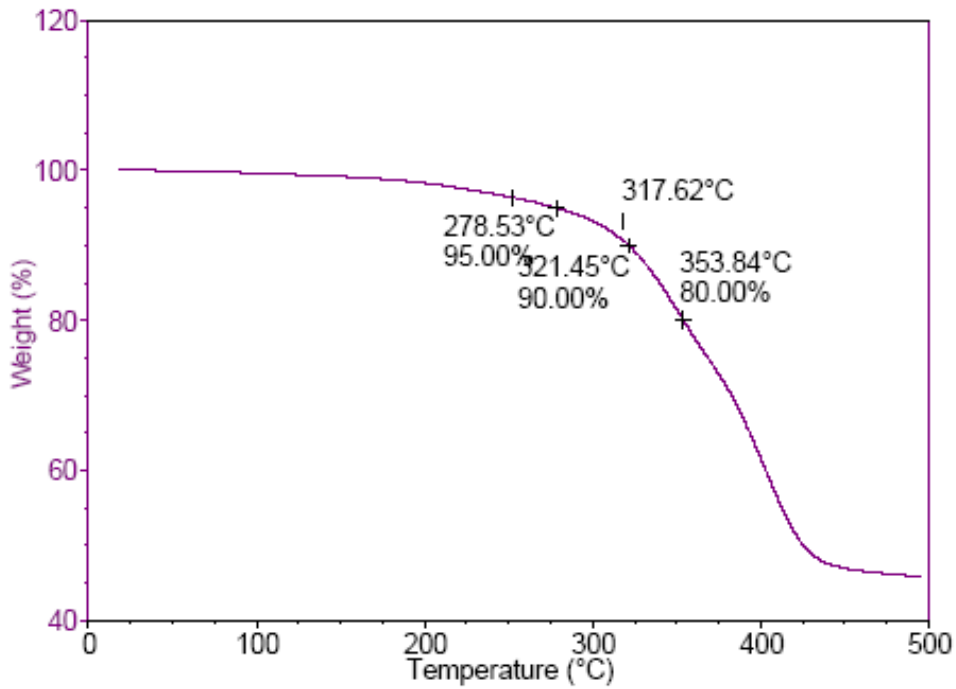


Figura 55. TGA para la placa de 20% CaCO<sub>3</sub> + 5% Montmorilonita modificada con Octadecilamina. Porcentajes de descomposición.

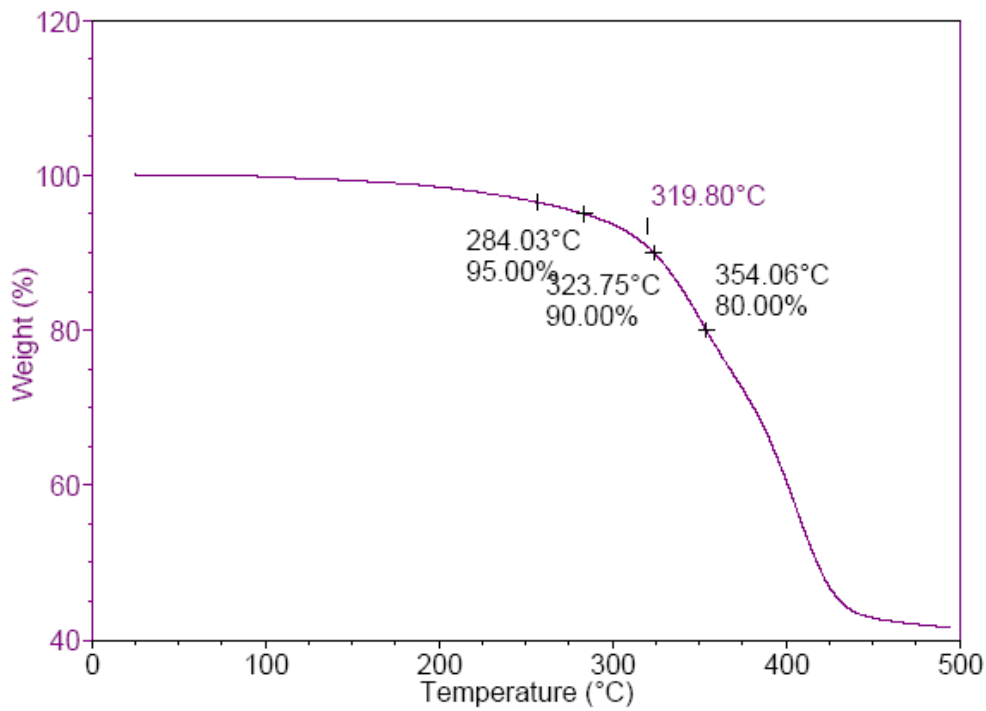


Figura 56. TGA para la placa de 20% CaCO<sub>3</sub> + 7% Montmorilonita modificada con Octadecilamina. Porcentajes de descomposición.

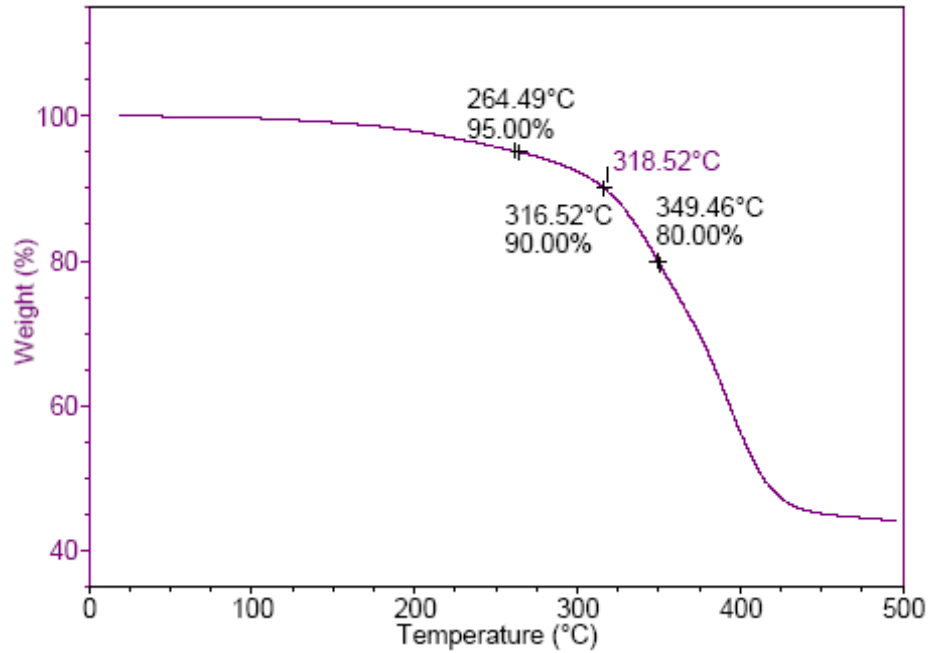


Figura 57. TGA para la placa de 10% CaCO<sub>3</sub>. Porcentajes de descomposición.

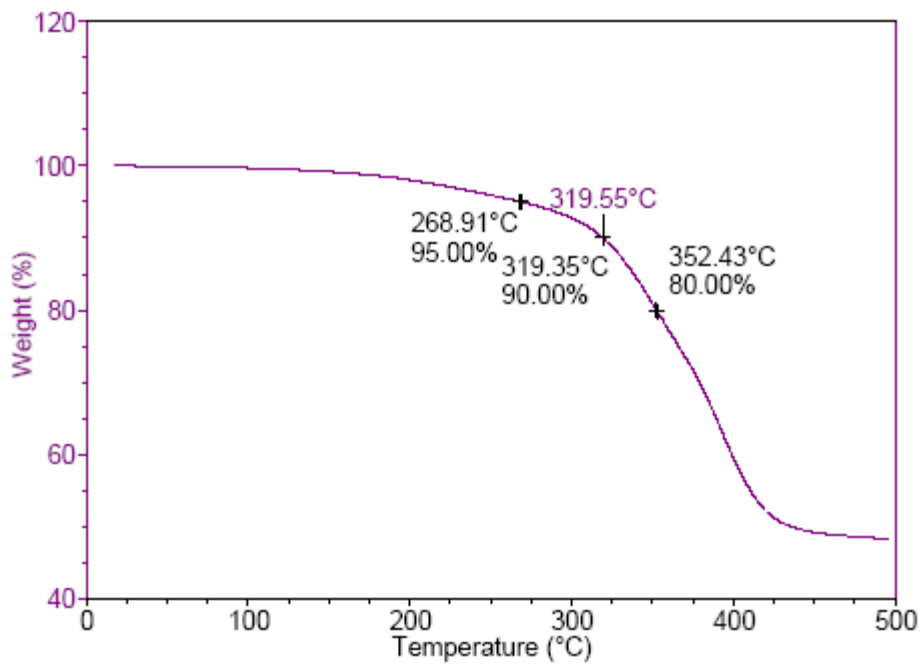


Figura 58. TGA para la placa de 20% CaCO<sub>3</sub>. Porcentajes de descomposición.

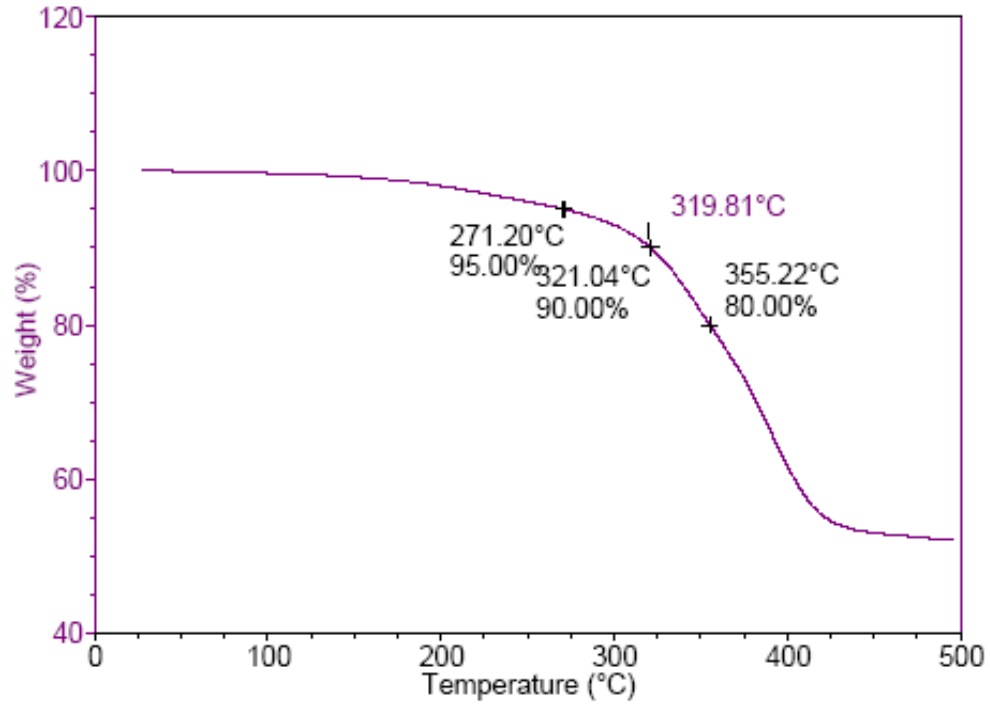


Figura 59. TGA para la placa de 30% CaCO<sub>3</sub>. Porcentajes de descomposición.

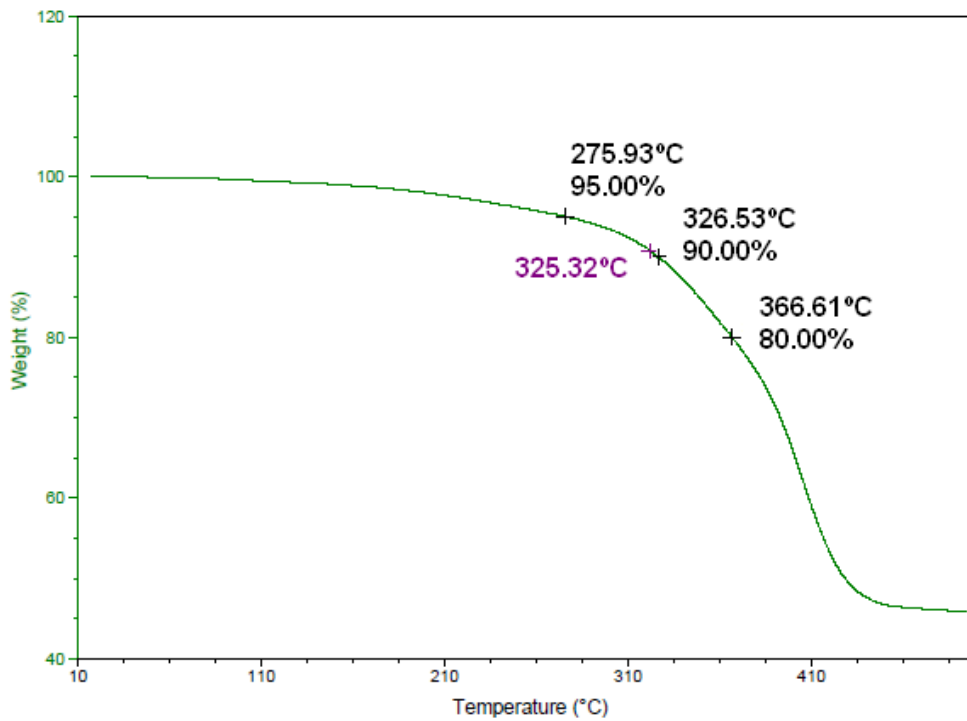


Figura 60. TGA para la placa de RAO 10% + 20% CaCO<sub>3</sub>. Porcentajes de descomposición.



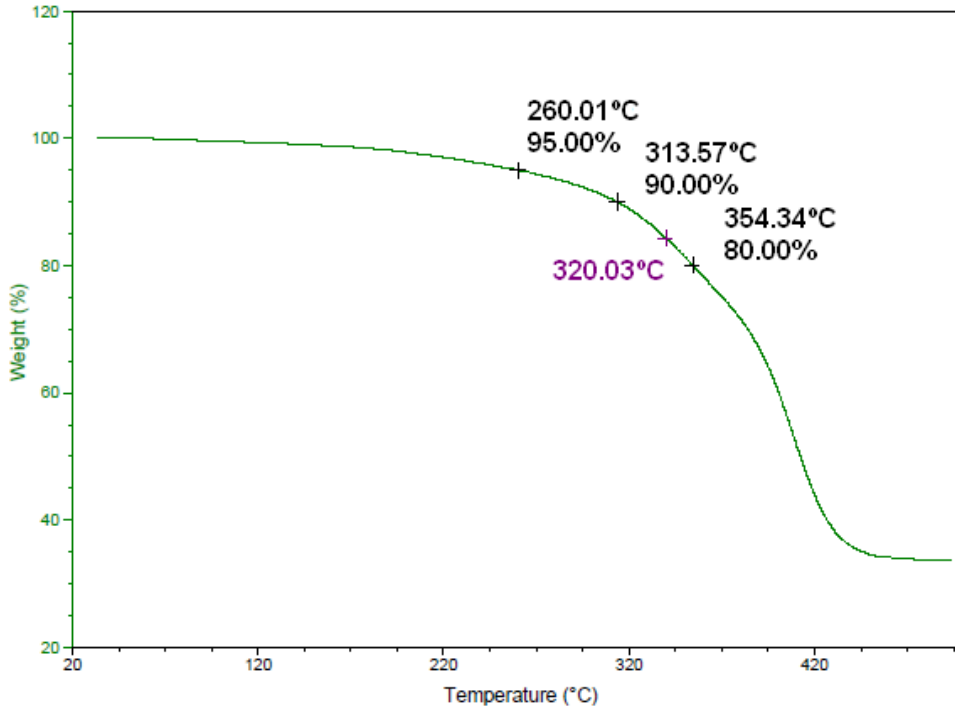


Figura 61. TGA para la placa de RAO 10% Porcentajes de descomposición.

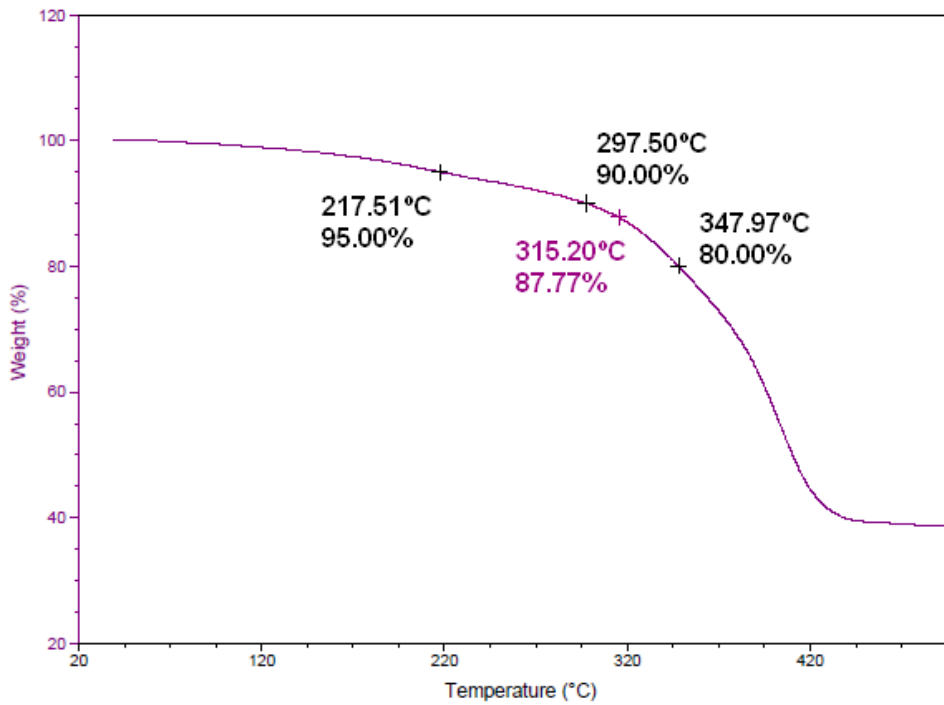


Figura 62. TGA para la placa de RAO 7% Porcentajes de descomposición.

## Anexo 2.

### Ficha Técnica de la resina H834 MAQ



MEXICANA de RESINAS, s.a. de c.v.

## RESINA POLIESTER H 834-MAQ

### INFORMACIÓN DEL PRODUCTO

#### RESINA PARA PROCESO DE LAMINACIÓN

##### PROPIEDADES DE RESINA LÍQUIDA

ESPECIFICACIÓN	VALOR	MÉTODO DE PRUEBA
Viscosidad @ 25° C , Brookfield LVF, aguja #3 a 12 r.p.m. ( cps )	700	GET - 03 - 012
Índice Tixotrópico	2.5	GET - 03 - 015
Densidad @ 25 ° C	1.11	GET - 03 - 034
Color	Azul	GET - 03 - 028
% de Sólidos	61	GET - 03 - 038

##### PROPIEDADES DE CURADO \* ( 1 ) ver parte posterior de la hoja

Tiempo de gel @ 25 ° C ( min. , seg. ) 100 gr. de resina + 1 % PMEK (BM-50)	14	GET - 03 - 017
Tiempo de Curado ( minutos )	25	GET - 03 - 017
Temperatura de Exotermia ( ° C )	165	GET - 03 - 017

##### PROPIEDADES MECÁNICAS \* ( 2 ) ver parte posterior de la hoja

PROPIEDAD	ENCAPSULADO	MET. DE PRUEBA
Resistencia a la Tensión ( PSI )	8500	GET - 03 - 049
Módulo de elasticidad en Tensión (PSI)	$5.5 \times 10^5$	GET - 03 - 049
Tensión, % de Elongación.	2	GET - 03 - 049
Resistencia a la Flexión (PSI)	13 600	GET - 03 - 050
Módulo de Elasticidad en Flexión (PSI)	$5.6 \times 10^5$	GET - 03 - 050
Dureza Barcol	40	GET - 03 - 022
HDT( °C a 264 psi) *	74	GET - 03 - 051

\* HDT= Temperatura máxima de distorsión al calor.

##### DESCRIPCIÓN

La serie H 834- MAQ de AOC / MEXICANA, es una resina poliéster insaturada, preacelerada y tixotrópica, cuyas aplicaciones son de moldeo por aspersión y moldeo manual sin cargas.

Esta resina ha sido diseñada para cubrir las necesidades de los fabricantes de artículos de plástico reforzado con fibra de vidrio de aplicación en las industrias automotriz, marina, de la construcción y artesanal, la calidad de este producto permite a AOC/MEXICANA mantenerse como líder en el mercado.

##### CARACTERÍSTICAS

- Excelente humectación con fibra de vidrio.
- Bajo nivel de contracción.
- Excelente acabado superficial.
- Mínima absorción de agua.
- Rápido desarrollo de dureza Barcol.
- Preacelerada.
- Tixotrópica, evita escurrimiento en aplicación vertical.

##### BENEFICIOS.

- Rápidez en procesos productivos.
- Elevada productividad por molde.
- Aplicación sin escurrimientos en superficies verticales.
- Corte húmedo en tiempos mínimos y de manera uniforme.

##### APLICACIONES.

- Fabricación de artículos varios de plástico reforzado fibra de vidrio utilizando método de moldeo manual y/o aspersión..

# RESINA H 834 - MAQ

## RECOMENDACIONES DE EMPLEO

A.- Se debe mantener un rango entre el 0.8 y el 2% de catalizador sobre el peso total de la resina.

B.- Se almacena a temperaturas entre los 18 - 25 ° C y una humedad relativa entre 40 - 80 % para ayudar al fabricante a obtener una mayor calidad en sus productos.

## ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO

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

Durante los meses de Verano donde la temperatura ambiente es elevada la estabilidad del producto se garantiza un máximo de dos meses a 30°C ambientales (Bajo techo).

## SEGURIDAD

Ver Hojas de Seguridad de Materiales y Hoja de Emergencia de Transportación de Resinas de AOC / MEXICANA

## CERTIFICADO ISO-9002

El Sistema de Calidad de MEXICANA de RESINAS S.A. de C.V. esta certificado de acuerdo a los estándares de ISO-9002, lo cual nos permite garantizar a nivel internacional la calidad y consistencia de nuestros productos

## NOTAS

### ( 1 )

Las características de gelado pueden variar de lote a lote debido a la concentración del catalizador, inhibidor y promotores empleados o por un exceso de humedad en el ambiente.

Los pigmentos y las cargas pueden acelerar o retardar el tiempo de gelado.

Es recomendable que antes de usar la resina, el fabricante haga pruebas con una pequeña porción de la resina para revisar las características de gelado; esto es de acuerdo a sus condiciones de operación

### ( 2 )

Las pruebas mecánicas se realizaron en un laminado sin refuerzo (Casting), a una temperatura de 25 ° C y una humedad relativa del 50 %. Las pruebas se realizaron adicionando el 1 % de PMEK al 50 %

### ( 3 )

Las resinas preaceleradas para exportación se envía e acelerador por separado para que el Cliente lo integre, esto se hace para garantizar la vida útil del producto.

Dentro de la información que poseemos los datos aquí obtenidos son confiables. Esta información se suministra al margen de cualquier otra garantía expresa o implícita, incluida toda garantía de comercialización o uso para un fin particular es independiente de cualquier otra responsabilidad contraída con el fabricante en vista de que el uso de este material esta fuera de nuestro control. Esta compañía no se hace responsable de cualquier daño o perjuicio resultado del mismo. La decisión final respecto a la utilización de este producto para el uso contemplado, el modo de empleo y el caso que su uso infrinja alguna patente, es responsabilidad únicamente del comprador.

### Anexo 3.

#### Propiedades Fisicoquímicas de la montmorillonita

#### Lit. G-105 Revised 03/29/04 POLYMER GRADE MONTMORILLONITES

Adsorbed cations can be intentionally substituted by other hydratable cations including organic cations. The degree of potential substitution is expressed as cation exchange capacity, measured in milliequivalents of substitution per 100 grams of mineral.

#### CHEMICAL ANALYSIS GRADES

Element	PGW	PGV	PGN
O	48.35	48.43	48.7
Na	4.76	4.01	3.21
Mg	2.36	2.97	1.65
Al	12.32	11.06	12.35
Si	29.3	29.82	29.65
P	0.01	0.03	0.03
S	0.13	0.12	0.06
K	0.18	0.15	0.04
Ca	0.21	0.19	0.20
Ti	0.11	0.20	0.10
Mn	0.02	0.02	0.02
Fe	2.25	3.00	3.99
TOTAL	100.00	100.00	100.00

#### Purity and Color:

All PG grades are purified to a level greater than 98% montmorillonite. Admixture minerals are generally those with specific gravities similar to montmorillonite and include albite, calcite, dolomite, orthoclase and quartz.

Color varies between grades. Color is the result of substitution by iron, titanium and manganese within the lattice structure and depends on the level of substitution and valence states of the cations. Because these metals occupy the central coordination positions within the structure, they cannot be economically removed.

#### PHYSICAL PROPERTIES

PROPERTY	PGW	PGV	PGN
Color	White	White	Off white
CEC (meq/100g) +-10%	145	145	120
Aspect Ratio	200-400	150-200	300-500
Specific Gravity	2.6	2.6	2.6
Maximum Moisture (%)	12%	18%	12%
pH (5% dispersion)	9.5-10.5	9-10	9-10
Avg. Dry Particle Size (microns)	16-22	16-22	16-22

#### Availability:

PG montmorillonites are available in 20 kgs (44 lbs) bags or drums and one metric ton bulk bags.

For more information on how Nanomers® can work for you, contact Nanocor's Technical Service Group.

© Nanomer is a registered trademark of Nanocor, Inc

*Caolin y Bentonita de Tizayuca*

---