



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

**“Aplicación de Nuevas Organoarcillas en el Desarrollo de Pinturas
Epóxicas Anticorrosivas”**

INFORME DE PROYECTO DE GRADUACIÓN

Previo a la obtención del Título de:

INGENIEROS MECÁNICOS

Presentado por:

Marco Antonio Guevara Sánchez

Marcelo Fabián Tomalá Láinez

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2011

AGRADECIMIENTO

A todas las personas que han contribuido para que este proyecto se pudiera realizar, en especial a nuestro director de tesis Msc. Andres Rigail C., por su gran apoyo, paciencia y colaboración. Al personal del CIDNA que con su gran ayuda se pudo culminar este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme
alcanzar esta meta en mi vida.

A mis padres, por brindarme
siempre su apoyo para la
culminación de mi carrera.

Marco Antonio Guevara Sánchez

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme
alcanzar esta meta en mi vida.

A mis padres, por brindarme
siempre su apoyo para la
culminación de mi carrera.

Marcelo Fabián Tomalá Láinez

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Gustavo Guerrero M.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Ing. Andrés Rigail C.
DIRECTOR DEL PROYECTO

Ing. Rodrigo Perugachi B.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Informe de Proyecto de Graduación, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

Marco Antonio Guevara Sánchez

Marcelo Fabián Tomalá Láinez

RESUMEN

La tecnología de los recubrimientos ha tenido un avance muy significativo debido a las diferentes investigaciones que se realizan en todo el mundo, especialmente a nivel nanométrico por lo que se han enfocado en la necesidad de desarrollar nuevos materiales poliméricos de alto desempeño, los cuales han sido modificados a nivel nanométrico y son requeridos para fabricar recubrimientos con características mecánicas, térmicas y anticorrosivas únicas y superiores a los del compuesto original.

Las arcillas empleadas en este proyecto fueron: la cloisite Na y la cloisite 20A. A la cloisite 20A fue necesario someterla a un proceso de lavado para la eliminación de cloruros, posteriormente fue secada. La cloisite Na no requirió el proceso de lavado ya que no presentaba cloruro en su estructura. Estas arcillas fueron tratadas con un surfactante o inhibidor volátil de corrosión como el carboxilato de amina. Se fabricaron mezclas con la resina epóxica Epon 828, el agente curador jeffamine D-320 y un porcentaje de 3% de nanoarcilla a tres concentraciones diferentes de VCI: 0,1 CEC, 0,5 CEC y 1 CEC. También se realizaron mezclas con diferentes porcentajes de aminas (phr= 22, 32, 42 y 52). Todos estos nanocompuestos se curaron a una temperatura de 30°C en una estufa. Posteriormente se evaluaron sus

propiedades térmicas mediante un Análisis Termogravimétrico (TGA) y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), luego se analizó los cambios en la estructura molecular mediante Espectrografía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) y finalmente se comprobó la existencia de una intercalación de las nanoarcillas en la matriz polimérica mediante la Difractometría de Rayos X (XRD).

Los resultados mostraron que los nanocompuestos fabricados con la cloisite Na a una menor concentración de CA produjo una mejor intercalación de la red epoxi-amina, mientras que los fabricados con la cloisite 20A existió una intercalación de la red epoxi-amina en los planos de silicato a todas las concentraciones de CA, en lo que respecta a los grados de curado de 18, 36, 72, y 168h, se observó que con la cloisite Na no existió un gran cambio en el espacio basal al aumentar el grado de curado, mientras que con la Cloisite 20A a 0.1 CEC la intercalación se mantiene dependiente a través de todos los periodos de curado. La temperatura de degradación y la temperatura de transición vítrea no se vieron afectadas por la cloisite Na o por el CA, mientras que con la cloisite 20A se obtuvo una ligera disminución no muy significativa de ambas temperaturas indicando que tampoco existió una gran influencia de la cloisite 20A o del CA.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN.....	II
ÍNDICE GENERAL.....	IV
ABREVIATURAS.....	VII
SIMBOLOGÍA.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIV
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1.	
1. INFORMACIÓN GENERAL.....	3
1.1 Objetivo General.....	4
1.1.1 Objetivos específicos.....	6
1.2 Antecedentes.....	7
1.3 Materiales y Métodos.....	8
CAPÍTULO 2.	

2. ESTADO DEL ARTE DE LOS NANOCOMPUESTOS.....	10
2.1 Introducción General de Nanotecnología.....	10
2.1.1 Uso de Nanotecnología en pinturas.....	14
2.2 Descripción General de las Resinas Epóxicas.....	17
2.2.1 Propiedades Físicas de las Resinas Epóxicas.....	22
2.2.2 Propiedades Químicas de las Resinas Epóxicas.....	24
2.3 Descripción de Agentes de Curado.....	27
2.4 Inhibidores Volátiles de Corrosión.....	29
2.5 Descripción General de Arcillas.....	32
2.5.1 Preparación y Propiedades de Organoarcillas.....	43
2.6 Nanocompuestos de Nanoarcillas en matriz epóxica.	49
2.6.1 Propiedades de Nanocompuestos de Nanoarcillas basadas en resinas epóxicas.....	54

CAPÍTULO 3.

3 PROCESO DE PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS.....	57
3.1 Descripción de Materiales y reactivos.....	57
3.2 Equipos y accesorios necesarios.....	65
3.3 Proceso a seguir para obtener el Nanocompuesto.....	70
3.4 Ensayos a realizarse.....	88
3.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	89
3.4.2 Difractometría de Rayos X (XRD).....	90

3.4.3 Espectrometría de Rayos Infrarojos (FTIR).....	94
3.4.4 Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).....	95

CAPÍTULO 4

4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	96
4.1 Método para producir probetas para realizar los ensayos respectivos.....	96
4.2 Difracción de rayos X de los nanocompuestos combinados con nanoarcillas Cloisite Na, Cloisite 20A modificados con carboxilatos de aminas. (XRD).....	97
4.3 Análisis Termo Gravimétrico de todos los nanocompuestos (TGA).....	130
4.4 Espectrometría de Rayos Infrarojos de los nanocompuestos (FTIR).....	142
4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido. (DSC).....	153

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	160
5.1 Conclusiones.....	160
5.2 Recomendaciones.....	165

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

FTIR	Fourier Transform Infrared
XRD	Difractometria de rayos X
TGA	Analisis Termogravimetrico
CA	Carboxilato de amino
CNA	Cloisite Na
C20A	Cloisite 20A
phr	Parts per hundred of resin
Td	Temperatura de Degradación
Tg	Temperatura de Transición Vítrea
CT	Compuesto Tradiconal
DSC	Calorimetria diferencial de barrido
VCI	Inhibidor volátil de corrosión

SIMBOLOGÍA

Å	Amstrong
CEC	Capacidad de Intercambio catiónica
°C	Grados centígrados
g	Gramos
kV	Kilovoltios
ml	Mililitros
Na	Sodio
%	Porcentaje
COO-	Grupo carboxílico
(2θ)	Angulo 2 teta

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 2.1	Formas para Producir Materiales Nanoestructurados.....	12
Figura 2.2	Reacción entre el Bisfenol A y la Epiclorhidrina para Formar una Resina Epóxica.....	18
Figura 2.3	Resina Epóxica de Cadena Larga y Peso Molecular Grande.	18
Figura 2.4	Representación Esquemática en Dos Dimensiones del Curado de una Resina Epóxica Termoestable Durante todas sus Fases (a, b, c, d)..	21
Figura 2.5	Estructura del Epon 828.....	26
Figura 2.6	Estructura Química del Curador Jeffamine D-230.....	28
Figura 2.7	Estructura del Carboxilato de Amina.....	31
Figura 2.8	Técnica de Emisión de vapores protectores (VpCl).....	31
Figura 2.9	El Árbol de las Esmeclitas	36
Figura 2.10	Estructura Idealizada de la Montmorillonita Mostrando el Arreglo de Láminas tipo 2:1 (2 Capas de Silicato y un Núcleo metálico). grim 1962.....	37
Figura 2.11	Hidratación de la Montmorillonita Sódica (Modificado Chenshoong chin, 2002.)	38
Figura 2.12	Configuración de los iones de Alkilomonio dentro de las Galerías de las Arcillas.....	42
Figura 2.13	Proceso de Transformación de Arcilla Sódica a Nanoarcilla Mediante el Uso de Sales de Alkylamonio.	44
Figura 2.14	Estructura Química de la Nanoracilla Cloisite 20A.....	48
Figura 2.15	Tipos de Nanocompuestos Poliméricos51	
Figura 2.16	Camino Tortuoso de los Gases a través de un Film de Nanocompuesto.	55
Figura 3.1	Resina EPON 828.....	58
Figura 3.2	Agente Curador Jeffamine D230.....	59
Figura 3.3	Cloisite Na.....	60
Figura 3.4	Nanoarcilla Cloisite 20A.	61
Figura 3.5	Surfactante RM 210.	61
Figura 3.6	Placas de Teflón.	62

Figura 3.7	Láminas de Polietileno	63
Figura 3.8	Termohigrometro.....	66
Figura 3.9	Balanza Electrónica	66
Figura 3.10	Agitador Mecánico.	67
Figura 3.11	Agitador Magnético.	68
Figura 3.12	Desecador.....	68
Figura 3.13	Estufa Digital.	69
Figura 3.14	Anemómetro y Termocupla Tipo K.....	70
Figura 3.15	Procedimiento de Lavado de las Nanoarcillas y Secado ...	73
Figura 3.16	Procedimiento del Método Seco.	75
Figura 3.17	Preparación del Compuesto Tradicional.	80
Figura 3.18	Secuencia de Fotos en la Fabricación de los Nanocompuestos	83
Figura 3.19	Nanocompuestos Fabricados.....	85
Figura 3.20	Esquema del Proceso de Fabricación de los Nanocompuestos.	85
Figura 3.21	Equipo Térmico Gravimétrico.....	89
Figura 3.22	Difractómetro de Rayos X.	91
Figura 3.23	Tipos de Portamuestras	92
Figura 3.24	Espectrómetro de Rayos Infrarojos (FTIR)	94
Figura 4.1	XRD de la cloisite Na. A 0.1/0.5/1 CEC CA en el rango de 5° a 9° (2θ)	100
Figura 4.2	Comparacion del d-spacing de CNa con el cec- ca y sistemas epoxy amine.....	103
Figura 4.3	Espectro xrd del epoxy amine CNa a 0.1, 0.5 y 1 cec ca.....	106
Figura 4.4	XRD de la cloisite Na, a 0,1CEC CA, epoxy amine, epoxy amine Na, epoxy amine Na 0,1CEC CA en el rango de 5° A 9° (2θ).....	111
Figura 4.5	XRD de la cloisite Na, a 0,5CEC CA, epoxy amine, epoxy amine Na, epoxy amine Na 0,5CEC CA en el rango de 5° A 9° (2θ).....	109
Figura 4.6	XRD de la cloisite Na, a 1CEC CA, epoxy amine, epoxy amine Na, epoxy amine Na 1CEC CA en el rango de 5° A 9° (2θ).....	111
Figura 4.7	XRD de la cloisite Na 0,5cec ca y el curado de esta al mezclarla con la epoxy amine, en el rango de 5° A 9° (2θ).....	113
Figura 4.8	XRD de la cloisite Na 0,5 cec ca mezclada con la epoxy amine a diferentes phr, en el rango de 5° A 9° (2θ).	116
Figura 4.9	XRD de la cloisite 20A, a 0,1cec/ 0,5cec/ 1cec ca en el rango de 5° A 9° (2θ).....	118

Figura 4.10	XRD de la cloisite 20A, a 0,1cec ca, epoxy amine, epoxy amine 20A, epoxy amine 20A 0,1 cec ca en el rango de 5° A 9° (2θ).....	120
Figura 4.11	XRD de la cloisite 20A, a 0,5cec ca, epoxy amine, epoxy amine 20A, epoxy amine 20A 0,5 cec ca en el rango de 5° A 9° (2θ).....	122
Figura 4.12	XRD de la cloisite 20A, a 1cec ca, epoxy amine, epoxy amine 20A, epoxy amine 20A 1cec ca en el rango de 5° A 9° (2θ).....	124
Figura 4.13	XRD de la cloisite 20A a 0,1cec ca y el curado de esta al mezclarla con la epoxy amine, en el rango de 5° A 9° (2θ).....	127
Figura 4.14	XRD de la cloisite 20A a 0,5cec y mezclada con la epoxy amine a diferentes phr, en el rango de 5° A 9° (2θ).....	129
Figura 4.15	Curvas de descomposicion termica de todas las cloisite Na Y CA.....	133
Figura 4.16	Derivadas de las curvas de descomposicion termica de todas las cloisite Na Y CA	133
Figura 4.17	TGA de los nanocompuestos fabricados con cloisite Na y CA.....	135
Figura 4.18	TGA de los nanocompuestos fabricados con cloisite Na y variacion de phr.	136
Figura 4.19	Curvas de descomposicion termica de todas las cloisite 20A Y CA	138
Figura 4.20	Derivadas de las curvas de descomposicion termica de todas las cloisite 20A Y CA.	138
Figura 4.21	TGA de los nanocompuestos fabricados con cloisite 20A.....	140
Figura 4.22	TGA de los nanocompuestos fabricados con cloisite 20A y variacion de phr.....	141
Figura 4.23	DSC del compuesto tradicional y de los diferentes nanocompuestos con la arcilla Na y ca.	155
Figura 4.24	DSC del compuesto tradicional y de los diferentes nanocompuestos con la nanoarcilla 20A Y CA	158

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 _____ Relación entre el peso molecular, el peso equivalente de epoxi, el punto de fusión y el valor de n.....	19
Tabla 2 _____ Clasificación de los filosilicatos	33
Tabla 3 _____ Valores de cec de las cloisite Na y 20A	74
Tabla 4 Error! Marcador no definido. _____ Cantidades de surfactante carboxilato amino usadas en el método seco	86
Tabla 5 _____ Tipos de nanoarcillas	76
Tabla 6 _____ Datos compuesto tradicional	86
Tabla 7 _____ Nanocompuestos fabricados.....	84
Tabla 8 _____ Datos nanocompuesto de 22 phr	87
Tabla 9 _____ Datos nanocompuesto de 32 phr.	87
Tabla 10 _____ Datos nanocompuesto de 42 phr	88
Tabla 11 _____ Datos nanocompuesto de 52 phr	88
Tabla 12 _____ Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na, A 0,1CEC/ 0,5CEC/ 1CEC CA	101
Tabla 13 _____ d- spacing del epoxy amine CNa – 0.1, 0.5 Y 1 CEC CA.	104
Tabla 14 _____ Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na, A 0,1 CEC CA, epoxy amine, epoxy amine Na, epoxy amine Na 0,1 CEC CA.	107
Tabla 15 _____ Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na, A 0,5CEC CA, epoxy amine, epoxy amine Na, epoxy amine Na 0, CEC CA.	109

Tabla 16	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na, A 1CEC CA, epoxy amine, epoxy amine Na, epoxy amine Na 1CEC CA.	112
Tabla 17	Espacio basa (Å) posición 2θ de la cloisite Na 0,5 CEC CA y del curado de la misma al mezclarla con la epoxy amine	114
Tabla 18	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na 0,5 CEC CA mezclada con la epoxy amine a diferentes phr.....	117
Tabla 19	Espacio basal (Å), posición 2θ DE LA CLOISITE 20A, A 0,1CEC/ 0,5CEC/ 1CEC CA	119
Tabla 20	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A, A 0,1 CEC CA, epoxy amine, epoxy amine 20A, epoxy amine 20A 0,1 CEC CA	121
Tabla 21	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A, A 0,5 CEC CA, epoxy amine, epoxy amine 20A, epoxy amine 20A 0,5 CEC CA	123
Tabla 22	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A, A 1CEC CA, epoxy amine, epoxy amine 20A, epoxy amine 20A 1 CEC CA	125
Tabla 23	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A A 0,1CEC CA y del curado de la misma al mezclarla con la epoxy amine.....	127
Tabla 24	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A A 0,5CEC CA y mezclada con la epoxy amine a diferentes phr, en el rango de 5° A 9° (2θ).	130
Tabla 25	Temperatura de degradación Td de los diferentes nanocompuestos y ct	135
Tabla 26	Temperatura de degradación Td de los diferentes nanocompuestos con variación de phr.....	136
Tabla 27	Temperatura de degradación Td de los diferentes nanocompuestos y ct.	140
Tabla 28	Temperatura de degradación Td de los diferentes nanocompuestos con variación de phr	141
Tabla 29	Datos obtenidos de los espectros de la arcilla cloisite Na. (Apéndice E3, E4).....	144
Tabla 30	Datos obtenidos de los espectros del carboxilato de amino. (Apéndice E5)	145
Tabla 31	Datos obtenidos de los espectros de la resina epoxica ...	146
Tabla 32	Datos obtenidos de los espectros del agente curador jeffamine D-230.....	147
Tabla 33	Datos obtenidos del espectro del compuesto tradicional epoxy amine.....	148

Tabla 34	Datos obtenidos del espectro de los nanocompuestos de la cloisite Na.....	149
Tabla 35	Datos obtenidos de los espectros de la nanoarcilla cloisite 20A.....	151
Tabla 36	Espectros del carboxilato de amino.	151
Tabla 37	Datos obtenidos del espectro de los nanocompuestos de la cloisite 20A.....	153
Tabla 38	Temperatura de transición vítrea Tg del compuesto tradicional y de los diferentes nanocompuestos con la arcilla Na y ca.....	155
Tabla 39	Temperatura de transición vítrea Tg del compuesto tradicional y de los diferentes nanocompuestos con la arcilla Na y ca, con variación de phr.....	156
Tabla 40	Temperatura de transición vítrea Tg del compuesto tradicional y de los diferentes nanocompuestos con la nanoarcilla 20A y ca.....	158
Tabla 41	Temperatura de transición vítrea Tg del compuesto tradicional y de los diferentes nanocompuestos con la nanoarcilla 20A y ca, con variación de phr.....	159

