INTRODUCCIÓN

En los actuales momentos se ha escuchado los términos nanotecnología y nanopartículas, y seguro que se los relaciona con productos de alta calidad con excelentes prestaciones. Seguramente se desconoce el alcance de estos productos y de hecho no se tiene conciencia de estar obteniendo beneficios de su aplicación más allá de lo que el “marketing” nos vende en la publicidad.

Entonces ¿cómo se debe entenderlo? Las nanopartículas de una sustancia tiene la misma composición que la sustancia en si misma a tamaño “normal” pero sus propiedades físicas y químicas son totalmente diferentes.

Se puede entender que las mismas sustancias que los rodean al pasar a tamaño manométrico descubren un mundo nuevo donde lo opaco se hace transparente (ejemplo es el bióxido de titanio que es un pigmento utilizado para la pinturas blancas y en tamaño nanométrico es transparente), lo blando se convierte en duro como una piedra, un material conductor en aislante, etc.

Estos nuevos comportamientos, algunos de ellos insospechados, son estudiados por la nanotecnología para buscar nuevas aplicaciones prácticas.

La aplicación de nanoarcillas como aditivos en recubrimientos es un campo muy prometedor con un gran potencial de desarrollo tecnológico en el campo

de nanocompuestos de polímeros. De las investigaciones previas en pinturas anticorrosivas se determinó un gran potencial para mejorar su rendimiento anticorrosivo. Este proyecto de graduación pretende utilizar un nuevo tipo de organoarcillas desarrollas en proyectos de graduación en fase de culminación.

El presente proyecto de graduación consiste en la elaboración de Nanocompuestos de resinas epóxicas, reforzadas con arcillas tipo montmorillonitas modificadas a nivel nanometrico con un inhibidor volátil de corrosión. Lo que se busca es desarrollar un procedimiento para la elaboración de films con estas arcillas, para encontrar las concentraciones óptimas con el fin de mejorar las propiedades finales, como las propiedades de barrera de los nanocompuestos que se mejoran con una correcta dispersión de las nanoarcillas dentro de una matriz epóxica, lo cual es indispensable para producir recubrimientos que sean más resistentes contra la corrosión.

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL

Los nanocompuestos tienen un campo de aplicación muy extenso, se los puede encontrar involucrados especialmente en diferentes sectores tales como la medicina, instrumentación, producción de energía, alimentación, infraestructura y seguridad. Cabe destacar que las partículas elegidas para la formación de los nanocompuestos son generalmente arcillas minerales, principalmente la arcilla esmectita del tipo montmorillonita, que al ser agregadas en pequeñas cantidades, se utiliza como refuerzo no sólo con polímeros termoestables como son las resinas epóxicas, sino también con termoplásticos como el polietileno, sobre todo en la fabricación de films y fundas para uso alimenticio y embalaje, exhibiendo marcadas diferencias en comparación con los polímeros no reforzados, debido a esto son de gran interés académico e industrial.

Los nanocompuestos son materiales bifásicos, donde al menos uno de ellos se encuentra dentro del rango nanométrico (10^{-9}m). Los nanocompuestos poliméricos son polímeros reforzados con partículas, las cuales pueden ser esféricas (3 dimensiones nanométricas), tubulares (2 dimensiones nanométricas) y laminares (1 dimensión en el rango nanométrico). Esta última, es una de las formas más adecuadas para obtener un máximo rendimiento (1).

El presente trabajo consistirá en la manufactura y evaluación de Materiales Nanocompuestos a base de Resinas epóxicas con refuerzos de arcillas esmectitas tipo montmorillonita, las cuales han sido modificadas a nivel nanométrico con un Inhibidor volátil de corrosión (VCI), basado en carboxilatos de amina, los cuales tienen como finalidad realizar un intercambio o intercalación entre las placas de las arcillas (2). El desarrollo de este tipo de nanocompuesto al ser comparado con el compuesto de resina epóxica dará una idea de la gran aplicación que tienen las arcillas tratadas con inhibidores volátiles de corrosión en el campo de la nanotecnología aplicada a pinturas anticorrosivas.

1.1 Objetivo General

Los nanocompuestos son materiales de aplicación especializada, y están posicionándose como opciones competitivas de mercado, con

resultados tangibles en ahorro de costos e incremento de desempeño y con un abanico creciente de proveedores (3).

Pese a que hace cinco o diez años se preveía que los nanocompuestos serían protagonistas de una nueva era en plásticos, es posible que nadie haya acertado a imaginar la celeridad con la que han entrado a formar parte de aplicaciones comercialmente exitosas. Una eficacia extraordinaria en la transferencia de tecnología, guiada sin duda por la promesa económica subyacente, ha hecho posible que hoy se vean multiplicados los casos de implementación de nanotecnología en plásticos. Todo esto en beneficio de la resistencia, propiedades de barrera, peso y costo de los productos moldeados (3).

Este proyecto de graduación pretende utilizar un nuevo tipo de órganoarcillas desarrolladas en el Centro Ecuatoriano de Investigación y Desarrollo en Nanotecnología (CIDNA), para la aplicación en pinturas anticorrosivas de alta resistencia a la corrosión. De esta manera se impulsa en el país el desarrollo de recubrimientos a partir de la tecnología de los llamados nanocompuestos, los cuales se encuentran actualmente en pleno

estado de desarrollo en países como Estados Unidos, Brasil, Japón, etc.

El objetivo general del presente proyecto es el desarrollo de nanocompuestos a base de resinas epóxicas y arcillas tratadas con un Inhibidor volátil de corrosión, utilizando dos tipos de arcillas tipo montmorillonita sin ningún tratamiento organófilico como la cloisite Na y otra tratada con una sal de Alkilamonio como la cloisite 20A, para de esta manera encontrar las concentraciones óptimas de organoarcilla en el desarrollo de un recubrimiento epóxico.

1.1.1 Objetivos Específicos.

- Desarrollar un procedimiento para la elaboración de films con estas arcillas en el CIDNA.
- Determinar la estabilidad térmica de los diferentes nanocompuestos.
- Evaluar la estructura molecular de las muestras.
- Realizar un análisis comparativo entre los Nanocompuestos fabricados con las diferentes arcillas con inhibidor volátil de corrosión (VCI) y el compuesto tradicional sin refuerzo.

- Comprobar la funcionalidad de las arcillas modificadas localmente con el Inhibidor volátil de corrosión (VCI).

1.2 Antecedentes

Si se observan las tendencias en desarrollo en plásticos reforzados es claro que los nanocompuestos son, de lejos, los que más atención e inversión han acaparado. Y el mensaje que entregan es que ya no son materiales de laboratorio o de aplicación especializada, sino que están posicionándose como opciones competitivas de mercado, con resultados tangibles en ahorro de costos e incremento de desempeño y con un abanico creciente de proveedores. Empresas del tamaño de Arkema, Bayer MaterialScience y Solvay ofrecen nanocompuestos como parte de su portafolio, y en América Latina la brasileña Braskem ya ha registrado dos patentes en nanotecnología. En los últimos tres años es notable el crecimiento en el número de proveedores que ofertan nanoaditivos y nanocompuestos; la mayor parte de ellos ha surgido como un joint venture entre proveedores tradicionales de resina y grupos de expertos en aplicación de nanotecnología. Los mayores esfuerzos se han hecho en mejorar la consistencia en los compuestos obtenidos, en incrementar la pureza y en mejorar las capacidades de exfoliación (separación de capas de las nanoarcillas) (3).

En el país existen varias industrias dedicadas a la fabricación de pinturas. Uno de los principales recubrimientos protectores utilizados son las pinturas epóxicas, gracias a sus características de barrera, estabilidad térmica y resistencia a sustancias químicas como ácidos y bases. La materia prima para la realización de estas pinturas son resinas epóxicas y agentes de curado de diversos tipos, los cuales son importados, ya que el país no cuenta con industria petroquímica para la elaboración de dichos productos (4).

El ambiente salino en las costas ecuatorianas acelera la corrosión en las estructuras y partes metálicas, además las precipitaciones son muy frecuentes en otras regiones del país. Debido a la agresividad del clima en el territorio, el campo de aplicación para el desarrollo de pinturas anticorrosivas es muy grande. Cada vez es mayor la demanda de este tipo de pinturas, por lo cual es muy importante desarrollar recubrimientos con mejores propiedades (4).

1.3 Materiales y Métodos

Los materiales que se utilizarán para llevar a cabo este proyecto son la resina orgánica tipo epóxica, el agente curador o endurecedor para la resina y las nanoarcillas tipo montmorillonita activadas con un Inhibidor volátil de corrosión (VCI) basados en carboxilato de amina.

El resto de materiales y su respectiva descripción necesarios para llegar a la meta se nombran en orden de acuerdo a los diferentes procesos o pasos que se tendrá que seguir en la parte experimental para obtener los compuestos, luego para transformar estos compuestos en los diferentes tipos de probetas y finalmente para realizar los diferentes ensayos programados y poder analizar así los resultados obtenidos; una descripción completa de cada material, reactivo, equipo, accesorio y proceso requerido para este proyecto se podrá encontrar en el Capítulo 3 de este documento donde se describe la Parte Experimental.

Para la caracterización de las muestras se utilizaron los siguientes equipos: Difractometro de Rayos X (XRD), Analizadores Térmicos (TGA, DSC) los cuales se encuentran en el CIDNA, y un Espectrómetro de Rayos Infrarojos (FTIR) ubicado en el IQA.

CAPÍTULO 2

2. ESTADO DE ARTE DE LOS NANOCOMPUESTOS

2.1 Introducción General de Nanotecnología.

El desarrollo de la nanotecnología a partir de la segunda mitad del siglo XX hasta el presente día es evidente. La posibilidad de manipular la materia a escala atómica, sumado el descubrimiento de nuevas propiedades y funciones a ese nivel, crean un espectro inmenso de alternativas en la creación de dispositivos, materiales o sistemas, a todos los niveles industriales posibles.

El término “nanotecnología” fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi, un investigador de la Universidad de Tokio, quien señalaba así la capacidad de manejar materiales a nivel manométrico.

Se puede establecer que la nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las

propiedades de la materia a escala manométrica [a], puesto que el término nanotecnología abarca un amplio rango de herramientas, técnicas y potenciales aplicaciones, entre las disciplinas que convergen en ella se encuentran la química, la física, la biología, la medicina y la ingeniería, entre otras. El prefijo nano en ciencia y tecnología quiere decir (10^{-9}). Un nanómetro (nm) es una milmillonésima parte de un metro, es decir, decenas de miles de veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano.

Existe un gran consenso en que la nanotecnología llevará a la humanidad hacia una nueva revolución industrial en el siglo XXI, tal como lo anuncian los expertos en este tema (5), y tal como refleja un informe de la Fundación Bankinter 'Nanotecnología: La revolución industrial del siglo XXI', lo cual supondrá numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias (6).

Se puede establecer dos tipos de nanotecnologías para producir materiales nanoestructurados tal como se indica en la siguiente figura. (7)

[a] Royal Society, UK National Academy of Science and the Royal Academy of Engineering, 2004.

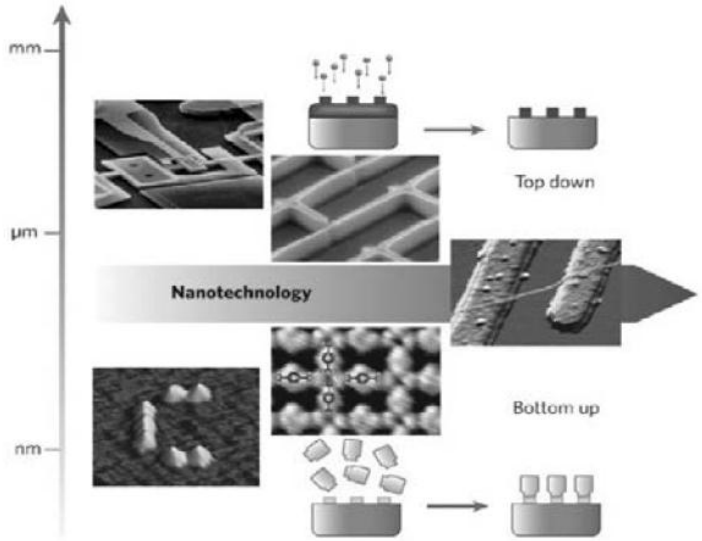

FIGURA 2.1 FORMAS PARA PRODUCIR MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (7).

Las dos formas para producir materiales nanoestructurados son las siguientes:

1.- Top-down o de arriba-abajo, desgaste o molienda método descendente físico.

Este método inicia con una pieza grande de material y a través de grabado o molienda se obtiene de ella una nanoestructura mediante la remoción de material. Las técnicas top-down ofrecen confiabilidad y con ellas se obtienen dispositivos bastantes complejos, sin embargo tienen la desventaja de requerir mucha energía y generar desperdicios, aun así con este método se pueden fabricar chips para computadora, laser, espejos de alta calidad óptica, etc.

2.- Bottom-up o de abajo-arriba, método ascendente químico.

Este método hace referencia a la construcción de estructuras átomo por átomo o molécula por molécula, para una mejor comprensión de este método se lo puede separar en tres partes:

a) **Síntesis química.** Técnica para producir materias primas como moléculas o partículas, que se pueden utilizar directamente como productos o bien, para fabricar materiales más avanzados o complejos.
b) **Autoensamble**. Técnica en la que, los átomos o moléculas se ordenan a sí mismas dentro de nanoestructuras mediante interacciones físicas y/o químicas entre las unidades básicas. El autoensamble ha ocurrido en la naturaleza durante todo el tiempo, pues es la base de la formación de todo organismo vivo, de los cristales de sal, y de los copos de nieve. Su uso en la industria es relativamente nuevo, produce pocos desperdicios y utiliza poca energía.
c) **Ensamble posicional.** Los átomos, moléculas o sus agregados son manipulados deliberadamente y posicionados uno por uno. Este método es extremadamente laborioso y no es conveniente como proceso industrial.

2.1.1 Uso de Nanotecnología en pinturas.

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas dedicados al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales), es por este motivo que las aplicaciones a medio y largo plazo son ilimitadas, actualmente los campos representativos en los cuales se están obteniendo importantes avances son:

- **Energías alternativas**, pilas (células) de combustible, dispositivos de ahorro energético.
- **Medicina,** administración de medicamentos, especialmente para combatir el cáncer y otras enfermedades.
- **Aplicaciones industriales:** construcción, tejidos, deportes, materiales, automóviles, cosméticos, pinturas, envasado de alimentos, pantallas planas, entre otros.
- **Contaminación ambiental.**
- **Prestaciones aeroespaciales:** nuevos materiales.

Los campos de aplicación de la nanotecnología son ilimitados pero el más importante que nos interesa conocer para el

desarrollo de este proyecto son las aplicaciones industriales específicamente lo que concierne a las aplicaciones en pinturas, entre los desarrollos más representativos que se han realizado a las pinturas con el uso de la nanotecnología, se puede citar las siguientes:

1.- Nuevos recubrimientos protectores que se autoreparan.

Los científicos-investigadores de la Universidad de Illinois han logrado desarrollar recubrimientos basados en nanotecnología con la capacidad de reparar rasguños y/o daños de materiales, sin intervención de un tercero.

Algo importante a destacar es que los elementos autoreparadores poseen en su interior nanocápsulas que expulsan sus químicos al detectar daño en el material recubierto, son compatibles con una gran variedad de pinturas y recubrimientos protectores.

2.- Nano-pintura que mata virus y bacterias.

Los científicos del Manchester Metropolitan University en Inglaterra han logrado crear una pintura a base de nano-partículas que mata a todo tipo de bacterias y virus que hagan

contacto con esta pintura, este tipo de pinturas se las puede aplicar en los hogares y evitar así que entren microorganismos que afecten la salud de las personas.

La clave es la utilización de dióxido de titanio a una escala de partículas ultra-pequeñas, ya que se ha descubierto que las nano-partículas reaccionan con moléculas de agua formando radicales de hidróxido, los cuales tienen la particularidad de corroer las membranas de los virus y bacterias convirtiéndolos en inofensivos “bichitos”. (8)

3.- Pintura resistente a las ralladuras

El Centro de Innovación de Nanotecnología Aplicada (I-CanNano), una compañía con sede en la India, ha desarrollado unas pinturas y recubrimientos inteligentes capaces de resistir la corrosión durante 15 años, además de absorber dióxido de carbono y, por lo tanto, reducir la contaminación; también ha desarrollado pinturas autolimpiables y antigraffiti que son resistentes a las ralladuras. Además de pinturas conductoras del calor, resistentes al calor o aislantes para diversos usos industriales, estas pinturas son utilizadas en la India, pero también se exportan a Estados Unidos, Reino Unido y Rusia.

2.2 Descripción General de las Resinas Epóxicas.

Las resinas epóxicas son polímeros termoestables que se produjeron comercialmente por primera vez en 1974.

La resina epóxica es generalmente preparada a partir de un compuesto difenol, en particular el compuesto llamado Bisfenol A, que es un compuesto polar, razón por la cual esta resina también es polar, lo que asegura su adhesión a superficies metálicas o polares.

La reacción entre el Bisfenol A y la epiclorhidrina en presencia de hidróxido sódico dan como resultado el Diglycidyl éter de Bisfenol A, que posee dos grupos epoxi reactivos en cada molécula, el diglycidyl éter de Bisfenol A es la resina Epóxica más utilizada y comercializada en la actualidad. En la siguiente figura se puede apreciar la formación de una resina epoxica.

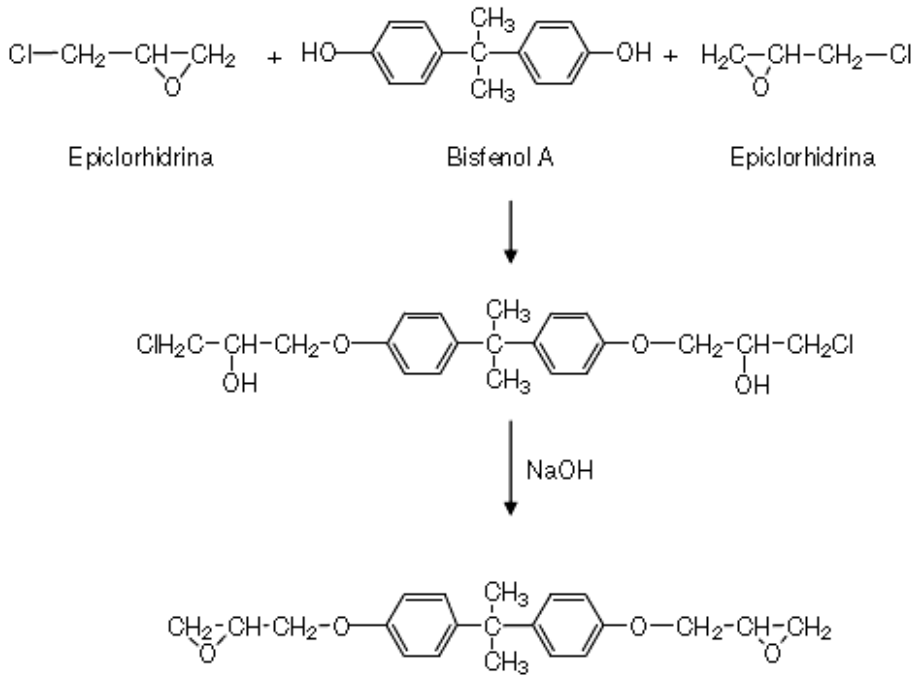

FIGURA 2.2 REACCIÓN ENTRE EL BISFENOL A Y LA EPICLORHIDRINA PARA FORMAR UNA RESINA EPÓXICA (9).

Prosiguiendo la reacción se obtienen resinas epóxicas de cadenas cada vez más largas y de pesos moleculares mayores, dependiendo del número de veces que se repite la unidad funcional que aparece entre corchetes en la siguiente figura.

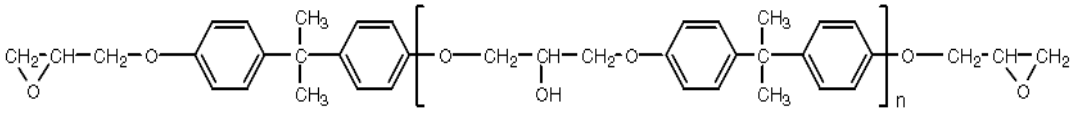

FIGURA 2.3. RESINA EPÓXICA DE CADENA LARGA Y PESO MOLECULAR GRANDE.

A medida que n aumenta, también lo hacen el peso molecular y la viscosidad, tal como se puede apreciar en la siguiente tabla.

TABLA 1
RELACIÓN ENTRE EL PESO MOLECULAR, EL PESO EQUIVALENTE DE EPOXI, EL PUNTO DE FUSIÓN Y EL VALOR DE N (9).

Valor de n	Peso molecular	Peso equivalente de epoxi	Punto de fusión ºC
0 - 1	340 - 624	170 - 312	< 40
1 – 2	624 – 900	312 – 475	40 – 70
2 – 4	900 – 1400	475 – 900	70 – 100
4 – 9	1400 – 2900	900 – 1750	100 – 130
9 – 12	2900 - 3750	1750 – 3200	130 - 150

Un concepto importante que hay que tener presente es el peso equivalente de epoxi (Epoxi Equivalent Weight, EEW), el cual se define como el peso de resina que contiene un equivalente-gramo de epoxi, en otras palabras, el peso de resina que contiene un grupo epoxi. Este valor se lo puede calcular dividiendo el peso molecular de la resina por el número de grupos epoxi, o a su vez este valor de EEW se lo puede encontrar en el catálogo de los fabricantes de los diferentes tipos de resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas son ampliamente utilizadas en aplicaciones estructurales y en compuestos (composites), debido a que es posible componer con ellas recubrimientos, que, cuando se aplican y curan adecuadamente, presentan una excepcional combinación de rigidez, dureza, alta temperatura de distorsión en caliente, estabilidad térmica y ambiental, y una respetable resistencia al creep, además una alta capacidad de adherencia, flexibilidad, resistencia a la abrasión a la mayoría de los solventes y al ataque químico.

La mezcla entre una resina epóxica y un endurecedor o agente de curado (dependiendo de la especificación del fabricante), produce al aplicarse una capa sólida, dura, resistente a aguas dulces o saladas, ácidos débiles, álcalis, solventes alifáticos y temperaturas de 120° C en seco y 80° C a 100° C en inmersión aproximadamente.

La reacción de esta mezcla es rápida en las primeras horas, por eso la vida útil de estos productos es del orden de 4 a 6 horas a temperatura ambiente, y luego la reacción se vuelve lenta. En estos casos se utiliza el término "curado" del producto. Las propiedades de resistencia mecánica y química finales se alcanzan generalmente una semana (7 días) después de preparada y aplicada la mezcla, el

epóxico después de haberse curado completamente a temperatura ambiental se vuelve un plástico sólido de alta resistencia.

Para obtener mejores resultados con las resinas epóxicas el producto debe ser utilizado en condiciones secas con humedad baja (inferior al 65%) y la temperatura entre 15º C y 30º C.

El Tiempo de Curado es el período de transición de una mezcla epóxica que va del estado líquido al sólido. La velocidad de la reacción y el tiempo total de curado varían y dependen de la temperatura y de la masa de la mezcla, lo cual puede dividirse en cuatro fases tal como se observa en la siguiente figura.

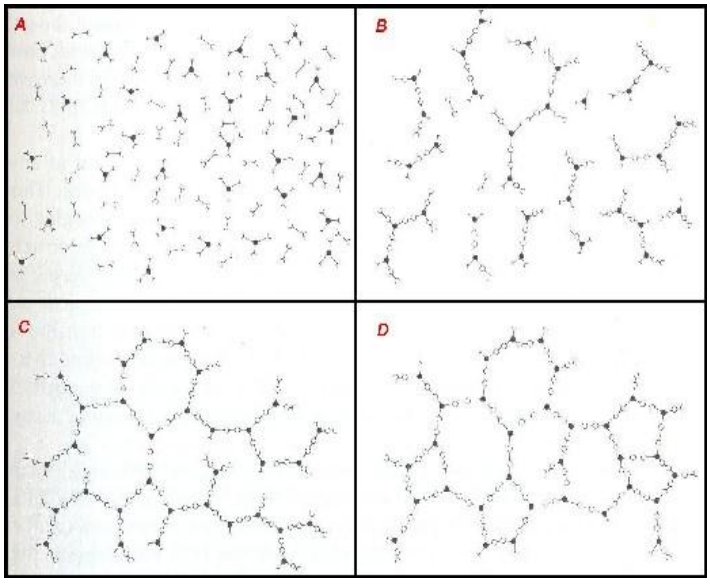

FIGURA 2.4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA EN DOS DIMENSIONES DEL CURADO DE UNA RESINA EPÓXICA TERMOESTABLE DURANTE TODAS SUS FASES (A, B, C, D).

En donde la **Fase A** corresponde al tiempo sin reacción que es el periodo de la mezcla de resina/endurecedor en estado líquido y en la cual se puede trabajar con ella.

La **Fase B** corresponde al inicio de la reacción química dentro de las primeras horas de vida del compuesto.

La **Fase C** del curado, es aquella en la que el epóxico pasa del estado líquido al estado de aglutinación o gelación. En esta etapa el epóxico ya no es pegajoso.

Y finalmente en la **Fase D**, el epóxico se ha curado y se ha desarrollado el 90% de su resistencia definitiva. El epóxico continuará curándose durante varios días hasta que terminen todas las reacciones químicas. (10)

2.2.1 Propiedades Físicas de las Resinas Epoxicas.

Básicamente las propiedades físicas de las resinas epóxicas son las siguientes:

- Buena adherencia a la mayoría de sustratos.
- Gran tenacidad.

- Elevada dureza superficial y en profundidad.
- Buena resistencia a la abrasión.
- Alta resistencia a la humedad, y a la intemperie.
- Gran impermeabilidad y resistencia a la penetración de agua dulce y de mar.
- Resistencia al calor hasta los 120º C en seco y hasta los 80ºC en inmersión aproximadamente.
- Gran durabilidad.
- Bajo porcentaje de encogimiento o contracción durante y después del curado.
- Gran rango de viscosidad, dependiendo del tipo de resina epóxica y del agente de curado.

Por el contrario, las resinas epóxicas poseen las siguientes limitaciones:

- Baja retención de color y brillo.
- Tendencia a amarillear a la intemperie.
- Temperatura mínima de curado de 5 – 10°C.

Entonces las propiedades físicas de un recubrimiento epóxico dependen del tipo de resina a utilizar, del tipo de agente de

curado, de los modificadores añadidos a la mezcla como son cargas, pigmentos, solventes, etc., y de la temperatura a la cual se realiza el proceso de curado.

2.2.2 Propiedades Químicas de las Resinas Epóxicas

Las propiedades químicas de las resinas epóxicas se encuentran descritas en forma general a continuación:

Las resinas epóxicas tienen una buena resistencia a la mayoría de los ácidos inorgánicos no oxidados; sin embargo, la concentración y la temperatura son factores limitantes para su resistencia. Generalmente, si el recubrimiento va a estar sujeto a exposición continua se recomienda espesores de recubrimiento de 7 o más miles de espesor (11).

Las resinas epóxicas no son recomendadas para condiciones severas de oxidación tales como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico, ácido crómico, y soluciones de peróxido de hidrógeno o hipoclorito de sodio.

Los recubrimientos de resinas epóxicas son resistentes al contacto con Ácidos Orgánicos como los ácidos grasos excepto a altas temperaturas.

Los recubrimientos de resinas epóxicas presentan una buena resistencia a la mayoría de las soluciones salinas y pueden ser usados a temperaturas hasta los 82º C aproximadamente (11).

Los recubrimientos de resinas epóxicas, en general, son resistentes a todos los aceites comunes ya sean minerales, animales o vegetales; y no sufren alteraciones al contacto con gasolina, diesel, lubricantes y otros hidrocarburos alifáticos.

En lo que respecta a la toxicidad, esta depende de la formulación del fabricante, pero curados adecuadamente, los films de resinas epóxicas no son tóxicos y son apropiados para usar con productos alimenticios.

En el desarrollo de este proyecto se va a utilizar la resina epóxica EPON^{TM} 828, a continuación se detalla las características más importantes de esta resina.

Resina EPON ™ 828, es un compuesto derivado a partir de un difenol, conocido químicamente como DGEBA (Diglycidyl ether bisphenol A) por sus siglas en inglés y cuya estructura química se encuentra ilustrada en la siguiente figura.

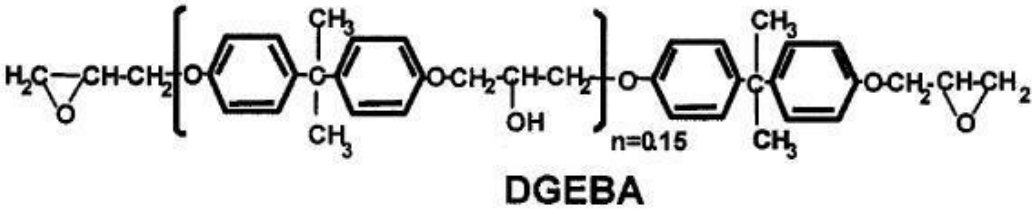

FIGURA 2.5 ESTRUCTURA DEL EPON 828.

Cuando es endurecida con agentes de curado adecuados, se obtienen muy buenas propiedades mecánicas, dieléctricas, adhesivas y de resistencia química. Debido a esta versatilidad, la resina EPON 828 se ha convertido en una resina epóxica estándar que se utiliza para diversas aplicaciones, incluyendo la síntesis de compuestos.

La resina EPON 828 puede ser curada con una gran variedad de agentes de curado en función a las propiedades deseadas del producto terminado y a las condiciones del procesamiento que se vayan a emplear. Las principales características de esta resina son:

- Excelentes propiedades mecánicas y eléctricas debido a su bajo contenido de cloro y estabilidad dimensional.

- Es capaz de mezclarse con pigmentos y con una gran cantidad de rellenos ya sean orgánicos, inorgánicos o metálicos.
- Alta resistencia al agua, a los químicos y al desgaste.
- Alta adhesión a los metales y cementos.
- Equivalente epóxico (en peso): 185 – 192 g/eq.

2.3 Descripción de Agentes de Curado.

Los agentes de curado son compuestos químicos los cuales están compuestos principalmente por derivados complejos (fenoles, ácidos orgánicos e inorgánicos) portadores de hidrógenos activos que reaccionan activamente con las resinas epóxicas.

Dependiendo de la aplicación final, se seleccionará la combinación de resina epóxica - agente de curado adecuada, con el fin de manipular características como estabilidad del sistema, cinética de curado, forma física, temperatura de transición vítrea Tg, rendimiento mecánico y resistencia química.

Los agentes de curado más utilizados son las aminas que pueden ser divididas en poliaminas (alifáticas, cicloalifáticas, aminas

terciarias e imidazoles), aminas aromáticas, y aminas convertidas (poliamidas y amidoaminas). (4)

Para el desarrollo del proyecto se va a utilizar una Diamina Polieter cuyo nombre comercial es Jeffamine D-230 la cual va a ser descrita a continuación.

Jeffamine D-230, es una Diamina Polieter con baja viscosidad, bajo color (casi incolora) y una moderada reactividad durante el curado epóxico. Su estructura química se encuentra ilustrada en la figura que se muestra a continuación.

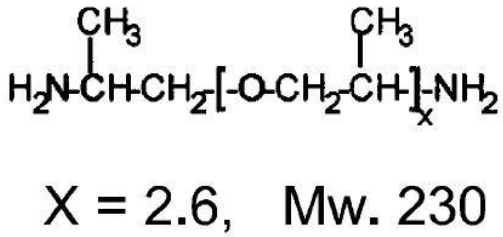

FIGURA 2.6. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL CURADOR JEFFAMINE D-230.

El efecto que producen los radicales metil (CH3) pendantes de la estructura da a las resinas curadas una relativamente alta capacidad de elongación, buena dureza y alta resistencia térmica. Las principales propiedades de este agente curador se encuentran descritas a continuación:

- Viscosidad (Viscosímetro Brookfield): 9 cps a 77º F.
- Gravedad Específica: 0.948 a 20/20º C.
- Densidad: 7.9 lb/gal a 20º C.
- Punto de inflamación: 250º C.
- Contenido de Agua (% en peso): 0.1
- Contenido total de aminas: 8.4 meq/g.

El agente curador Jeffamine D-230 (32 phr: Parts per Hundred parts of Resin) debe ser mezclado completamente con la resina. El curado a elevada temperatura es preferible para desarrollar completamente las propiedades finales de la pintura, pero también se pueden obtener buenas propiedades si la pintura es curada a bajas temperaturas.

2.4 Inhibidores Volátiles de Corrosión.

Los inhibidores de corrosión, son productos que actúan ya sea formando películas sobre la superficie metálica o bien entregando sus electrones al medio. Existen varios tipos de inhibidores de corrosión entre los más importantes son los siguientes:

- **Inhibidores de Contacto** no migratorios, los cuales se pueden dividir en: Anódicos (Nitritos de Calcio, cromatos, fosfatos de monofloruros) y Catódicos (Zinc, Arsénico)

- **Inhibidores en Fase de Vapor** migratorios, los cuales pueden dividirse en: Aminoalcoholes y Mixtos (Carboxilato de Amina).

De esta clasificación los más importante para el proyecto son los inhibidores de corrosión volátiles (o de fase vapor) los cuales son sustancias químicas vaporizantes que combaten la corrosión mediante la formación de barreras iónicas sobre las superficies metálicas. Estas barreras obstaculizan que la humedad y los agentes corrosivos disueltos en ella, reaccionen con los átomos metálicos e inicien la corrosión.

Los inhibidores Mixtos pertenecientes al grupo de los inhibidores de corrosión volátiles retrasan el inicio de la corrosión y cuando esta se inicia disminuyen las reacciones anódicas y catódicas que se presentan en las estructuras metálicas.

Los inhibidores Mixtos están presentes en el mercado desde 1996, y son basados en Carboxilatos de Amina cuya estructura se puede apreciar en la siguiente figura.

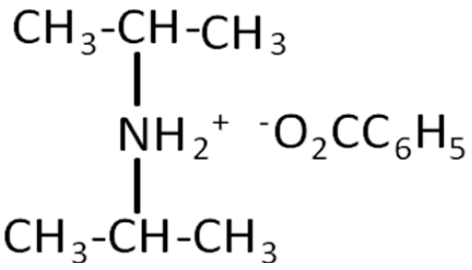

FIGURA 2.7 ESTRUCTURA DEL CARBOXILATO DE AMINA

El inhibidor Carboxilato de Amina es un inhibidor volátil multimetal que protege en tres fases que son: contacto, vapor e interface, es decir utiliza una técnica VpCI para realizar la protección tal como se indica en la figura y la cual consiste en:

- La Vaporización y migración.
- La Condensación en las superficies metálicas.
- Y los iones +/- forman una capa Monomolecular en presencia de la humedad.

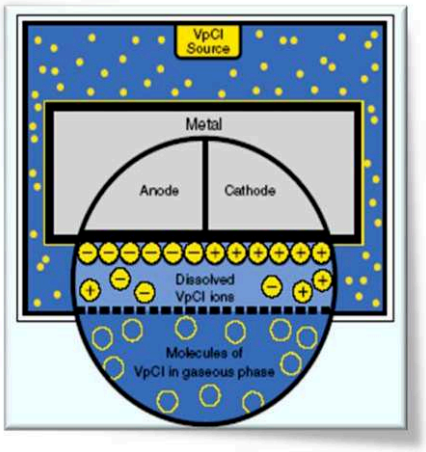

FIGURA 2.8 TÉCNICA DE EMISIÓN DE VAPORES PROTECTORES (VpCI)

Para el desarrollo del proyecto se va a utilizar un inhibidor volátil de corrosión llamado Carboxilato de amino RM 210, a continuación se detalla sus características más importantes.

Carboxilato de Amino RM 210. Es un inhibidor de corrosión orgánico, que ha sido utilizado en pinturas, desengrasantes, fundas plásticas, limpiadores para metales, de aspecto sólido cristalino.
Es un surfactante de tipo mixto ya que posee un grupo carboxilo y un grupo amino. Los carboxilatos ácidos pueden ser neutralizados con algunos cationes exóticos (como por ejemplo Bi), pero comúnmente reaccionan con NaOH para formar sales de carboxilato de sodio.

Como resultado, las aminas proveen protección catódica creando una barrera e inhibiendo la formación de H2 en ambientes ácidos. Surfactante que ha sido utilizado como inhibidor orgánico de corrosión en pinturas, desengrasantes, fundas plásticas, limpiadores para metales.

2.5 Descripción General de Arcillas.

El término Arcilla desde el punto de vista mineralógico engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas

propiedades físico-químicas dependen de su estructura y tamaño de grano el cual es inferior a los 2 um.

Los filosilicatos se clasifican dependiendo de que sean bilaminares o trilaminares y dioctaedricos o trioctaedricos tal como se muestra en la siguiente tabla.

TABLA 2

CLASIFICACIÓN DE LOS FILOSILICATOS

	DIOCTAEDRICOS		TRIOCTAEDRICOS	
BILAMINARES T : O 1:1		Caolinita		Antigorita
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo
		Dickita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
TRILAMINARES T : O : T 2 : 1	Pirofilita		Talco	
		Montmorillonita		Saponita
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas	
	Illitas			
		Moscovita		Biotita
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita
				Lepidolita
T : O . T : O 2 : 1 : 1	CLORITAS			
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita	

Es así que los filosilicatos pueden estar formados por:

- **Dos capas:** una tetraédrica y una octaédrica, denominándose bilaminares, de estructura **1:1**, o **T:O.**
- **Tres capas:** una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, de estructura **2:1**, o **T:O:T.**

Donde a la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina. Si todos los huecos octaédricos están ocupados, a la lámina se denomina trioctaédrica (donde el Mg^{2+} es dominante en la capa octaédrica), y si sólo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica donde el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante.

Entre los recursos minerales más importantes que figuran como materia prima dentro de la industria se encuentran las denominadas arcillas especiales, las cuales están constituidas fundamentalmente por un solo tipo de mineral de la arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral, este tipo de arcillas especiales se dividen en:

- Caolines y arcillas caoliniferas,
- Bentonitas,
- Sepiolita y paligorskita,

de las cuales la más importante para este proyecto y estudio es la Bentonita, debido a que es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, ya que dentro de este grupo se encuentran las arcillas montmorillonitas que son el principal componente de las nanoarcillas.(12)

Comúnmente en el mercado se encuentra el término arcillas bentoniticas en lugar de montmorillonita, debido a que la bentonita es “una arcilla rica en montmorillonita ($Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$), compuesta por partículas inferiores a 2 μm que está formada esencialmente por silicatos alumínicos hidratados de estructura reticular aplanada” (13).

Básicamente la bentonita es el nombre comercial dado a un mineral arcilloso rico en montmorillonita, las cuales se las clasifica como:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

A continuación se exponen las principales características de la arcilla montmorillonita.

La Montmorillonita (Na o Ca); es un filosilicato perteneciente al grupo de las esmectitas tal como se muestra en la figura 2.9, de estructura 2:1, su origen es volcánico y está constituida principalmente por partículas de sílice y alúmina.

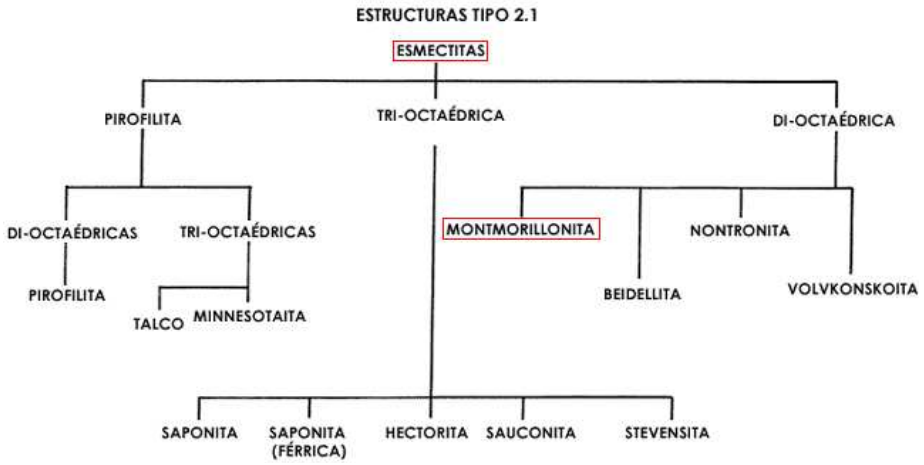

FIGURA 2.9. EL ÁRBOL DE LAS ESMECTITAS (13).

Una sola lámina de montmorillonita está formada por dos capas tetrahedrales de dióxido de silicio que forman un sándwich en medio del cual se encuentra una capa octahedral metálica formada generalmente por Magnesio y Aluminio, la distancia entre capas tiene aproximadamente 9.5 Å de espesor.

La sustitución isomórfica dentro de las capas (ejemplo Al^{+3} remplazado por Mg^{+2} o Fe^{+2}) genera una carga negativa. Estas capas se organizan de estilo paralelo con forma de camada con un Van Der Walls entre ellas, llamadas intercapas o galerías como se indica en Figura 2.10. (13,14)

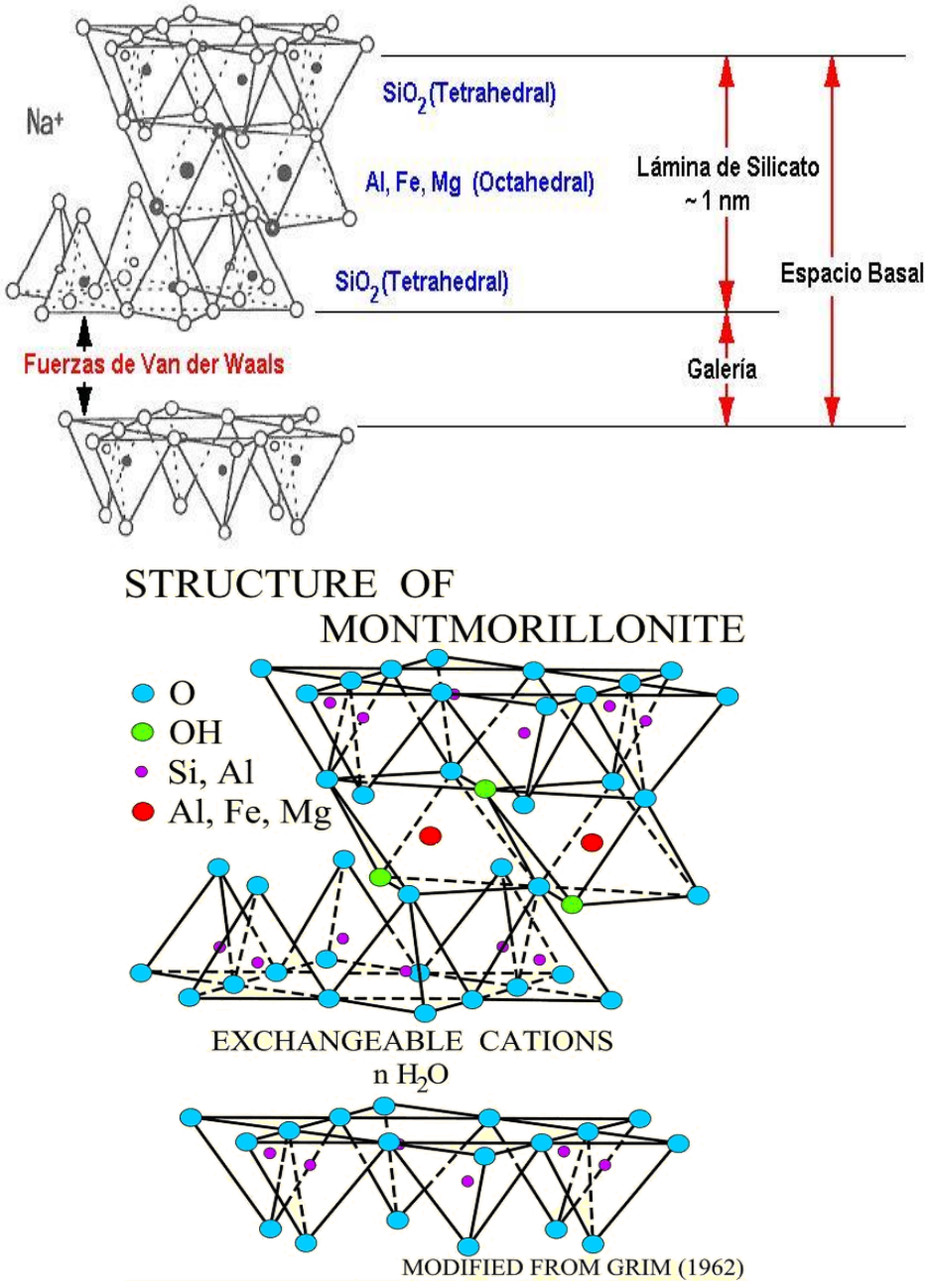

FIGURA 2.10. ESTRUCTURA IDEALIZADA DE LA MONTMORILLONITA MOSTRANDO EL ARREGLO DE LÁMINAS TIPO 2:1 (2 CAPAS DE SILICATO Y UN NÚCLEO METÁLICO). GRIM 1962.

La montmorillonita tiene la propiedad de absorber cationes debido a que la superficie interlaminar tienen excesiva carga negativa la que será balanceada o compensada por esos cationes absorbidos, donde los más prominentes son (Na+, Ca+2, Mg+2, K+) (15). La característica más importante de la montmorillonita es la capacidad de absorber agua (hidratación) en la intercala por medio de sus cationes hidratables, representado en la figura 2.11, que en estado natural es capaz de absorber hasta 7 veces su peso en agua.

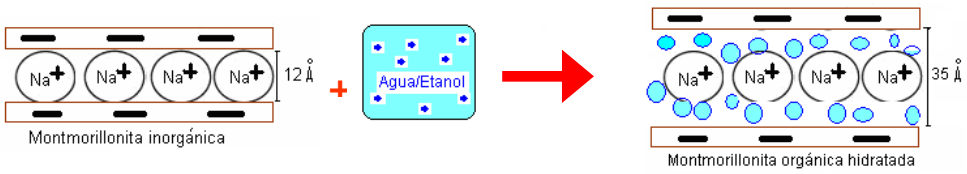

FIGURA 2.11. HIDRATACIÓN DE LA MONTMORILLONITA SÓDICA (MODIFICADO CHEN SHOONG CHIN, 2002.)

La montmorillonita por ser un mineral inorgánico da como resultado a que exista incompatibilidad con muchos materiales orgánicos por ello es importante conocer que a su vez los cationes inorgánicos absorbidos también pueden ser intencionalmente sustituidos por otros cationes hidratables incluyendo cationes orgánicos tales como aminas y alcoholes (Grim 1962), dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espaciado reticular) y por lo tanto hinchamiento. Debido a su avidez por el agua y las moléculas

orgánicas las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales, alimentación animal y hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo.

Las arcillas en general han sido reconocidas potencialmente como rellenos de materiales en compuesto de matrices poliméricas, donde el nivel de pureza, la capacidad de intercambio catiónico y el radio espectral son las características de mayor importancia en estas, por ejemplo las arcillas puras mejoran los efectos de las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos y optimiza la claridad de películas de empaque (Lan, 1999).

La pureza se la define por la cantidad de montmorillonita sódica presente con otro mineral en una muestra. El color del material puede ir desde blanco a verde oliva claro, crema, amarillo, rojo, café y algunos azul cielo cuando está fresca, pero se torna amarillenta rápidamente al exponerlo al aire. Cuando ésta, esta mojada, tiene alta plasticidad y es resbaladiza, frecuentemente tiene apariencia grasosa o pálida (16).

La capacidad de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior, en los espacios interlaminares, o en otros

espacios interiores de la estructura de la montmorillonita se expresa como la Capacidad de Intercambio Catiónico, medido en miliequivalentes de sustitución por 100 gramos de mineral seco, que para el caso de las montmorillonitas están en el rango de 80-200 meq/100g. La carga de montmorillonita que se aplica a polímeros oscila entre los 5 y 25% dependiendo del grado de enlace de hidrógeno con el polímero y de los requerimientos de la aplicación (17).

Un concepto importante que se debe tener en cuenta para la modificación de las arcillas es los Modificadores Orgánicos (Surfactantes).

Los Surfactantes, también llamados agentes activos de superficie o inhibidores, son moléculas que contienen al menos un grupo hidrofílico de cabeza y un grupo de cola hidrofóbico.

Los surfactantes catiónicos son moléculas con carga positiva en los grupos de cabeza. Estos surfactantes usualmente están formados de largas cadenas de grupos amino y largas cadenas de sales de amonio.

Los surfactantes anódicos son moléculas con carga negativa en los grupos de cabeza. Como ejemplos, hay las sales ácidas de carboxilato y las sales ácidas sulfónicas. Los surfactantes mixtos (zwitteriónicos) son moléculas que contienen grupos de cabeza con ambas cargas; grupo positivo (Amonio) y grupo negativo (carboxilato o sulfónico).

Estos materiales son los típicos inhibidores de corrosión usados en aceites de lubricación y son más difíciles de remover por acciones química o mecanoquímicas que por las películas de una sola capa formadas por los inhibidores anódicos y catódicos.

Los surfactantes neutros son moléculas con carga neutra en los grupos de cabeza como los óxidos de polietileno y amino alcohol. (2)

Los Modificadores orgánicos son un importante componente de las nanoarcillas u órganoarcillas, donde los iones de alkilomonio son los cationes orgánicos generalmente utilizados para el proceso de intercambio con la montmorillonita, ya que pueden intercambiarse fácilmente con los cationes situados en las galerías (18).

Además, la naturaleza no polar de sus cadenas reduce las interacciones electrostáticas entre las láminas, lo que resulta en un amplio espacio interlaminar, el cual facilita la difusión polimérica.

Los iones de alkilamonio más empleados se basan en alquiláminas primarias. Su fórmula básica es CH3-(CH2)n-NH3+, donde n representa la longitud de cadena, la cual oscila entre 1 y 18 carbonos, demostrando que la exfoliación laminar se ve favorecida cuando se emplean iones con una longitud de cadena superior a 8 átomos de carbono; mientras que con cadenas más cortas, se conducía a la formación de estructuras aglomeradas (19).

Dentro de las galerías, los iones de alkilamonio se acomodan de diversas formas en función de la densidad de carga de la arcilla. Así, los iones adoptan formas monocapa, bicapa, o monocapas tipo parafina, (20) tal como se esquematiza en la figura 2.12.

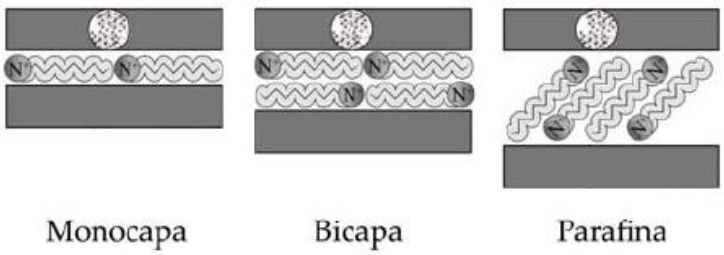

FIGURA 2.12. CONFIGURACIÓN DE LOS IONES DE ALKILOMONIO DENTRO DE LAS GALERÍAS DE LAS ARCILLAS. (1)

El surfactante o inhibidor usado en esta investigación fue el Carboxilato de Amino (mixto).

2.5.1 Preparación y Propiedades de Organoarcillas.

Las Nanoarcillas son arcillas modificadas mediante la manipulación controlada a nivel nanométrico, con un diseño específico de su estructura para cada aplicación. El término “Nanoarcillas” es un nombre dado exclusivamente por empresas comercializadoras, y el término órganoarcilla es el nombre reconocido científicamente.

Para una aplicación en matrices poliméricas , la órganoarcilla se obtienen de la montmorillonita la cual tiene una característica hidrofílica, lo que dificulta su exfoliación completa y dispersión dentro de los polímeros convencionales que suelen tener un carácter hidrófobo. Por esta razón, normalmente se modifica la montmorillonita a través de la sustitución de sus iones de sodio por iones de amonio orgánico, dando como resultado un complejo órgano-arcilloso que si es compatible con los materiales plásticos, de manera que las plaquetas individuales pueden dispersarse más

fácilmente en la matriz polimérica, tal como se muestra en la figura 2.13.

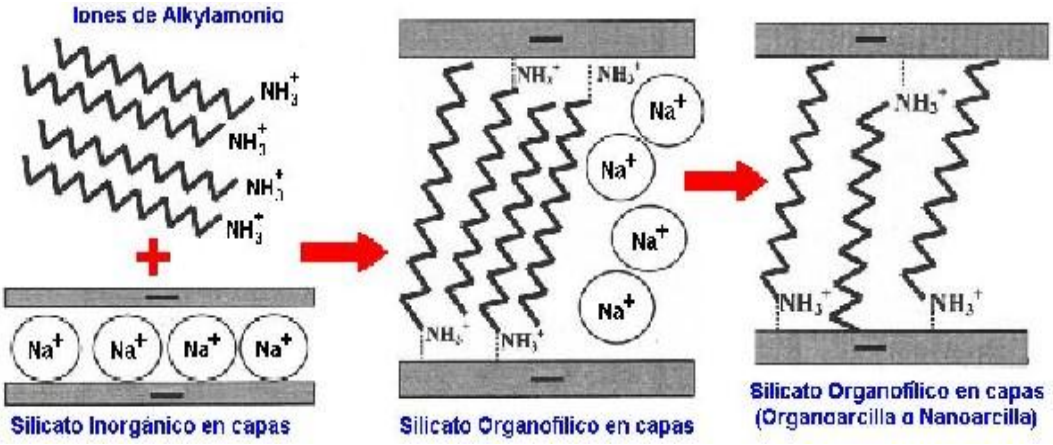

FIGURA 2.13. PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE ARCILLA SÓDICA A NANOARCILLA MEDIANTE EL USO DE SALES DE ALKYLAMONIO.

Además al momento de realizar el intercambio catiónico se reduce la atracción de "partícula-partícula" de la montmorillonita, dando como resultado la expansión de la distancia (galería) entre capas, alrededor de 20Å. Dependiendo de la metodología que se utilice para obtener órganoarcillas se puede lograr distancias mucho más grandes entre capas.

Entonces las nanoarcillas son un material híbrido (orgánico e inorgánico) donde los cationes inorgánicos como el Ca^{+2}, Na^{+},

K^+, entre otras, fueron reemplazados por cationes orgánicos por medio de intercambio catiónico. (13,14)

En el sector de los plásticos, las nanoarcillas tienen una relevancia muy significativa. Concretamente, la montmorillonita es el aluminosilicato laminar más utilizada como nanoarcilla. A diferencia del talco o la mica, la montmorillonita se deslamina y se dispersa en láminas individuales de 1 nm. de espesor. La deslaminación da lugar a un notable aumento de la relación superficie-volumen. En los nanocompuestos, las láminas de montmorillonita se pueden separar parcialmente dando lugar a los nanocompuestos intercalados, o se pueden separar completamente para dar lugar a los nanocompuestos exfoliados.

Propiedades físicas y química de las nanoarcillas.

El carácter híbrido de las nanoarcillas las hace compatibles con materiales orgánicos, logrando absorber alrededor del 40 al 70% de su peso en aceites.

El carácter organofílico se logra mediante el intercambio de los cationes inorgánicos de la arcilla por iones tipo onium de las

sales de alkilamonio en la superficie de la galería, con el fin de emparejar la polaridad de superficie de la arcilla con la polaridad del intercambio catiónico, además de expandir la galería entre placas de silicato.

El aspect ratio es el resultado de la división de L/D, siendo L el largo de las placas de la nanoarcillas y D su espesor. Al tener espesores muy bajos (del orden de 1nm.) y dimensiones de largo y ancho muy grandes (mayores a 100 nm.), los valores del aspect ratio pueden variar desde 100 hasta 1000. Cabe recalcar que es un valor adimensional.

Una de las propiedades más importantes de las nanoarcillas es su Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), y se lo puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que la organoarcilla puede absorber a un determinado pH, y es equivalente a la medida del total de cargas negativas. Se expresa en miliequivalentes por 100 gramos de mineral seco (meq/100g). El valor CEC para las nanoarcillas se encuentran alrededor de 80 meq/100 g.

El área superficial o superficie específica de una arcilla es la suma del área de la superficie externa más la interna (si es que existe) de las plaquetas constituyentes, por unidad de masa, y viene expresada en m^2/g. El área superficial de las nanoarcillas es en promedio 750 m/g, y es proporcional al aspect ratio.

Ventajas

Las nanoarcillas aparte de reducir costos proporciona propiedades especiales a los nanocompuestos formados con ellas, tales como:

- Mayor resistencia a la corrosión y retardancia a la flama.
- Incremento de las propiedades de barrera a humedad, solventes orgánicos, Vapores químicos, gases, gasolina y sabores.
- Baja densidad y mejor claridad y brillo
- Mayor resistencia mecánica.

En el desarrollo de este proyecto se va a utilizar la cloisite Na y la cloisite 20 A para formar los nanocompuestos, a continuación se detallan sus características más importantes.

Cloisite Na.

Cloisite Na+ (Sódica) es una montmorillonita natural que no ha sido modificada por ningún modificador orgánico. Se la usa frecuentemente como aditivo para los plásticos mejorando varias de las propiedades físicas como la resistencia mecánica, HDT, CLTE y mejorar la barrera contra la humedad, de color Blanco opaco con un espaciamiento basal de d_{001} = 11.7 Å.

Cloisite 20 A.

La Cloisite 20A, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (2M2HT, dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium). Donde HT es Tallow hidrogenado y T es Talow: ~65% C18, ~30% C16, ~%5 C14. Anion: cloruro.

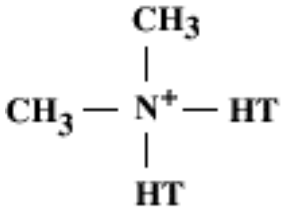

FIGURA 2.14. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA NANORACILLA CLOISITE 20A

La nanoarcilla Cloisite 20A está conformada por placas de silicatos de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica hasta obtener placas con un espesor de aprox. 1 nm. y dimensiones de 70 a 150 nm. en largo y ancho, y ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros para mejorar varias propiedades físicas tales como refuerzo, HDT y barrera. Sus propiedades típicas se encuentran descritas a continuación:

- Color: Blanco opaco.
- Modificador orgánico: 2M2HT (dimethyl, dihydrogenated tallow, Amonio cuaternario).
- Concentración del modificador: 95 meq / 100 g arcilla.
- Porcentaje de humedad < 2%.
- Porcentaje de peso perdido en ignición: 38%.
- Gravedad específica: 1.77 g/cc.
- Espacio basal: d_{001} = 24.2 Å.

2.6 Nanocompuestos de Nanoarcillas en Matriz Epoxica.

Los nanocompuestos poliméricos fueron desarrollados en los laboratorios de investigación y desarrollo de Toyota. Por ello, las

primeras aplicaciones de estos novedosos materiales fueron en el campo automotriz (21). Desde entonces, la importancia de la nanotecnología en polímeros ha aumentado a lo largo de los años, un hecho que se encuentra representado por la elevada cantidad de conferencias internacionales que se llevan a cabo cada año. (22)

Así, la nanotecnología de polímeros ha comenzado a verse como una estrategia tecnológica de gran relevancia a nivel mundial, por lo que diversos países se encuentran invirtiendo fuertemente en este tipo de investigaciones. Los analistas estiman que el mercado de productos basados en la nanotecnología podría llegar a alcanzar cifras de trillones de euros en el 2011. (23)

Por definición, los nanocompuestos son materiales bifásicos, donde al menos uno de ellos se encuentra dentro del rango nanométrico (10^{-9}m). Los nanocompuestos poliméricos son en esencia, polímeros reforzados con partículas, las cuales pueden ser esféricas (3 dimensiones nanométricas), tubulares (2 dimensiones nanométricas) y laminares (1 dimensión en el rango nanométrico). Esta última, es la forma más adecuada para obtener un máximo rendimiento.

Los sistemas arcilla-polímero consisten en capas de silicatos, tales como montmorillonitas, de uno a pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles nanómetros de longitud. Estos sistemas, o nanocompuestos poliméricos en una dimensión, han despertado en los últimos años un gran interés científico y tecnológico debido a sus excepcionales propiedades físico-mecánicas.

No obstante, el mayor inconveniente es que la mezcla física entre un polímero convencional y las partículas de arcilla no forma a priori un nanocompuesto. Dependiendo de la naturaleza de los componentes, se pueden obtener tres tipos básicos de nanocompuestos, (1) los cuales se presentan en la figura 2.15.

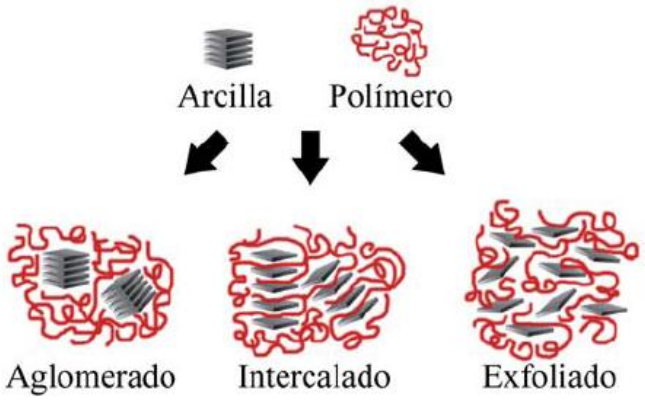

FIGURA 2.15. TIPOS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Los nanocompuestos aglomerados ocurren cuando el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla, obteniéndose una fase separada.

En los nanocompuestos intercalados, la difusión del polímero promueve el desarrollo de una morfología de multiláminas muy ordenadas.

Mientras que la tercera clasificación corresponde a los nanocompuestos exfoliados, donde las láminas de la arcilla se encuentran totalmente dispersas y desordenadas dentro de la matriz polimérica, lo cual es muy beneficioso y mejora las propiedades de los polímeros.

Cuando las láminas de la arcilla no se encuentran totalmente exfoliadas dentro de la matriz, se atribuye a diversos factores tales como: la ausencia de compatibilidad molecular, la excesiva cantidad de partículas de arcilla o bien, a la degradación del modificador durante el procesado. (24)

Actualmente las nanoarcillas son dispersadas en termoplásticos y termoestables dando ventajas al producto final tales como el incremento del modulo de tensión; esfuerzo de tensión; incremento de propiedades de barrera a humedad, solventes, vapores químicos,

gases y sabores; reduce transmisión de rayos UV; incremento de la estabilidad dimensional; buenas propiedades de reciclaje; plástico tiñe más fácilmente; la apariencia de partes pintadas es mejorada; reduce adherencia estática en films. (13)

Para la elaboración de Nanocompuestos es necesaria una correcta dispersión de las nanoarcillas en la matriz epóxica, lo cual se logra mediante los siguientes procedimientos:

- **Polimerización in–situ.** La dispersión de la nanoarcilla se la realiza directamente en la resina epóxica, ya sea por agitación mecánica, magnética o ultrasónica, sin la utilización de solventes, este método va a ser empleado en el proyecto.
- **Intercalación en solución**. La nanoarcilla se la dispersa en un solvente como acetona o xilol, en el cual la resina epóxica es soluble, y la organoarcilla es miscible. Este procedimiento se lo realiza preferentemente mediante agitación ultrasónica. Luego se mezclan la solución solvente-nanoarcilla con la resina epóxica.
- **Método de Intercalación por fusión**. Es utilizado en procesos de extrusión e inyección con polímeros termoplásticos, por ende no es aplicable a resinas epóxicas.

Consiste en introducir las nanoarcillas directamente en la alimentación de la extrusora junto con el polímero en el cual se lo va a dispersar. (4)

Cabe recalcar que para obtener una correcta dispersión de las nanoarcillas, no sólo se debe escoger el procedimiento adecuado, también es muy importante la compatibilidad entre el refuerzo y la matriz.

2.6.1 Propiedades de Nanocompuestos de Nanoarcillas Basadas en Resinas Epóxicas.

Las propiedades físicas de los nanocompuestos de resinas epóxicas son incrementadas al añadir nanoarcillas a su estructura, básicamente el trabajo de las nanoarcillas es mejorar la durabilidad de la pintura epóxica y aumentar sus propiedades de barrera al impedir la difusión del agua a través de la capa de material epóxico.

Las propiedades de barrera contra gases son mejoradas significativamente. Esto ocurre siempre que se haya alcanzado una dispersión correcta de las láminas en la matriz epóxica. Esta propiedad se maximiza si se alcanza la

exfoliación total, ya que de esta forma los gases tienen que atravesar por un camino tortuoso que es mayor que con una estructura intercalada, tal como lo representa la siguiente figura.

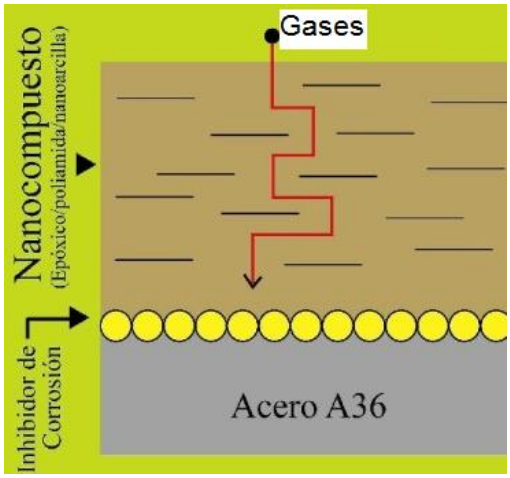

FIGURA 2.16. CAMINO TORTUOSO DE LOS GASES A TRAVÉS DE UN FILM DE NANOCOMPUESTO. (4)

Sin embargo, aparte de la estructura exfoliada, es posible que se de otro tipo de estructura que es mucho más frecuente en este tipo de nanocompuestos, ésta es la estructura intercalada, obviamente el mejoramiento de las propiedades de barrera será menos pronunciado que con una estructura exfoliada.

En lo que respecta a las propiedades químicas de los nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas lo que se puede decir es que las nanoarcillas mejoran la capacidad de resistencia química de los compuestos debido a su baja reactividad a la mayoría de los ácidos ya sean orgánicos o inorgánicos, aceites, solventes, álcalis, soluciones salinas y óxidos.

En lo que respecta a la toxicidad de los nanocompuestos se ha determinado que ésta es la misma que tendría la resina epóxica curada, ya que las órganoarcillas son completamente seguras en su uso, es decir no presentan ninguna amenaza tóxica.

CAPÍTULO 3

3. PROCESO DE PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.

3.1. Descripción de Materiales y Reactivos.

A continuación se detallan materiales y reactivos necesarios para el tratamiento de las nanoarcillas y para la síntesis o fabricación de los nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas. El uso, aplicación y cantidades necesarias de estos materiales y reactivos son descritas en el procedimiento experimental de la sección 3.3 de este capítulo.

Resina Epóxica EPON 828, es un compuesto derivado a partir de un difenol, conocido químicamente como DGEBA (Diglycidyl ether bisphenol A) por sus siglas en inglés, cuando es endurecida con

agentes de curado adecuados, se obtienen muy buenas propiedades mecánicas, dieléctricas, adhesivas y de resistencia química. La hoja técnica de este agente de curado se encuentra en el Apéndice A, y una foto del mismo se puede observar en la siguiente figura.

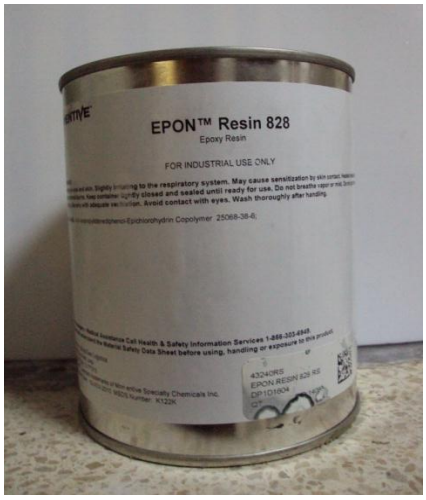

FIGURA 3.1. RESINA EPON 828.

Agente de curado Jeffamine D230, por HUNSTMAN CORPORATION, es una Diamina Polieter con baja viscosidad, bajo color (casi incolora) y una moderada reactividad durante el curado epóxico. La hoja técnica de este agente de curado se encuentra en el Apéndice B, y una foto del mismo se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.2. AGENTE CURADOR JEFFAMINE D-230.

Cloisite Na, por Southern Clay Products Inc, es una arcilla natural tipo montmorillonita. Se la usa frecuentemente como aditivo para los plásticos mejorando varias de las propiedades físicas como la resistencia mecánica, HDT, CLTE y mejorar la barrera contra la humedad. La hoja técnica de esta arcilla se le puede encontrar en el Apéndice C, y una foto de la misma se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.3 CLOISITE Na

Nanoarcilla Cloisite 20 A, por Southern Clay Products Inc, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario. La nanoarcilla Cloisite 20A, está conformada por placas de silicatos de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica hasta obtener placas con un espesor aprox. 1nm. y dimensiones de 70 a 150 nm. de largo y ancho, y ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros para mejorar varias propiedades físicas como refuerzo, HDT y barrera.

La hoja técnica de esta arcilla se le puede encontrar en el Apéndice D, y una foto de la misma se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.4. NANOARCILLA CLOISITE 20A

Surfactante Carboxilato de amino (RM- 210), es un inhibidor de corrosión orgánico, que ha sido utilizado en pinturas, desengrasantes, fundas plásticas, limpiadores para metales, de aspecto sólido cristalino. Es un surfactante de tipo mixto ya que posee un grupo carboxilo y un grupo amino, una foto del mismo se puede observar en la siguiente figura.

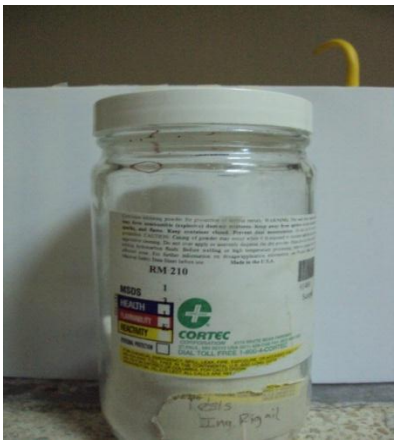

FIGURA 3.5. SURFACTANTE RM 210

Placas de Teflón, el Teflón es un polímero similar al polietileno, en el que los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos flúor. La virtud principal de este material es que es prácticamente inerte, no reacciona con otras sustancias químicas excepto en situaciones muy especiales. Esto se debe básicamente a la protección de los átomos de flúor sobre la cadena carbonada. Esta carencia de reactividad hace que su toxicidad sea prácticamente nula, y es, de hecho, el material con el coeficiente de rozamiento más bajo conocido.

Es también un gran aislante eléctrico y sumamente flexible, no se altera por la acción de la luz y es capaz de soportar temperaturas desde -270°C (3,15 K) hasta 270 °C (543,15 K), momento en que puede empezar a agrietarse y producir vapores tóxicos. Su cualidad más conocida es la antiadherencia, una foto de este material se puede apreciar en la siguiente figura.

FIGURA 3.6. PLACAS DE TEFLÓN

Láminas de Polietileno, de baja densidad, sin pigmentos ni aditivos, con las cuales se fabricará moldes redondos y rectangulares para obtener films de la mezcla epóxico- diamina poliéster y Nanoarcilla. Se utilizará este material, ya que las resinas epóxicas no se adhieren a él, una foto de este material se muestra en la siguiente figura.

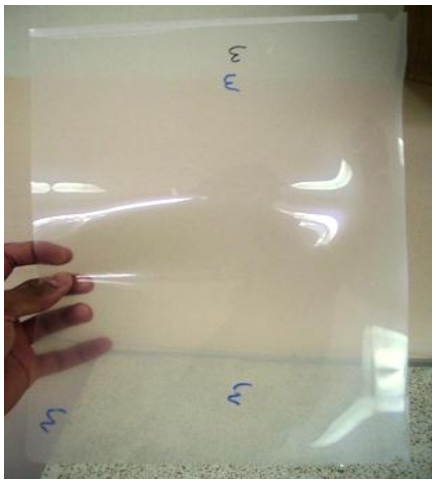

FIGURA 3.7. LÁMINAS DE POLIETILENO

Desecante Silica Gel, marca Merck es un absorbedor de humedad con indicador de saturación. Su principal característica es el indicador de humedad que funciona cambiando de color el compuesto de acuerdo a la cantidad de humedad absorbida, la descripción de esta propiedad pueden ser observadas a continuación.

Cambio de color:

Azul:	Desecante activado
Violeta:	10% de humedad absorbida
Rosa:	19% de humedad absorbida
Rosa Pálido	28% humedad absorbida

Agua deshionizada, es aquella a la cual se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc. mediante un proceso de intercambio iónico.

Alcohol Etanol al 90%, el Etanol o alcohol etílico es un compuesto líquido, incoloro, volátil, inflamable y soluble en agua cuyas moléculas se componen de carbono, hidrógeno e hidróxilos (CH3-CH2-OH).

Nitrato de Plata, es un compuesto químico, sólido blanco cristalino, inodoro e incoloro cuya fórmula es el AgNO3.Tiene punto de fusión igual a 212ºC y se descompone al punto de ebullición de 440ºC. Es muy tóxico capaz de causar muerte si se ingiere.

Acetona, marca Merck es un compuesto químicamente puro libre de metanol e impurezas reactivas. Su función es la de servir como

removedor de Resina Epóxica al momento de realizar limpieza a las placas de teflón y a los moldes de polietileno.

3.2. Equipos y accesorios necesarios.

Los equipos y accesorios descritos en esta sección son aquellos necesarios para realizar el tratamiento a las nanoarcillas, y para la fabricación y curado de los nanocompuestos.

Vasos de precipitación, marca Boeco, resistente hasta 90° de temperatura, usados para secar la cloisite 20 A luego de ser lavada, a una temperatura máxima de 60°C., capacidad 1000 ml. También se utilizó un vaso de 100 ml. para efectuar la mezcla de la resina epóxica y la nanoarcilla.

Fundas, usadas para almacenar las nanoarcillas obtenidas por el método seco.

Termohigrómetro, para registrar la temperatura y humedad relativa del ambiente donde se realizó los experimentos, una foto de este equipo se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.8 TERMOHIGRÓMETRO.

Balanza Electrónica, Para pesar las nanoarcillas, muestras y químicos líquidos, etc, se utilizó una balanza electrónica marca LABNICS, modelo LB 100A con una capacidad máxima de 100 gr. y una precisión de +/- 0.1 gr, una foto de este equipo se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.9 BALANZA ELECTRÓNICA.

Agitador mecánico, para el mezclado y homogenización del compuesto epóxico-nanoarcilla, se utilizó un agitador mecánico en este caso solo se lo utiliza hasta 60 rpm., una foto de este equipo se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.10 AGITADOR MECÁNICO

Agitador magnético, del cual solo se utilizó la placa metálica que tiene de base, para calentar la mezcla del epóxico y nanoarcilla, funciona mediante un estabilizador de temperatura con un rango de 30ºC. a 380ºC., una foto de este equipo se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.11. AGITADOR MAGNÉTICO

Desecador, con capacidad para 10 Litros, utilizado para almacenar las muestras obtenidas que necesitan ser secados o mantenidos en ambiente completamente secos. Dentro del recipiente se encuentra una cama de desecante Sílica Gel que mantiene el ambiente interior completamente seco, una foto de este desecador se observa en la siguiente figura.

FIGURA 3.12. DESECADOR

Estufa digital, con estabilizador de temperatura y temporizador, una foto de este equipo se puede observar en la siguiente figura. En esta estufa se va a realizar el curado de los nanocompuestos a una temperatura de 30^{o}C.

FIGURA 3.13. ESTUFA DIGITAL

Anemómetro y Termocupla tipo K, maraca Sper scientific y Digi-Sense respectivamente, utilizado para controlar la temperatura a la cual debe ser mezclado el compuesto resina epóxica/nanoarcilla, en este caso hasta 30ºC., una foto de este equipo se puede observar en la siguiente figura.

FIGURA 3.14. ANEMÓMETRO YTERMOCUPLA TIPO K.

3.3. Proceso a seguir para obtener el Nanocompuesto.

Una vez obtenidos todos los materiales, reactivos, equipos y accesorios antes nombrados se procede a fabricar los nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas, pero antes de proceder a fabricar los nanocompuestos se realiza un tratamiento a las arcillas tipo cloisite Na y cloisite 20A, es decir el proyecto se divide en dos partes la cuales se detallan a continuación:

- La primera parte destinada a mostrar el tratamiento que se realiza a las arcillas tipo cloisite Na y cloisite 20A.
- La segunda parte encaminado a la fabricación de los compuestos tradicionales y los nanocompuestos.

Todos los nanocompuestos serán curados en una estufa a una temperatura de 30°C en un ambiente con cero impurezas.

Existen varios procedimientos para la dispersión de las nanoarcillas en un polímero termoestable líquido, como la resina epóxica, de los cuales el más importante para el proyecto es la Polimerización in–situ, en donde la dispersión de la nanoarcilla se la realiza directamente en la resina epóxica por agitación mecánica, ya que es un método muy confiable para lograr una buena dispersión de la nanoarcilla.

A continuación se detallan los procedimientos utilizados en cada una de las partes que se divide este proyecto.

Primera Parte

La primera parte de este proyecto hace referencia al tratamiento de intercalación que se realizó a las cloisite Na y 20A mediante el método seco, pero antes de realizar esta intercalación se realizó un lavado a las arcillas, el procedimiento seguido para el lavado y para el método seco se detallan a continuación.

Lavado de nanoarcillas.

Solamente se realizó el lavado a la cloisite 20A debido a que ésta presenta iones Cloruro en su estructura, los cuales son necesarios eliminar.

- El lavado consistió en agregar una mezcla de agua desionizada y alcohol con relación 1:1.
- Dicha solución se dejó decantar hasta observar las dos fases de manera clara, este procedimiento sirvió para eliminar los iones cloruros y posteriormente expulsarlos con el agua sobrenadante.
- Para verificar la presencia de cloruros, se tomó una muestra del agua sobrenadante en un vaso de precipitación, y se agregó de 2 a 3 gotas de AgNO3 para observar alguna reacción.
- Se repitió este proceso de verificación hasta que el Nitrato de Plata no reaccione con el sobrenadante, es decir hasta que no forme un precipitado color turbio lo cual indica la presencia de cloruros, esto ocurrió a la decima lavada.
- Luego se procedió a realizar el secado de la cloisite lavada 20 A esto se realizó en una estufa a una temperatura de 60^0C durante 5 días o hasta observar una masa sólida.

- El siguiente paso fue moler suavemente la nanoarcilla lavada, en un mortero hasta disgregar la masa sólida y obtener una granulometría homogénea.
- Finalmente se colocó la muestra en el desecador para eliminar humedad.

FIGURA 3.15. PROCEDIMIENTO DE LAVADO DE LAS NANOARCILLAS Y SECADO.

Método Seco.

El método seco se lo utilizó para el tratamiento de intercalación a las cloisite Na y 20A lavada con el Carboxilato de amina, para lo cual se siguió el siguiente procedimiento:

- Se pesó 1 gr de los dos tipos de cloisite Sódica (Na) y lavada 20A.
- Se pesó también las cantidades respectivas del surfactante Carboxilato de amina, basándose en la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de las cloisites Na y 20A.

TABLA 3
VALORES DE CEC DE LAS CLOISITE Na Y 20A

Cloisite	CEC
Na	92 meq/100g clay
20A	95 meq/100g clay

- A cada una le correspondió un peso determinado de Surfactante a 0.1 CEC, 0.5 CEC, 1 CEC.

FIGURA 3.16 PROCEDIMIENTO DEL MÉTODO SECO.

- Cada muestra fue molida vigorosamente en un mortero aproximadamente por 10 minutos para obtener una granulometría homogénea.
- Por efectos de humedad se la almacenó en un desecador con Sílica gel.

Las cantidades utilizadas de surfactante CA. por gramo de arcilla para el tratamiento de intercalación a las cloisite Na. y 20A se muestran en la tabla 4 y su respectivo cálculo en el Apéndice E.

Al mezclar la cloisite Na. y 20 A con sus respectivas cantidades de carboxilato de Amina tal como lo indica el procedimiento antes mencionado se pudo obtener diferentes tipos de nanoarcillas modificadas. En este proyecto se trabajó con arcillas tratadas y no tratadas con el Carboxilato de amina, las cuales han sido denominadas tal como se representa en la siguiente tabla.

TABLA 5
TIPOS DE NANOARCILLAS

Modificadas	
CNa 1 CEC CA	C20A 1 CEC CA
CNa 0.5 CEC CA	C20A 0.5 CEC CA
CNa 0.1 CEC CA	C20A 0.1 CEC CA
No Modificadas	
Cloisite Na	Cloisite 20A (lavada)

Se realiza alrededor de 10 mezclas para cada una de la nanoarcillas modificadas.

Una vez obtenida las nanoarcillas modificadas y no modificadas se prosigue a la fabricación de los nanocompuestos que se describe en la segunda parte del proyecto.

Segunda Parte

La segunda parte del proyecto está enfocado a la fabricación de los compuestos tradicionales y de los nanocompuestos, pero antes de proceder a detallar su respectivo procedimiento para fabricarlos se debe tener en cuenta lo siguiente:

Relación de Mezcla: la relación de mezcla de los dos compuestos (resina EPON 828 y Jeffamine D230) que se va a emplear en el proyecto se lo obtiene estequiométricamente con la siguiente fórmula:

$$\frac{AHEW}{EEW} = \frac{Phr}{100}$$

$$Phr = \frac{AHEW}{EEW} * 100$$

Dónde:

Phr: es la parte de amina requerida para reaccionar con 100 partes por peso de resina epóxica. (parts per hundred of resin).

AHEW: es “Amine hydrogen equivalent weight” de la Jeffamine D230, este valor se lo puede encontrar en su hoja técnica.

EEW: es el peso equivalente del epóxico, para este caso del EPON 828, este valor se lo puede encontrar en su respectiva hoja técnica.

A continuación se calcula el Phr requerido para la mezcla de la resina EPON 828 con la Jeffamine D230.

$$Phr = \frac{AHEW}{EEW} * 100$$

$$Phr = \frac{60}{188} * 100$$

$$Phr = 32$$

Es decir, se necesita 32 partes de Jeffamine D230 para que reaccionen con 100 partes por peso de la resina EPON 828, esta relación es importante para que pueda existir una buena reacción química y también es recomendada por los fabricantes de las resina epóxicas.

A continuación se detalla el procedimiento para la preparación de los compuestos tradicionales y de los Nanocompuestos:

Preparación de compuesto tradicional (sin refuerzo). Para su fabricación se usó la resina EPON 828 y el agente curador Jeffamine D230. La relación de mezcla que se utiliza para la fabricación de los compuestos fue de un Phr 32, es decir, se necesita 32 partes de Jeffamine D230 para que reaccionen con 100 partes por peso de la

resina EPON 828, las cantidades utilizadas para la fabricación de este compuestos se las puede observas en la tabla 6.

La mezcla se la realizó manualmente a una temperatura ambiente de laboratorio de 21°C. por 15 minutos, en un vaso de precipitación de 100 ml., luego se dejó reposar por 10 minutos a la misma temperatura ambiente con el propósito de que se remuevan las burbujas producidas durante la mezcla de la resina con el agente de curado. Se fabricaron un total de tres compuestos, de los cuales dos son circulares con un diámetro de 32 mm. y un espesor de 0.5 mm., y un rectangular de 60 x 15 mm. Este compuesto tradicional se lo denominó como “Epoxy Amine”, a continuación se muestra un gráfico con el procedimiento descrito.

FIGURA 3.17. PREPARACION DEL COMPUESTO TRADICIONAL

Preparación de Nanocompuestos. Para su fabricación se usó la resina EPON 828, el agente curador Jeffamine D230, y las cloisites Na., 20A modificadas y sin modificar con el carboxilato de amina, es decir los tipos de nanoarcillas representadas en la tabla 5. El procedimiento para la elaboración de todas las muestras de

Nanocompuestos es el mismo, independiente del tipo de nanoarcilla y de las cantidades a utilizar.

Las relaciones de mezcla entre el epóxico y el curador que se utilizaron para la preparación de los nanocompuestos fueron de 22, 32, 42 y 52 phr. Para la relación de mezcla de 32 phr., se mezcló el epóxico con 0.1, 0.5 y 1 CEC-CA – Na y 20A, y con su respectiva cantidad de amina. Luego para los 22, 32, 42 y 52 phr. se mezcla el epóxico solamente con el 0.5 CEC-CA – Na y 20A, y con sus respectivas cantidades de aminas. Cabe recalcar que solamente para la relación de mezcla de 32 phr se utilizó la cloisite Na y 20A sin modificar.

Una vez que se ha pesado la resina epóxica, se procede a pesar el porcentaje determinado de nanoarcilla, que para el caso fue del 3%, este porcentaje es obtenido con relación al peso de la resina epóxica mas la amina. Es decir que si se pesa 100 gr. de epóxico se tendría que pesar 32 gr. de amina para un phr. 32, dando un total de 132 gr., del cual se obtiene el 3%, entonces si se va a elaborar un Nanocompuesto con 3% de nanoarcilla se tendrá que utilizar 3.96 gr. de ésta.

Una vez pesadas ambas partes se procedió a calentar la resina epóxica hasta 30°C, con el fin de disminuir su viscosidad, este calentamiento se lo realizó a baño María, luego se añadió el porcentaje requerido de nanoarcilla, y se mezclaron mediante un agitador mecánico a bajas revoluciones de 60 rpm por 4 horas, el proceso de mezcla se realizó en un vaso de precipitación de 100 ml. Una vez terminado el proceso de mezcla se dejo reposar durante una hora a temperatura ambiente de laboratorio que fue de 21 ^{o}C con el propósito de que se remueva las burbujas producidas durante la mezcla. Luego se añadió la relación estequiométrica de agente de curado a la mezcla epóxico-nanoarcilla, al igual que con el compuesto tradicional, este proceso se lo realizó a una temperatura ambiente de laboratorio de 21.5°C. por 15 minutos, luego de este último proceso de mezcla se dejo reposar por 10 minutos.

A continuación se muestra una secuencia de fotos de la preparación de los Nanocompuestos:

FIGURA 3.18. SECUENCIA DE FOTOS EN LA FABRICACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Una vez preparadas las mezclas, se procedió a aplicarlas en los moldes hechos de polietileno los cuales tenían como base una placa

de teflón, el curado de estos compuestos y nanocompuestos se lo realizó en una estufa a 30^{o}C. durante 18, 36, 72 y 168 horas, tiempo en el cual estos compuestos y nanocompuestos fueron caracterizados.

Las muestras sacadas durante las primeras 18 horas fueron almacenadas en la misma estufa para que se sigan curando hasta las 168 horas (7 días) con el fin de que el proceso de curado se complete y para mantenerlos libre de polvo e impurezas.

Para cada nanocompuesto se fabricó un total de tres muestras, de las cuales dos son circulares con un diámetro de 32 mm. y un espesor de 0.5mm., y una rectangular de 60 x 15 mm.

A continuación se puede apreciar una tabla con los diferentes tipos de nanocompuestos fabricados con su respectiva denominación.

TABLA 7
NANOCOMPUESTOS FABRICADOS.

Phr	Nanocompuestos
22	Epoxy Amine (Na o 20A) 0.5 CEC CA
32	Epoxy Amine (Na o 20A)
	Epoxy Amine (Na o 20A) 1CEC CA
	Epoxy Amine (Na o 20A) 0.5 CEC CA
	Epoxy Amine (Na o 20A) 0.1CEC CA
42	Epoxy Amine (Na o 20A) 0.5 CEC CA
52	Epoxy Amine (Na o 20A) 0.5 CEC CA

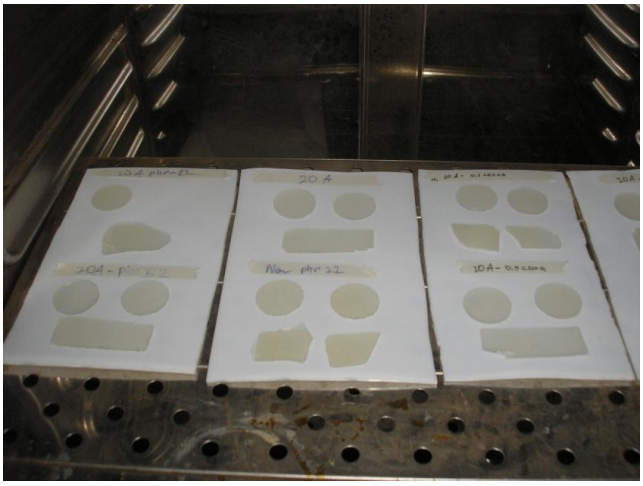

FIGURA 3.19 NANOCOMPUESTOS FABRICADOS.

Todo el procedimiento descrito anteriormente para la fabricación de los nanocompuestos puede resumirse en la siguiente figura.

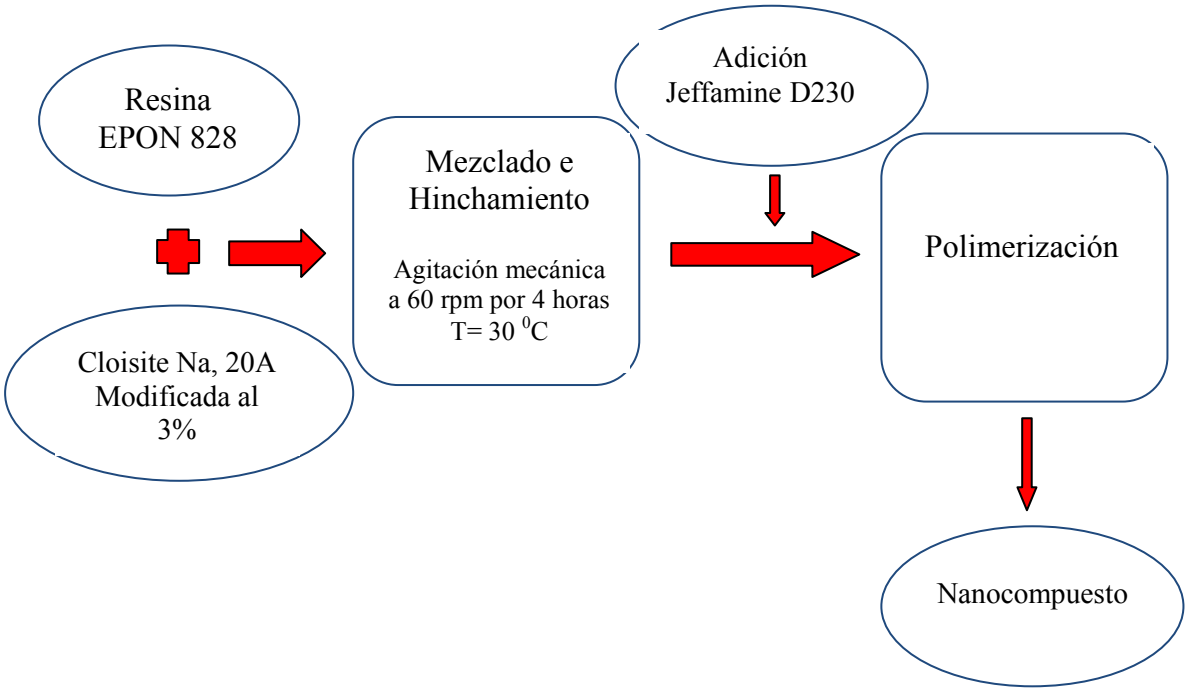

FIGURA 3.20 ESQUEMA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS.

Los datos correspondientes a la elaboración de cada compuesto y nanocompuesto se detallan a continuación en las siguientes tablas:

TABLA 4

CANTIDADES DE SURFACTANTE CARBOXILATO AMINO USADAS EN EL MÉTODO SECO

Método Seco			
Cloisite	**Cantidad Surfactante CA (gr)**		
	0.1cec	**0.5cec**	**1 cec**
Na	0.01683	0.08418	0.16833
20A	0.01738	0.08692	0.17385

TABLA 6

DATOS COMPUESTO TRADICIONAL

Peso Resina EPON 828 (gr)	15
Peso Jeffamine D230 (gr)	4.8
Temperatura de aplicación (^{o}C)	21.5
Humedad relativa de aplicación (%)	38
Temperatura de curado (^{o}C)	30

TABLA 8

DATOS NANOCOMPUESTO DE 22 PHR.

Peso Resina EPON 828 (gr)	15
Peso Jeffamine D230 (gr)	3.3
Peso Nanoarcilla (gr)	0.549
Temperatura de aplicación (^{o}C)	21.5
Humedad relativa de aplicación (%)	39
Temperatura de curado (^{o}C)	30

TABLA 9

DATOS NANOCOMPUESTO DE 32 PHR.

Peso Resina EPON 828 (gr)	15
Peso Jeffamine D230 (gr)	4.8
Peso Nanoarcilla (gr)	0.594
Temperatura de aplicación (^{o}C)	22
Humedad relativa de aplicación (%)	38
Temperatura de curado (^{o}C)	30

TABLA 10

DATOS NANOCOMPUESTO DE 42 PHR.

Peso Resina EPON 828 (gr)	15
Peso Jeffamine D230 (gr)	6.3
Peso Nanoarcilla (gr)	0.639
Temperatura de aplicación (^{o}C)	21.5
Humedad relativa de aplicación (%)	40
Temperatura de curado (^{o}C)	30

TABLA 11

DATOS NANOCOMPUESTO DE 52 PHR.

Peso Resina EPON 828 (gr)	15
Peso Jeffamine D230 (gr)	7.8
Peso Nanoarcilla (gr)	0.684
Temperatura de aplicación (^{o}C)	21
Humedad relativa de aplicación (%)	39
Temperatura de curado (^{o}C)	30

3.4 Ensayos a realizarse.

A continuación se detallan todas las pruebas de caracterización a realizarse con las diferentes muestras elaboradas.

3.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

La Temogravimetria (TG) es una técnica que mide la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un ciclo térmico en atmósfera controlada. Se utilizó para el Análisis Termogravimétrico un equipo Analizador Térmico SDT, modelo Q600. En el análisis la tasa de calentamiento fue de 20°C. por minuto en atmósfera de nitrógeno y temperatura máxima de 900ºC.

Running Segment Description

a) Ramp 20.00 °C to 900.00 °C

b) Equilibrate at 900.00 °C

c) Air cool: on

FIGURA 3.21 EQUIPO TÉRMICO GRAVIMÉTRICO.

En este equipo se trabajó con las muestras rectangulares de todos los nanocompuestos y compuestos tradicionales fabricados, el análisis se lo realizó a las 168 horas es decir a los 7 días de curado, con una cantidad de 8 a 10 miligramos por muestra.

Para realizar las pruebas cada muestra era pesada en la balanza del equipo, estas muestras eran colocadas en unas cápsulas blancas en una cantidad de 8 a 10 miligramos por muestra, luego se cerraba la cámara de la Termobalanza y se corría el ensayo con los parámetros antes mencionados. Este procedimiento se repitió para cada análisis y tenía un tiempo estimado de duración por muestra de 2 horas.

3.4.2. Difractometría de Rayos X (XRD).

Se lo utilizó para verificar si hubo un aumento del espacio basal de las cloisites Na y 20A al ser modificadas con el surfactante Carboxilato de amina, y también para determinar si se logra obtener un nanocompuesto exfoliado.

Se utilizó un difractómetro marca Panalytical modelo XPERT-PRO.

FIGURA 3.22. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X

Una vez obtenido los nanocompuestos se procedió a analizarlos cada uno durante las 18, 36, 72 y 168 horas desde que fueron fabricados, las muestras analizadas en este equipo fueron las circulares y para cada nanocompuesto se cuenta con dos muestras. También con este equipo se analizaron las arcillas tratadas y no tratadas con el carboxilato de amine es decir todas las nanoarcillas fabricadas en este proyecto.

Para realizar el análisis se siguió los siguientes pasos:

1. Se coloca las muestras en los portamuestras, tanto para las arcillas como para los nanocompuesto. A continuación se puede observar una foto de estos.

FIGURA 3.23. TIPOS DE PORTAMUESTRAS.

2. Luego se colocó la muestra en la plataforma para muestra sencilla en el centro de rotación del goniómetro del difractómetro de rayos-x.
3. Y finalmente se procedió a analizar la muestras tanto de nanoarcillas como de nanocompuestos con la siguiente configuración:

Configuración: Reflexión-Transmisión Spinner

Goniómetro: PW3050/60 (Theta/ 2Theta)

Etapa de la muestra: Spinner de Reflexión-Transmisión PW3064/60 (Theta/2Theta)

Sistema de Difractometría: XPERT-PRO

Posición Inicial (º2Th.): 2.020

Posición Final (º2Th.): 10.000

Tamaño del paso (º2Th.):0.030

Tipo de escaneo: Punto

Tipo de rejilla de divergencia: Fija

Tamaño de rejilla de divergencia (º): Slit Fixed 1/4

Longitud de la muestra (mm): 10

Tamaño de rejilla receptora (º): Slit Fixed 1/2

Temperatura de mediciones: 25 ºC

Counting time (s): 15

Material del Ánodo: Cu

Radio K-A2/K-A1: 0.5

Configuración del generador: 40 mA, 45kV

Radio del Goniómetro (mm): 240

Distancia del foco a la rejilla de divergencia (mm): 91

3.4.3. Espectrometría de Rayos Infrarojos (FTIR).

FTIR (Fourier Transform Infrared), o simplemente de análisis FTIR, es una técnica de análisis que proporciona información sobre el enlace químico o la estructura molecular de los materiales, ya sea orgánico o inorgánico.

Para este análisis se utilizó un equipo marca Thermo SCIENTIFIC, modelo Nicolet is 10, el cual fue facilitado por el Instituto de Ciencias Químicas (ICQ).

FIGURA 3.24. ESPECTRÓMETRO DE RAYOS INFRAROJOS (FTIR).

En este equipo se trabajó con las muestras rectangulares de todos los nanocompuestos y compuestos tradicionales

fabricados, el análisis se lo realizó a las 168 horas es decir a los 7 días de curado.

Para la realización de las pruebas se procedió a colocar las muestras sobre un lente, con el fin de realizar la espectrometría por transmitancia.

3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica cuantitativa con la que se puede determinar la temperatura y el flujo de calor asociadas a transiciones en la muestra cuando se la somete a un ciclo térmico. Permite determinar si las transiciones de la muestra son endotérmicas o exotérmicas y cuantificar estos cambios energéticos.

El procedimiento y el equipo empleado para realizar este análisis fue el mismo que se utilizó en el Análisis Temogravimetrico.

CAPÍTULO 4

4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

4.1 Método para producir probetas para realizar los ensayos respectivos.

La obtención de films para los diferentes análisis se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo 3. No hubo ningún inconveniente en el proceso de separación de las muestras de las láminas de teflón. El espesor de película húmeda fue de aproximadamente 0.75 mm, y se obtuvo en promedio un espesor de película seca de 0.50 mm.

El tiempo requerido para el curado total es de 8 días, siendo las 24 primeras horas las más críticas, ya que ocurren las reacciones

químicas de forma acelerada. Durante los 7 días restantes el curado es más lento. Todo el proceso de curado de las muestras se las realizó en un ambiente controlado.

4.2 Difracción de Rayos X de los Nanocompuestos Combinados con Nanoarcillas Cloisite Na, Cloisite 20A Modificados con Carboxilato de Aminas. (XRD).

Esta técnica se utilizó para evaluar tanto el grado de intercambio y/o intercalación del surfactante en las arcillas y el grado de intercalación o exfoliación de la arcillas en la red epoxy amine. Para tal efecto, se determina el espacio basal en la primera difracción o la ausencia del pico indicando una exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica.

El XRD se utilizó para determinar las posiciones, forma e intensidad de los planos de difracción de las partículas laminares de las arcillas tratadas y de los nanocompuestos elaborados. Habitualmente se utilizó como referencia la primera difracción por indicar el mayor espaciamiento basa y así determinar el espacio interlaminar.

En caso de obtenerse una estructura intercalada, la señal correspondiente al primer plano de difracción debería aparecer desplazada a ángulos menores, lo cual estaría relacionado con un incremento de la distancia interlaminar como consecuencia de la presencia del surfactante y/o de la red epoxy amine, este mismo análisis ocurre en la presencia de un intercambio catiónico.

Ahora bien el XRD únicamente puede detectar el ordenamiento periódico de las laminillas y resulta necesario completar las medidas con observaciones de los análisis FTIR, TGA, y DSC.

Análisis de la Cloisite Na y Nanocompuestos.

a) **Análisis de las Arcillas a diferentes concentraciones de CA.**

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de la arcilla Cloisite Na con los diferentes tratamientos a 0.1, 0.5, y 1 CEC, de carboxilato de amino, se observa un leve desplazamiento hacia la izquierda de las arcillas tratadas, indicando que cuando aumenta la concentración de CA, hay un pequeño

incremento en el espacio basal, lo que podría ser vista como una pequeña intercalación.

Como se puede observar en la Tabla 12, hay un leve cambio entre la Cloisite Na Pura y la tratada a 1 CEC, con espacios basales de 11.25 Å y 12 Å respectivamente, por lo cual a esta concentración se obtiene el mayor incremento. Este resultado puede estar relacionado con un mayor grado de intercambio de los cationes sódicos por el surfactante.

El desplazamiento puede ser debido a la cantidad de moléculas cortas de CA presentes en las capas, estos podrían orientarse de manera horizontal paralelas a las placas, lo que indica que a medida que ingresa más inhibidor CA, aumenta el espacio basal pero no de una manera muy significativa.

Se está trabajando con este tipo de estructura molecular del CA porque es un inhibidor volátil de corrosión que tienen cadenas cortas para que se realice la volatilización, y les interesa para la aplicación de pinturas.

También se observan picos en los tratamientos a 0.1, y 0.5 CEC a 11.38396 Å y 11.78549 Å respectivamente, lo que indica que a estas proporciones el incremento del espacio basal no es muy significativo. Es importante considerar que moléculas de agua absorbida también pueden originar un cambio en el espaciamiento basal, a mayor cantidad de inhibidor debería existir menor cantidad de agua absorbida.

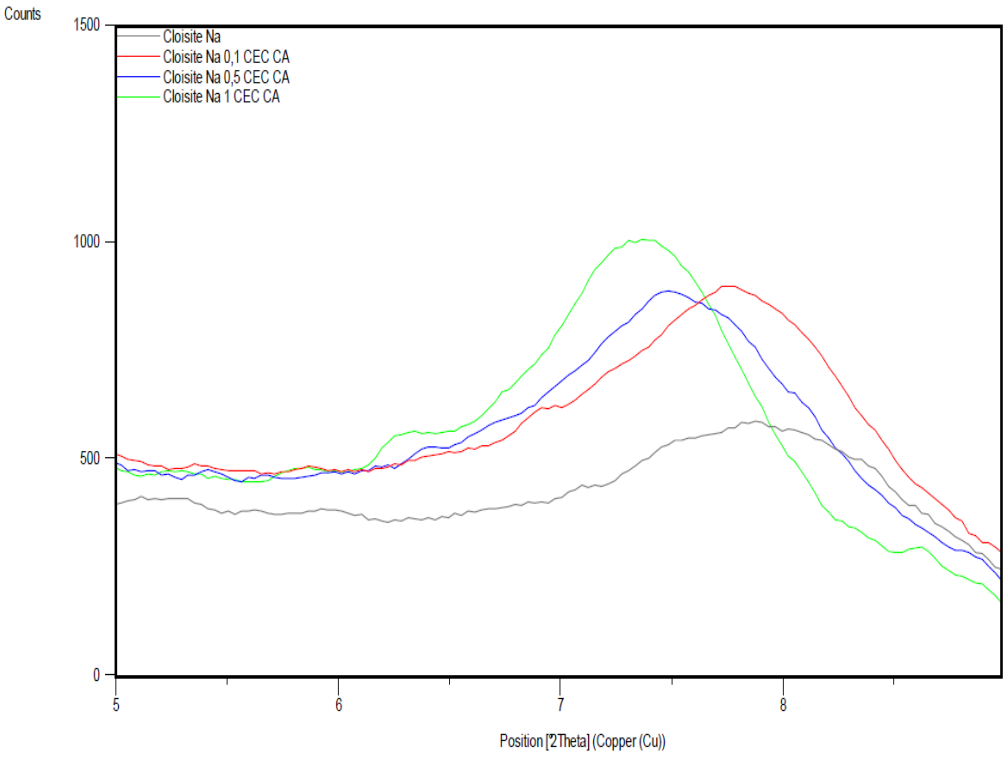

FIGURA 4.1. XRD DE LA CLOISITE Na, A 0,1CEC/ 0,5CEC/ 1CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ)

TABLA 12

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na, A 0,1CEC/ 0,5CEC/ 1CEC CA

	# de pico	d-spacing (Å)	Posición 2 (Theta)
CNa	1	11,24837	7,8600
CNa-0,1CEC-CA	1	11,38396	7,7662
CNa-0,5CEC-CA	1	11,78549	7,5013
CNa-1CEC-CA	1	12,00859	7,3617

b) Análisis de los film de epóxicos-aminas incluyendo arcilla y CA.

El espectro de difracción de rayos X compara el efecto de cada concentración de CEC CA en epoxi-amina curado a 30 °C durante 7 días en un horno. A menor cantidad de CA se intercalan mejor los monómeros epóxicos en las capas. El d-spacing se incrementa cuando la cantidad de CA disminuye en el sistema. Se muestra una tendencia opuesta en el espectro de difracción de rayos X de CA en el CNA. Dado que el hinchamiento de la arcilla por el epoxi se hizo a temperatura ambiente durante unas 4 horas de mezclado continuo, el proceso de hinchamiento es lento. Todos los sistemas se curaron a 30ºC, por lo que las reacciones de epoxi-amina son

lentas debido al temprano proceso de vitrificación en la matriz. La difusión de epoxi-amina disminuye por esta vitrificación. Por esta razón, el proceso de difusión extra o proceso de intragalería es demasiado lento por lo que es difícil conseguir la exfoliación de tal manera que se obtiene intercalación o compuestos convencionales. Por lo tanto, el CA (de cadena corta) no ayuda mucho en términos de la exfoliación, el CA podría ayudar en términos de compatibilidad entre la resina epóxica y después la matriz epoxi-amina con el CNa. Tanto como la cantidad de CA se incrementa, ésta favorece a la polimerización extragaleria. El incremento en la cantidad de CA debería saturar la intragaleria y dificultaría el ingreso de los monómeros epoxídicos en la intragaleria. Por esta razón, menos cantidad de CA permite que más monómeros epoxi se pre intercalen en las arcillas y no hay suficiente incremento del espacio basal d-spacing, como resultado se está creando un compuesto convencional en este sistema de epoxy amina CNa y pobres sistema intercalados están ocurriendo cuando los sistemas incluyen CA. Hay un pequeño pico alrededor de 8.5 A debido a los cristales de CA. Esto significa que el CA no interfiere en el proceso de reacción de curado debido a que el proceso de difusión se apaga debido a la temprana

vitrificación. Además, una cierta cantidad de CA está fuera de la galería, incluso en la mezcla de epoxi amina Na - 0,1 CEC CA.

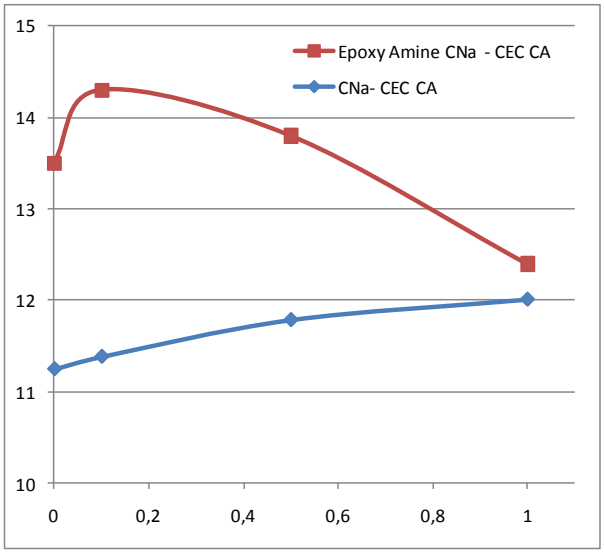

FIGURA 4.2 COMPARACIÓN DEL D-SPACING DE CNa CON EL CEC- CA Y SISTEMAS EPOXY AMINE.

El espectro de difracción de rayos X compara el efecto de cada concentración de CEC CA en epoxi-amina curado a 30 °C durante 7 días en un horno. A menor incremento de CA mejor se intercala la red epoxi amina en las capas. Sin embargo, esta muestra una tendencia opuesta en el espectro de difracción de rayos X de CA en la arcilla como se muestra en la Figura 4.3. Por lo tanto, el CA puede interferir en el proceso de curado de la epoxi amina y también en el desempeño de los sistemas.

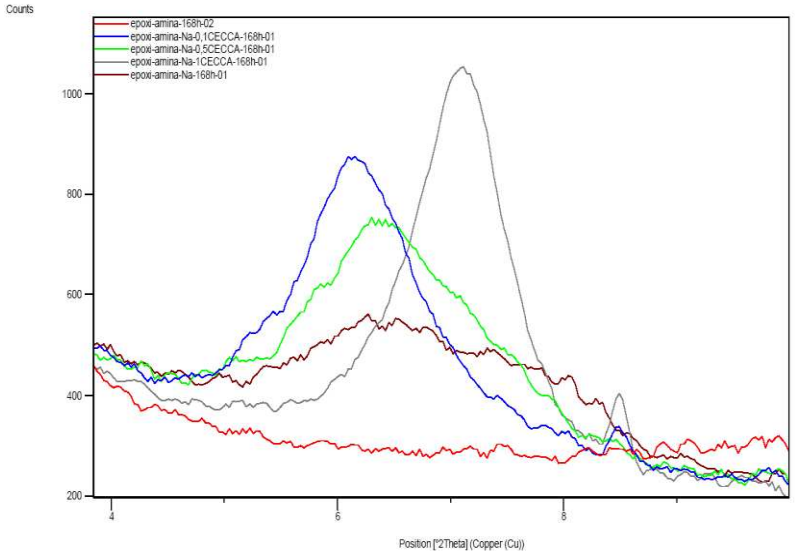

FIGURA 4.3 ESPECTRO XRD DEL EPOXY AMINE CNa A 0.1, 0.5 Y 1 CEC CA.

TABLA 13

d- SPACING DEL EPOXY AMINE CNa – 0.1, 0.5 Y 1 CEC CA.

	# Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
Epoxy amine	1	--	--
Epoxy-amine Na	1	≈ 13.5	6.54
Cloiste Na		11.24	
Epoxy-amine Na 0.1 CEC CA	1	14.3	6.16
Cloisite Na – 0.1 CEC CA		11.38	
Epoxy-amine Na 0.5 CEC CA	1	13.8	6.38
Cloisite Na- 0.5 CEC CA		11.78	
Epoxy-amine Na 1 CEC CA	1	12.4	7.11
Cloisite Na 1 CECA CA		12.01	

En la figura 4.4 se muestran la Cloisite Na pura, la Cloisite Na tratada con una proporción de 0,1 CEC CA, la mezcla de la Resina Epóxica con el agente de curado, con la Cloisite Na y con la Cloisite Na tratada a 0,1 CEC CA. Se puede observar que en la gráfica Epoxy Amine no existe ningún pico lo que indica la no presencia de planos de difracción y que sirve de referencia para la comparación con los nanocompuestos. Se aprecia que al realizar la mezcla de la epoxy Amine con la Cloisite Na y con la Cloisite Na 0,1 CEC CA, estas presentan un débil pico, el cual muestra traslado hacia la izquierda con respecto a la Cloisite Na y Cloisite Na 0,1 CEC CA; lo que puede indicar que en el proceso de mezclado el monómero epóxico se ha intercalado mejor en las capas para esta mezcla, por lo tanto se ha provocado un desplazamiento de las mismas y una ligera intercalación. La exfoliación es difícil que se produzca con estas cadenas cortas de CA.

En la tabla 14 se puede constatar que hay un pequeño aumento en el espacio basal tanto del nanocompuesto Epoxy Amine Na como del Nanocompuesto Epoxy Amine Na 0,1 CEC CA y que prácticamente es el mismo que van de 11.24837 Å y 11,38396 Å a 13.83846 Å y 14.40280 Å

respectivamente comprobando que existe una pequeña intercalación que prácticamente sucede en el mismo nivel. En el nanocompuesto Epoxy Amine Na 0,1 CEC CA se observa un pequeño pico en la posición 2θ = 8.5, éste se debe a una cristalografía del CA, es decir a la asociación de varias moléculas de surfactante que se encuentran formando estructuras cristalinas, lo que significa que el CA no interfiere en el proceso de curado debido a que la difusión de epoxy amine se disminuye dramáticamente debido a la vitrificación de la matriz.

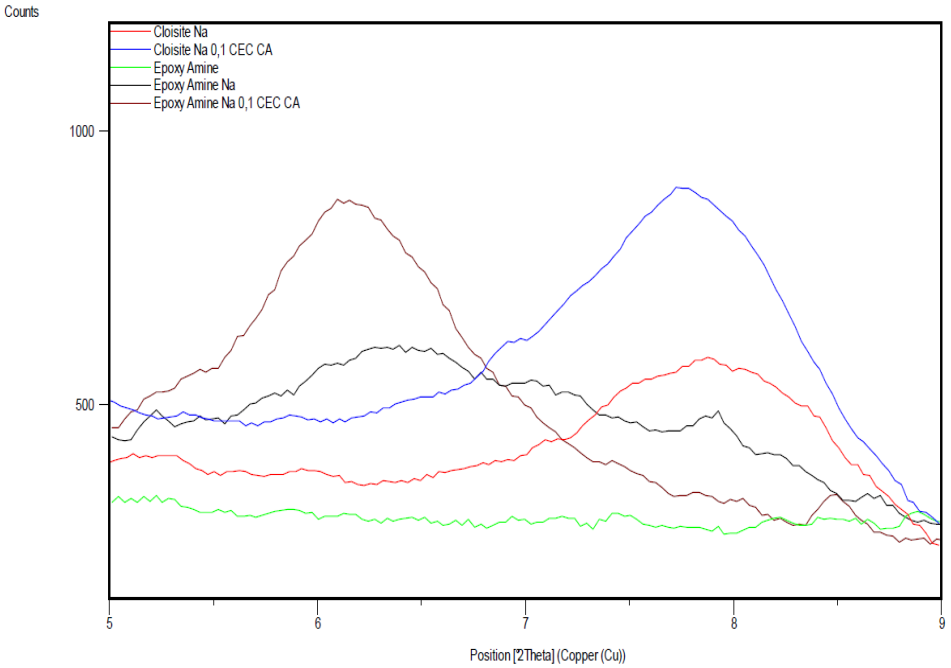

FIGURA 4.4. XRD DE LA CLOISITE Na, A 0,1CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE Na, EPOXY AMINE Na 0,1CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ).

TABLA 14

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na, A 0,1CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE Na, EPOXY AMINE Na 0,1 CEC CA.

	# Picos	d-spacing (Å)	Posición 2 (Theta)
CNa	1	11,24837	7,8600
CNa-0,1CEC-CA	1	11,38396	7,7662
Epoxy Amine	1	0	0
Epoxy Amine Na	1	13,83846	6,3819
Epoxy Amina CNa-0,1CEC-CA	1	14,40280	6,1367

n la figura 4.5 se pueden observar la Cloisite Na pura, la Cloisite Na tratada con una proporción de 0,5 CEC CA, la mezcla de la Resina Epóxica con la Amina sola, con la Cloisite Na y con la Cloisite Na tratada a 0,5 CEC CA. Se observa que al realizar la mezcla de la Epoxy Amine con la Cloisite Na y la Cloisite Na 0,5 CEC CA, estas también presentan un pequeño traslado de sus picos hacia la izquierda indicando que en estas mezclas también se ha realizado una ligera apertura de los planos de las arcillas comprobando el ingreso a estas de la red Epoxi Amine, pero este ingreso tampoco ha sido significativo debido a la temprana vitrificación en la matriz que provoca que las reacciones epoxi-amine sean lentas.

En la tabla 15 se observa el pequeño aumento en el espacio basal tanto del nanocompuesto Epoxy Amine Na como del Nanocompuesto Epoxy Amine Na 0,5 CEC CA y que prácticamente van de 11.24837 Å y 11,78549 Å llegando a un nivel de espacio máximo de 13.83846 Å y 13,88385 Å respectivamente indicando que también ocurre una intercalación, pero ésta tiene una disminución en su espacio basal comparada con la mezcla anterior, esto se debe a que cuando se incrementa la cantidad de CA ésta pudiera estar saturando la intragalería y por lo tanto no permite que monómeros epóxicos entren en las capas en el momento de la mezcla por esta razón no hay suficiente incremento en el espacio basal de aquí se puede decir que la mezcla de Epoxy Amine Na 0,5 CEC CA es la mejor mezcla.

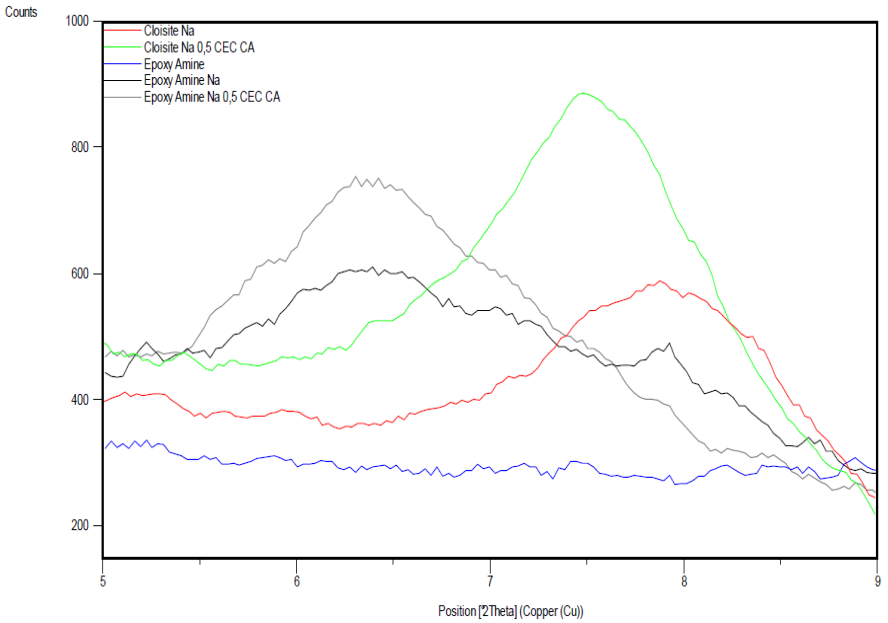

FIGURA 4.5. XRD DE LA CLOISITE Na, A 0,5CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE Na, EPOXY AMINE Na 0,5CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ)

TABLA 15

ESPACIO BASAL (Å), POSICION 2θ DE LA CLOISITE Na, A 0,5CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE Na, EPOXY AMINE Na 0,5CEC CA

	# Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
CNa	1	11,24837	7,8600
CNa-0,5CEC-CA	1	11,78549	7,5013
Epoxy Amine	1	0	0
Epoxy Amine Na	1	13,83846	6,3819
Epoxy Amina CNa-0,5CEC-CA	1	13,88385	6,3663

En la figura 4.6 se observa la Cloisite Na pura, la Cloisite Na tratada con una proporción de 1 CEC CA, la mezcla de la Resina Epóxica con la Amina sola, con la Cloisite Na y con la Cloisite Na tratada a 1 CEC CA. Se logra apreciar que al mezclar la Epoxy Amine con la Cloisite Na 1 CEC CA esta presenta un traslado mínimo de su pico hacia la izquierda, el cual no es muy representativo, indicando que la apertura de las placas de la arcilla fue mínima, esto se debe a que no ha ingresado la cantidad suficiente de monómeros epóxicos al momento de la mezcla como para ensanchar la arcilla o puede ser a que como el inhibidor también posee amina y por el incremento de esta se haya producido una polimerización extragalería y haya formado parte de la reacción Epoxy Amine debido al exceso de amina que se encuentra fuera de las capas.

En la tabla 16 se observa que el aumento en el espacio basal del nanocompuesto Epoxy Amine Na 1 CEC CA no es significativo y que va de una medida de 12.00859 Å a 12.44100 Å lo cual representa que no ha existido intercalación. También se puede observar que el espacio basal tiene una medida menor a la mezcla anterior, corroborando que a mayor

cantidad de CA esta favorece a la polimerización extragalería. El incremento de CA pudiera estar saturando la intragalería o que no permite que monómeros epóxicos entren en la misma. También se puede observar que presenta otro pico en este nanocompuesto en una posición de 2θ = 8.4909, este se debe al exceso de inhibidor y por lo tanto hay un exceso de amina la cual reacciona con la epóxica y no ocurra una intercalación. El CA no interfiere en el proceso de curado debido a que la difusión de epoxy amine se ve afectada debido a la temprana vitrificación de la matriz.

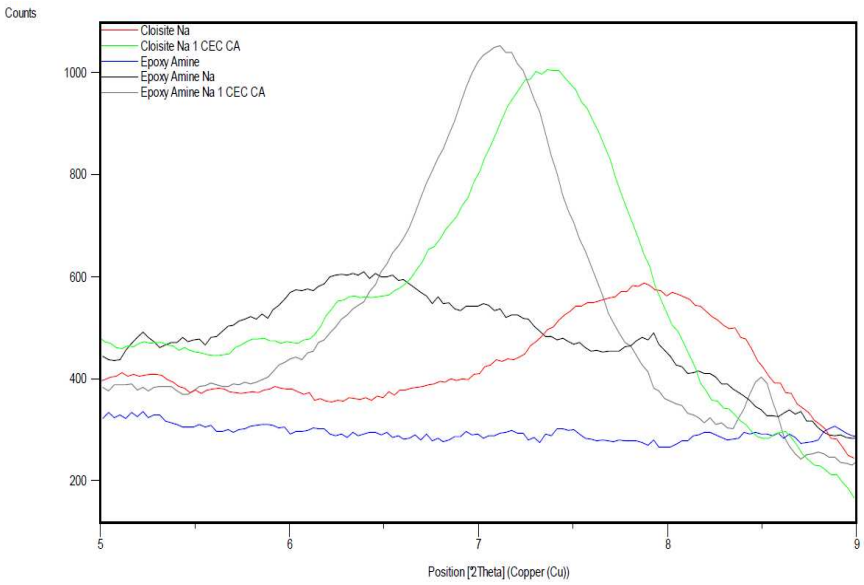

FIGURA 4.6. XRD DE LA CLOISITE Na, A 1CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE Na, EPOXY AMINE Na 1CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ).

TABLA 16

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na, A 1CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE Na, EPOXY AMINE Na 1CEC CA

	# Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
CNa	1	11,24837	7,8600
CNa-1CEC-CA	1	12,00859	7,3617
Epoxy Amine	1	0	0
Epoxy Amine Na	1	13,83846	6,3819
Epoxy Amina CNa-1CEC-CA	1	12,44100	7,1055
	2	10,41395	8,4909

En la figura 4.7 se observa la Cloisite Na tratada a 0,5 CEC CA y el seguimiento del tiempo de curado de la misma. Se puede apreciar que a 18h, 36h, 72h, y 168h de curado prácticamente el pico es el mismo, lo que puede indicar que para esta concentración de carboxilato de amino de 0,5 CEC CA el curado de la Epoxy Amine no afecta en el incremento del espacio basal de la arcilla y por lo tanto la intercalación se mantiene independiente del grado de curado.

Como se puede observar en la tabla 17 hay un aumento del espacio basal al mezclar la Cloisite Na tratada a 0,5 CEC CA con la Epoxy Amine que va de 11,78549 Å a 13,95421 Å,

13,94436 Å, 13,95154 Å, y 13,88385 Å, que corresponde a las grados de curado de 18h, 36h, 72h y 168h respectivamente, observándose que ocurre el mismo desplazamiento de las placas y que no existe un cambio significativo en el espacio basal al aumentar el grado de curado demostrando que realmente el grado de curado no interactúa para nada en el aumento del espacio basal.

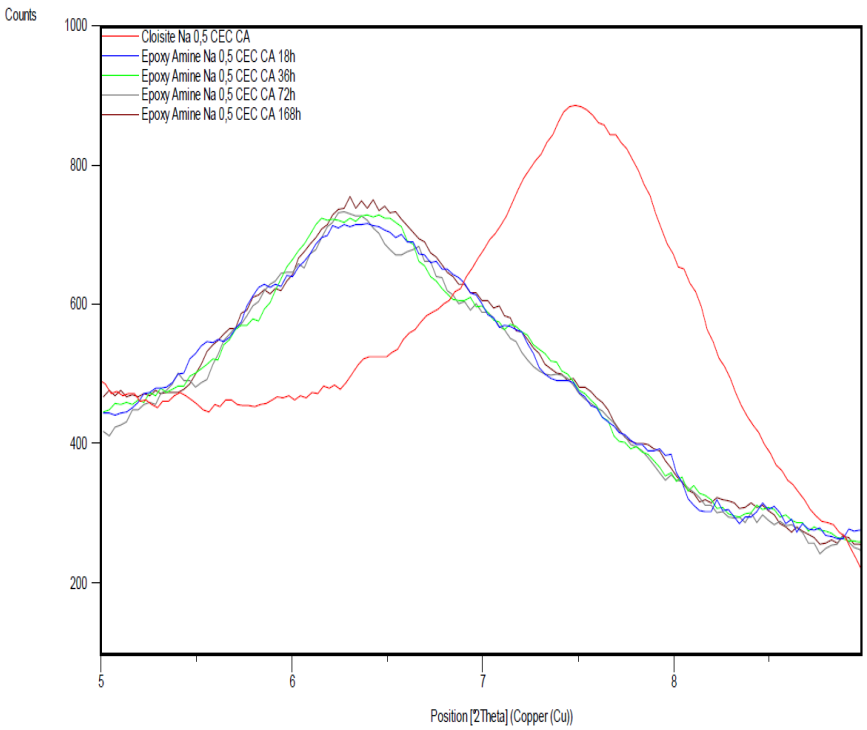

FIGURA 4.7. XRD DE LA CLOISITE Na 0,5CEC CA Y EL CURADO DE ESTA AL MEZCLARLA CON LA EPOXY AMINE, EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ).

TABLA 17

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na 0,5 CEC CA Y DEL CURADO DE LA MISMA AL MEZCLARLA CON LA EPOXY AMINE

	# Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
CNa-0,5CEC-CA	1	11,78549	7,5013
Epoxy Amina CNa-0,5CEC-CA 18h	1	13,95421	6,3341
Epoxy Amina CNa-0,5CEC-CA 36h	1	13,94436	6,3386
Epoxy Amina CNa-0,5CEC-CA 72h	1	13,95154	6,3354
Epoxy Amina CNa-0,5CEC-CA 168h	1	13,88385	6,3663

La figura 4.8 corresponde a la gráfica de la Cloisite Na tratada a 0,5 CEC CA, la mezcla de esta con el epoxy amine pero con una variación del phr a 22, 32, 42, y 52, lo que significaría que para una mezcla con phr = 22 se necesitarían 22 partes de amina por cada 100 partes por peso del epóxico, y así con las demás relaciones de mezcla. A medida que el valor de phr va en aumento, la proporción de amina presente en la mezcla es mayor.

Según indicaciones del fabricante del agente de curado, se establece también que a phr = 32 la relación estequiométrica

entre la resina epóxica y el agente curador es la proporción adecuada para la mezcla entre estas resinas; en la cual no interfiere la cantidad de amina, si se disminuye ese valor la cantidad de amina presente disminuye, por lo cual quedan monómeros epóxicos libre sin reaccionar y si se aumenta ese valor la cantidad de amina aumenta y quedarán monómeros de la amina libres sin reaccionar.

En la tabla 18 se logra ver que a 32 phr. ocurre el mayor desplazamiento de las placas que va de 11,78549 Å a 13,88385 Å, lo que quiere decir que si se ha producido un ingreso perfecto de la red Epoxy Amine entre las capas, cuando el valor de phr es 52 se produce un aumento parecido que va de 11,78549 Å a 13,74505 Å esto se debe a que mucha amina reacciona con la arcilla y por ende el epóxico que se encuentra afuera esta sin reaccionar produciéndose un intercalamiento de la amina y no de la red Epoxy Amine, también se observa que cuando el valor del phr. es 22 y 42 se produce un menor espaciamiento basal que va de 11,78549 Å a 12,08505 Å y 12,04249 Å respectivamente, en la mezcla de phr = 22 se da esto debido a que la cantidad de la red Epoxy Amine presente entre las capas es muy pequeña por la poca

presencia de amina en la mezcla por otro lado lo que pudo haber ocurrido en la mezcla de phr = 42 es que se hayan producido reacciones secundarias debido a que la mayor cantidad se va a encontrar externamente ocasionando un colapso de la arcilla y esto hace que no toda la red Epoxy Amine ingrese a las capas y las desplace mayormente sin ocasionar un gran incremento. Se puede indicar que debido a este comportamiento ambiguo se deberían realizar mayores análisis para establear un efecto real de la cantidad de amina en el curado y en la exfoliación o intercalación de la arcilla.

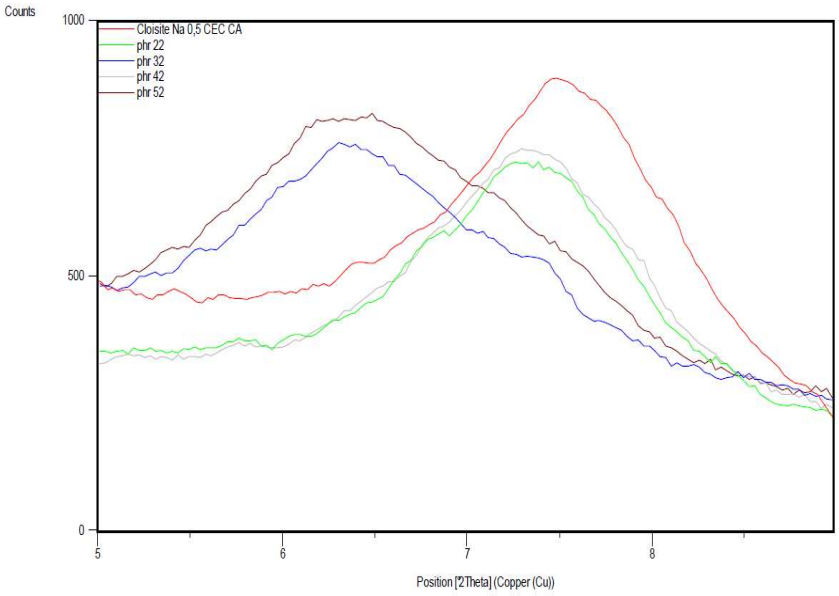

FIGURA 4.8. XRD DE LA CLOISITE Na 0,5 CEC CA MEZCLADA CON LA EPOXY AMINE A DIFERENTES PHR, EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ).

TABLA 18

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na 0,5 CEC CA MEZCLADA CON LA EPOXY AMINE A DIFERENTES PHR

	#Pico	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
CNa-0,5CEC-CA	1	11,78549	7,5013
Phr 22	1	12,08505	7,3151
Phr 32	1	13,88385	6,3663
Phr 42	1	12,04249	7,3409
Phr 52	1	13,74505	6,4306

Análisis de la Cloisite 20A y Nanocompuestos.

a) Análisis de las Arcillas a diferentes concentraciones de CA

En la figura 4.9 se encuentra la cloisite 20A lavada y con los diferentes tratamientos a 0.1, 0.5, y 1 CEC, de carboxilato de amino, se puede observar una ligera disminución en el espacio interlaminar de la cloisite 20A debido al tratamiento realizado.

En la zona entre 2° y 3,5° en las cloisites tratadas a 0.5 y 0.1 CEC CA se presencia una interacción entre el carboxilato de amino y la cloisite 20A, debido a que se observó que a medida que aumenta la cantidad de CA se va creando un ligero pico en dicha zona.

En la tabla 19 se puede apreciar la disminución del espacio basal de la cloisite 20A que va de 22.48967 Å a 21.74755 Å, 21.17392 Å, y 21.10387 Å correspondiente a los tratamientos de 0.1, 0.5, y 1 CEC respectivamente, estos valores comparados con el de referencia indicarían que no ha existido una afinidad significativa.

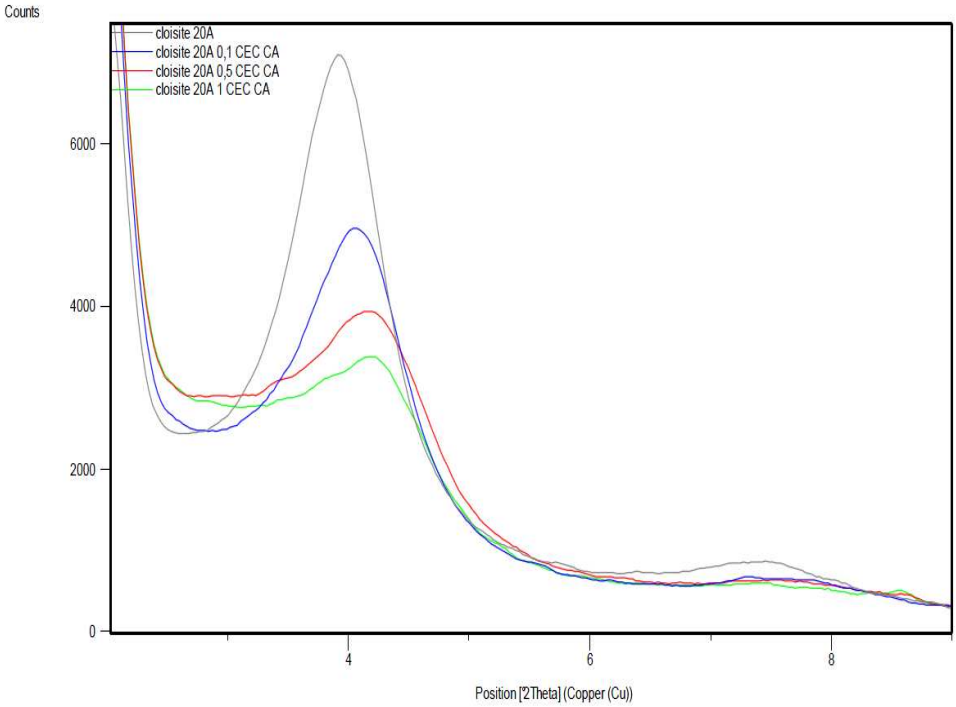

FIGURA 4.9. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 0,1CEC/ 0,5CEC/ 1CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ).

TABLA 19

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE 20A, A 0,1CEC/ 0,5CEC/ 1CEC CA

	#Pico	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
C20A	1	22,48967	3,9289
	2	11,98847	7,3741
C20A-0,1CEC-CA	1	21,74755	4,0631
	2	11,87170	7,4467
C20A-0,5CEC-CA	1	21,17392	4,1732
	2	11,82944	7,4734
C20A-1CEC-CA	1	21,10387	4,1870
	2	11,83589	7,4631

En la figura 4.10 se encuentra la cloisite 20A lavada, a 0.1 CEC CA, el compuesto Epoxy Amine, y los nanocompuestos Epoxy Amine 20A y Epoxy Amine 20A 0.1 CEC CA, se puede observar que cuando a la mezcla Epoxy Amine se le agrega la cloisite 20A se produce una intercalación obteniéndose un pico en una posición 2θ = 5.6° con un espacio basal de 15.62843 Å indicando que pocos monómeros epóxicos ingresaron en los planos de silicato, a pesar de que este tipo de arcilla posee en su interior un surfactante de cadenas grandes de alkylamonio, parece ser que la cloisite 20A colapsa y tal vez la reacción extragalería ocurre más rápido que la reacción intragaleria y

además no hay una buena compatibilidad de esta arcilla cloisite 20A con este sistema epóxico amina, los valores de los diferentes picos se pueden observar en la tabla 20.

Cuando se le agrega la Cloisite 20A 0,1 CEC. CA. también ocurre una intercalación indicando que en el momento de mezclado pocos monómeros ingresaron en los planos de silicato, también se observa un primer pico que podría ser propio del CA. debido a que cuando los monómeros de epóxico entraron en las capas esta podría haber desplazado cierta cantidad de CA., luego se observa un pico en la posición 2θ =5.7 con un espacio basal de 15,33423 Å.

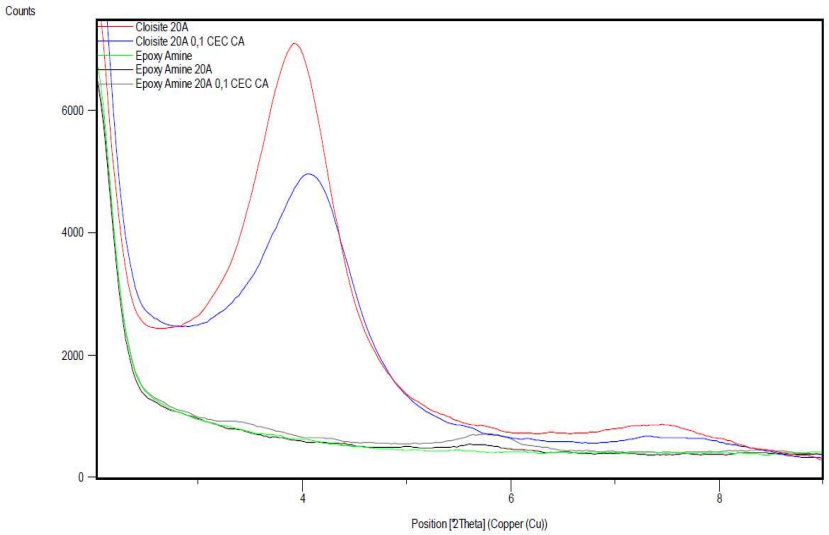

FIGURA 4.10. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 0,1CEC CA., EPOXY AMINE, EPOXY AMINE 20A, EPOXY AMINE 20A 0,1 CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ)

TABLA 20

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE 20A, A 0,1CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE 20A, EPOXY AMINE 20A 0,1CEC CA

	#Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
C20A	1	22,48967	3,9289
	2	11,98847	7,3741
C20A-0,1CEC-CA	1	21,74755	4,0631
	2	11,87170	7,4467
Epoxy Amine		0	0
		0	0
Epoxy Amine 20A	1	0	0
	2	15,62843	5,6550
Epoxy Amine 20A 0,1 CEC CA	1	0	0
	2	15,33423	5,7636

En la figura 4.11 se encuentra la cloisite 20A lavada, a 0.5 CEC. CA., el compuesto Epoxy Amine, y los nanocompuestos Epoxy Amine 20A y Epoxy Amine 20A 0,5 CEC. CA., se puede observar que cuando a la mezcla Epoxy Amine se le agrega la cloisite 20A se produce una intercalación como se vio en la figura anterior y como se puede observar en la tabla 21 existe un pico en una posición 2θ = 5.6° con un espacio basal de 15.62843 Å. Cuando se le agrega la Cloisite 20A 0,5 CEC. CA. se produce también una intercalación a pesar de las cadenas

grandes de alkilomonio lo que indicaría una baja compatibilidad entre la cloisite 20A y el sistema epóxico-amina, se observa un pico en la posición 2θ = 5.7° con un espacio basal de 15.41173 Å lo que indicaría que al momento de la mezcla pocos monómeros de epóxico ingresen en las planos de silicato provocando un ensanchamiento de las mismas, produciéndose una intercalación.

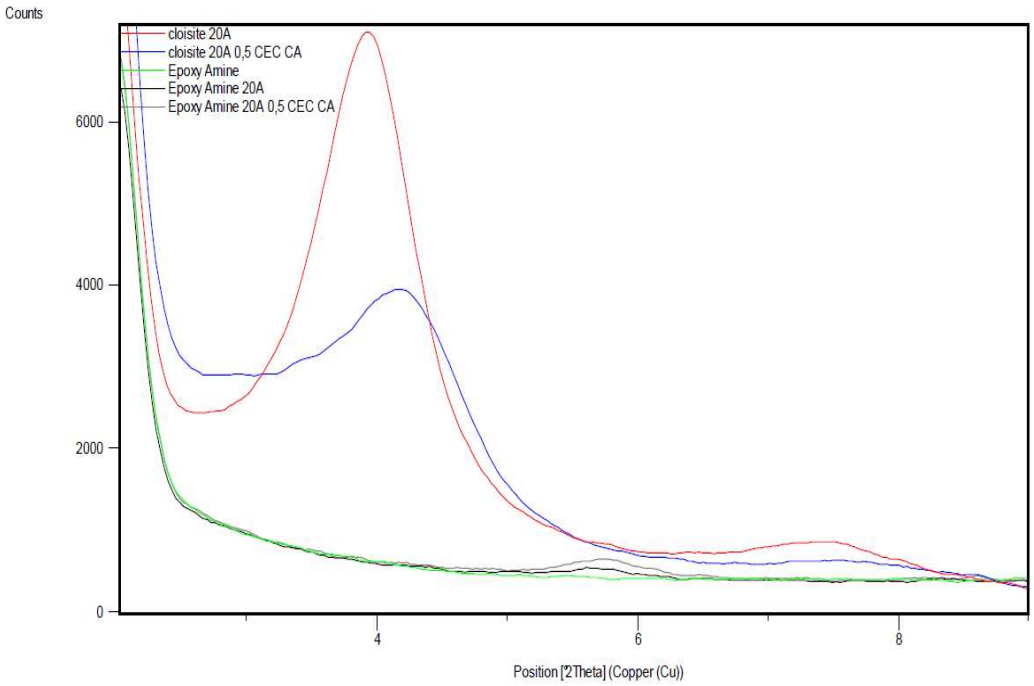

FIGURA 4.11. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 0,5CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE 20A, EPOXY AMINE 20A 0,5CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ)

TABLA 21

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE 20A, A 0,5CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE 20A, EPOXY AMINE 20A 0,5CEC CA.

	#Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
C20A	1	22,48967	3,9289
	2	11,98847	7,3741
C20A-0,5CEC-CA	1	21,17392	4,1732
	2	11,82944	7,4734
Epoxy Amine		0	0
		0	0
Epoxy Amine 20A	1	0	0
	2	15,62843	5,6550
Epoxy Amine 20A 0,5 CEC CA	1	0	0
	2	15,41173	5,7346

En la figura 4.12 se encuentra la cloisite 20A lavada, a 1 CEC. CA., el compuesto Epoxy Amine, y los nanocompuestos Epoxy Amine 20A y Epoxy Amine 20A 1 CEC CA, se puede observar que cuando a la mezcla Epoxy Amine se le agrega la cloisite 20A se produce una intercalación como se vio anteriormente y como se puede observar en la tabla 22 existe un pico en una posición 2θ = 5.6° con un espacio basal de 15.62843 Å. Cuando se le agrega la Cloisite 20A 1 CEC CA se produce también una

intercalación a pesar de las cadenas grandes de alkilomonio lo que indicaría una baja compatibilidad entre la cloisite 20A y el sistema epóxico-amina, se observa un pico en la posición 2θ = 5.7° con un espacio basal de 15.42188 Å lo que indicaría que al momento de la mezcla pocos monómeros de epóxico ingresen en las planos de silicato provocando un ensanchamiento de las mismas, produciéndose una intercalación.

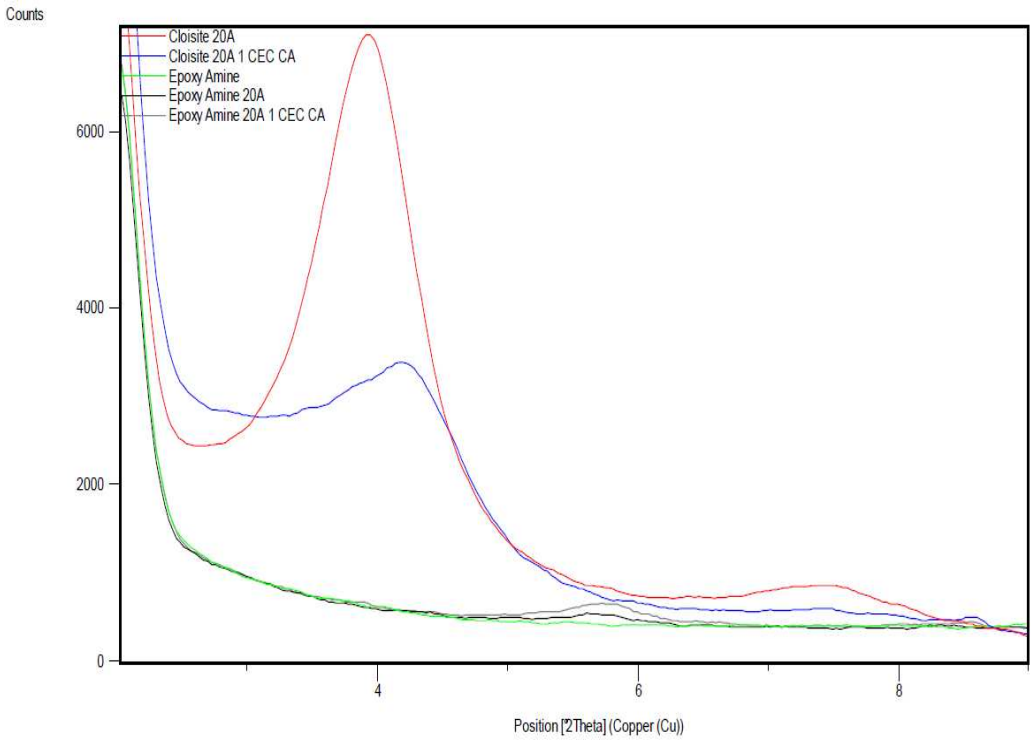

FIGURA 4.12. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE 20A, EPOXY AMINE 20A 1CEC CA EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ)

TABLA 22

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC CA, EPOXY AMINE, EPOXY AMINE 20A, EPOXY AMINE 20A 1CEC CA

	#Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
C20A	1	22,48967	3,9289
	2	11,98847	7,3741
C20A-1CEC-CA	1	21,10387	4,1870
	2	11,83589	7,4631
Epoxy Amine		0	0
		0	0
Epoxy Amine 20A	1	0	0
	2	15,62843	5,6550
Epoxy Amine 20A 1 CEC CA		0	0
		15,42188	5,7308

c) Efectos del curado en espaciamiento basal.

En la gráfica 4.13 se encuentra la cloisite 20A lavada a 0.1 CEC. CA. y el seguimiento del tiempo de curado de la misma. Se puede apreciar que a 18h se presenta un primer pico que se debe al epóxico indicando una intercalación y que luego de 36h, 72h, y 168h de curado su intensidad tiende a disminuir, este puede ser debido a que se produce un movimientos de las moléculas, y se puede observar que en el pico el valor

permanece sin variar y sigue siendo el mismo. Lo que puede indicar que para esta concentración de carboxilato de amino de 0,1 CEC. CA. el curado de la Epoxy Amine afecta en el incremento del espacio basal disminuyéndolo pero no de manera significativa y por lo tanto la intercalación se mantiene dependiente del grado de curado.

Como se puede observar en la tabla 23 al mezclar la Cloisite 20A tratada a 0,1 CEC. CA. con la Epoxy Amine se observan picos con valores de a 28,16450 Å y 15,37804 Å a un grado de curado de 18h, y que a un grado de curado de 36h , 72h, y 168h disminuye el primer pico a 27.55239 Å, 26.74391 Å y 0 Å respectivamente, mientras que el pico ubicado a 2θ = 7.4° este permanece sin alteración alguna a una medida de 15 Å, observándose que ocurre el mismo desplazamiento de las placas y que no existe un cambio significativo en el espacio basal al aumentar el grado de curado demostrando que el grado de curado ayuda en algo a obtener una intercalación.

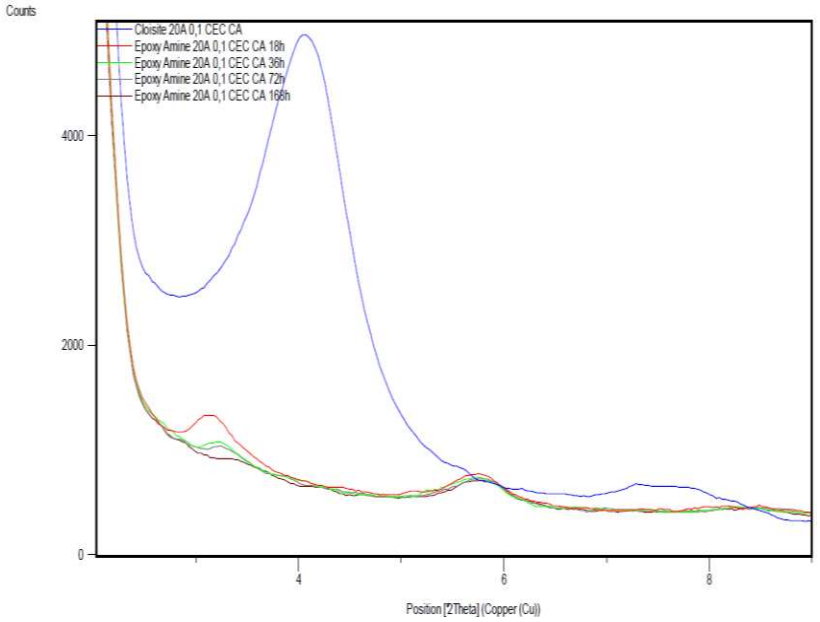

FIGURA 4.13. XRD DE LA CLOISITE 20A A 0,1CEC CA y EL CURADO DE ESTA AL MEZCLARLA CON LA EPOXY AMINE, EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ)

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

	#Picos	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
C20A-0,1CEC-CA	1	21,74755	4,0631
	2	11,87170	7,4467
Epoxy Amine 20A 0,1 CEC CA 18h	1	28,16450	3,1371
	2	15,37804	5,7472
Epoxy Amine 20A 0,1 CEC CA 36h	1	27,55239	3,2068
	2	15,38136	5,7459
Epoxy Amine 20A 0,1 CEC CA 72h	1	26,74391	3,3037
	2	15,30138	5,7760
Epoxy Amine 20A 0,1 CEC CA 168h	1	0	0
	2	15,33423	5,7636

La figura 4.14 corresponde a la gráfica de la Cloisite 20A tratada a 0,5 CEC CA, y la mezcla de esta con el epoxy amine pero con una variación del phr a 22, 32, 42, y 52.

Según indicaciones del fabricante del agente de curado, se establece también que a phr = 32 la relación estequiometrica entre la resina epoxica y el agente curador es la proporción adecuada para la mezcla entre estas resinas; en la cual no interfiere la cantidad de amina, si disminuimos ese valor la cantidad de amina presente para la reacción es menor de la normal y si aumentamos ese valor la cantidad de amina presente para la reacción es mayor que la normal.

Se puede observar que en la gráfica de phr. = 22 se produce una intercalación, observándose un primer pico esto puede ocurrir porque cuando hay menor cantidad de curador, éste penetra pero no se produce la reacción debido a que no se a curado estequiometricamente, por lo que el pico podría ser propia de la intercalación del inhibidor dentro de las cadenas de Epoxi amina, también se observa un segundo pico cuyos valores se encuentran en la tabla 24. En la gráfica 4.14 de los phr de 32, 42, y 52 también se produce una intercalación.

En la tabla 24 se logra ver que a 22 phr. el espacio basal de los planos de silicato es 27,89117 Å y 15,50333 Å, mientras que a 32, 42, y 52 phr. se produce un pico el cual se mantiene sin alterar a una medida de 15 Å.

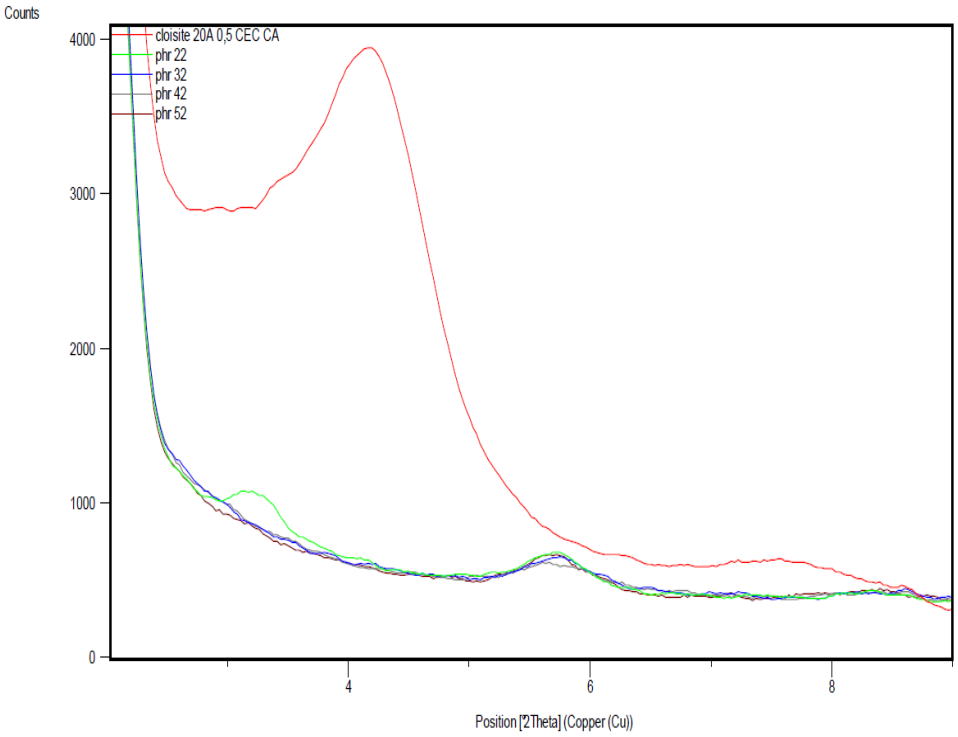

FIGURA 4.14. XRD DE LA CLOISITE 20A A 0,5CEC Y MEZCLADA CON LA EPOXY AMINE A DIFERENTES PHR, EN EL RANGO DE 5º A 9º (2θ)

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 5º A 9º (2θ)

	#Pico	d-spacing (A°)	Posición 2 (Theta)
C20A-0,5CEC-CA	1	21,17392	4,1732
	2	11,82944	7,4734
Phr 22	1	27,89117	3,1678
	2	15,50333	5,7007
Phr 32	1	0	0
	2	15,41173	5,7346
Phr 42	1	0	0
	2	15,55734	5,6809
Phr 52	1	0	0
	2	15,55575	5,6814

4.3 Análisis Termo Gravimétrico de todos los Nanocompuestos. (TGA).

Esta técnica se utilizó para conocer la variación de descomposición de las cloisites en función de la temperatura, estas variaciones de temperaturas indican si ha ocurrido o no una intercalación y/o intercambio catiónico tanto del surfactante como de la red epoxy amine, debido a que, al ocurrir un aumento de la temperatura,

indicaría que le tomo más tiempo descomponerse ya que se encuentra dentro del espacio interlaminar de la organoarcilla. [2]

Aunque la descomposición térmica de las órganoarcillas y de los nanocompuestos depende en gran medida de la naturaleza de los cationes interlaminares, así como de las condiciones experimentales, de forma general, tiene lugar en cuatro fases:

1.- Pérdida del agua físicamente absorbida en la superficie exterior de los cristales (agua libre – humedad)

2.- Pérdida del agua presente en el espacio interlaminar.

3.- Descomposición del surfactante

4.- Descomposición del agua estructural (deshidroxilacion de las láminas)

Análisis de la Cloisite Na y Nanocompuestos

La figura 4.15 muestra un análisis TGA de todos los Cloisite Na con CA, esta muestra que el pico de temperatura de degradación esta a una temperatura alrededor de 100 °C, es muy similar para todos los Cloisites. Esta degradación es más acerca de la deshidratación de la arcilla. Hay otra degradación a unos 250 °C, esta se debe a la degradación del CA. Se informó anteriormente que la temperatura

degradación del CA es de 243°C, que es la temperatura de descomposición del CA limpio. La figura 4.16 muestra la derivada de %W/°C. de las curvas de TGA. Los resultados muestran que hay una menor degradación de masa tan pronto como la cantidad de CA es mayor. Por lo tanto, hay menor absorción de agua cuando la concentración de CA es mayor y la hidrofobicidad de la arcilla se incrementa también. La degradación que ocurre alrededor de los 250 °C. se debe al CA presente en el CNA. Como era de esperar, hay más cantidad de la degradación de la masa cuando la arcilla tiene la mayor concentración de CA. Sin embargo, todavía hay una pequeña cantidad de pérdida de masa entre 300 y 400 °C. Esto se debe a un insertado de CA en las capas de la Cloisite Na. Esto se puede apoyar de algunas investigaciones que muestran que iones de amina de cadena corta pueden desplazar alrededor del 89% de Na+ en el MMT-Na y el aumento de 12,6 a 13-14 Å. También se encontró que existe una menor absorción de agua y también el aumento en el d-spacing cuando la cantidad de CA se mezcló. Por lo tanto, el pequeño cambio en la difracción de rayos X se debe al incremento del d-spacing provocado por el CA intercalado.

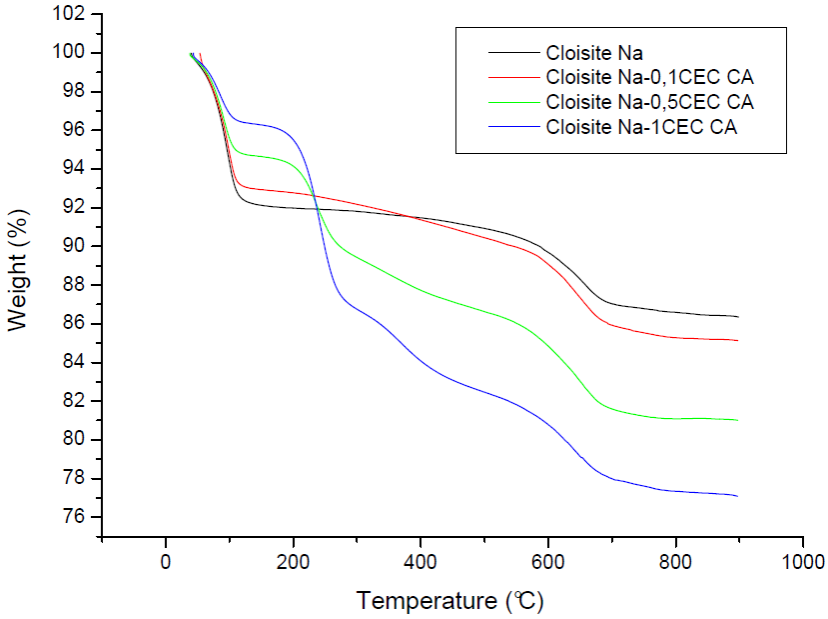

FIGURA 4.15 CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TODAS LAS CLOISITE Na Y CA

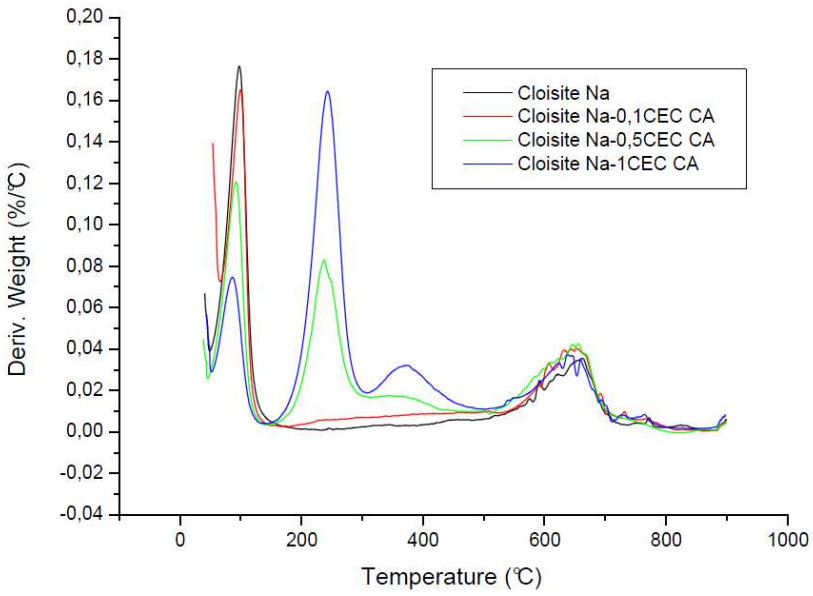

FIGURA 4.16 DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TODAS LAS CLOISITE Na Y CA

Como se observa en la tabla (ver apéndice E1) se ha tomado el valor de la temperatura cuando el nanocompuesto ha perdido el 5% de su masa debido a que en varios artículos a este valor la pintura se empieza a degradar y se lo ha tomado como referencia para este proyecto.

En la figura 4.17 se observa el TG del compuesto epoxy-amine el cual al perder el 5% de su masa tiene una temperatura de degradación de 366.84 °C, el cual sirve como referencia para la comparación con los nanocompuestos. También se puede observar en la gráfica la mezcla epoxy-amine con la cloisite Na y que tiene una temperatura de degradación de 363.7 °C, se ve una ligera caída de la temperatura comparada con el compuesto epoxi-amine. Con los otros tratamientos de cloisite Na con 0.1, 0,5 y 1 CEC CA sus temperaturas de degradación son 364.11°C, 362.9°C. y 359.36°C. respectivamente, aquí también se observa una caída de la temperatura lo que indica que no existe mejora en la degradación.

En la figura 4.18 de la variación de phr. se observa que el cambio de cantidad de amina tampoco afecta a la temperatura de degradación y como se observa en la tabla 26 el valor a 32 phr. es de 362.90°C

muy parecido al del compuesto original mientras que a 22, 42 y 52 phr. este valor disminuye pero no de una manera significativa.

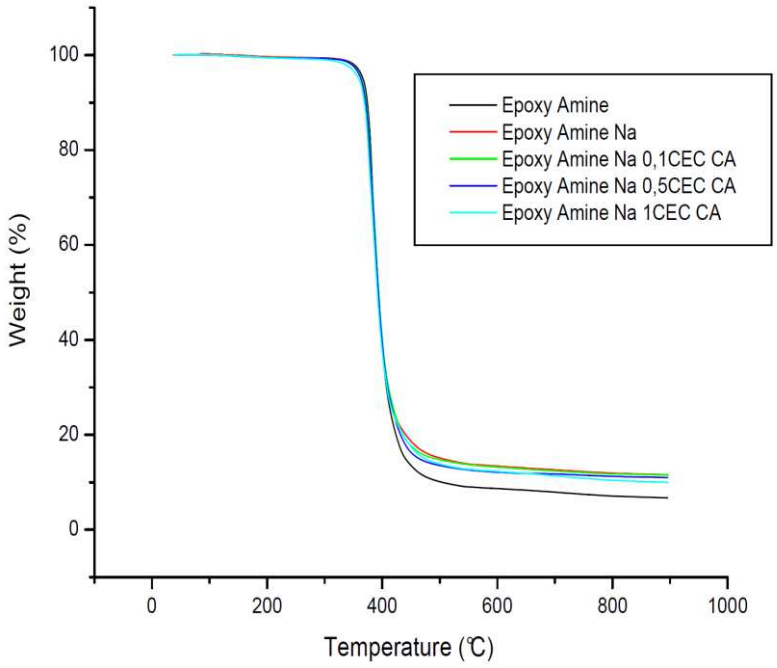

FIGURA 4.17 TGA DE LOS NANOCOMPUESTOS FABRICADOS CON CLOISITE Na y CA.

TABLA 25

TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN Td DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS Y CT.

	Pérdida de masa (%)	T_d(°C)
Epoxy Amine	5	366,84
Epoxy Amine Na	5	363,70
Epoxy Amine Na 0,1 CEC CA	5	364,11
Epoxy Amine Na 0,5 CEC CA	5	362,90
Epoxy Amine Na 1 CEC CA	5	359,36

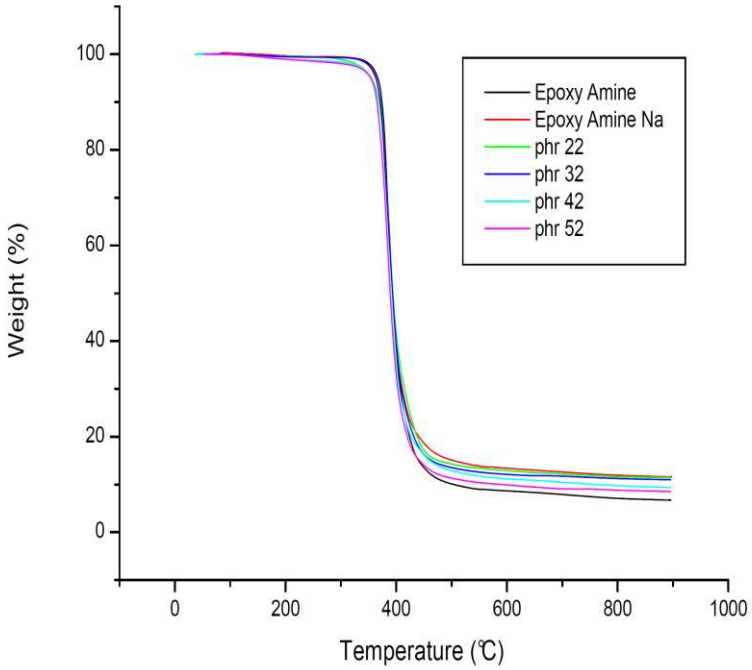

FIGURA 4.18. TGA DE LOS NANOCOMPUESTOS FABRICADOS CON CLOISITE Na Y VARIACION DE PHR

TABLA 26

TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN Td DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS Y CT.

	Pérdida de masa (%)	T_d(°C)
Epoxy Amine	5	366,84
Epoxy Amine Na	5	363,70
Phr 22	5	355,17
Phr 32	5	362,90
Phr 42	5	354,20
Phr 52	5	353,65

Analisis de la Cloisite 20A y Nanocompuestos

En la figura 4.19 se observa el TGA de la cloisite 20A y los diferentes compuestos de esta con el CA y en la figura 4.20 se muestra la derivada de %W/°C de las curvas de TGA, se observa que alrededor de 100°C no existe pico indicando la no presencia de agua, debido a esto, el ingreso del CA a las capas de la arcilla es mas fácil porque este es químicamente parecido al alkilamonio por las cadenas de CH. La presencia de picos entre 200 y 300 °C se debió al surfactante CA que se encuentra en la superficie de la cloisite 20A, se observa que a mayor cantidad de inhibidor la curva se retrasa.

Valores entre 300 y 500 °C se deben a los surfactantes presente en las capas de la arcilla los cuales pueden ser el carboxilato de amino intercalado observado en el XRD y el surfactante propio de las organoarcillas observándose que la cloisite 20A presenta dos degradaciones debido al alkylomonio a 330.43 °C y 391.43 °C que al aumentar el CA no existe un cambio alguno en su temperatura de descomposición y que muestra una disminución en la segunda curva indicando que existe una reacción entre el CA y el alkilomonio mostrando una degradación entre ellas como se observa en la tabla (ver apéndice E2). A temperaturas mayores de 600 °C ocurre la deshidroxilacion de las láminas de la cloisite 20A.

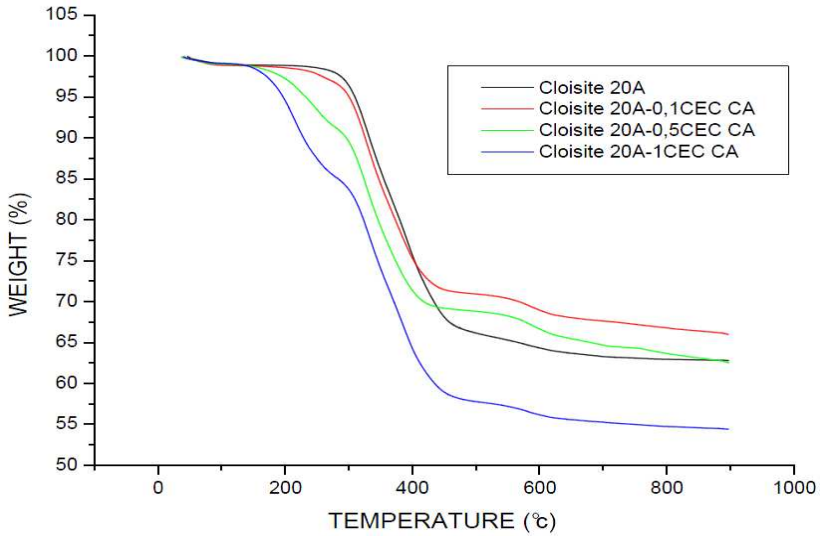

FIGURA 4.19 CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TODAS LAS CLOISITE 20A Y CA

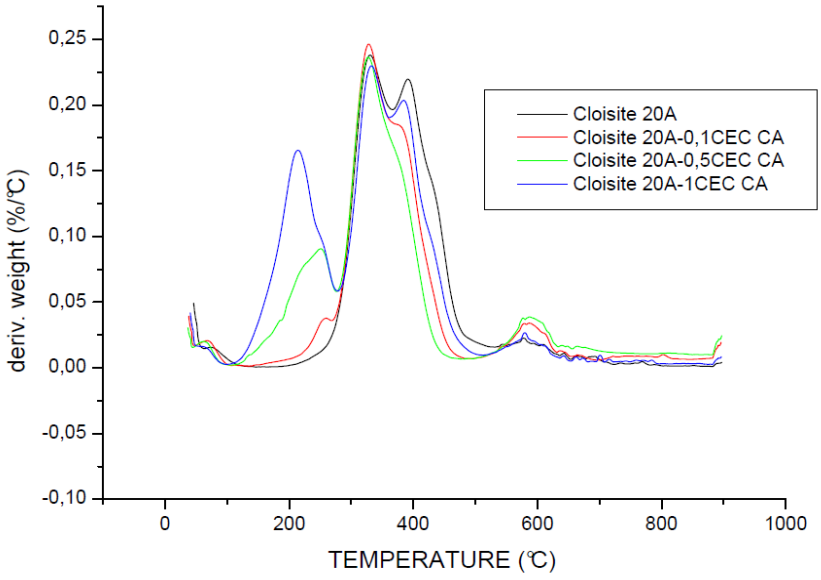

FIGURA 4.20 DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TODAS LAS CLOISITE 20A Y CA

En la figura 4.21 se observa el TG del compuesto epoxy-amine el cual al perder el 5% de su masa tiene una temperatura de degradación de 366.84 °C, el cual nos sirve como referencia para la comparación con los nanocompuestos. Se puede observar en la grafica la mezcla epoxi-amino con la cloisite 20A y que tiene una temperatura de degradación de 357.52°C, se ve una ligera caída de la temperatura comparada con el compuesto epoxy-amine. Con los otros tratamientos de cloisite 20A con 0.1, 0,5 y 1 CEC CA sus temperaturas de degradación son 357, 357 y 355°C, como se puede apreciar no hay una cambio significativo en estas temperaturas por lo que no se puede concluir se existe una mejora o no de la degradación, pero se puede decir que el CA no ha tenido efecto en el Td.

En la figura 4.22 de la variación de phr, también se puede decir que este cambio de cantidad de amina afecta a la temperatura disminuyéndola pero no de una manera significativa los valores se pueden apreciar en la tabla 28.

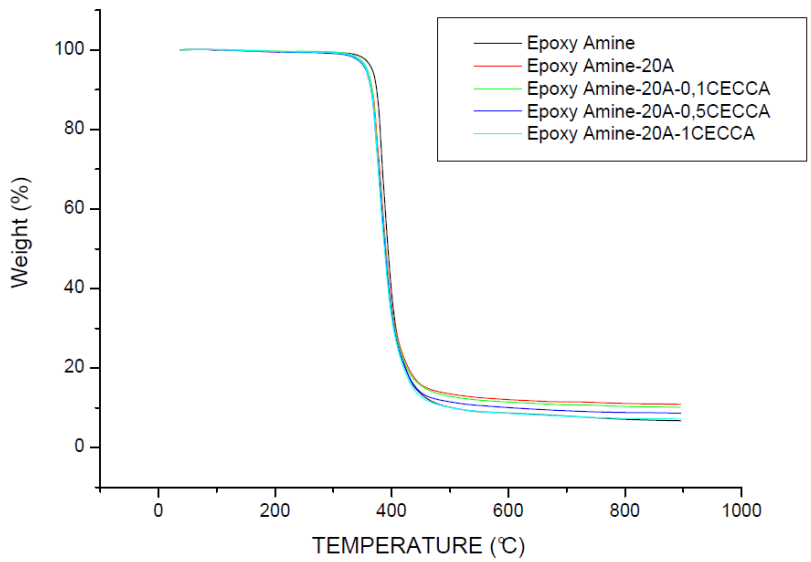

FIGURA 4.21. TGA DE LOS NANOCOMPUESTOS FABRICADOS CON CLOISITE 20A

TABLA 27

TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN Td DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS Y CT.

	Pérdida de masa (%)	T_d(°C)
Epoxy Amine	5	366,84
Epoxy Amine 20A	5	357,52
Epoxy Amine 20A 0,1 CEC CA	5	357,66
Epoxy Amine 20A 0,5 CEC CA	5	355,75
Epoxy Amine 20A 1 CEC CA	5	356,54

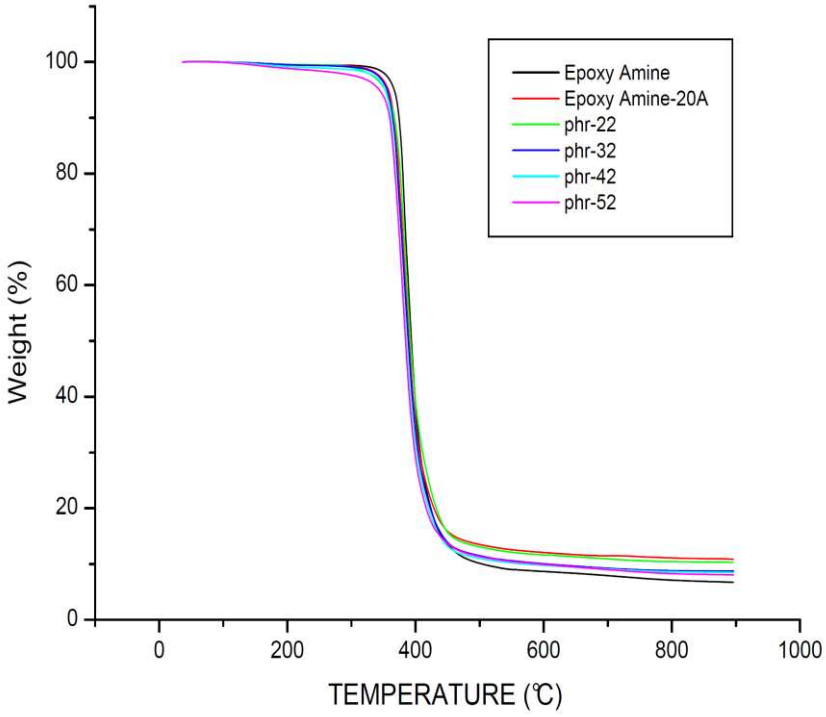

FIGURA 4.22 TGA DE LOS NANOCOMPUESTOS FABRICADOS CON CLOISITE 20A Y VARIACIÓN DE PHR

TABLA 28

TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN Td DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS CON VARIACION DE PHR

	Pérdida de masa (%)	T_d(°C)
Epoxy Amine	5	366,84
Epoxy Amine 20A	5	357,52
Phr 22	5	352,87
Phr 32	5	355,75
Phr 42	5	352,45
Phr 52	5	343,52

4.4 Espectrometría de Rayos Infrarrojos de los nanocompuestos. (FTIR).

La espectrometría infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra, la radiación absorbida corresponderá a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de los nanocompuestos y de las cloisites, a los cuales está asociada una variación de momento dipolar [2].

En el caso de las arcillas modificadas es posible observar las variaciones en las bandas de los grupos funcionales de los surfactantes como el grupo carboxilo, el grupo amino y el grupo hidroxilos como consecuencia de la interacción de las sustancias modificantes con la organoarcilla, también la aparición de nuevas bandas debidas a enlaces de grupos que se formaron por una fuerte de interacción. [2]

A continuación se muestran varias Espectroscopias infrarrojas, en las que se observan los diferentes Nanocompuestos ya sean en gráficos superpuestos o intercalados, con el fin de poder comparar sus espectros. También se muestran Espectros individuales con sus

picos característicos con el fin de desarrollar un análisis más profundo.

Básicamente lo que se busca es encontrar los cambios en la estructura molecular de los Nanocompuestos, no solamente con la adición de picos característicos de las nanoarcillas, sino con la observación de cambios en todo el espectro.

Análisis de la Cloisite Na y Nanocompuestos

Primero se analiza los espectros característicos de arcilla utilizada, Cloisite Na (ver apéndice E3). La asignación de las bandas de absorción se pueden observar en la tabla 28. Cabe recalcar que los espectros comienzan desde 600cm-1, ya que se los obtuvo por reflexión y a número de ondas inferiores sólo se obtuvo interferencias

En la figura (ver apéndice E4) se observa el análisis FTIR de la cloisite Na con los diferentes tratamientos a 0.1, 0.5, y 1 CEC CA, se logra apreciar que existe una variación en la longitud de onda que pertenece al cambio que sucede en el grupo aromático del CA, de 688 – 681 cm^{-1}, por lo que tal vez se tendría una reacción que provoca el intercambio catiónico entre el surfactante y la arcilla.

Este espectro confirma la formación de un compuesto similar al benzoato de sodio. La química asimétrica del compuesto Benzoato de sodio muestra un pico a ≈ 1410-1415 cm^{-1}, este pico aparece muy claro en la CNA 0,5 y 1 CEC. El CA muestra un pico a 1444 cm^{-1} debido a la flexión CH. El otro pico en 1336 - 1363 cm^{-1} son muy débiles y no aparece.

La longitud de onda que se observó debido a los enlaces de Si-O, presentó una variación de 1031 cm-1 (Cloisite Na) a 1012, 1016, 1012 cm-1 para 0.1, 0.5, y 1 CEC CA respectivamente, lo que indica que hubo una fuerte interacción entre el CA y los grupos Si-O de la cloisite Na.

TABLA 29

DATOS OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DE LA ARCILLA CLOISITE Na. (Apéndice E3, E4)

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
3621	OH stretching group
1636	OH plane bending from Cloisite Na
1118	Si-O strectching longitudinal mode
1031	SiO streching
918	Flexión Al-O
888	Deformación Al-Fe-OH
820-850	Al-Mg-OH deformation
800	Si-O bending (ovearlap)

TABLA 30

DATOS OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DEL CARBOXILATO DE AMINO. (Apéndice E5)

Número de Onda (cm-1)	Asignación tentativa
3698	Free OH stretching group from Ca
2100	NH3+ stretching from CA
1643	NH3+ deformation from CA
1593	C=C stretching from CA
1547	COO- asymetric in CA
1476	CH2 bending from CA
1444	C=C from Aromatic ring
1419	COO--H in CA (weak)
1366	Out of plane CH2 bending from AA
1337	C-C ring stretching
984	CH2 deformation
820-850	C-O / C-H bending from aromatic ring CA
724	CH deformation mode from CA
689	CH deformation from aromatic ring

En la figura (ver apéndice E6) se observa el FTIR de la resina epóxica con sus picos característicos y en la tabla 30 se muestran los datos obtenidos de los espectros.

TABLA 31

DATOS OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DE LA RESINA EPÓXICA

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
3200-3600	NH2 primary stretch and NH secondary amine stretch Stretch and OH combination
3054	C-H stretch aromatic
3034	C-H stretch aromatic
2968	CH3 asymmetric stretch
2925	CH2 asymetric stretch
2870	CH3 asymmetric stretch
1605	C=C of 1-4 substituted benzene
1579	C=C of 1-4 substituted benzene + Primary amine bending
1558	NH secondary amine
1540	NH secondary amine
1508	C=C of 1-4 substituted benzene
1454	CH2 (scissoring)+ CH3 + C=C of the 1-4-substituted benzene
1345	CH2 (twisting of epoxy group
1295	CH2 + CH2 (twisting and wagging)
1245	C-O-C of epoxy ring + aromatic ether
1183	CH benzenic
1108	C-O-C (from PPO) + CN (fromPPO)
1034	CH of 1-4-substituted benzene + C-O-C
970	epoxy groups
917	epoxy ring
862	NH2 primary stretch
833	CH of aromatic
770	CH2 (rocking) + CH2 of epoxy group

En la figura (ver apéndice E7) se observa el FTIR del agente curador con sus picos característicos y en la tabla 31 se muestran los datos obtenidos de los espectros

TABLA 32

DATOS OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DEL AGENTE CURADOR JEFFAMINE D-230

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
3366	Primary amine NH2 stretch
3285	Primary amine NH2 stretch
3180	Primary amine NH2 stretch
2966	CH3 asymetric stretch
2928	CH2 symetric strech
2871	CH3 asymetric stretch
1589	Primary amine NH2 bending
1455	CH2 bending
1374	CH3 methyl group bending
1346	CH2 scissoring + CH2 Wagging + CH2 Twisting
1301	CH2 scissoring + CH2 Wagging + CH2 Twisting
1261	CH2 scissoring + CH2 Wagging + CH2 Twisting
1112	C-0 + CN
864	NH2 out of plane
828	NH2 out of plane

En lo que respecta a la resina epóxica curada con diamina, en la Figura (ver apéndice E8) se puede apreciar su espectro característico, y en la tabla 32 la asignación de las bandas de

absorción. Existen grupos NH que reaccionan con los anillos epoxi de la resina.

TABLA 33
DATOS OBTENIDOS DEL ESPECTRO DEL COMPUESTO TRADICIONAL EPOXY AMINE.

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
2965	CH3 asymmetric strech
2928	CH2 asymetric stretch
2869	CH3 symemetruc stretch
1607	C=C of aromatic ring of DGEBA
1508	C=C of aromatic ring of DGEBA
1244	C-O-C of epoxy ring + aromatic ether
1180	CH of aromatic ring of DGEBA
916	epoxy ring of DGEBA
825	CH of aromatic ring of DGEBA

Primero se realizará el análisis de los Nanocompuestos fabricados con la Cloisite Na. con diferentes concentraciones.

En la figura (ver apéndice E9) se muestran los espectros en forma apilada del compuesto tradicional CT y todos los Nanocompuesto, como se puede observar los picos de la arcilla Na. no pueden ser observados en los Nanocompuestos debido a que estos tienen bandas similares. Es muy difícil determinar si el anillo epoxico a 915 cm^{-1} posee un cambio significativo a medida que cambia la concentración de CA. Esto no determina que exista un efecto de

conversión epoxi-amino en la intra o extragaleria. Sin embargo, se puede concluir que el CA no participa en la conversión epoxi-amino. Los otros picos característicos no muestran cambio alguno, como se ve en la tabla 33.

TABLA 34
DATOS OBTENIDOS DEL ESPECTRO DE LOS NANOCOMPUESTOS DE LA CLOISITE Na.

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
2965	CH3 asymmetric strech
2928	CH2 asymetric stretch
2869	CH3 symemetruc stretch
1607	C=C of aromatic ring of DGEBA
1508	C=C of aromatic ring of DGEBA
1244	C-O-C of epoxy ring + aromatic ether
1180	CH of aromatic ring of DGEBA
916	epoxy ring of DGEBA
825	CH of aromatic ring of DGEBA

Ahora se realizará el análisis de los Nanocompuestos fabricados con la Cloisite Na. 0.5 CEC CA a diferente phr.

Como se puede observar en la figura (ver apéndice E10) tanto en el phr. 32, 42 y 52 los picos característicos de cada nanocompuestos son los mismos excepto por el pico que se observa a 1112 cm^{-1} éste se puede deber al aumento de la amina del agente de curado.

Análisis de la Cloisite 20A y Nanocompuestos

Primero se analiza los espectros característicos de la nanoarcilla utilizada, Cloisite 20 (ver apéndice E11). La asignación de las bandas de absorción se pueden observar en la tabla 34. Los picos en 2849-2853 cm-1 y 2923cm-1 corresponden a las cadenas de alkilamonio.
En la figura (ver apéndice E11) se puede observar que las bandas de C=C del carboxilato de amino que está a 1593 cm-1 sufre un cambio a 1599, 1598, y 1597 cm-1 a 0.1, 0.5, y 1 CEC CA respectivamente.

Las bandas COO- también presentan una variación de 1547 cm-1 a 1551, 1549, y 1552 cm-1 respectivamente. La longitud de onda que se observó debido a los enlaces de Si-O, presentó una variación de 1018 cm-1 (Cloisite 20A) a 1023, 1023, 1020 cm-1 para 0.1, 0.5, y 1 CEC CA respectivamente indican ligeros cambios en la estructura de las capas de la arcilla. Estos ligeros movimientos en las bandas de los grupos funcionales indicaron la interacción que se puede observar en el análisis XRD y en el análisis térmico gravimétrico.

TABLA 35

DATOS OBTENIDOS DE LOS ESPECTROS DE LA NANOARCILLA CLOISITE 20A

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
3628	Estiramiento de los grupos OH presentes en la montmorillonita
2922- 2849	Grupos CH_2 Cadenas de Alkilamonio
1466	Flexión grupo CH_2. Cadena de alkilamonio
1115	Si-O strectching longitudinal mode
1018	Estiramiento en plano Si-O
916	Flexión Al-O
886	Deformación Al-Fe-OH
850	Al-Mg-OH deformation
798	Si-O bending (ovearlap)
721	CH deformation mode from Alkylamoniun

TABLA 36

ESPECTROS DEL CARBOXILATO DE AMINO

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
3698	Free OH stretching group from Ca
2100	NH3+ stretching from CA
1641	NH3+ deformation from CA
1593	C=C stretching from CA
1547	COO- asymetric in CA
1476	CH2 bending from CA
1444	C=C from Aromatic ring
1419	COO--H in CA (weak)
1366	Out of plane CH2 bending from AA
1337	C-C ring stretching
984	CH2 deformation
820-850	C-O / C-H bending from aromatic ring CA
724	CH deformation mode from CA
689	CH deformation from aromatic ring

Ahora se realizará el análisis de los Nanocompuestos fabricados con Cloisite 20A. En la figura (ver apéndice E12) se muestran los espectros en forma apilada del compuesto tradicional CT y todos los Nanocompuestos elaborados.

Como se puede ver, los picos de la nanoarcilla cloisite 20A tampoco pueden ser observados en los Nanocompuestos debido a que estos tienen bandas similares como por ejemplo los picos correspondientes a las cadenas de alkilamonio presentes en las nanoarcillas Cloisite 20A debido a que las resinas epóxicas también poseen grupos C-H que se muestran a 2924- 2858 cm^{-1}.

En la figura (ver apéndice E12) se puede observar que es muy difícil determinar si el anillo epóxico a 915 cm^{-1} posee un cambio a medida que cambia la concentración de CA, lo que indica que el CA no participa en la conversión epoxi-amino. Los otros picos característicos no muestran cambio alguno, como se ve en la tabla 36.

TABLA 37
DATOS OBTENIDOS DEL ESPECTRO DE LOS NANOCOMPUESTOS DE LA CLOISITE 20A.

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación tentativa
2965	CH3 asymmetric strech
2928	CH2 asymetric stretch
2869	CH3 symemetruc stretch
1607	C=C of aromatic ring of DGEBA
1508	C=C of aromatic ring of DGEBA
1244	C-O-C of epoxy ring + aromatic ether
1180	CH of aromatic ring of DGEBA
916	epoxy ring of DGEBA
825	CH of aromatic ring of DGEBA

Ahora se realizará el análisis de los Nanocompuestos fabricados con la Cloisite 20A 0.5 CEC CA a diferente phr.

Como se puede observar en la figura (ver apéndice E13) tanto en el phr. 32, 42 y 52 los picos característicos de cada nanocompuestos son los mismos indicando que el CA no participa en la conversión epoxi-amino.

4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido. (DSC).

Análisis de Nanocompuestos con la Cloisite Na y CA.

En la figura 4.23 se puede apreciar la temperatura de transición vítrea (Tg) el cual es la temperatura a la cual se produce el

congelamiento de las moléculas del compuesto normal y de los demás nanocompuestos. Se toma como referencia 83.30 que es el Tg del compuesto normal, como se puede ver en la figura se ha producido un leve cambio del Tg con la cloisite Na a una temperatura de 84.93°C que no es significativo y al agregarle las proporciones de CA a la mezcla se produce una disminución del mismo hasta unos 84.67°C a 0.1 CEC luego a 0.5 CEC este disminuye nuevamente a 83.32°C y finalmente a 1 CEC aumenta hasta 84.79°C, aunque se ve un cambio en el Tg. este no es muy significativo comparado con el valor del compuesto normal lo que indicaría que el CA no ha tenido efecto alguno para este tipo de mezcla en el valor de Tg.

En la tabla 38 se puede apreciar la variación del Tg. para los diferentes valores de phr., mostrando que para un valor de 22, 52 phr. el tg disminuye a 64°C y 68°C lo que indicaría que no se produce una red perfecta es decir un crosslinking, pero a valores de 32 phr. cuya red es mas optima el valor del Tg es 83.32 y a 42 phr. el Tg. tiene un valor de 80.81 aunque hay un exceso de amina, la epoxi y la amine han tenido la capacidad para formar una red, puede ser debido a que algo de amina puede estar interactuando con la arcilla como un surfactante aunque esta sea una molécula neutra podría estar colaborando.

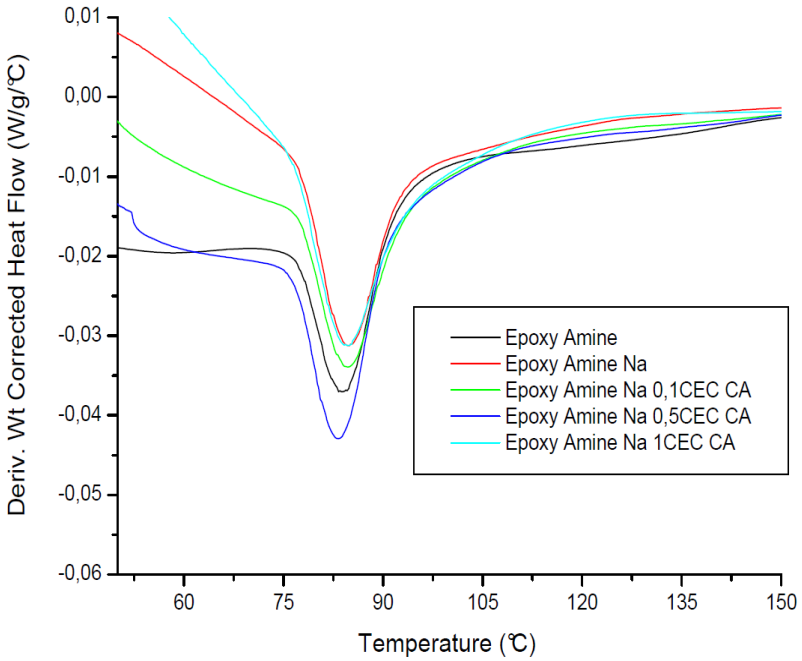

FIGURA 4.23 DSC DEL COMPUESTO TRADICIONAL Y DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS CON LA ARCILLA Na Y CA

TABLA 38

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA Tg DEL COMPUESTO TRADICIONAL Y DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS CON LA ARCILLA Na Y CA.

	T_g(°C)
Epoxy Amine	83,30
Epoxy Amine Na	84,93
Epoxy Amine Na 0,1 CEC CA	84,67
Epoxy Amine Na 0,5 CEC CA	83,32
Epoxy Amine Na 1 CEC CA	84,79

TABLA 39

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA Tg DEL COMPUESTO TRADICIONAL Y DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS CON LA ARCILLA Na Y CA, CON VARIACIÓN DE PHR

	T_g(°C)
Epoxy Amine	83,30
Epoxy Amine Na	84,93
Phr 22	64,25
Phr 32	83,32
Phr 42	80,81
Phr 52	68,59

Análisis de Nanocompuestos con la Cloisite 20A y CA.

En la figura 4.24 se puede apreciar la temperatura de transición vítrea (Tg) del compuesto normal y de los demás nanocompuestos. Se toma como referencia 83.30 que es el Tg. del compuesto normal, como se puede apreciar se ha producido una disminución del Tg. con la cloisite 20A a una temperatura de 66°C indicando que la dispersión de la arcilla no ha sido buena, pero al agregarle las proporciones de 0.1, 0.5 y 1 CEC CA a la mezcla se produce un aumento del mismo hasta unos 75.69°C, 75,69°C y 77.85°C respectivamente comparado con el nanocompuesto anterior produciéndose una mejoría pero sin llegar a los niveles de temperatura del compuesto normal, lo que podría haber pasado es

que como las moléculas del CA son pequeñas estas pueden estar actuando como un plastificante lo que provoca que el Tg tenga un valor menor.

En la tabla 40 se puede apreciar la variación del Tg. para los diferentes valores de phr., mostrando que para un valor de 22, 52 phr. el tg disminuye a 55°C y 66°C lo que indicaría que no se produce una red perfecta es decir un crosslinking, pero a valores de 32 phr. la red es perfecta y a 42 phr. aunque hay un exceso de amina también se ha formado la epoxi y la amine han tenido la capacidad para formar una red y que incluso el Tg. se ve afectado con un aumento hasta los 77°C. Pero no ha existido una mejora debido a que no alcanza el valor del compuesto normal. Todo esto indica que el CA afecta a la mezcla con la 20A disminuyendo su Tg.

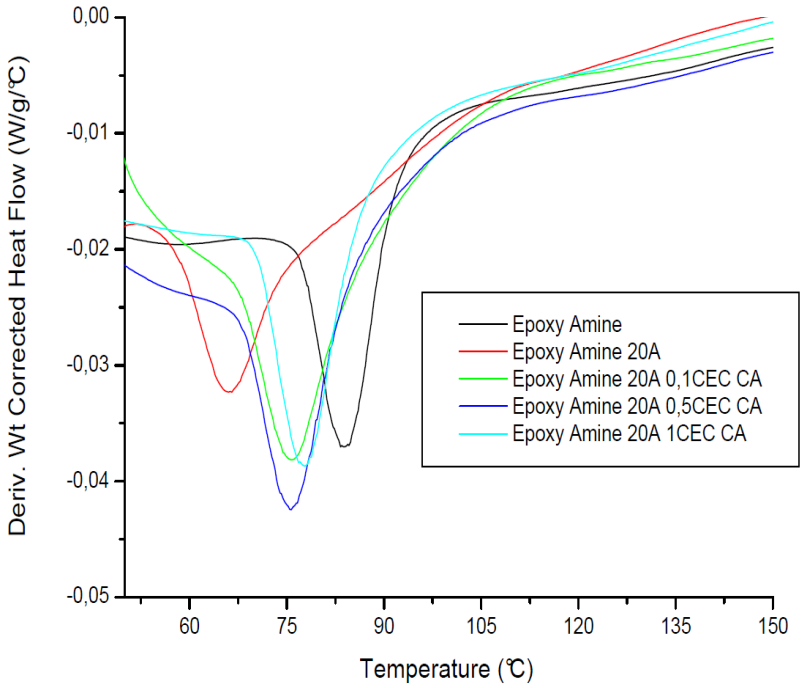

FIGURA 4.24 DSC DEL COMPUESTO TRADICIONAL Y DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS CON LA NANOARCILLA 20A Y CA

TABLA 40

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA Tg DEL COMPUESTO TRADICIONAL Y DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS CON LA NANOARCILLA 20A Y CA

	T_g(°C)
Epoxy Amine	83,30
Epoxy Amine 20A	66,52
Epoxy Amine 20A 0,1 CEC CA	75,69
Epoxy Amine 20A 0,5 CEC CA	75,69
Epoxy Amine 20A 1 CEC CA	77,85

TABLA 41

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA Tg DEL COMPUESTO TRADICIONAL Y DE LOS DIFERENTES NANOCOMPUESTOS CON LA NANOARCILLA 20A Y CA, CON VARIACIÓN DE PHR

	T_g(°C)
Epoxy Amine	83,30
Epoxy Amine 20A	66,52
Phr 22	55,63
Phr 32	75,69
Phr 42	77,24
Phr 52	66,12

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Respecto a la Cloisite Na:

1. En la arcilla cloisite Na se obtuvo un incremento en el espacio basal con el surfactante CA indicando una pequeña intercalación, dando como resultado una organoarcilla de tipo montmorillonita con propiedades organofilicas. El incremento del espacio basal no fue significativo debido a las cadenas cortas del surfactante o modificador orgánico.

2. A mayor incremento de surfactante menor cantidad de agua existe entre las capas de la montmorillonita según análisis de TGA.

3. A través del análisis de XRD se logró determinar el espacio basal de la cloisite Na. la cual fue de 11.24837 Å. Con el CA se mostró un ligero aumento a 12.00859 Å a 1CEC.

4. En el análisis TGA, se observó un incremento de la temperatura de descomposición del surfactante, a medida que este aumentaba.

5. En el análisis de FTIR se muestra las variaciones de longitudes de onda de los grupos funcionales de los posibles compuestos formados, como el benzoato de sodio cerca de 1415 cm^{-1}, en el tratamiento con CA.

6. Con la red epoxi-amina se observó que a menor incremento de CA mejor se intercala la red epoxi amina en los planos de la arcilla debido al ingreso de los monómeros que logran que los planos de silicato se desplacen obteniéndose a 0.1 CEC un espacio basal de 14.3 Å

7. El espacio basal aumentó ligeramente, este incremento se debe a varios factores como el ingreso de pocos monómeros en los

planos de silicato, a la viscosidad del medio de mezcla, a que no se ha alcanzado un balance entre las reacciones extra e intragalería.

8. En lo que respecta a los grados de curado de 18 h, 36h, 72h y 168h se observó que ocurre el mismo desplazamiento de los planos de silicato y que no existe un cambio significativo en el espacio basal al aumentar el grado de curado.

9. Se demuestra que el grado de curado no afecta el espaciamiento basal debido a que la temperatura de curado fue baja lo que provoca la lenta difusión de la amina dentro de los planos de silicato que crea una lenta reacción en la intragalería que causa que el balance entre la reacción extra e intragalería no mejore.

10. La temperatura de curado no ayuda a la exfoliación debido a que ésta no logra disminuir la viscosidad del medio para que en la temprana fase de curado se presente la elasticidad necesaria para que las fuerzas de reacción de curado o homopolimerizacion en el interior de los planos superen a las fuerzas eléctricas atractivas entre las cargas negativas de los silicatos y los cationes presentes en las galerías para así

desplazar los planos antes que ocurra la vitrificación del nanocompuesto.

11. El análisis TGA para los nanocompuestos con la cloisite Na mostraron que la temperatura de degradación no sufre cambio alguno indicando que ésta no es influenciada tanto por la cloisite como por el CA.

12. En el análisis FTIR no se pudo apreciar debido a una superposición entre los picos correspondiente a la arcilla Na., epoxy-amine y CA en todos los Nanocompuestos, no habiendo cambios significativos.

13. En el análisis DSC la temperatura de transición vítrea tampoco se vio afectada por la cloisite Na o por el CA.

Respecto a la Cloisite 20A

1. Con el CA la cloisite 20A obtuvo una disminución de su espacio basal de 22.48967 Å en la cloisite lavada a 21.10387 Å de la cloisite tratada a 1 CEC pero existe la aparición de otro pico a mayor espacio basal como una extensión de la base del pico.

2. El Análisis TGA se observó que al aumentar el CA no existe un cambio alguno en su temperatura de degradación.

3. El análisis de FTIR indica ligeras variaciones de longitudes de onda de los grupos funcionales debido a cambios en la estructura de la arcilla Cloisite 20A.

4. Pese a la cadenas largas del Cloisite 20A, se produjo solo intercalación, esto infiere una baja compatibilidad entre la Cloisite 20A y este sistema epoxy-amine.

5. El agente curador Jeffamine D-230 también ayudó en el proceso de intercalación debido a su flexibilidad que permite una movilidad molecular que permite una buena difusión dentro de los planos de silicato y al efecto en el balance entre la reacción intragaleria y extragaleria.

6. En lo que respecta a los grados de curado de 18 h, 36h, 72h y 168h se observó que el nanocompuesto a 0.1 CEC CA la intercalación se mantiene dependiente a través de todos los periodos de curado

7. El análisis TGA para los nanocompuestos con la cloisite 20A mostraron que la temperatura de degradación sufre una disminución no muy significativa de 9°C indicando que no existe una gran influencia de esta cloisite o del CA.

8. En el análisis FTIR tampoco se pudo apreciar debido a una superposición entre los picos correspondiente a la arcilla 20 A, epoxy-amina y CA en todos los Nanocompuestos, no habiendo cambios significativos.

9. En el análisis DSC la temperatura de transición vítrea se vio afectada por la cloisite 20A o por el CA disminuyéndola no de una manera significativa, esto se debe al efecto catalítico de lo órgano iones sobre la resina curada.

5.2 Recomendaciones

1. Debido a que en el análisis de XRD existió un resultado ambiguo en la prueba de exceso de amina se requiere de otros métodos para establecer una conclusión más clara debido a que pueden estar involucradas otras reacciones.

2. Para poder identificar los nuevos compuestos formados en los diferentes tratamientos, se recomiendan realizar análisis que permitan asegurar dicha información.

3. Realizar un estudio de optimización del proceso de mezclado de Resinas Epóxicas con las arcillas, con el fin de determinar si es posible lograr una correcta dispersión. Recomiendo variar tanto el método utilizado (agitación mecánica), como los tiempos de mezclado de las resinas y la arcilla.

4. Mejorar el procedimiento para realizar los film de modo que tengan un espesor uniforme en todo su volumen y se obtenga una superficie lisa libre de imperfecciones.

5. Realizar un estudio más amplio de los cambios en la temperatura de transición vítrea debido a que en este caso fue muy difícil hallar las causas de estos cambios debida a su gran complejidad.

6. Controlar los niveles de humedad del ambiente debido a que al realizar los diversos análisis estos pueden arrojar resultados erróneos.

7. Utilizar equipos de protección personales como mascarillas y guantes para la manipulación de las resinas