ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

"Aplicación de Nuevas Organoarcillas en el Desarrollo de Pinturas Epóxicas Anticorrosivas"

INFORME DE PROYECTO DE GRADUACIÓN

Previo a la obtención del Título de:

INGENIEROS MECÁNICOS

Presentado por:

Marco Antonio Guevara Sánchez

Marcelo Fabián Tomalá Láinez

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2011

AGRADECIMIENTO

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

DEDICATORIA

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

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

Marco Antonio Guevara Sánchez

DEDICATORIA

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

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

Marcelo Fabián Tomalá Láinez

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Gustavo Guerrero M.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Ing. Andrés Rigail C.
DIRECTOR DEL PROYECTO

Ing. Rodrigo Perugachi B.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

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

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

_____

Marco Antonio Guevara Sánchez

_____

Marcelo Fabián Tomalá Láinez

RESUMEN

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

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

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

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

ÍNDICE GENERAL

Pág.

RESUMEN II

ÍNDICE GENERAL IV

ABREVIATURAS VII

SIMBOLOGÍA VIII

ÍNDICE DE FIGURAS IX

ÍNDICE DE TABLAS XIV

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 1.

1. INFORMACIÓN GENERAL 3

1.1 Objetivo General 4

1.1.1 Objetivos específicos 6

1.2 Antecedentes 7

1.3 Materiales y Métodos 8

CAPÍTULO 2.

2. ESTADO DEL ARTE DE LOS NANOCOMPUESTOS…….. 10

2.1 Introducción General de Nanotecnología…… 10

2.1.1 Uso de Nanotecnología en pinturas…….. 14

2.2 Descripción General de las Resinas Epóxicas…… 17

2.2.1 Propiedades Físicas de las Resinas Epóxicas…… 22

2.2.2 Propiedades Químicas de las Resinas Epóxicas…… 24

2.3 Descripción de Agentes de Curado…….27

2.4 Inhibidores Volátiles de Corrosión…….....29

2.5 Descripción General de Arcillas……..32

2.5.1 Preparación y Propiedades de Organoarcillas…… 43

2.6 Nanocompuestos de Nanoarcillas en matriz epóxica. …….. 49

2.6.1 Propiedades de Nanocompuestos de Nanoarcillas basadas en resinas epóxicas……..54

CAPÍTULO 3.

3 PROCESO DE PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS…….57

3.1 Descripción de Materiales y reactivos…….. 57

3.2 Equipos y accesorios necesarios……. 65

3.3 Proceso a seguir para obtener el Nanocompuesto……... 70

3.4 Ensayos a realizarse……... 88

3.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)…….89

3.4.2 Difractometria de Rayos X (XRD)……..90

3.4.3 Espectrometría de Rayos Infrarojos (FTIR).....94

3.4.4 Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).....95

CAPÍTULO 4

4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS…… ….96

4.1 Método para producir probetas para realizar los ensayos respectivos……96

4.2 Difracción de rayos X de los nanocompuestos combinados con nanoarcillas Cloisite Na, Cloisite 20A modificados con carboxilatos de aminas. (XRD)…… 97

4.3 Análisis Termo Gravimétrico de todos los nanocompuestos (TGA)……130

4.4 Espectrometria de Rayos Infrarojos de los nanocompuestos (FTIR).....142

4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido. (DSC).....153

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES……160

5.1 Conclusiones…… 160

5.2 Recomendaciones……165

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

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

SIMBOLOGÍA

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

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1	Formas para Producir Materiales Nanoestructurados.	12
Figura 2.2	Reacción entre el Bisfenol A y la Epiclorhidrina para Formar una Resina Epóxica	18
Figura 2.3	Resina Epóxica de Cadena Larga y Peso Molecular Grande.	18
Figura 2.4	Representación Esquemática en Dos Dimensiones del Curado de una Resina Epóxica Termoestable Durante todas sus Fases (a, b, c, d)..	21
Figura 2.5	Estructura del Epon 828	26
Figura 2.6	Estructura Química del Curador Jeffamine D-230	28
Figura 2.7	Estructura del Carboxilato de Amina	31
Figura 2.8	Técnica de Emisión de vapores protectores (VpCI)	31
Figura 2.9	El Árbol de las Esmectitas	36
Figura 2.10	Estructura Idealizada de la Montmorillonita Mostrando el Arreglo de Láminas tipo 2:1 (2 Capas de Silicato y un Núcleo metálico). grim 1962..	37
Figura 2.11	Hidratacion de la Montmorillonita Sódica (Modificado Chenshoong chin, 2002.)	38
Figura 2.12	Configuración de los iones de Alkilomonio dentro de las Galerías de las Arcillas	42
Figura 2.13	Proceso de Transformación de Arcilla Sódica a Nanoarcilla Mediante el Uso de Sales de Alkylamonio.	44
Figura 2.14	Estructura Química de la Nanoracilla Cloisite 20A	48
Figura 2.15	Tipos de Nanocompuestos Poliméricos	51
Figura 2.16	Camino Tortuoso de los Gases a través de un Film de Nanocompuesto.	55
Figura 3.1	Resina EPON 828	58
Figura 3.2	Agente Curador Jeffamine D230	59
Figura 3.3	Cloisite Na.	60
Figura 3.4	Nanoarcilla Cloisite 20A.	61
Figura 3.5	Surfactante RM 210.	61
Figura 3.6	Placas de Teflón.	62

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

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

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

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

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

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