TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: Carlos Alberto Rodríguez Calzadiaz **FIRMA** CARLOS RODRIGUEZ

TITULO: Estudio del Comportamiento Magneto-Elástico de Materiales Nanoestructurados: Sistema PVC-Magnetita

ASESOR: Dr. Oliverio S. Rodriguez Fernández **FIRMA**

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 24 **de** agosto **de** 2007

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MAGNETO-ELÁSTICO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS: SISTEMA PVC-MAGNETITA

TESIS

CENTRO DE INFORMACIÓN
04 MAR 2008
RECIBIDO

Para obtener el Grado de:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS.

PRESENTA:

I.C.M. CARLOS ALBERTO RODRÍGUEZ CALZADIAZ

ASESOR: Dr. OLIVERIO S. RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ

SALTILLO, COAHUILA JULIO DE 2007

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Estudio del Comportamiento Magneto-Elástico de Materiales Nanoestructurados: Sistema PVC-Magnetita

Presentada por:

CARLOS ALBERTO RODRÍGUEZ CALZADIAZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández

SINODALES

Dr. Luis Alfonso García Cerda
Presidente

Dr. Darío Bueno Baqués
Secretario

Dr. Juan Genaro Osuna Alarcón
Vocal

Saltillo, Coahuila **Agosto, 2007**

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 24 de agosto de 2007

CARLOS RODRIGUEZ

CARLOS ALBERTO RODRÍGUEZ CALZADIAZ

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Antes que nadie quisiera agradecer a mi asesor de tesis el Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández, por su apoyo y su confianza depositada en mí para la realización de este trabajo, por todos sus consejos, experiencia y observaciones...**GRACIAS.**

A la Dra. Sagrario Martínez Montemayor, por ayudarme en infinidad de ocasiones, por sus consejos y observaciones. Por ayudarme con la escritura de artículos y muchas cosas más, pero sobre todo por su amistad....**GRACIAS.**

A la Dra. Isaura Guadalupe Yánez Flores, por su ayuda y orientación cuando mi asesor no estaba disponible.....**GRACIAS.**

Al Dr. Luís Alfonso García Cerda y a la Dra. Rebeca Betancourt, por ayudarme con sus ideas, conocimientos y sugerencias, para que esta travesía, en la que me embarque llegara a un buen puerto...**GRACIAS.**

Al Departamento de Ensayos Físico-mecánicos, en especial al M.C. Alfredo Cárdenas Quiñones., L.C.Q. José Luís Saucedo Morales, I.Q. Sandra P. García Rodríguez y L.C.Q. Jorge Félix Espinoza Muñoz, por permitirnos trabajar y ceder parte de su tiempo para ayudarnos en la caracterización de propiedades mecánicas.....**GRACIAS.**

En servicios de laboratorio a Marcelina Sánchez, por su ayuda y excelente disposición en el análisis Termomecánico....**GRACIAS.**

En el laboratorio central de instrumentación analítica, a Blanca M. Huerta Martínez, Esmeralda Saucedo Salazar, Ma. Guadalupe Méndez Padilla y Ma. Luisa López Quintanilla por su ayuda y amabilidad para realizar análisis de Rayos X, Microscopia electrónica y TGA....**GRACIAS**

Al CINVESTAV-IPN unidad Saltillo, por permitir realizar las mediciones de magnetometría VSM....**GRACIAS.**

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por la oportunidad que me brindo en su programa de estudios: *Maestría en Tecnología de Polímeros*. Así mismo al CONACyT por el apoyo económico que me brindo en el periodo de Septiembre del 2005 a Agosto de 2007 a través de la beca no. 202190....**GRACIAS.**

A TODOS mis compañeros de generación en la maestría (no tengo resentimientos con alguien), pero muy muy muy en especial a Zahida Arellano, Oscar Esquivel, Pablo Morones y Ernesto Hernández...**GRACIAS.**

A la señora Ludivina de León por su hospitalidad y ayuda en muchas cosas cuando llegue a Saltillo y durante cerca de los 2 años que viví en su casa....**GRACIAS.**

DEDICATORIAS

Ante todo a mis papas, Carlos Rodríguez Rosales y Paula Dalia Calzadiaz Sánchez, por su amor incondicional, su paciencia, por impulsarme a ser una mejor persona, por darme educación integral, por formarme con libertad de pensamiento y expresión todos estos años. Por nunca darse por vencidos conmigo, por enderezarme cuando me desviaba y sobre todo por lo primero que escribí: *por ser mis padres*...**INFINITAS GRACIAS DESDE EL FONDO DE MI ALMA Y CORAZON.**

A mi hermano David Arturo Rodríguez Calzadiaz, por no ser un borrego, pensar por si mismo y tener su opinión con fundamentos y bases...**INFINITAS GRACIAS DESDE EL FONDO DE MI ALMA Y CORAZON.**

A toda mi familia que es tan grande, cercana y lejana, a los que conozco, acabo de conocer y aun no. En especial a mis tías Ofelia y Rosa Rodríguez, a mis primas Marisol y Carolina Huerta Rodríguez y mi tío político José Huerta, por siempre recibirme, tratarme tan bien mientras que estoy de visita y preocuparse por mí....**INFINITAS GRACIAS DESDE EL FONDO DE MI ALMA Y CORAZON.**

A los profesores que me dieron clase, compartieron sus conocimientos y sobretodo creyeron en mí durante mi formación profesional en la U.A.E.H.:
Dr. Juan Coreño Alonso, Dr. Oscar Coreño Alonso, Dra. Rosa Dra. Ana Maria Herrera, Dr. Jesús Garcia Serrano, Ing. Edgar Ibinarriaga, Dr. Jaime Guerrero Paz, Dra. Ana Maria Bolarin, Dr. Félix de Jesús Sánchez y Dr. Antelmo Vargas...**INFINITAS GRACIAS DESDE EL FONDO DE MI ALMA Y CORAZON.**

A mis amigos de toda la vida (sin ningún orden en particular): Antonio Rodríguez Cruz (*Perro*), Patricio Ordaz Oliver (*Pato*), Raúl Nájera Pacheco, Víctor Hugo Flores Sánchez, Julián Efrén Hoyo Ortega (*León*), Juan Manuel Ramírez Pelcastre, Israel Navarrete (*Charro*), Josué Efraín Mendoza (*Cuchis*) Paulo Sergio Ruiz Soto (*Checo*), Ricardo Vizueth Estrada (*Ganso*) y su familia, Jesús Ocaña (*Chucho*) y Salvador García Torres (*Chavadaba*), por todo lo que vivieron conmigo y vivirán. Por que aunque hayamos tomado caminos diferentes siempre estarán en mente y corazón ya que estuvieron ahí cuando los necesite, por reír, llorar, enojarse, aconsejarme, regañarme, ilustrarme, emborracharse, desvelarnos juntos y sobre todo por ser parte de mi vida.... **GRACIAS CABROONEEESSSSS!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!**

Si he hecho descubrimientos invaluables ha sido más por tener paciencia que por cualquier otro talento.

Isaac Newton (1642-1727) Matemático y físico británico.

A Dios y a la vida misma, por enseñarme lecciones de todo tipo con mucha paciencia...**GRACIAS**

INDICE GENERAL

RESUMEN

JUSTIFICACIÓN

OBJETIVO

CAPITULO I INTRODUCCIÓN 1

CAPITULO II ANTECEDENTES 5

2.1 MAGNETISMO 5

2.1.1 Ley de Biot-Savart 6

2.1.2 Inducción Magnética 6

2.1.3 Permeabilidad Magnética 7

2.1.4 Magnetización 7

2.1.5 Relación entre H, B y M 8

2.1.6 Producción de campos magnéticos 8

2.2 MATERIALES MAGNÉTICOS 9

2.2.1 Concepto de dominios magnéticos 11

2.2.2 Curvas de histéresis. 12

2.3 PVC 15

2.3.1 ¿Que es el PVC? 15

2.3.2 Aditivos comunes para PVC 18

2.3.2.1 Estabilizadores 18

2.3.2.2 Plastificantes 19

2.3.3 Entrecruzamiento 21

2.3.4 Entrecruzamiento químico de PVC con organosilanos 22

2.3.4.1 Aminoalcoxisilanos 22

2.3.4.2 Mercaptoalcoxisilanos 24

2.3.5 Plastisoles 24

2.4 MAGNETITA 25

2.5 FERROFLUIDOS 27

2.6 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS 28
2.6.1 Reducción de tamaño 28
2.6.2 Co-precipitación química y peptización 28
2.7 CLASIFICACIÓN DE LOS FERROFLUIDOS 30
2.7.1 Ferrofluidos surfactados 30
2.7.2 Ferrofluidos Iónicos 31
2.8 APLICACIONES DE LOS FERROFLUIDOS 32

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL
3.1 MATERIALES 35
3.1.1 Plastisol 35
3.1.2 Ferrofluido 35
3.2 FORMULACIONES 36
3.3 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN 37
3.3.1 Plastisol 37
3.3.2 Ferrofluido 38
3.3.3 Plastisol con ferrofluido 38
3.4 PROCESO DE ENTRECRUZAMIENTO 39
3.5 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS 39
3.5.1 CONTENIDO DE INSOLUBLES 39
3.5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS 40
3.5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO 40
3.5.4 ANÁLISIS TERMOMECÁNICO 41
3.5.5 PROPIEDADES DE FLUJO 41
3.5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 42
3.5.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X 42
3.5.8 MAGNETOMETRIA 43

CAPITULO IV. ANALISIS DE RESULTADOS
4.1 PLASTISOLES 45
4.1.1 CONTENIDO DE INSOLUBLES 45
4.1.2 PROPIEDADES MECÁNICAS 47
4.1.3 ANÁLISIS TERMOMECÁNICO 50
4.1.4 PROPIEDADES DE FLUJO 52

4.1.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO 56

4.2 FERROFLUIDO 57

4.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO 57

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X 58

4.2.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 61

4.2.4 MAGNETOMETRÍA 62

4.3 PLASTISOLES CON FERROFLUIDO 63

4.3.1 OBSERVACIONES GENERALES 63

4.3.1 CONTENIDO DE INSOLUBLES 64

4.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS 66

4.3.3 ANÁLISIS TERMOMECÁNICO 68

4.3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO 69

4.3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X 71

4.3.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 73

4.3.7 PROPIEDADES DE FLUJO 75

4.3.8 MAGNETOMETRIA 83

CAPITULO V. CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones 87

5.2 Trabajo a futuro 87

BIBLIOGRAFIA 89

RESUMEN

En este trabajo, se prepararon 2 tipos de materiales: 1) películas de PVC plastificado y entrecruzado, 2) películas de nanocompositos magnéticos (PVC-magnetita). Las soluciones precursoras utilizadas (plastisoles) para producir las películas, se obtuvieron mezclando PVC de emulsión como matriz polimérica, eftalato de bis(2-etilhexilo) (DOP) como plastificante, un estabilizador térmico de Ca/Zn y un agente entrecruzante, el 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MTMS), o 3-aminopropil-trietoxisilano (ATES). Las películas flexibles se obtuvieron mediante moldeo estático. El comportamiento esfuerzo deformación y el contenido gel (determinado por extracción Soxhelet con THF), análisis termogravimétrico (TGA), reometría oscilatoria con celda térmica y análisis termomecánico (TMA), fueron evaluados para estas películas flexibles en orden de observar el efecto del agente de entrecruzamiento y el contenido de éste en el grado de entrecruzamiento. El nanocomposito magneto-polimérico fue obtenido por la mezcla de la composición óptima de los plastisoles analizados anteriormente, con ferrofluido base magnetita (Fe_3O_4) y DOP. Las películas magnéticas fueron caracterizadas por las técnicas mencionadas anteriormente y por difracción de rayos X, magnetometria de muestra vibrante (VDM), microscopía electrónica de barrido y reometría oscilatoria con celda magnética. Fue factible la preparación de un ferrofluido base DOP, así como a su vez la elaboración de películas a base de este ferrofluido. Las películas mostraron óptimas propiedades mecánicas junto con aceptables propiedades magnéticas.

JUSTIFICACIÓN

Los geles poliméricos (GP) juegan un rol muy importante en muchos campos por ejemplo en biotecnología, separaciones en la industria de los cosméticos y farmacéutica. Recientemente los GP que responde a la aplicación de un estímulo han recibido mucha atención debido a su habilidad de presentar grandes deformaciones en respuesta a cambios pequeños en el ambiente. Cambios en temperatura, pH y solventes son normalmente usados como estímulos, esto debido a su importancia en sistemas biológicos y fisiológicos. Por otro lado polímeros entrecruzados que responda ante un estímulo han despertado un gran interés por sus usos potenciales en actuadores, micromanipuladores, o músculos artificiales. Los intentos para desarrollar geles poliméricos que respondan ante un estímulo son frecuentemente complicados por el hecho que los cambios estructurales, tales como forma, volumen que ocurren son cinéticamente restringidos por los procesos de hinchamiento o deshinchamiento. Esta desventaja en ocasiones restringe el diseño de materiales óptimos para diferentes aplicaciones. Para incrementar el tiempo de respuesta de los GP se han desarrollado GP sensibles a la aplicación de un campo magnético, estos nuevos materiales son denominados ferrogeles, que consisten de una red polimérica conteniendo en su interior un ferrofluido, el cual es, una dispersión coloidal de partículas magnéticas monodominio con tamaños de partícula de aproximadamente 10 nm.

En un ferrogel las propiedades elásticas y magnéticas están acopladas. Como resultado ocurre una gran distorsión inmediatamente y desaparece abruptamente cuando se aplica un campo magnético. Debido a que los GP contienen una cantidad apreciable de líquido como agente de hinchamiento, es posible producir geles sensibles mediante el uso de una red polimérica hinchada con un fluido complejo. Las partículas coloidales incorporadas, caracterizadas por fuertes interacciones adsorptivas entre las partículas sólidas y con las cadenas del polímero, permiten el acoplamiento de la forma y las propiedades físicas del gel cuando se aplica un campo magnético.

El PVC cuando está altamente plastificado es extremadamente flexible y capaz de conformarse en diferentes superficies. Los plastisoles son dispersiones de PVC en altos contenidos de plastificante y capaces de aceptar altos contenidos de cargas. A la fecha, no se encuentran reportados en la literatura trabajos en donde se estudie la incorporación de nanopartículas de materiales magnéticos en matrices de plastisoles de PVC. Considerando

que los geles de PVC preparados con altos contenidos de plastificante tienen una alta capacidad de deformación si incorporamos, al plastisol, una carga magnética y después aplicamos un campo magnético la red polimérica (red física) será capaz de deformarse a una mayor velocidad y cuando el campo magnético se retire la red volverá a adquirir su forma original. Con esto es posible producir geles reversibles.

Por otro lado, también es posible modular las propiedades elásticas del PVC mediante la inclusión de enlaces covalentes, entrecruzamiento químico, (geles irreversibles). Se ha demostrado en trabajos previos, que es posible producir PVC con propiedades elásticas "moduladas" mediante un control del grado y la densidad de entrecruzamiento. Cuando un material susceptible de reticularse químicamente, conteniendo nanopartículas magnéticas, se somete a un campo magnético es posible deformarlo y una vez deformado reticularlo; esto producirá un material altamente anisotrópico, tanto mecánica como magnéticamente, por lo que resulta interesante el estudio de las propiedades mecánicas uniaxiales cuando se produce un material de este tipo.

OBJETIVO

Estudiar el comportamiento magnético, mecánico y reológico de matrices poliméricas de PVC reticulado conteniendo nanopartículas de magnetita.

Objetivos particulares.

1. Obtención de un ferrofluido base DOP.
2. Obtención de matrices poliméricas de PVC reticulado con nanopartículas de magnetita, a partir de un ferrofluido base DOP.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El poli (cloruro de vinilo) o PVC, constituye cerca del 18 al 20% en la producción mundial de plásticos. El gran uso del PVC es debido principalmente a la gran variedad de sus propiedades, que dependen de la adición de un plastificante y otros aditivos en diferentes proporciones.

Un plastisol de PVC es una suspensión constituida por una fase sólida de partículas de PVC y una fase líquida formada principalmente por plastificante. El intervalo de tamaño de partícula puede estar, por ejemplo, entre 15 a 0.2 μm y aún más pequeños. Algunas de las aplicaciones de los plastisoles son: recubrimientos, películas, espumas, hojas y moldeo rotacional. Los plastisoles de PVC son usados a temperaturas por encima de su propia Tg, lo que disminuye la fragilidad del material. Sin embargo, el intervalo de temperaturas a las cuales pueden ser usados es limitado, debido a su naturaleza termoplástica. A temperaturas mayores a 100°C, comienza a fluir, con una consecuente reducción en las propiedades mecánicas.

Una de las más importantes formas de mejorar algunas propiedades, tales como: estabilidad térmica dimensional, resistencia a solventes, menor deformación permanente y las propiedades mecánicas en general, es mediante el entrecruzamiento de las cadenas que constituyen al polímero.

Este entrecruzamiento o reticulado en el PVC, puede llevarse a cabo mediante el uso de radiación, peróxidos y algunos reactivos químicos. Aunque los dos primeros son pobremente eficientes y además es esencial la presencia de algunos co-agentes. En el caso de reactivos químicos, los que han obtenido los mejores resultados son los compuestos órgano-silano multifuncionales.

El principal tipo de fluido magnético es el ferrofluido, que consiste en una suspensión coloidal estable de partículas magnéticas de tamaño manométrico, en un líquido portador. La parte más trascendental para lograr obtener materiales nanocompuestos es evitar la aglomeración de partículas. De una buena dispersión dependen ciertas propiedades finales del producto obtenido; por lo tanto, las partículas magnéticas en suspensión coloidal (ferrofluido) podrán ser adecuadamente incorporadas al plastisol, ya que se plantea utilizar en este trabajo, un plastificante como liquido portador para la preparación de los ferrofluidos.

Esta nueva clase de materiales de nanocompuestos magnéticos presentan dos propiedades aparentemente incompatibles, magnetización y elasticidad; la presencia de ambas características ha hecho posible preparar materiales poliméricos novedosos, magnéticamente controlables cuando se les aplica un campo magnético.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1.- MAGNETISMO

Una de las más importantes ideas en el magnetismo es el concepto de campo magnético. Cuando un campo es generado en un espacio de volumen eso significa que hay un cambio en la energía de ese volumen, y más aún que hay un gradiente de energía, por lo tanto una fuerza es producida la cual puede ser detectada por la aceleración de una carga eléctrica que se mueve en el campo, ya sea por la fuerza de una corriente a través de un conductor, por el torque de un dipolo magnético tal como un magneto de barra o aún por la reorientación de espines de electrones dentro de ciertos tipo de átomos [1].

Un campo magnético es producido donde hay una carga eléctrica en movimiento. Esto puede ser por ejemplo, debido a una corriente eléctrica fluyendo en un conductor, como fue descubierto por Oersted en 1819. Un campo magnético es también producido por un magneto permanente. En este caso no hay una corriente eléctrica convencional, pero hay movimientos orbitales y espines de electrones dentro del material del imán permanente, lo cual lleva a una magnetización dentro del material y un campo magnético afuera de este. Lo anterior significa que las líneas de campo magnético son cerradas, esto es, el número neto de líneas de campo que entran en una superficie es igual al número de líneas de campo que salen de la misma superficie. Un claro ejemplo de esta propiedad viene representado por las líneas de campo de un imán, donde se puede ver que el mismo número de líneas de campo que salen del polo norte vuelve a entrar por el polo sur, desde donde vuelven por el interior del imán hasta el norte. Una representación grafica de esto último se muestra en la Figura no. 1.

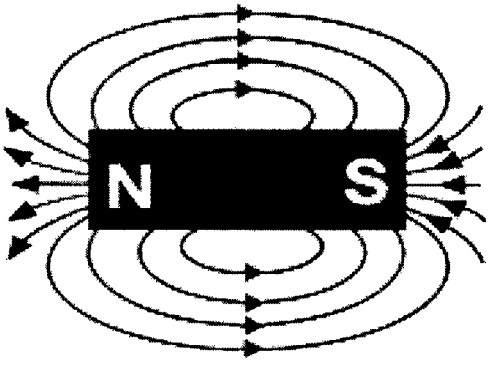


Figura no. 1. Líneas de campo de un imán.

Para poder explicar por que las cargas en movimiento generan un campo magnético, se debe especificar que cuando las cargas están en reposo, la única fuerza entre las cargas es

la fuerza electrostática de Coulomb. Sin embargo, cuando las cargas están en movimiento hay una fuerza adicional en las cargas la cual comúnmente llamamos fuerza magnética o campo magnético.

2.1.1 Ley de Biot-Savart

Esta ley, es una parte fundamental en la teoría del electromagnetismo, la cual nos permite calcular el campo magnético **H** generado por una corriente eléctrica. Fue establecida más por observación experimental que por predicción teórica. Esta ley esta expresada por:

$$\delta H = \frac{1}{4\pi r^2} i\delta l \cdot u \qquad \text{(I)}$$

Es sumamente importante mencionar que esta ley es equivalente a la ley de circuitos de Ampere en corrientes estables.

2.1.2 Inducción magnética

Cuando un campo magnético **H** ha sido generado por medio de una corriente, en concordancia con la ley de Ampere, la respuesta del medio es la inducción magnética **B**, también algunas veces llamada densidad de flujo. Para poder explicar esto, en primer lugar debemos definir flujo magnético. Cuando una corriente pasa alrededor de un material conductor q tenga una sección en forma de aro, hay una cierta cantidad de energía asociada con esta corriente, y por supuesto hay un campo magnético generado. La energía magnética de este sistema es:

$$E = \tfrac{1}{2}\, i\Phi \qquad \text{(II)}$$

Donde i es la corriente que pasa alrededor del aro, y Φ es la cantidad de flujo magnético generado por la corriente. Este flujo magnético es medido en unidades de webers (wb) y esta velocidad de cambio puede ser medida, ya que genera una fuerza electromotriz en un circuito cerrado de un conductor, por el cual atraviesa un flujo

La densidad de flujo en wb/m^2 es también conocida como inducción magnética **B** y consecuentemente una densidad de flujo de $1wb/m^2$ es idéntica a la inducción magnética de 1 Tesla (= volt·seg·metro^{-2}).

2.1.3 Permeabilidad magnética

La intensidad de campo magnético, o simplemente, campo magnético **H**, está relacionada con la inducción magnética **B**, a través de una constante que depende del medio y que se llama *permeabilidad magnética,* **μ**.

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \qquad \text{(III)}$$

La constante permeabilidad magnética, **μ**, da una idea de lo buen o mal conductor del magnetismo que es un material.

2.1.4 Magnetización

La magnetización **M** es la suma de los 'momentos magnéticos' de cada átomo por unidad de volumen. **M** describe el estado magnético de un material, en otras palabras, como responde a un campo magnético. Los materiales adquieren una componente de magnetización en la presencia de un campo magnético. Para campos pequeños, del orden del campo terrestre, la magnetización inducida es proporcional al campo aplicado:

$$\mathbf{M} = X\mathbf{H} \qquad \text{(IV)}$$

Donde X es una constante adimensional llamada *susceptibilidad magnética.*

La susceptibilidad magnética de un material puede verse como una medida de la facilidad que presenta un material ha ser magnetizado por un campo magnético **H** dado.

Por último la magnetización **M**, se relaciona con la inducción magnética **B** mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{M} \qquad \text{(V)}$$

2.1.5 Relación entre M, B y H

Como se vió anteriormente, la inducción magnética **B** esta dada por **μ*H**, mientras la contribución de la inducción a la magnetización del material es **μM**. La inducción magnética **B** es simplemente la suma de todos los vectores:

$$\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \qquad \text{(VI)}$$

Donde **B** esta en tesla, y **H** y **M** están en Amper /metro. La ecuación anterior que relaciona estas tres cantidades magnéticas básicas se cumple bajo cualquier circunstancia.

2.1.6 Producción de campos magnéticos

Los campos magnéticos son generalmente producidos por solenoides o electromagnetos. Un solenoide está formado por un conjunto de espiras colocadas en serie en un tubo hecho de material aislante. Los solenoides son generalmente de forma cilíndrica. Ahora bien, si dentro del solenoide se coloca un núcleo ferromagnético por la influencia del campo magnético el núcleo se magnetiza aumentando grandemente la intensidad del campo magnético Un dispositivo como este recibe el nombre de electroimán. El núcleo ferromagnético de un electroimán genera una inducción magnética **B** mucho mayor que la producida por un solenoide, para el mismo campo magnético **H**. Las Figuras no. 2 y no. 3 representan a un solenoide y un electroimán, respectivamente.

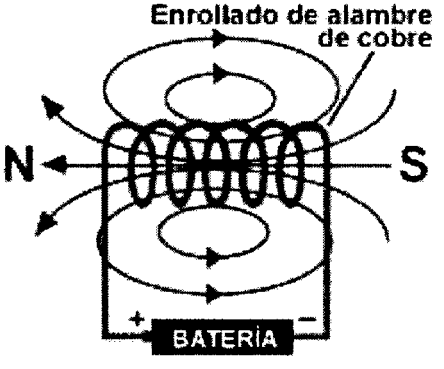


Figura no. 2. solenoide

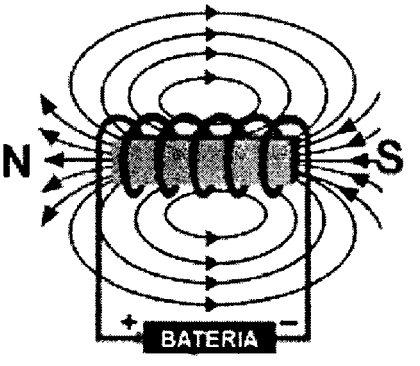


Figura no. 3. Electroimán

Sin embargo, la manera más simple de producir un campo magnético uniforme es con un solenoide largo y delgado. Si el solenoide tiene N vueltas de espirales, a lo largo de su

longitud L, y lleva una corriente i en amperes, entonces el campo adentro del solenoide debe de ser:

$$\mathbf{H} = Ni / L = ni \qquad \text{(VII)}$$

Donde n esta definido como el numero de vueltas por unidad de longitud.

2.2 MATERIALES MAGNÉTICOS

Las propiedades magnéticas de una sustancia deben atribuirse al movimiento de los electrones en los átomos que lo constituyen. El movimiento de un electrón es doble: por una parte, gira alrededor del núcleo (movimiento orbital) y por otra, gira además sobre su eje, movimiento llamado de "espín". Los dos movimientos del electrón tanto el orbital como el de spín, producen cada uno un campo magnético. Esta es la causa básica del magnetismo: *una corriente eléctrica crea un campo magnético, precisamente porque no es otra cosa que una corriente de electrones.*

Puesto que el electrón produce un campo magnético con su movimiento orbital, debemos considerarlo en cierto modo como un imán, y sus propiedades magnéticas se pueden expresar en función del momento magnético del movimiento orbital. Del mismo modo, cabe hablar del momento magnético del espín. *El momento magnético de un átomo es el momento resultante de los momentos magnéticos (tanto orbitales como de los espines) de todos los electrones que lo componen.*

Ahora bien, como es ya bien sabido, los electrones están ordenados alrededor del núcleo en capas y subcapas sucesivas. Cada subcapa puede albergar únicamente un número limitado de electrones, y el número de electrones que cada subcapa puede albergar cuando está llena es siempre un número par. En los átomos que tienen sus subcapas completas, el espín de los electrones se reparte de modo que la mitad lo tiene en un sentido, y la otra mitad, en el opuesto. De este modo, los momentos magnéticos debidos al spín se equilibran y anulan perfectamente unos con otros. Además, estos átomos poseen una simetría interna que se puede representar imaginando que la mitad de los electrones gira en un sentido y la otra mitad en sentido contrario. De este modo, también los momentos magnéticos debidos al movimiento orbital se anulan completamente unos con otros. Por tanto, el átomo no tiene ningún momento magnético.

Cuando una sustancia constituida por átomos de esta clase se coloca en un campo magnético, la dirección de los momentos magnéticos orbitales cambia ligeramente,

inclinándose por decir así en sentido contrario al campo magnético aplicado **H**. A causa de este cambio, los momentos magnéticos debidos a los movimientos orbitales de los electrones ya no se contrarrestan exactamente, y la sustancia en cuestión adquiere un momento magnético de sentido opuesto al campo magnético aplicado; esta sustancia es repelida por el imán. En esto consiste el ***diamagnetismo***.[2] Los materiales diamagnéticos tienen una susceptibilidad magnética negativa ($X<0$, $X \sim 10^{-6}$), la cual a su vez se ve muy poco influenciada por la temperatura. Ejemplos de este tipo de materiales son: cobre, plata, oro, bismuto y berilio.

En otros cuerpos, las subcapas electrónicas están incompletas, de tal modo que los momentos magnéticos debidos al movimiento orbital o el espín de los electrones no se contrarrestan por completo, y el átomo posee un momento magnético neto. Normalmente, sin embargo, los átomos poseen cierta energía térmica y están constantemente vibrando y girando al azar. A causa de esta agitación térmica, los momentos magnéticos de los átomos también se orientan al azar. Por lo tanto, el cuerpo no tiene en conjunto momento magnético resultante en una dirección determinada.

Cuando tal sustancia se coloca en un campo magnético, los momentos magnéticos de los átomos tienden a orientarse en la dirección del campo; pero a esta tendencia se opone la agitación térmica de los mismos átomos, y la orientación no es perfecta. De ahí que la sustancia en cuestión adquiera solamente un momento magnético muy débil en el sentido del campo. Esto es el ***paramagnetismo***.[2] Los materiales paramagnéticos tienen una susceptibilidad magnética pequeña pero positiva, del orden de 10^{-5} o 10^{-6}. Su susceptibilidad depende de la temperatura. Ejemplos de este tipo de materiales son: aluminio, platino y manganeso.

La Figura no. 4 muestra un esquema del comportamiento de un material diamagnetico y paramagnetico.

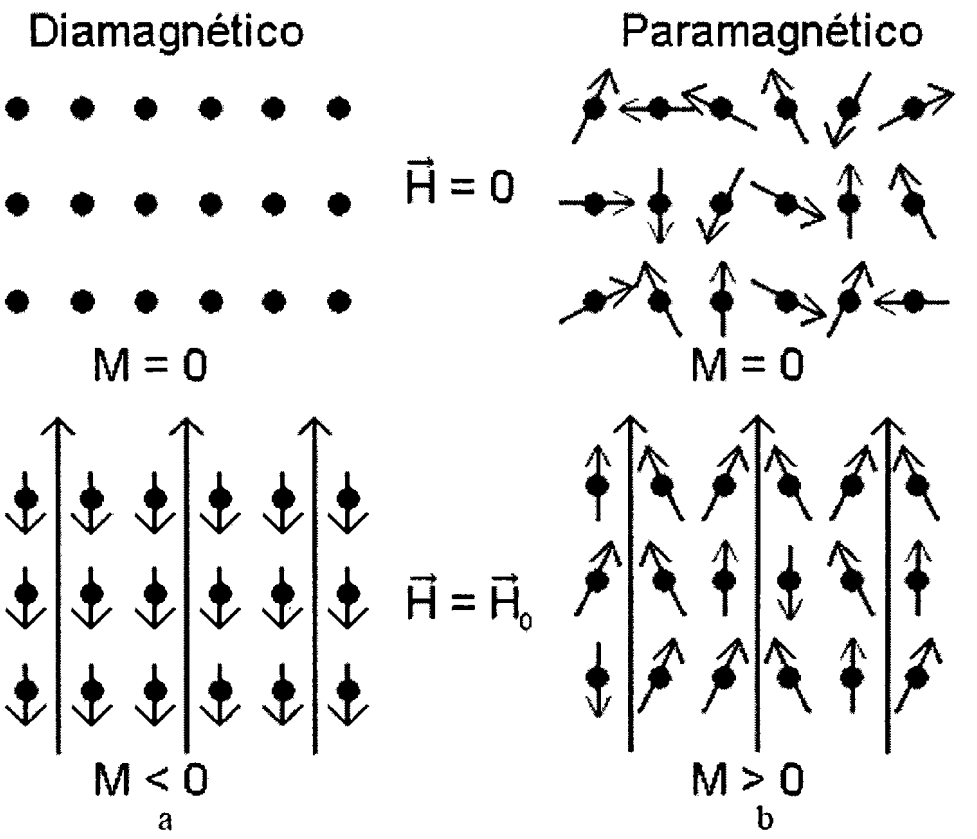


Figura no. 4. Esquema del comportamiento de los momentos magnéticos de un material diamagnético y un paramagnético

El último tipo de materiales magnéticos son, los materiales ferromagnéticos. El ***ferromagnetismo*** [2] es sólo posible cuando los átomos se influyen unos a otros forzándose a colocarse de modo que sus momentos magnéticos queden paralelos. Esto se llama interacción autolineadora. Cuando ésta es preponderante sobre el efecto de agitación térmica al azar de los átomos, la sustancia es ferromagnética. Los materiales ferromagnéticos tienen una susceptibilidad magnética grande, la cual depende en gran medida de la temperatura. Ejemplos de este tipo de materiales son: hierro, níquel y cobalto.

2.2.1 El concepto de dominios magnéticos

Tal como Oersted descubrió, una carga eléctrica en movimiento puede producir un campo magnético y este a su vez generar una corriente eléctrica. La condición es que exista un movimiento relativo entre campo y conductor o entre cargas y el espacio en el que se producirá el campo.

Los electrones girando alrededor de sus núcleos funcionan como pequeños conductores elípticos en los que circula una corriente eléctrica mínima que produce campos magnéticos pequeñísimos convirtiendo a las particulas en diminutos imanes conocidos como dominios magnéticos.

En un material no magnetizado, estos pequeños imanes o dominios se encuentran orientados en forma aleatoria por lo que el efecto resultante es nulo. Cuando sometemos un material ferromagnético a un campo magnético, sus dominios se alinean paralelos al campo quedando este magnetizado.

2.2.2 Curvas de histéresis

La manera mas común de representar todo el conjunto de propiedades magnéticas de los materiales ferromagnéticos es, graficando la magnetización del material **M**, en función del campo magnético **H,** aplicado al material. Alternativamente graficas de magnetización de **B** vs. **H** son usadas, pero estas contienen la misma información ya que $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$. Las posibles aplicaciones que pueden tener los materiales ferromagnéticos, están determinadas principalmente de las características mostradas en su curva de histéresis.

El termino histéresis puede interpretarse como, el retraso de un efecto cuando los fuerzas que actúan sobre un cuerpo, son cambiadas. Por lo anterior se puede decir, que las curvas de histéresis muestran la dependencia de la historia del tipo de magnetización de un material ferromagnético. [3] La Figura no. 5 muestra la curva de magnetización típica de un material ferromagnético.

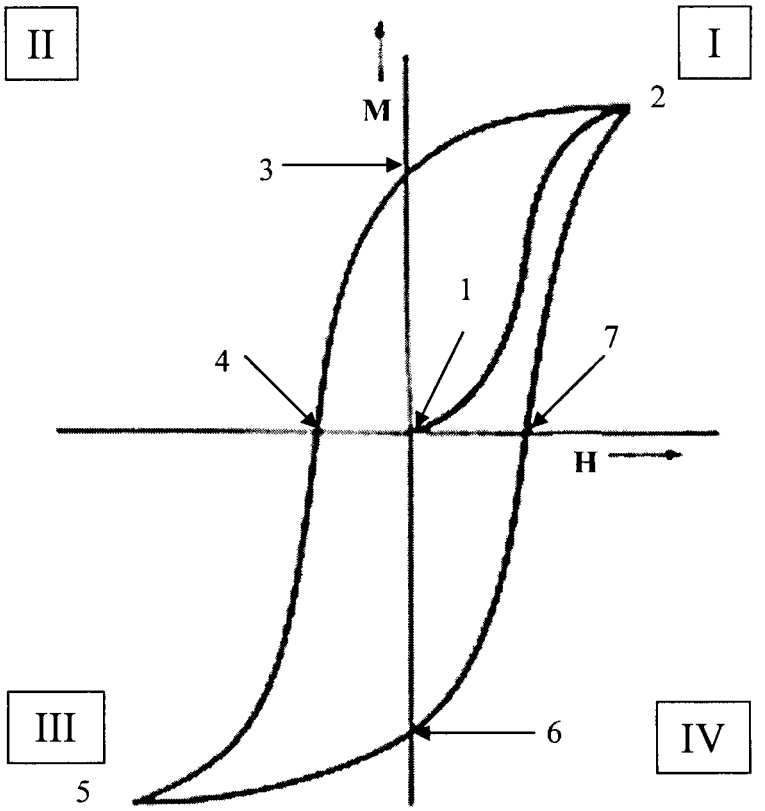


Figura No 5. Curva de magnetización típica de un material ferromagnético.

Inicialmente en (1), se tiene el material con una magnetización nula, (**M** = 0). Cuando se le aplica un campo magnético, aumenta la magnetización del material en el sentido del campo. La curva de (1) hasta (2) en el cuadrante I, se denomina "*curva de primera magnetización*". Se observa que la respuesta alcanza un valor máximo en el punto (2). Éste punto se denomina "*magnetización de saturación*" $\mathbf{M_S}$, y corresponde a que todos los momentos magnéticos del material están en su máxima alineación posible. Este parámetro es muy importante porque muestra cuánta magnetización inducida puede tener un material cuando es excitado por un campo magnético.

Los materiales ferromagnéticos difieren ampliamente entre si con respecto a la facilidad con la cual pueden ser magnetizados. Si un pequeño campo es necesario para producir la saturación, $\mathbf{H_c}$, se dice que el material es magnéticamente suave. Por el contrario, los materiales que requieren de campos muy grandes para alcanzar la saturación, son magnéticamente duros.

Al retirar poco a poco el campo desde (2) hasta (3) donde el campo es nulo (**H** = 0), **M** vuelve por valores mayores que los correspondientes al proceso de magnetización de (1) a (2). Esto se debe al reordenamiento de dominios, y es como si el material "recordara su historia", que es haber sido sometido a campos superiores. Esta irreversibilidad de la magnetización se denomina "*histéresis magnética*" del material.

En particular, al llegar a (3) en ausencia de un campo efectivo, el material queda con una cantidad considerable de magnetización denominada "*magnetización remanente*", o remanencia, $\mathbf{M_R}$. Este parámetro es muy significativo, porque muestra cuánta magnetización puede almacenar un material.

Al aumentar el campo en el sentido opuesto, entre la remanencia (3) y **M** = 0, punto (4) en el cuadrante II, se tiene la "*curva de desmagnetización*" del material. La intensidad de campo negativo **H** requerida para anular **M**, se denomina "*campo coercitivo intrínseco*" o "*coercitividad intrínseca*" $\mathbf{H_{CI}}$. Este es el campo invertido necesario para "obligar" al material a regresar a cero magnetización; esto usualmente se escribe como una cantidad positiva, el signo negativo se sobre entiende. Este parámetro es el más trascendental en un material ferromagnético, porque representa su resistencia a ser desmagnetizado. También permite estimar cuál es la intensidad de campo necesaria para magnetizar el material (del orden de unas 5 veces $\mathbf{H_{CI}}$).

En el cuadrante III, de (4) a (5), el material vuelve a ser saturado pero en el sentido opuesto, lo cual como se dijo anteriormente corresponde a que todos los momentos magnéticos del material están en su máxima alineación posible, pero en este punto los momentos tienen la dirección opuesta a la presentada en el punto (2).

De (5) a (6) se retira el campo y vuelve a quedar con un valor remanente $-\mathbf{M_R}$, opuesto al que se encuentra en el punto (3). Si se aplica de nuevo un campo en el sentido original, cuadrante IV de (6) a (7), la magnetización **M** del material evoluciona con histéresis, hasta que en (2) se cierra el ciclo de histéresis magnética, cuando el material vuelve a estar magnéticamente saturado.

2.3.- PVC

2.3.1 ¿Qué es el PVC?

El PVC es el producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo a policloruro de vinilo. La Figura no. 6 muestra el monómero y la unidad estructural del PVC.

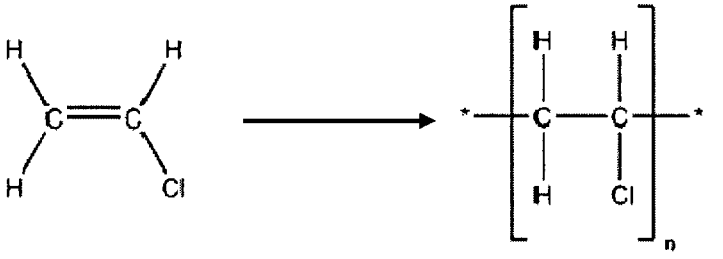


Figura no. 6. Monómero de cloruro de vinilo y unidad estructural del PVC.

Donde n = 700-1500. Este polímero tiene una posición única entre los polímeros producidos actualmente. Es relativamente barato y es usado en una amplia variedad de aplicaciones, debido a que su versatilidad es casi ilimitada. A partir de procesos de polimerización, se obtienen compuestos en forma de polvo o pellet, plastisoles, soluciones y emulsiones. [4]

En 1930 B.F. Goodrich Chemical descubrió que el PVC absorbía plastificante y que al procesarse se transforma en un producto flexible. Este descubrimiento hizo posible su explotación comercial inicial. Posteriormente con el empleo de estabilizadores más adecuados se hizo posible el desarrollo del mercado del PVC rígido; estos dos importantes desarrollos permitieron que el PVC se convirtiera en el termoplástico más versátil e importante del mercado mundial.

EL PVC, es un nombre genérico. Cada productor elabora un intervalo de polímeros de PVC los cuales varían en morfología y peso molecular, dependiendo del uso que se le quiera dar. Una forma sencilla de identificar la resina es mediante su valor K, que es una forma práctica de presentar su viscosidad inherente. Comercialmente los valores K van de 43 a 71 unidades, conforme aumenta la viscosidad aumenta el valor K. Esta es una valoración muy común en el medio. Por lo tanto, tenemos que para la formulación de un

compuesto para un producto determinado, es necesario escoger las resinas conforme a los requerimientos en propiedades físicas finales, flexibilidad, procesabilidad y aplicación.

El PVC es único debido a que los átomos de cloro imparten una fuerte naturaleza polar a la cadena polimérica del PVC y la especial conformación sindiotáctica de la unidad repetitiva en la cadena da como resultado un limitado nivel de cristalinidad. Esto resulta en buenas propiedades mecánicas, particularmente la rigidez aun en paredes de bajo espesor, alta viscosidad en el fundido a relativamente bajo peso molecular y la habilidad para mantener buenas propiedades mecánicas aun con un alto contenido de plastificante. Todo lo anterior, permite una amplia gama de rigidez con flexibilidad que se le puede impartir y mejorar al PVC, lo cual conlleva a una amplia variedad en sus posibles aplicaciones.

Las propiedades generales del PVC se muestran a continuación [4]:

- Ligero, (1,4 g/cm^3), lo que facilita su transporte y aplicación.
- Resistente a la acción de hongos, bacterias, insectos y roedores.
- Resistente a la mayoría de los reactivos químicos.
- Buen aislante térmico, eléctrico y acústico.
- Sólido y resistente a impactos y choques.
- Impermeable a gases y líquidos.
- Resistente a la intemperie (sol, lluvia, viento y aire marino).
- Durable; su vida útil en construcciones es de más de 50 años.
- No propaga llamas: es auto-extinguible.
- Versátil y ambientalmente correcto.
- Reciclable y reciclado.
- Fabricado con bajo consumo de energía.

Las resinas de PVC se pueden producir mediante cuatro procesos diferentes: Suspensión, emulsión, masa y solución. [5][6] Con el proceso de suspensión se obtienen homopolímeros y copolímeros y es el más empleado, correspondiéndole cinco octavas partes del mercado total. El proceso se lleva a cabo en reactores de acero inoxidable por el método de cargas la tendencia es hacia reactores de 15,000 Kilogramos. En la producción de resinas de este tipo se emplean como agentes de suspensión la gelatina, los derivados celulósicos y el alcohol polivinílico, en un medio acuoso de agua purificada o deaereada. Algunas veces se

hace necesaria el agua desmineralizada. Los catalizadores clásicos son los peróxidos orgánicos. Este tipo de resinas tienen partículas grandes que no se dispersan en los plastificantes y por eso no se emplean para hacer plastisoles.

Con el proceso de emulsión se obtienen las resinas de pasta o dispersión, las que se utilizan para la formulación de plastisoles. Las resinas de pasta pueden ser homopolímeros o copolímeros; también se producen látices; Los látices son dispersiones coloidales de partículas esféricas, con tamaños promedios entre el intervalo de 0.1 a 5.0 μm.[6] En este proceso se emplean agentes surfactantes derivados de alcoholes grasos, con objeto de lograr una mejor dispersión y como resultado un tamaño de partícula menor. Dichos surfactantes tienen influencia determinante en las propiedades de absorción del plastisol. La resina resultante no es tan clara ni tiene tan buena estabilidad como la de suspensión, pero tampoco sus aplicaciones requieren estas características. El mercado de esta resina es de dos octavos del total de la producción mundial.

La producción en masa se caracteriza por ser de "proceso continuo", donde sólo se emplean catalizador y agua, en ausencia de agentes de suspensión y emulsificantes, lo que da por resultado una resina con buena estabilidad. El control del proceso es muy crítico y por consiguiente la calidad variable.

La polimerización de las resinas tipo solución se lleva a cabo mediante un solvente que contiene un monómero y a partir de este método se producen resinas de muy alta calidad para ciertas especialidades. Por lo mismo, su volumen de mercado es bajo. En general, la forma de las partículas es esférica, sin embargo el tamaño de las partículas de PVC varía según el proceso, como se muestra en la Tabla no. I:

Tabla no. I. Tipos de PVC y sus tamaños promedio de partícula.

PROCESO	TAMAÑO DE LA PARTICULA	APLICACIONES
Suspensión	100-200 μm	Calandreo, extrusión, moldeo
Masa	100-200 μm	Calandreo, extrusión, moldeo
Emulsión	0.2-5 μm	Plastisoles
Solución	0.2-5μm	Lacas y barnices

2.3.2 Aditivos comunes para PVC

El PVC nunca es usado solo, siempre es mezclado con estabilizadores térmicos, y dependiendo del uso al que se le va a destinar el PVC, se mezcla con plastificantes, lubricantes, rellenos, cargas y otros aditivos para hacer posible el procesado.

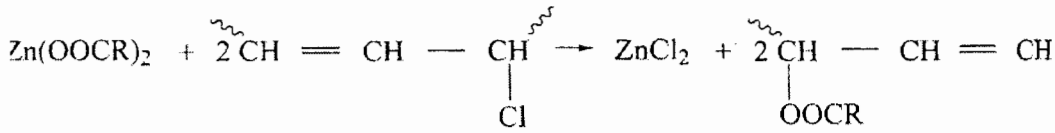
2.3.2.1 Estabilizadores

Se pueden clasificar como el único material indispensable en la formulación de un compuesto de PVC. Si el PVC es procesado sin ningún estabilizador, este comenzaría a degradarse por encima de los 120°C, dando al inicio un amarillamiento, seguido por una posterior decoloración, evolución de acido clorhídrico y reticulamiento, dando como resultado una completa degradación. Los estabilizadores térmicos protegen al PVC de la degradación química que se produce debido al calor y la radiación UV.

Los estabilizadores mas usados para los plastisoles son sales de bario, cadmio y zinc provenientes de ácidos grasos de cadena larga, tales como acido esteárico, oleico, laúrico y benzoico.[7] La mayoría de estos estabilizadores son líquidos. Si se utiliza un estabilizador sólido, este debe de ser dispersado previamente en el plastificante. Es importante mencionar que es el único ingrediente con el cual el PVC reacciona durante la fabricación del compuesto y su procesado; que seguirá en cierta forma reaccionando durante la vida útil del producto, retardando la degradación que el calor y la luz producen en el producto.

El mecanismo de estabilización consiste en que las sales de zinc y cadmio reaccionan con sitios de defecto en el PVC, para desplazar átomos de cloro.[8] Esta reacción lleva a la formación de sus respectivas sales de cloro, las cuales son bastante dañinas para el polímero. El papel del carboxilato de calcio o bario es el de reaccionar con los enlaces de la nueva sal formada de cloruro de zinc o cloruro de cadmio, por intercambio de ligandos. En efecto esto regenera al estabilizador activo de zinc o cadmio y retrasa la formación de importantes cantidades de ácidos fuertes de Lewis. Las sales de cloruro de calcio o bario son ácidos débiles de Lewis y no promueven la degradación del PVC. En la Figura no. 7 se presenta el mecanismo de un estabilizador térmico.

Reacción con defecto de sitio



Regeneración del estabilizador

$$ZnCl_2 + Ca(OOCR')_2 \rightarrow Zn(OOCR')_2 + CaCl_2$$

Figura no. 7. Mecanismo de un estabilizador térmico.

Es importante mencionar que el zinc, a pesar de ser estabilizador, en circunstancias especiales tiene efectos perjudiciales. Algunas resinas son más sensitivas que otras al zinc, así como que éste no es tan efectivo en presencia de fosfatos y plastificantes derivados de hidrocarburos clorados.

Por último, un buen estabilizador térmico de un plastisol, provee un buen color, estabilidad a largo plazo a moderadas y altas temperaturas, baja viscosidad, bajo hedor y facilita la remoción de aire en el PVC.

2.3.2.2 Plastificantes

Los plastificantes se emplean para impartir flexibilidad. Cuando se formulan con homopolímeros de suspensión, se obtienen compuestos para producción de materiales flexibles. Cuando se combinan con resinas de pasta, nos dan los plastisoles para producción de otros materiales también flexibles. Químicamente los plastificantes son solventes de baja volatilidad, los cuales son incorporados en la formulación del PVC para impartirle propiedades elastoméricas de flexibilidad, elongación y elasticidad. [7][9] Por lo general son líquidos, aunque muy ocasionalmente los hay sólidos. Los plastificantes se clasifican en función de su eficacia, permanencia, flexibilidad a baja temperatura, compatibilidad y poder de solvatación en plastisoles. Entre mayor sea la polaridad, cromaticidad o grado de ramificación, mayor será el poder de solvatación y compatibilidad del plastificante. Buenas características de flexibilidad a baja temperatura se obtienen con plastificantes que sean inferiores en solvatación y compatibilidad.

Los plastificantes para resinas vinílicas pueden ser divididos en las siguientes 7 clases:

1. Eftalatos.
2. Epoxidos.
3. Diesteres alifáticos.
4. Fosfatos.
5. Poliesteres.
6. Tipos especiales.
7. Extendedores.

Los esteres de ftalatos son los mas usados en la formulación de plastisoles [9], aproximadamente el 63% del mercado de los plastificantes son ftalatos. Cerca de la mitad de este volumen se debe al eftalato de bis(2-etilhexilo) (DOP). El DOP combina las propiedades mas deseadas para un plastificante como son, mínima interacción con la resina a temperatura ambiente, buenas propiedades a la fusión, baja volatilidad, aceptable flexibilidad en el producto a baja temperatura y bajo costo.

Las propiedades físicas del DOP, así como su estructura química se muestran en la Tabla no. II y la Figura no. 8 respectivamente.

Tabla no. II. Propiedades físicas de DOP.

Propiedad	**Valor**
Punto de ebullición	385°C
Punto de fusión	-50°C
Densidad relativa	0.986
Solubilidad en agua, g/100 ml a 25°C	0.001
Punto de inflamación	215°C
Temperatura de auto ignición	350°C

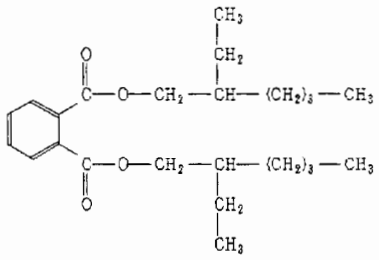


Figura no. 8. Estructura química del DOP.

Los eftalatos han sido el caballo de batalla por cerca de 30 años, lo cual testifica sus óptimas propiedades.

2.3.3 Entrecruzamiento

La modificación química de polímeros es una de las vías mas ampliamente utilizadas para la mejora de propiedades y a la diversificación de la aplicación de estos. El PVC como se dijo anteriormente, presenta excelentes propiedades tales como, versatilidad y bajo costo. Sin embargo también tiene propiedades negativas tales como baja estabilidad dimensional, baja temperatura de reblandecimiento y baja temperatura máxima de servicio.

El entrecruzamiento es una de las formas de superar estos inconvenientes, consiguiendo así un polímero con mejores propiedades mecánicas a altas temperaturas y una mejor resistencia a solventes. Arriba de la temperatura de transición vítrea (Tg), el polímero manifiesta un aumento importante en la resistencia tensil y el modulo en los polímeros entrecruzados a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento. A temperatura ambiente el efecto no es muy notorio debido a que las moléculas del polímero no presentan una movilidad tan importante y, por lo tanto, las cadenas o puntos de entrecruzamiento tienen una pequeña función como opositores al movimiento molecular.

Existen 2 métodos principales para obtener un PVC entrecruzado: por radiación y entrecruzamiento químico. El primero utiliza una radiación de alta energía que induce la aparición de radicales a lo largo de las cadenas del polímero, que se recombinan entre si para dar lugar a la formación de una red. Este método conlleva el uso de equipos costosos y un alto consumo de energía. Además, el entrecruzamiento por radiación conlleva cierto grado de deshidrocloración y no permite el control microestructural de la red obtenida, ya que la formación de radicales es completamente al azar. El segundo método, el entrecruzamiento químico, consiste en el empleo de un agente entrecruzante que reaccione bien con un co-monómero incorporado a la cadena. Este segundo método permite un mayor control de la red obtenida, y por consiguiente un control de las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas. No obstante es muy importante la elección del reactivo entrecruzante, pues el proceso de entrecruzamiento debe de ser controlable, ausente de reacciones secundarias y lo mas limpio posible.

2.3.4 Entrecruzamiento quimico de pvc con organosilanos

El uso de estos agentes químicos es mediante en la mayoría de los casos, una metodología de 2 pasos. Ya que primeramente los reactivos empleados se injertan en la cadena polimérica y, posteriormente, en una segunda etapa, se produce el entrecruzamiento. Esto tiene una enorme importancia desde el punto de vista industrial, ya que permite el procesado del material como cualquier otro termoplástico y su posterior entrecruzamiento, evitando así los problemas causados por un entrecruzamiento durante el procesado.

2.3.4.1 Aminoalcoxisilanos

Se encuentran reportados varios trabajos en los que, partiendo de un PVC comercial, se produce el injerto de organosilanos, vía sustitución nuclofílica, y posteriormente se entrecruza el material en presencia de humedad, tal como se muestra en la Figura no. 9.

Rodríguez-Fernández y Gilbert [10] estudiaron el entrecruzamiento de PVC con N-(2-etilamino)-3-aminopropil-trimetoxisilano. Encontraron que por medio de análisis mediante espectrometría de infrarrojo se puede seguir los cambios entre el PVC original y este polímero entrecruzado. A su vez, que un incremento en la densidad de entrecruzamiento del PVC, es resultado de incrementar la concentración del agente entrecruzante. Con el fin de acelerar el proceso de entrecruzamiento, emplearon un catalizador, dibutildilaureato de estaño (DBTDL), que puede ser adicionado en el baño de agua o en el procesado.

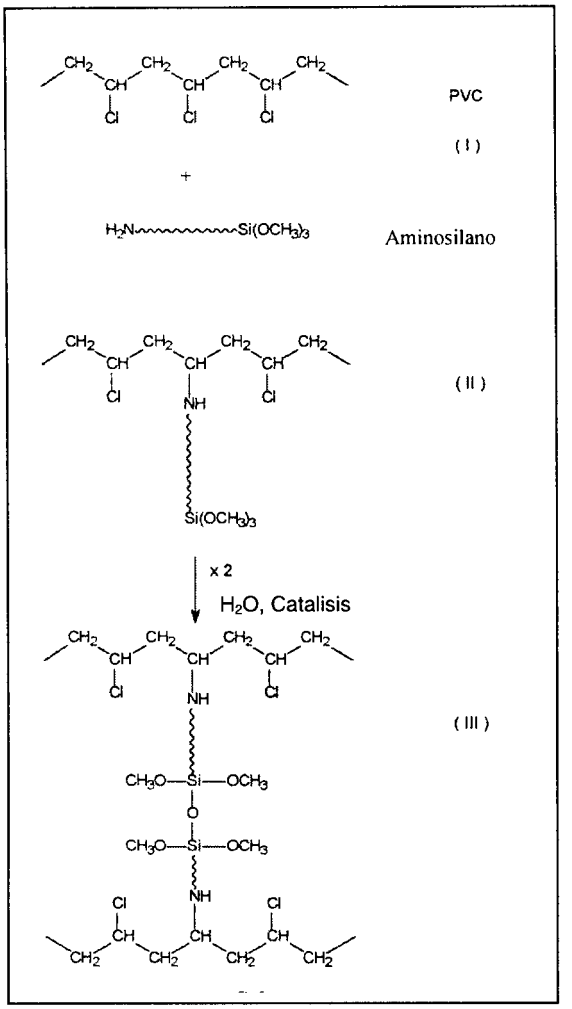


Figura no. 9. Mecanismo de entrecruzamiento de un aminoalcoxisilano

Con base en esto, encontraron que las constantes de velocidad de entrecruzamiento del PVC injertado con aminosilano son similares cuando las muestras son inmersas ya sea en agua o en uno conteniendo agua con el catalizador. El contenido de humedad tiene una fuerte influencia en la velocidad y grado de entrecruzamiento. Sin embargo, pequeñas cantidades de agua presente en las muestras son suficientes para iniciar el entrecruzamiento a temperatura ambiente, aunque en este caso la velocidad de entrecruzamiento es bastante lenta y tiempos largos son requeridos para una completa reacción. [11]

En lo referente a las propiedades mecánicas, de los PVCs entrecruzados, observaron que a temperatura ambiente son muy similares a las del PVC de partida. Por el contrario, en los

ensayos llevados a cabo a 130 °C, se apreció una notable mejora en la resistencia última a la tensión (UTS) y sobretodo, en el porcentaje de elongación a la ruptura. [12]

2.3.4.2 Mercaptoalcoxisilanos.

Kelnar y Schatz realizaron un amplio estudio sobre el entrecruzamiento de PVC's con varios organosilanos en presencia o no de plastificantes. En un primer trabajo, sobre entrecruzamiento con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 5-mercaptopentiltrietoxisilano, encontraron que, para que tenga lugar el injerto de estos organosilanos vía sustitución nucleofílica, es imprescindible la presencia de sales básicas de plomo. [13] La velocidad de injerto es suficiente como para que dicho injerto se produzca durante el procesado normal del pvc. En este sentido, se observó que la reacción de injerto no se ve impedida por la presencia de porcentajes relativamente altos de plastificante. Aunque disminuye el contenido gel final en la muestra, y que la presencia de estabilizantes térmicos tiene un mínimo efecto desacelerante sobre ella. En el estudio de las propiedades mecánicas se observó que los valores de resistencia mecánica a altas temperaturas, en el PVC entrecruzados se mejoraron las propiedades, así como a su vez una estabilidad térmica mejorada.

En un segundo trabajo de los mismos autores, se encontró que el entrecruzamiento del PVC plastificados es más rápido cuando se emplean aminosilanos, aunque con estos existen problemas de degradación. En los mercaptosilanos se observó una marcada dependencia de la velocidad de entrecruzamiento con la estructura del silano, de forma que la velocidad disminuye al aumentar la longitud de cadena del mercaptosilano. [14]

2.3.5 Plastisoles

Los plastisoles son suspensiones de un tamaño fino de partícula de PVC en un líquido para producir una mezcla fluida, el cual puede ser un plastificante o un diluyente. La viscosidad del plastisol puede variar desde una viscosidad parecida a la del agua hasta una pasta con consistencia de mayonesa.[4][7] Los ingredientes para la preparación de un plastisol generalmente incluyen: resina de PVC, plastificante, estabilizador térmico, relleno, y pigmentos. En algunas ocasiones es conveniente extender la fase liquida de la dispersión, mediante la ayuda de un dispersante o un solvente orgánico, el cual es removido durante la fusión. El término organosol aplica para estas dispersiones.

Durante la preparación de plastisoles, la meta principal del mezclado es romper los aglomerados presentes en los ingredientes sólidos y dispersarlos homogéneamente a través de la fase liquida. Para lograr una buena dispersión, los sólidos deben de estar sujetos a un esfuerzo de corte constante que este en contacto con la fase liquida. Es importante que la temperatura del plastisol durante el mezclado se mantenga por debajo de los 32 °C, para evitar una rápida solvatación de las partículas de la resina, bajo control de la viscosidad y fusión prematura de las partículas de la resina. [7]

Como se dijo anteriormente un plastisol es una mezcla fluida constituida por una dispersión de partículas de una resina de PVC en un plastificante. Para que esta mezcla fluida sea convertida en un sólido homogéneo es necesaria la aplicación de calor, a este proceso se le llama "*curado*". Al principio del calentamiento, La viscosidad del plastificante disminuye, así como a su vez la del plastisol. Al mismo tiempo, las partículas del polímero adsorben plastificante y se hinchan, reduciendo la cantidad de fase liquida del plastificante, por lo que la viscosidad aumenta rápidamente. Cuando la fase liquida es completamente absorbida por las partículas, el sistema se seca. Conforme el proceso continua, los enlaces interpartículas desaparecen y las cadenas poliméricas incrementan su enmarañamiento y el desarrollo de las propiedades físicas comienza.

Entre los usos mas comunes de, los plastisoles se pueden mencionar recubrimientos de pisos, recubrimientos industriales, guantes médicos, películas decorativos, sellos automotrices, juguetes, etc. [4] [7]

2.4.- MAGNETITA

El nombre de magnetita, fue derivada del nombre de la localidad de Magnesia, en Macedonia. Una fábula de Plinio atribuía el nombre al de un pastor de nombre Magnes que descubrió el mineral al observar que se adhería a los clavos de su calzado.

Su fórmula química es $FeO{\cdot}Fe_2O_3$, contiene el 31.03% de FeO y el 68.97% Fe_2O_3. Existen sustituciones de Fe (hierro) por magnesio y manganeso. El vanadio también puede reemplazar al hierro dando lugar a la Coulsonita.

A este conjunto de compuestos con formula general del tipo AB_2O_4 se les conoce como tipo "espinela". A y B representan dos diferentes iones metálicos, los cuales ocupan sitios

específicos en la estructura cristalina. Este arreglo causa una transferencia de electrones entre los dos diferentes iones produciendo así un campo magnético. Por lo cual los compuestos de este grupo tienen la propiedad de ser magnéticos. Su forma de presentarse es frecuentemente en cristales octaédricos, raramente en dodecaédricos. [15]

En la Tabla no. III se observan otras características importantes de la magnetita.

Tabla no. III. Propiedades físicas de la magnetita.

Propiedad	**Valor o característica.**
Color:	Negro.
Raya:	Negra.
Brillo:	Metálico.
Dureza:	5 a 6.5 en la escala de Mohs
Densidad:	5.2 g/cm^3
Óptica:	Opaco, de color gris e isótropo.
Otras:	Caracterizado por su fuerte magnetismo.
Cristalografía:	Isométrico 4/m32/m
Grupo espacial:	Fd3m
Dimensiones de la celda unitaria.	a = 8.40 Å; Z = 8 , V= 590.8

La Tabla no. IV muestra los datos cristalográficos de la magnetita, como son, las distancias interplanares (d) sus correspondientes ángulos de difracción (2θ), así como la intensidad de difracción (I) para cada uno de estos valores. Estos datos permiten la identificación de compuestos cristalinos, no obstante, se dificulta cuando se trata de estructuras cristalinas muy similares como el caso del tipo "espinela".

Tabla no. IV. Datos de la estructura cristalina de la magnetita

No.	2θ (°)	d	Int. Rel. I (u.a.)
1	21.475	4.8008	8.5
2	35.426	2.9399	100
3	41.803	2.5072	28.6
4	43.755	2.4004	8.2
5	50.970	2.0788	19.8
6	63.602	1.6974	9.2
7	67.965	1.6003	30.3
8	74.962	1.4700	40.8
9	85.737	1.3148	3.6
10	89.719	1.2681	9.3

2.5.- FERROFLUIDOS

El ferromagnetismo como se dijo anteriormente, es una propiedad del hierro, níquel, cobalto y algunos compuestos y aleaciones de estos materiales. Imaginemos un líquido con las propiedades magnéticas de estos materiales y al mismo tiempo tenga el comportamiento de los fluidos, como tomar la forma del recipiente que lo contenga y deslizarse alrededor de los obstáculos. La interacción entre estas características da lugar a fenómenos muy interesantes.

Desde hace varias décadas, muchos investigadores se han especializado en estudiar estos fenómenos para desarrollar aplicaciones que permitan desarrollar nuevos procesos y mejorar algunos procedimientos existentes en la actualidad. Podríamos pensar que la forma de crear un ferrofluido es calentar un metal hasta fundirlo. Sin embargo, esto no es válido porque el comportamiento ferromagnético de estos metales desaparece por encima del punto de Curie, la cual se encuentra muy por debajo del punto de fusión del material. La manera correcta de crear un fluido magnético estable es formar un coloide donde diminutas partículas ferromagnéticas están en suspensión en un líquido portador. Un coloide es una suspensión de partículas finamente divididas en un medio continuo, incluyendo suspensión es que se sedimentan lentamente. Habiendo especificado lo anterior, podemos decir que los ferrofluidos son suspensiones coloidales de partículas magnéticas de un solo dominio, con dimensiones típicas de cerca de los 10 ηm, dispersadas en un líquido portador. [16] La idea de crear un líquido con propiedades magnéticas ha sido objeto de investigación desde 1940. Sin embargo, fue Stephen Papell, de la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA), a comienzos de la década de 1960, quien desarrolló un método efectivo y

de fácil preparación de estos coloides. El fluido de Papell consistía en partículas de magnetita finamente divididas y suspendidas en keroseno.[17]

2.6.- METODOS DE OBTENCIÓN DE PARTICULAS NANOMÉTRICAS.

Debido a que en sus yacimientos naturales, la magnetita casi siempre se encuentra combinada con otros minerales, tales como hematina, pirita, entre otros, y de que se requiere de un proceso de trituración y disminución de tamaño para obtener una estrecha distribución en sus tamaños de partículas, hay esencialmente dos métodos para preparar ferrofluidos, por reducción de tamaño y co-precipitación química.

2.6.1 Reducción de tamaño

Este método fue diseñado por S. Papell en 1965, el cual consiste en un molino de bolas cargado con partículas magnéticas, comúnmente magnetita, con un tamaño inicial de varios micrómetros. La carga se mezcla con un liquido portador, aproximadamente 0.2 kg/l y el agente dispersante, utilizando 10-20% de agente dispersante con respecto al liquido portador. La proporción del dispersante es muy cercana a la necesaria para obtener una monocapa en la superficie de las partículas. Los tiempos de molienda necesarios para lograr el tamaño manométrico en las partículas y además que están se incorporen y estabilicen en el liquido portador son de aproximadamente varias semanas. [17][18]

2.6.2 Co-precipitación química y Peptización

El método de co-precipitación química fue desarrollado por Elmore.[19] Este método se basa en la siguiente reacción química:

$$FeCl_2\,4H_20 + 2\,FeCl_3\,6H_2O + 8\,NaOH \longrightarrow Fe_3O_4 + 8\,NaCl + 20H_20$$

En este proceso se mezclan soluciones diluidas de cloruro férrico tetrahidratado y el cloruro ferroso hexahidratado. La temperatura se incrementa a 70 °C y , manteniendo una agitación constante, se adiciona una solución en exceso de hidróxido de sodio al 10%. Para obtener un precipitado de tamaño manométrico, es preciso limitar el crecimiento de las partículas mediante una agitación intensa de la solución.

Posteriormente, Khalafalla y colaboradores[20] muestran que los mejores resultados se logran utilizando una relación de iones de hierro Fe (III) / Fe(II) igual a 1.5, así como la sustitución del hidróxido de sodio por hidróxido de amonio, utilizando este último en un 50% de exceso de acuerdo a la siguiente reacción química:

$$FeCl_2\,4H_20 + 2\,FeCl_3\,6H_2O + 8\,NH_4OH \longrightarrow Fe_3O_4 + 8\,NH_4Cl + 20H_20$$

La magnetita así obtenida es transferida de la fase acuosa a la fase orgánica, utilizando un agente dispersante, a este proceso se le conoce como peptización. Los agentes dispersantes que se utilizan comúnmente son ácidos grasos. De estos el mejor para ferrofluidos a base de hidrocarburos es el acido oleico. El agente dispersante se diluye en el liquido portador antes de ser adicionado al producto de la reacción de co-precipitación. Una vez que se estabilizan las partículas es posible separar el líquido magnético utilizando un magneto.[21]

Este método posee ventajas importantes, en primer lugar es un método muy eficiente de producción y la reacción ocurre muy rápidamente. Además, el método puede adaptarse a una base industrial. Un inconveniente del método es la magnetización relativamente baja del material producido, la magnetización que se obtiene es 3 o 4 veces menor que la de los metales . Sin embargo, este inconveniente es superado por las ventajas del método, lo cual ha provocado una difusión amplia del mismo. Además, la magnetización elevada de los metales no garantiza que las propiedades magnéticas del coloide sean elevadas, ya que están limitadas por la baja concentración de partículas metálicas debido a los requerimientos de estabilidad del sistema. Existen otros métodos para obtener ferrofluidos como soluciones de sales paramagnéticas o ferrofluidos a partir de metales líquidos. No obstante las soluciones paramagnéticas presentan baja susceptibilidad, y las dispersiones en metales líquidos como el mercurio no son estables.

En la Figura no. 10 se muestra el diagrama para la obtención de ferrofluidos por el método de co-precipitación química y peptización.

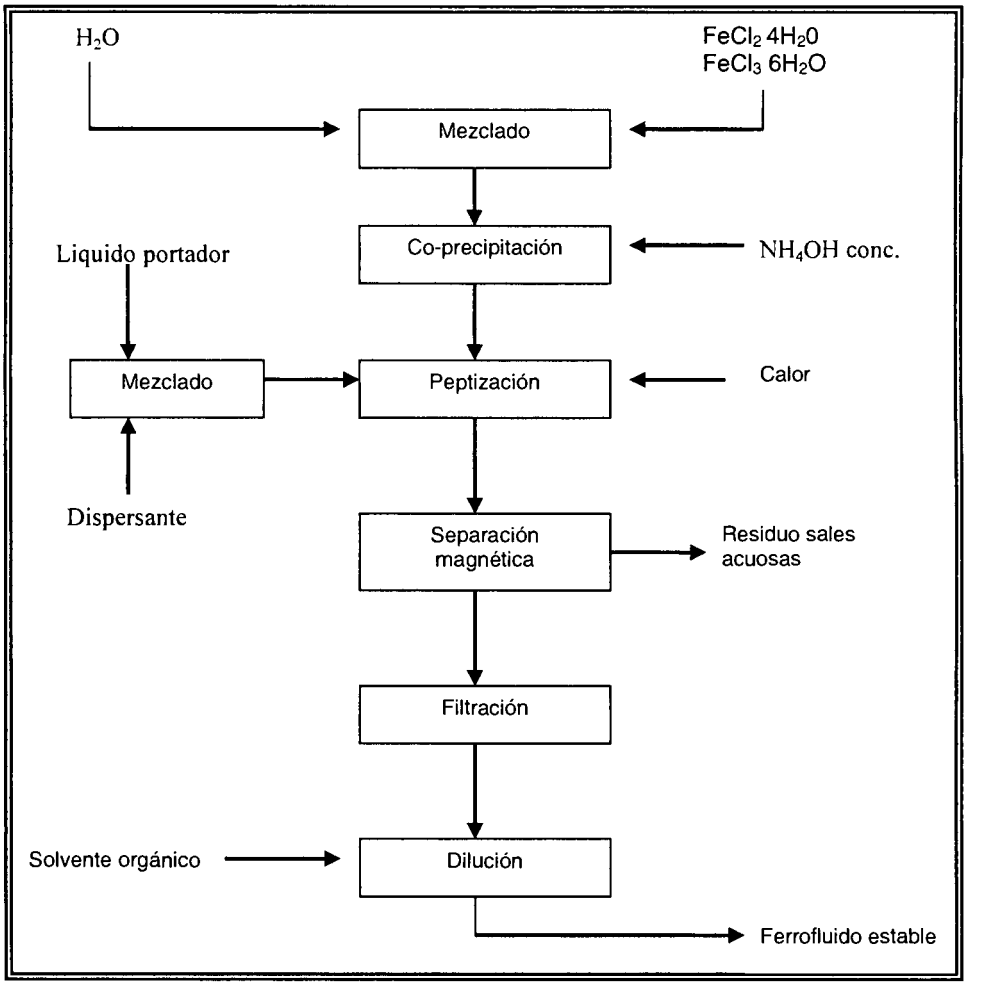


Figura no. 10. Diagrama de flujo para la síntesis de ferrofluidos.

2.7.- CLASIFICACION DE LOS FERROFLUIDOS

Como se dijo anteriormente, para evitar la aglomeración, se utiliza un agente dispersante, el cual tiene como función transferir las partículas magnéticas que se encuentran en la fase acuosa hacia la fase orgánica (liquido portador). Este agente dispersante recubre a las partículas magnéticas. Dependiendo del recubrimiento los ferrofluidos están clasificados en dos principales grupos, surfactados o iónicos.

2.7.1 Ferrofluidos surfactados

Los ferrofluidos surfactados están formados por partículas magnéticas que están recubiertas por agentes surfactantes, para prevenir la aglomeración de las mismas. [22]

Las repulsiones esféricas entre las partículas actúan como barreras físicas, las cuales mantienen a los granos de las partículas magnéticas suspendidas en la solución y estabiliza el coloide. Si las partículas están suspendidas en un medio no polar, como es el caso de un aceite, una capa de surfactante es necesaria para recubrir a las partículas, para formar una capa externa hidrofóbica. La cabeza polar del surfactante se adhiere a la superficie de las partículas y la cadena carbónica se encuentra inmersa dentro del líquido portador.

Por otro lado si las partículas se encuentran dispersas en un medio polar, como es el agua, una doble surfactación de las partículas es necesaria para formar una capa hidrofílica alrededor de las mismas. La cabeza polar de las moléculas surfactantes pueden ser catiónicas, aniónicas o no iónicas. En la Figura no.11 los sistemas descritos anteriormente son mostrados

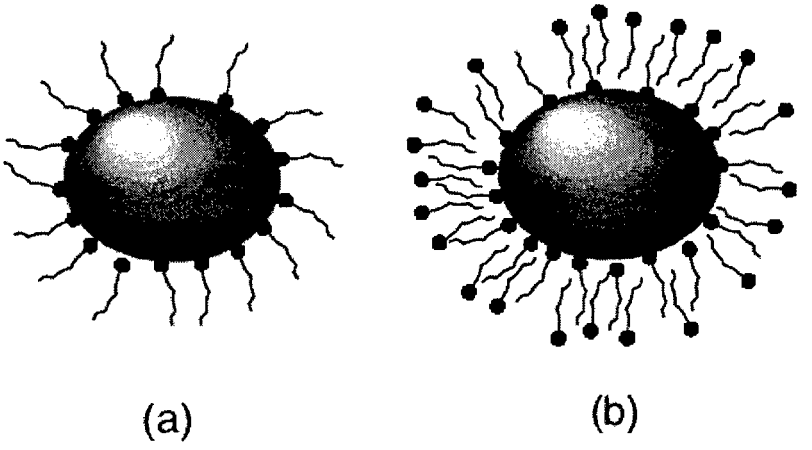


Figura no. 11. a) Granos de capa simple, b) Granos de doble capa.

2.7.2 Ferrofluidos iónicos

En los ferrofluidos iónicos (IFF), las nanopartículas están eléctricamente cargadas para mantener el sistema coloidal estable. [22] Las partículas magnéticas son obtenidas a través de una precipitación química, y una reacción acido-base entre las partículas y el sistema, mantiene a las partículas eléctricamente cargadas. Usualmente, el liquido portador es agua (la peptización ocurre cuando se adiciona esta última), y el pH de la solución puede variar desde 2 hasta 12. Los IFF de carácter acido tienen partículas cargadas positivamente, y los IFF básicos, tienen partículas cargadas negativamente. Las cargas negativas o positivas en

estos ferrofluidos, se presume que corresponden a los iones adsorbidos OH^- y H_3O^+, respectivamente. En la Figura no. 12 se presenta los sistemas descritos anteriormente.

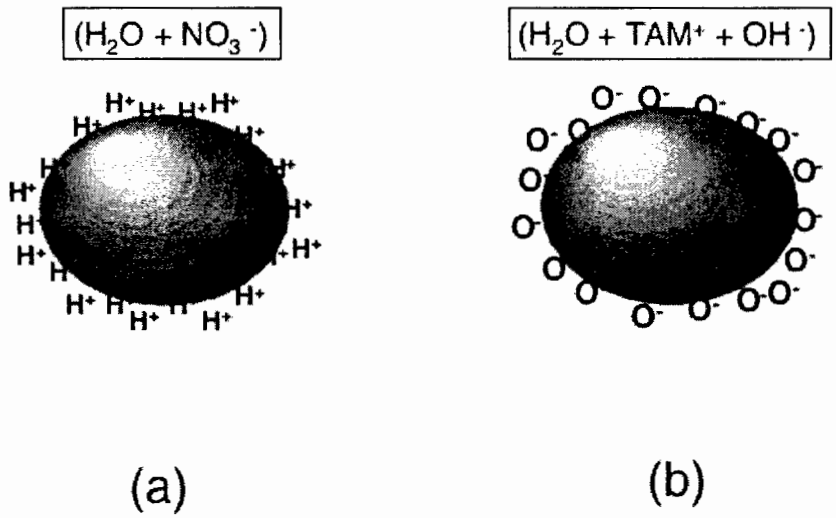


Figura no.12. a) IFF acido, b) IFF básico.

2.8.- APLICACIONES DE LOS FERROFLUIDOS

Los ferrofluidos suelen utilizarse en altavoces para disipar el calor entre la bobina y el magneto, así como amortiguar pasivamente el movimiento del cono. Un magneto de gran potencia que se coloque cerca de la bobina (la cual produce calor) tenderá a atraer el ferrofluido frío con más intensidad que el caliente, forzando el movimiento del fluido caliente hacia el elemento de disipación térmica. Esto constituye un eficiente método de enfriamiento que no requiere aportación energética adicional. También poseen propiedades reductoras de la fricción. Si se aplican a la superficie de un magneto de gran potencia, el magneto podrá deslizarse sobre superficies lisas con un mínimo de resistencia. [16]

La Fuerza Aérea de los Estados Unidos introdujo una pintura absorbente de radar, la cual contiene ferrofluido. El material contribuye a reducir la sección cruzada de radar de los aviones, reduciendo la reflexión de ondas electromagnéticas. La NASA ha experimentado con el uso de ferrofluidos en un bucle cerrado como el corazón de un sistema de control de nivel para vehículos espaciales. Se aplica un campo magnético a un bucle de ferrofluido para cambiar el momento angular e influir en la rotación del vehículo. [16]

Los ferrofluidos tienen numerosas aplicaciones en óptica. Estas aplicaciones incluyen la medición de la viscosidad específica de un líquido colocado entre un polarizador y un

analizador, iluminados por un láser de helio-neón. En medicina, para restringir el flujo sanguíneo en determinadas partes del cuerpo. Los amortiguadores de la suspensión de un vehículo pueden llenarse con ferrofluido en lugar de aceite convencional, rodeando todo el dispositivo con un electromagneto, permitiendo que la viscosidad del fluido (y por ende la cantidad de amortiguamiento proporcionada por el amortiguador) puedan ser variadas de acuerdo a preferencias del conductor o la cantidad de peso que lleva el vehículo; incluso puede variarse de manera dinámica para proporcionar control de estabilidad. [16]

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- MATERIALES

Debido a que se prepararon por separado tanto el plastisol como el ferrofluido, los materiales usados para la elaboración de cada uno se describen a continuación:

3.1.1 Plastisol

RESINA DE PVC: La resina utilizada fue un PVC de emulsión (Vinycel 124) suministrado por PRIMEX, con un valor K de 69 y un peso molecular de 48000 a 54000 g/mol.

PLASTIFICANTE: como plastificante se utilizó el eftalato de bis(2-etilhexilo) (DOP), cuyas propiedades se describieron anteriormente.

ESTABILIZADOR TÉRMICO: Se empleó un estabilizador de Ca/Zn (NT-223), de Chemical Additives de México, S.A. de C.V. Este estabilizador es un liquido viscoso de color ámbar, con una densidad de 1.1 g/cm^3 y un punto de ebullición de 245 °C.

AGENTE DE ENTRECRUZAMIENTO: en este trabajo se utilizaron dos agentes de entrecruzamiento los cuales fueron, el 3-Mercaptopropil-trimetoxisilano (MTMS), con una pureza del 95% y 3-aminopropil-trietoxisilano (ATES), con una pureza del 99%, ambos suministrados por Sigma-Aldrich Inc. E.U.A.

3.1.2 Ferrofluido

CLORURO FERROSO TETRAHIDRATADO ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$): con una pureza del 99%, peso molecular de 198.81 g/mol, y una densidad de 1.96 g/cm^3. Este material fue proporcionado por Sigma-Aldrich Inc. E.U.A.

CLORURO FERRICO HEXAHIDRATADO ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$): con una pureza del 97%, peso molecular de 270.3 g/mol, y una densidad de 1.82 g/cm^3. Este material fue adquirido en Sigma-Aldrich Inc. E.U.A.

HIDROXIDO DE AMONIO AL 10% VOLUMEN (NH_4OH): este material se utilizó en este trabajo como un agente de precipitación, teniendo un peso molecular de 35.05 g/mol, y una densidad de 0.99 g/cm^3. Este material fue proporcionado por Sigma-Aldrich Inc. E.U.A.

ACIDO OLEICO ($C_{18}H_{34}O_2$): para la estabilización de las partículas se utilizo este surfactante, con un peso molecular de 282.47 g/mol, y una densidad de 0.887 g/cm^3. Este material fue adquirido en Sigma-Aldrich Inc. E.U.A.

LIQUIDO PORTADOR: como liquido portador se utilizó el mismo plastificante empleado en la preparación de los plastisoles, el cual es el DOP.

3.2.- FORMULACIONES

Se prepararon dos series de formulaciones utilizando dos diferentes agentes de entrecruzamiento en la elaboración de plastisoles. Esto con la finalidad de analizar si el tipo de agente entrecruzante tenia alguna efecto en el tipo de formulación usada en este trabajo. Posteriormente se utilizó solamente un agente entrecruzante para la preparación de los plastisoles con carga de ferrofluidos, esto último debido a que se eligió el agente entrecruzante que presentara mayor grado de reticulación. Cada una de las formulaciones preparadas se presenta en las Tablas no. IV - VII:

Tabla no. V. Formulación de plastisoles con mercaptosilano.

MATERIAL	**FORMULACION CON MERCAPTOSILANO (phr*)**				
	BLANCO	A1	A2	A3	A4
PVC	100	100	100	100	100
DOP	140	140	140	140	140
Estabilizador	4	4	4	4	4
Agente entrecruzante	---------	2	4	6	8

Tabla no. VI. Formulación de plastisoles con aminosilano.

MATERIAL	**FORMULACION CON AMINOSILANO (phr*)**				
	BLANCO	B1	B2	B3	B4
PVC	100	100	100	100	100
DOP	140	140	140	140	140
Estabilizador	4	4	4	4	4
Agente entrecruzante	---------	2	4	6	8

Tabla no. VII. Formulación de plastisoles con ferrofluido.

MATERIAL	FORMULACION CON FERROFLUIDO (phr*)						
	BLANCO	F1	F2	F3	F4	F5	F6
PVC	100	100	100	100	100	100	100
DOP	140	136	131	123	115	103	98
Estabilizador	4	4	4	4	4	4	4
Agente entrecruzante	-------	8	8	8	8	8	8
Ferrofluido	-------	5	10	20	30	40	50

***Nota:** phr significa partes por cien de resina en masa.

3.3.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN

3.3.1 Plastisoles

Las formulaciones de los agentes entrecruzantes se prepararon homogeneizando primero los ingredientes líquidos (DOP, estabilizador y agente de entrecruzamiento); y después se agregan poco a poco a la resina de PVC. Las formulaciones fueron mezcladas utilizando un agitador mecánico de paleta con una velocidad de agitación de 210 rpm, a temperatura ambiente durante 90 minutos a fin de lograr una buena dispersión del PVC en la fase liquida, que es principalmente plastificante.

Posteriormente los plastisoles obtenidos fueron llevados al proceso de deareación, el cual consistió en poner los plastisoles en un desecador con bomba de vacío, ésto con el fin de eliminar las burbujas de aire atrapadas dentro de la mezcla. Estas burbujas se forman durante el proceso de mezclado y fue necesario eliminarlas para no obtener películas con defectos. El tiempo de deareación varia según la formulación preparada, las formulaciones sin ferrofluidos es suficiente deaerear 30 minutos, en virtud de su menor viscosidad, mientras que los que contienen carga magnética tuvieron que dejarse en deareación por varias horas.

A continuación, para elaborar las películas, los plastisoles desgasificados se colocaron en moldes de vidrio de 10 x 4.5 cm mediante moldeo estático, para su posterior "*curado*" en una

estufa de secado, a 185 °C durante 5.5 min. Finalmente se deja enfriar los moldes para retirar las películas ya obtenidas.

3.3.2 Ferrofluido

Para la elaboración de las partículas de magnetita se utilizó el método de co-precipitación química, para ello se puso en agitación y calentamiento 350 ml de agua desionizada, cuando alcanzó la temperatura de 40 °C, se agregan 12 g de cloruro ferroso tetrahidratado y 24.46 g de cloruro férrico hexahidratado para obtener una solución 1 molar. La mezcla de estos cloruros se mantuvo en agitación constante mientras que la temperatura de la solución se eleva hasta los 70 °C. Cuando se alcanza la temperatura deseada, la velocidad de agitación se incrementó, (esta velocidad debe de ser lo suficientemente alta para evitar el crecimiento de las partículas y poder obtener tamaños de partícula del orden de nanómetros) y se agrega una solución de hidróxido de amonio al 10% en volumen con exceso del 50%, para poder alcanzar un valor de pH entre 9 y 11, lo cual permitió la precipitación de las partículas de magnetita. Posteriormente se redujo la velocidad de agitación y se continúo con el calentamiento de la solución.

El ferrofluido se obtuvo por la técnica de peptización en la cual, una vez que la solución con las partículas de magnetita obtenidas anteriormente por el método de co-precipitación se calento a 80 °C, se agregan 1.3 ml de acido oleico para la estabilización de las partículas, se deja en agitación por un lapso de 15 minutos para posteriormente agregar 0.5 ml de ácido oleico con 50 ml de liquido portador, que en nuestro caso se trata de DOP. La agitación se mantuvo constante para eliminar por evaporación parte del agua contenida en el ferrofluido. Posteriormente se dejó enfriar el ferrofluido, y con la ayuda de un imán se separa mediante decantación el ferrofluido del agua y posible hidróxido de amonio. Finalmente se secó el ferrofluido en una estufa de vacío a una temperatura de 115 °C por 2 horas, para eliminar el agua que pudiera haber quedado atrapada dentro del ferrofluido, y la cual afecta la elaboración de películas sin defecto.

3.3.3 Plastisol con ferrofluido

Para la preparación de plastisoles con carga magnética, se realizan los mismos pasos descritos anteriormente que para la elaboración de los plastisoles sin carga magnética, salvo

que en este caso el ferrofluido se agrega después de haber incorporado totalmente la resina de PVC a la fase liquida. Finalmente se realizaron las mismas etapas descritas anteriormente para la preparación de las películas.

3.4.- PROCESO DE ENTRECRUZAMIENTO

Este proceso se realizó para todas las formulaciones preparadas, y se llevó a cabo, mediante la inmersión de las películas ya curadas en un baño térmico de agua a 80 °C, durante 4 horas. Es importante hacer notar que este último paso solo se realizó a la mitad de las películas de cada lote obtenido, ésto para tener un punto de comparación.

3.5.- CARACTERIZACION DE MUESTRAS

3.5.1 CONTENIDO DE INSOLUBLES

Una forma de medir el grado de entrecruzamiento, es mediante la determinación del contenido gel realizando una extracción Soxhlet al material. El PVC entrecruzado no se disuelve, solo se hincha, por lo que la pérdida de peso del material sometido a extracción en un solvente adecuado, nos da una medida del por ciento de material que se ha entrecruzado (PVC y agente entrecruzante).

Para poder determinar el contenido gel mediante extracción Soxhlet se utilizaron dedales de celulosa de 33 x 80 mm, los cuales se secaron con la ayuda de una estufa de secado, a 60 °C durante por lo menos 20 horas, ésto con el fin de eliminar la humedad que pudieran contener. Posteriormente se dejaron enfriar en un desecador con vacío, y se pesaron hasta obtener un peso constante para cada uno de los dedales.

Después de tener un peso constante en cada uno de los dedales, se les agregaron 0.5 g de muestra y se colocan en un sistema de extracción Soxhlet. Para este sistema se utilizaron 170 ml de tetrahidrofurano (THF) como solvente el cual se puso a reflujo durante 24 horas, para que a su término solo permanezca en el dedal el material insoluble (gel). A continuación los dedales que contenían el material insoluble fueron secados en una estufa de secado a 60°C durante por lo menos 20 horas, enfriados en un desecador con vacío y pesados nuevamente hasta obtener un peso constante para cada uno de los dedales.

Finalmente el contenido gel fue expresado como porcentaje del peso original de la muestra, excluyendo el plastificante.

$$\%GEL = \frac{W_{GELSECO}}{W_{MUESTRA} - W_{SOLUBLES}} X100 \qquad \text{(VIII)}$$

3.5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

El equipo utilizado para la determinación de las propiedades de tensión-elongación, fue un Tensilómetro, modelo SFM-100KN, marca UNITED TESTING S, equipada con una cámara ambiental. Para las pruebas realizadas se empleó la cámara ambiental a 80°C, una celda de carga de 100 libras, (la cual detecta la carga aplicada), las mordazas empleadas fueron las de tipo araña, con una separación de cruceta de 2.5 pulgadas y una velocidad de mordazas de 20 in/min. Todo lo anterior conforme a la norma ASTM D-412-98[a], la cual fue la seleccionada para estas pruebas.

3.5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO

Experimentalmente, la degradación térmica es detectada típicamente siguiendo los cambios en peso que ocurren a un polímero expuesto al calor como función del tiempo y de la temperatura, que es la base del análisis termogravimétrico (TGA). El TGA se define como una técnica en la cual se mide la masa en una sustancia como función de la temperatura o tiempo, mientras que la sustancia se sujeta a un programa de temperatura controlada en una atmósfera especifica; este método de prueba pretende determinar la cantidad de materia media y altamente volátil, material combustible y contenido de cenizas de compuestos, expresado como un porcentaje de pérdida de peso; así mismo puede examinar los procesos de degradación.

En polímeros formulados, las pérdidas en peso pueden relacionarse con los diferentes componentes como: plastificantes o aceites, rellenos y cargas con residuo o material inorgánico. Cabe hacer notar que los datos obtenidos a partir de un TGA son una herramienta útil para analizar el comportamiento del polímero en condiciones extremas,

puede no proporcionar suficiente información sobre algunos mecanismos complejos de degradación.

Las caracterizaciones llevadas a acabo mediante esta técnica, se realizaron en un equipo Thermal Analyzer (TA Instruments) modelo TGA Q500. Las determinaciones se le hicieron a muestras de 14 a 40 mg en un intervalo de temperaturas de 25 a 800 °C bajo atmósfera de oxígeno, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

3.5.4 ANÁLISIS TERMOMECÁNICO

El análisis termomecánico (TMA) es una técnica que determina cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura y tiempo, esta técnica mide la deformación de una muestra cuando es sometida a una fuerza constante (bajo carga no oscilatoria) como expansión, flexión, compresión o tracción, a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Este análisis se efectúa introduciendo una sonda de expansión estándar (una aguja de punta plana) de cuarzo, sobre la superficie de una muestra bajo una carga predefinida).

Los estudios realizados en este trabajo se llevaron a cabo en un intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, con una carga de 5 g y una atmósfera controlada de nitrógeno. El equipo utilizado es un TMA 2940, Thermal Analyzer (TA Instruments).

3.5.5 PROPIEDADES DE FLUJO

La reología es el estudio del comportamiento de los materiales sujetos a deformación y flujo, basado en conceptos de elasticidad y viscosidad (resistencia que presenta un material a fluir). En este trabajo se efectuó una determinación reológica para los plastisoles tanto en su forma líquida, como ya curados (películas) y en ambos casos para muestras con y sin carga magnética. Para todas las mediciones realizadas se utilizó un reómetro dinámico-oscilatorio Physica UDS 200, con el software Paar Physica USD 200 versión 2.21.

Los plastisoles ya curados tanto con carga magnética, como sin ella se evaluaron utilizando una geometría de platos paralelos, con el plato superior MP 303 de 25 mm de diámetro y el

plato inferior equipado con una celda térmica HT, a una temperatura de 150 °C y con una distancia entre los 2 platos de 0.9 mm. Se registraron 10 puntos en intervalos de 30 seg. El procedimiento de análisis consistió en hacer primero un barrido de deformación de 0.01 a 1%, con una frecuencia constante de 1 rad/seg. Posteriormente se realizo un barrido de frecuencia de 0.01 a 1000 rad/seg, con una deformación constante de 0.1%

Para el análisis de plastisoles líquidos, tanto con carga magnética como sin ella, se utilizó una celda magnética con una geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro, con el plato superior PP 20/MR – 303273 y el plato inferior tipo MRD 180-C. El plato inferior utilizado en esta geometría permite la aplicación de un campo magnético perpendicular a la dirección de corte. La distancia entre los 2 platos fue de 1 mm y la temperatura utilizada fue de 25 °C. Se efectuaron 2 rutinas de medición, en la primera se controló el esfuerzo de corte desde 1 a 800 pascales, registrándose 50 puntos en intervalos de 50 seg y en la segunda se midieron bajos esfuerzos de corte de 1 a 30 pascales, registrándose 25 puntos en intervalos de 50 seg. Para todas las formulaciones se varió la intensidad de corriente manejando cuatro valores a 0, 0.75, 1.5 y 2.25 amperes.

3.5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El equipo utilizado para los análisis de este trabajo, fue un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo, JEOL-JSM 740-1F, utilizando una rejilla de STEM (Scanning Transmisión Electrón Microscopy). Esta técnica se utilizó para llevar a cabo un mapeo elemental, así como observar la dispersión de la carga magnética en las películas.

3.5.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El equipo utilizado fue un difractómetro marca Siemens D-5000, el intervalo de trabajo en la escala de 2θ fue de 10 a 70°, con una velocidad de 0.02 °/seg. A su vez se empleo la radiación $K\alpha$ del cobre emitida a 25 mA y 35 kV. Mediante esta técnica se identificaron las fases cristalinas presentes.

3.5.8 MAGNETOMETRÍA

Como se dijo anteriormente, las características de cualquier material magnético están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético aplicado (**M** vs. **H**). El instrumento de medición mas comúnmente usado para estos análisis, es el magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Brevemente un VSM funciona como sigue. La muestra, imanada por efecto del campo magnético aplicado, induce al vibrar un voltaje en el sistema de bobinados secundarios. Esa señal se amplifica y se compara con la obtenida en condiciones similares proveniente de un imán de referencia. Finalmente, el voltaje que se obtiene a la salida es proporcional al momento magnético de la muestra.

El equipo utilizado para este trabajo fue un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7300. En cada experimento se pesaron aproximadamente 25 mg de muestra, esta se colocó en el portamuestras situado en el centro de dos electroimanes; el campo magnético aplicado fue en un intervalo de -15 a 15 KOe, con el cual se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras, a manera de ciclos de histéresis.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

4.1.- PLASTISOLES

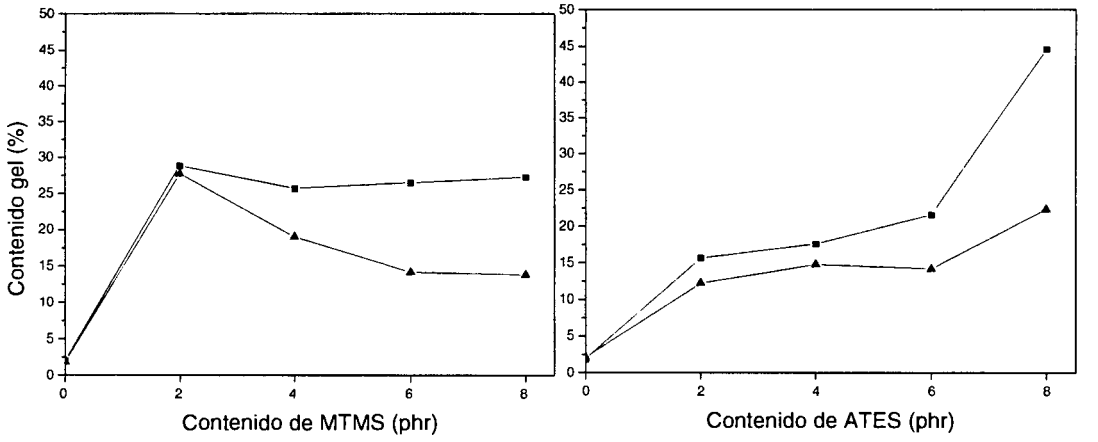
4.1.1 CONTENIDO DE INSOLUBLES

Como se mencionó en el capitulo anterior, el PVC entrecruzado no se disuelve, solo se hincha, por tal motivo se determina el grado de entrecruzamiento evaluando el contenido gel de la muestra después de una extracción de THF. Los resultados para ambos agentes de entrecruzamiento se presentan en la Tabla no. VIII:

Tabla no. VIII. Valores de contenido gel (%), de ambos agentes entrecruzantes, para muestras sin baño térmico (■) y con baño térmico (▲).

Contenido de agente entrecruzante (phr)	Contenido Gel (%)			
	MTMS		ATES	
	■	▲	■	▲
0	2.06	1.84	2.06	1.84
2	28.82	27.72	12.22	15.69
4	25.68	18.99	14.80	17.56
6	26.48	14.16	14.18	21.59
8	27.24	13.82	22.32	44.60

Los datos tabulados anteriormente se presentan en las siguientes figuras, para analizar cual fue el comportamiento de estos materiales.



(A) **(B)**

Figura no. 13. Contenido gel (%), de MTMS **(A)** y ATES **(B)**, para muestras sin baño térmico (■) y con baño térmico (▲).

El contenido de gel en las muestras no reticuladas (■) con diferente contenido de MTMS (Figura no. 13 (A)) varía entre un 26 y un 29%, considerando que el porcentaje de error de estas mediciones es cercano al 5% se puede decir que el grado de entrecruzamiento del PVC en el plastisol es prácticamente el mismo para todas las mediciones. A partir de estos resultados se puede establecer, que sistemas altamente plastificados pueden ser entrecruzados.

Una posible explicación al comportamiento observado en la anterior figura, para los sistemas sin baño térmico, es que al ser sistemas altamente plastificados, la cantidad presente de PVC que se puede entrecruzar es muy poca, dando como resultado la obtención de valores similares de contenido gel y no el aumento esperado en estos valores conforme se agrega mayor cantidad de agente entrecruzante.

En esa misma figura se puede observar el contenido de gel de las películas reticuladas en baño térmico (▲) en función del contenido de agente entrecruzante. Los valores obtenidos en este caso son inferiores a los de las muestras reticuladas, que varían entre 13 y 30%. Este comportamiento puede ser debido a la ruptura de enlaces en la cadena polimérica (degradación) ocasionada durante proceso de reticulación en el baño térmico,

Estudios anteriores han reportado que el PVC reticulado con MTMS presenta bajos valores de contenido gel, así como también, que el proceso de entrecruzamiento solo puede ocurrir en presencia de sales básicas de plomo (estas últimas son utilizadas como estabilizador térmico en la formulación del plastisol). Lo anterior es probablemente una consecuencia de la habilidad de las sales de plomo, para formar un agente nucleofílico a partir de su reacción con el pobremente reactivo grupo tiol del MTMS.[13]

Para el sistema utilizado en este trabajo, no solamente se consiguió obtener un material entrecruzado, sino que los valores de contenido gel obtenidos son relativamente altos. Esto último se puede atribuir a que como se dijo anteriormente, al ser un sistema altamente plastificado, la cantidad presente de PVC que se puede entrecruzar es muy poca, dando como resultado la obtención de valores similares de contenido gel, pero esto a su vez ayuda a una mejor dispersión del agente entrecruzante en el proceso de mezclado, lo cual conlleva a una mejor difusión del grupo reactivo del MTMS y de la humedad contenida tanto en la

mezcla, como en el ambiente, ayudando al proceso de entrecruzamiento, aun sin la presencia de sales básicas de plomo.

Por otra parte, examinando los resultados obtenidos para el agente ATES (Figura no. 13 (B)), para las muestras sin baño térmico (■), éstas presentan un ligero aumento en el contenido gel conforme se incrementa la cantidad de agente entrecruzante, variando sus valores desde 12 a un 22 %. Estas cantidades de contenido gel obtenidas, sugieren que aún la humedad contenida en el ambiente es suficiente para producir un material entrecruzado.

En esa misma figura se presentan los resultados para las muestras con baño térmico (▲), en función del contenido de agente entrecruzante. Los valores obtenidos presentan un claro incremento conforme se aumenta la cantidad de agente entrecruzante, llegando a un máximo de 44% de contenido gel cuando se utiliza una cantidad de 8 phr de aminosilano. Estos resultados son similares a los presentados por Rodríguez-Fernández y Gilbert. [10]

Estos porcentajes de contenido gel son conseguidos, debido a la mucha mayor reactividad del ATES, logrando entrecruzar mayor cantidad de PVC en estas muestras altamente plastificadas. Estos resultados son afines a los anteriormente reportados por Kelnar y Schatz [14], para muestras plastificadas en menor medida y sin plastificar de PVC.

4.1.2 PROPIEDADES MECÁNICAS.

La Figura no. 14 presenta la elongación a la ruptura, medida a 80 °C, para las muestras de películas de PVC con agente entrecruzante. Para las muestras con agente entrecruzante MTMS, se aprecia que para las probetas evaluadas sin baño térmico (■), se observa primeramente una disminución a 2 phr y un subsecuente aumento en el porcentaje de elongación teniendo su valor máximo a 418%, este último cuando se emplea un contenido de agente entrecruzante de entre 6 y 8 phr. Mientras que para las muestras con baño térmico (▲), aunque los valores obtenidos presentan la misma tendencia, sus magnitudes son claramente inferiores a los obtenidos para las muestras sin baño térmico.

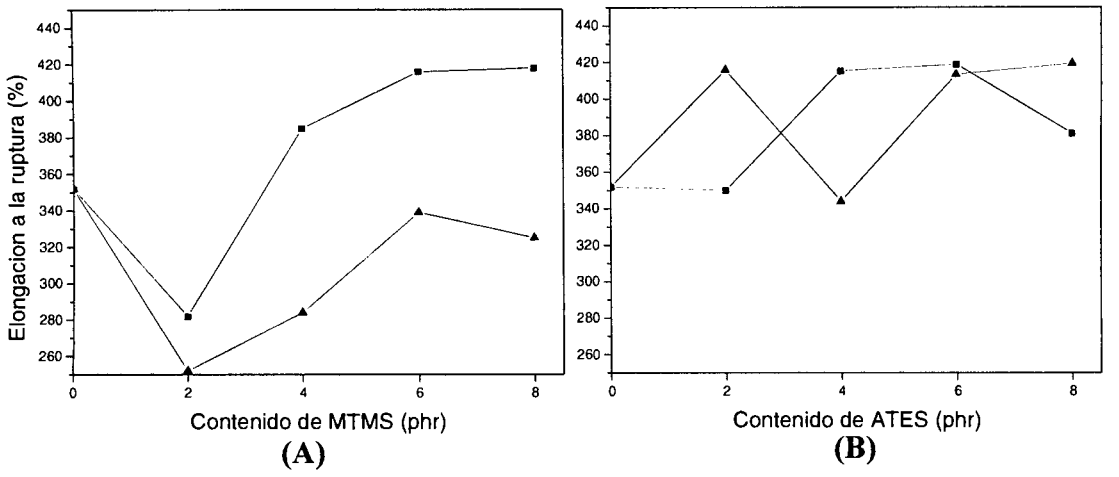


Figura no. 14. Elongación a la ruptura (%) a 80 °C, muestras reticuladas con MTMS **(A)** y ATES **(B)**, para muestras sin baño térmico (■) y con baño térmico (▲).

Como se mencionó en la sección anterior, las películas con baño térmico presentaron porcentajes inferiores de contenido gel, lo cual se atribuyó a una degradación de la película. Esta degradación traería como consecuencia una disminución en las propiedades mecánicas, lo cual es evidente para estas muestras estudiadas.

Para las muestras sin baño térmico con agente entrecruzante ATES, se observa también una disminución en la elongación cuando se tiene un contenido de 2 phr de agente entrecruzante, con el esperado incremento en el porcentaje de elongación conforme se aumenta el contenido de agente entrecruzante, sin embargo el valor máximo alcanzado (418 %) se obtiene cuando se emplea 6 phr de agente entrecruzante, en comparación con los 8 necesarios para alcanzar un valor semejante cuando se utiliza MTMS. En esta misma figura se pueden ver los resultados para las muestras de ATES con baño térmico, los resultados obtenidos no muestran una tendencia clara conforme se aumenta la cantidad de agente entrecruzante, aunque la elongación máxima alcanza un valor de 419%.

Cabe hacer notar 2 importantes puntos:

1. El comportamiento presentado en las gráficas de elongación para ambos agentes entrecruzantes, en las cuales no hay una clara tendencia conforme se aumenta la cantidad de agente entrecruzante, puede ser debido a la poca homogeneidad de la muestra.

2. Es de esperarse que mientras que se aumente el grado de entrecruzamiento, las películas tenderán a ser más rígidas con lo cual su porcentaje de elongación será menor. Esto es cierto para pruebas llevadas a cabo a temperatura ambiente, sin embargo cuando se realizan estos ensayos mecánicos a mayores temperaturas, la rigidez y resistencia del PVC es mucho menor. La introducción de entrecruzamientos químicos, actúan como uniones permanentes, las cuales incrementan la resistencia tensil y la elongación del PVC.

Por último es bastante notorio que no se puede establecer que agente entrecruzante presenta mejores propiedades en base a estos resultados, ya que los valores alcanzados prácticamente son los mismos, sin embargo los resultados obtenidos para la resistencia tensil despejan la mayoría de las dudas.

La resistencia tensil (UTS) en función del contenido de agente entrecruzante, se presenta en la Figura no. 15:

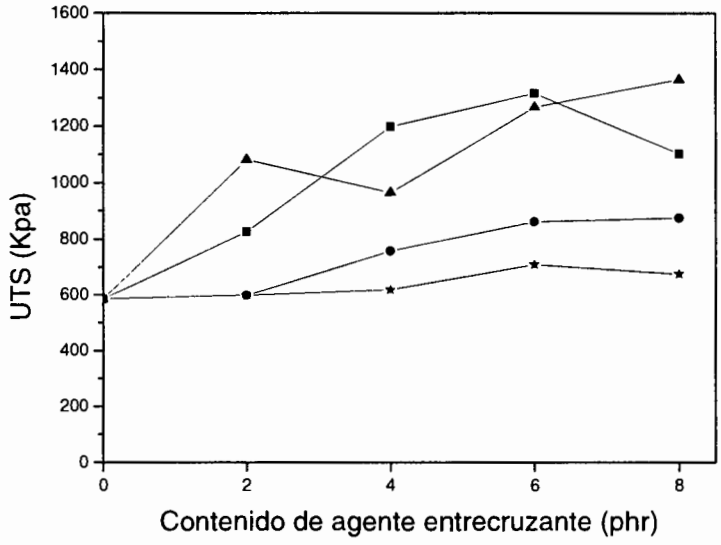


Figura no. 15. UTS (Kpa) a 80 °C, para películas con ATES sin baño térmico (■), con baño térmico (▲) y para películas con MTMS sin baño térmico (●) y con baño térmico (★).

En esta gráfica se aprecia como se había esperado, un incremento en la resistencia tensil, conforme se aumenta la cantidad de agente entrecruzante. También es bastante notorio que los muestras que presentan mayor resistencia tensil son las películas con ATES, siendo el valor máximo obtenido de 1364 Kpa, para la muestra con 8 phr de este agente entrecruzante.

Para finalizar, las películas formuladas con MTMS y sometidas a un baño térmico, exhiben los valores inferiores en la resistencia tensil, con lo cual se confirma la idea de la degradación del polímero.

4.1.3 ANALISIS TERMOMECANICO.

El análisis termomecánico (TMA) es una técnica que nos permite hacer determinaciones acerca de la temperatura de reblandecimiento y de la temperatura de transición vítrea (Tg) de diversos materiales plásticos. En este caso nos permite comparar el comportamiento termomecánico de las diferentes formulaciones en función del contenido de agente entrecruzante, un ejemplo del tipo de gráfico que se obtiene de este análisis se presenta en la Figura no. 16.

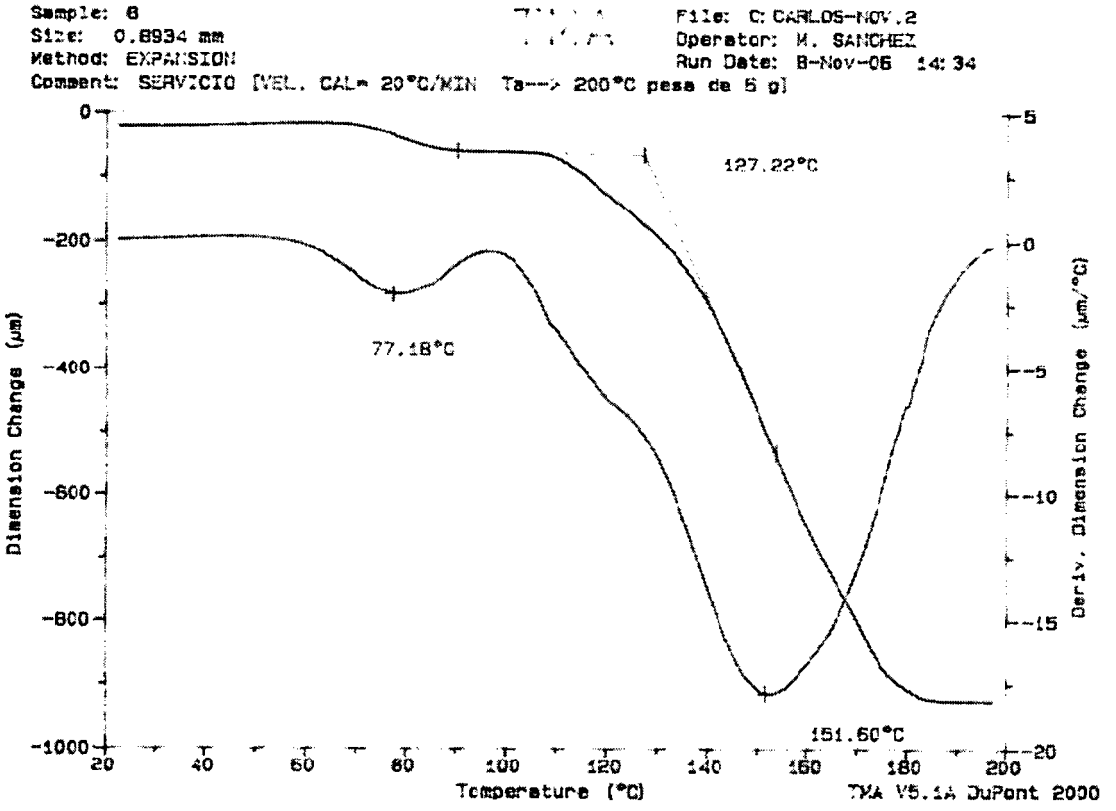


Figura no. 16. Análisis termomecánico de un película sin agente entrecruzante.

Como se muestra en la figura anterior el TMA nos proporciona resultados de tres diferentes temperaturas, la primera es la temperatura de transición vítrea, la cual en el caso de las formulaciones plastificadas, oscila entre los 66 y 78 °C, las otras dos corresponden a la temperatura de reblandecimiento del material, lo cual nos da una idea de su resistencia a la

penetración. La primera de estas dos temperaturas anteriores se encuentra relacionada a la temperatura a la cual ocurre el cambio de dimensión de la muestra (inflexión) y, la otra el correspondiente al mínimo de la segunda derivada del cambio de dimensión, es decir, esta ultima nos indica la temperatura a la cual sucede con mayor velocidad este cambio de dimensión de la muestra.

En la Tabla no. IX se muestran las temperaturas de reblandecimiento obtenidas mediante el análisis termomecánico para las diferentes formulaciones sin carga magnética.

Tabla no. IX. Temperatura de reblandecimiento, para MTMS y ATES, ambas sin baño térmico (■) y con baño térmico (▲).

Contenido de agente entrecruzante (phr)	Temperatura de reblandecimiento (°C)			
	MTMS		ATES	
	■	▲	■	▲
2	142.89	130.69	129.95	145.74
4	142.31	127.22	131.29	157.92
6	133.31	128.28	131.69	161.92
8	141.65	130.62	130.97	164.42

A continuación, en la Figura no. 17, se muestra la influencia que tiene el contenido de agente entrecruzante en la temperatura de reblandecimiento, para ambos agentes empleados y reticuladas en dos ambientes diferentes.

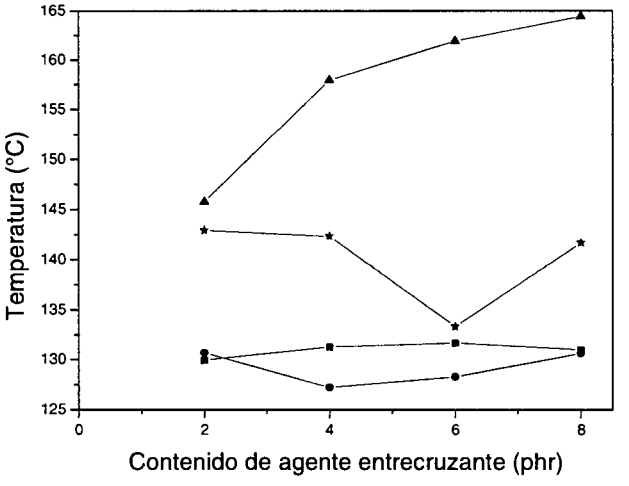


Figura no 17. Análisis termomecánico, para películas conteniendo ATES, sin baño térmico (■), con baño térmico (▲) y para películas conteniendo MTMS sin baño térmico (★) y con baño térmico (●).

En esta gráfica es posible observar que las temperaturas de reblandecimiento mas bajas, fueron presentadas por las películas conteniendo MTMS con baño térmico, esto es totalmente acorde con los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, para estas muestras. También es bastante notorio que las temperaturas de reblandecimiento de las muestras a base de ATES y que fueron sometidas a un baño térmico, son mayores que las restantes películas preparadas.

En general estos resultados son coherentes con los anteriormente presentados, en las diversas técnicas ya mencionadas, confirmando que las películas conteniendo ATES elaboradas con una cantidad de 8 phr de agente entrecruzante y sometidas a un baño térmico, presentan en conjunto las mejores propiedades, para el uso de esta formulación en la posterior preparación de películas de plastisol con carga magnética.

4.1.4 PROPIEDADES DE FLUJO

Como se vio anteriormente, las películas preparadas con un contenido de 8 phr de ATES y sometidas a un baño térmico presentan en conjunto las mejores propiedades, para un posterior uso en la preparación de plastisoles con carga magnética, solamente se presentan los resultados de las formulaciones con más contenido de agente entrecruzante, para de manera de comparativa, ver los efectos de los dos sistemas de entrecruzamiento empleados en este trabajo.

Como es bien sabido, las propiedades viscoelásticas de los polímeros pueden ser medidas sometiendo al material a una prueba de deformación sinusoidal. El módulo de almacenamiento o elasticidad (G') y el módulo de pérdida o fluencia (G") pueden ser calculados a partir de la resistencia exhibida por el material en esta prueba.

El módulo elástico o de almacenamiento es una medida de la rigidez del material. Cualitativamente se puede decir que G' es una medida de la cantidad de fuerza necesaria para obtener del material una cierta deformación. En pocas palabras se puede decir que cuanto mayor es G' mas rígido es el material y mayor es la energía necesaria para deformarlo. Los resultados obtenidos para el módulo elástico de las diferentes formulaciones se muestran en la Figura no. 18

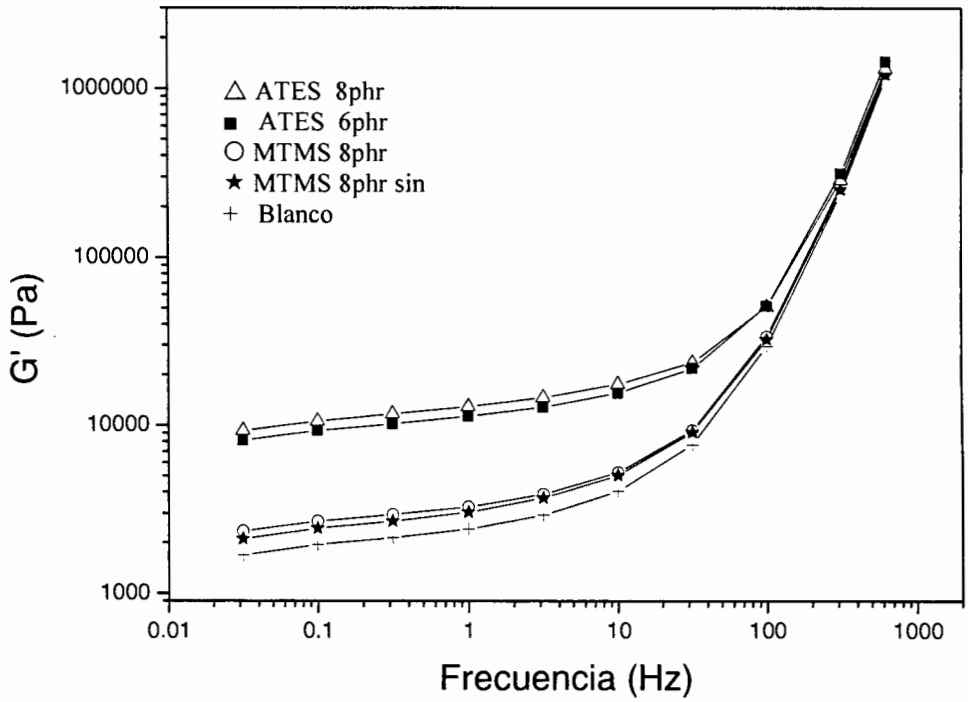


Figura no 18. Módulo de almacenamiento en función de la frecuencia, para películas conteniendo ATES, sometidas a baño térmico y para películas conteniendo MTMS sin baño térmico (★) y con baño térmico (O).

Como se puede ver en la figura anterior, las películas preparadas a base de ATES presentan claramente un mayor módulo elástico, en prácticamente todo el intervalo de frecuencias empleado en este estudio, siendo las muestras elaboradas con un contenido de 8 phr de agente entrecruzante y sometidas a un baño térmico las que presentan los valores más grandes, confirmando con esto la presencia de una mejor reticulación química, ya que se necesita una mayor cantidad de energía para poder deformar el material.

La superposición de las todas las líneas de esta gráfica, a altos valores de frecuencia se puede explicar de la siguiente manera, a bajos valores de frecuencia se utilizan bajas velocidades de deformación a tiempos largos de prueba, lo cual permite a la red del polímero acomodarse conforme es expuesta a una deformación. Sin embargo, al progresar la prueba, las velocidades de deformación son cada vez mayores y los tiempos son cada vez más cortos, impidiendo el acomodo de la red, con lo cual todas la películas se comportan de forma similar. Por último es bastante evidente en esa misma gráfica, que las muestras preparadas con MTMS exhiben resultados prácticamente iguales a los de obtenidos para una película de plastisol blanco.

Ahora bien, si la fuerza responsable de la deformación del material es removida, el material tenderá a regresar a su configuración original. Si el material recupera casi totalmente su configuración original, significará que el material es elástico y que es poca la energía que se pierde debido a la fluencia del mismo, una forma de expresar esto es mediante Tan δ, la cual, es una medida de la pérdida de energía a través del flujo y la energía almacenada, y se expresa como Tan δ = G" / G'. Mientas más elástico sea un material viscoelástico, su Tan δ será más chica, mientras que aquellos en los cuales su componente viscoso sea el predominante tendrán valores de Tan δ grande, y conservarán la geometría del estado deformado.

Los resultados de Tan δ en función de la frecuencia para las películas elaboradas con MTMS y ATES se presentan en la Figura no. 19 y Figura no. 20 respectivamente.

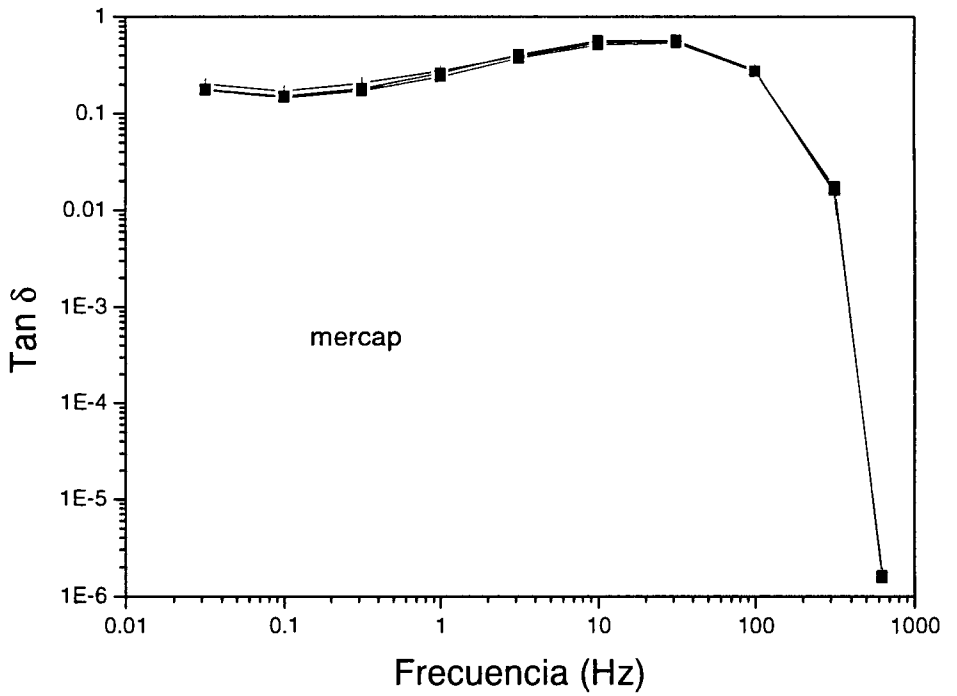


Figura no 19. Tan δ en función de la frecuencia, para películas con MTMS con baño térmico (O) y sin baño térmico (■) y películas sin agente entrecruzante (+).

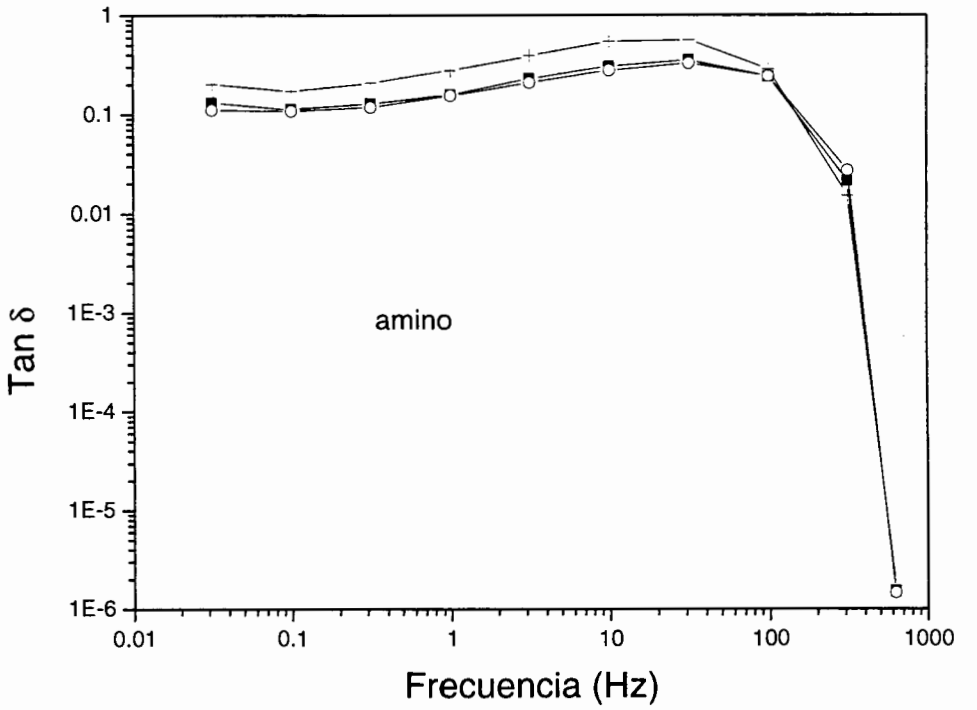


Figura no 20. Tan δ en función de la frecuencia, para películas con ATES, con baño térmico (O) y sin baño térmico (■) y películas sin agente entrecruzante (+).

En la Figura no. 19, se puede apreciar que no hay una diferencia entre las películas entrecruzadas con MTMS y la preparada con un plastisol blanco, con lo cual se puede afirmar que la deformación presentada y conservada al final de la prueba es la misma. Mientras que para las películas preparadas con ATES (Figura no. 20), al tener valores mas pequeños de Tan δ que los presentados por una película de plastisol blanco, su componente elástica es mayor, con lo cual regresan en mayor medida a su configuración original. Esto último debido a su mejor reticulación química.

4.1.5 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO.

En este análisis podemos examinar los procesos de degradación del PVC plastificado; debe mencionarse que en un TGA se muestran pérdidas de peso en función de la temperatura, las cuales dependen de las características individuales de cada sustancia que contenga la muestra.

Para iniciar el análisis sobre las pérdidas anteriormente mencionadas, primero se analizó el comportamiento de una muestra de referencia que no contiene agente de reticulación, el cual se presenta en la Figura no.21. Una película de plastisol blanco presenta tres grandes pérdidas en TGA, la primera que es de aproximadamente de 82%, corresponde a la volatilización del plastificante y al desprendimiento de HCl, este ácido auto-cataliza la degradación en cadena del polímero y se presenta alrededor de los 300 °C. [6] La segunda pérdida de 9% de peso en promedio que se presenta alrededor de los 400 °C corresponde a la formación de dobles enlaces (dienos) en partes de la cadena hidrocarbonada[6] y la tercer pérdida de 8% en promedio se relaciona con el residuo carbonoso de PVC, la cual se presenta cuando se cambia la atmósfera de nitrógeno a una atmósfera de oxigeno, después de los 600 °C. [6]

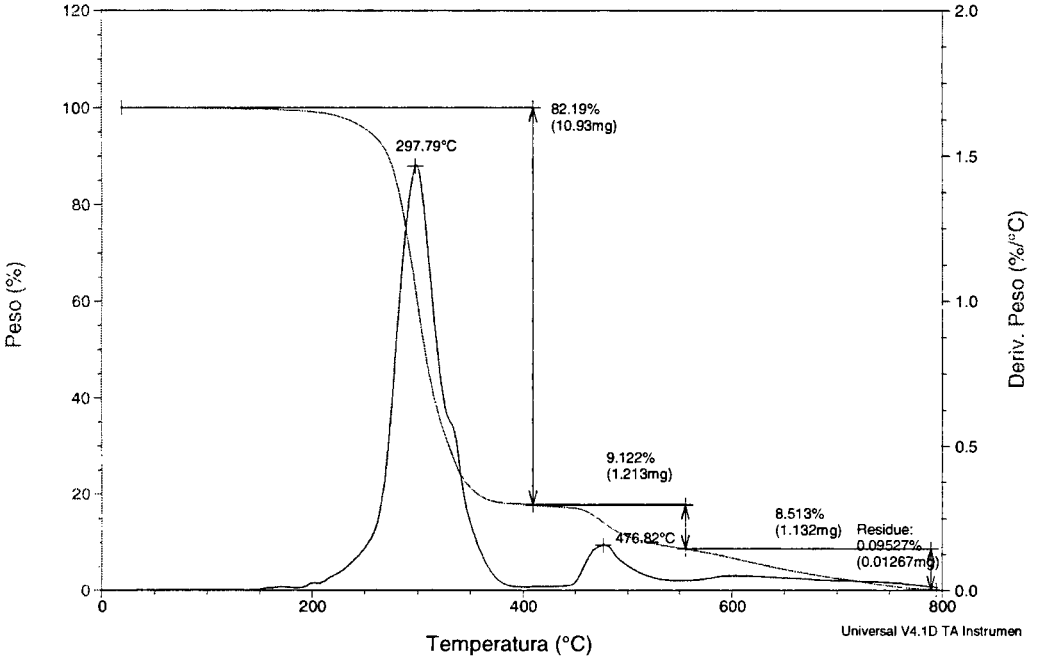


Figura no. 21. Termograma de una película de plastisol blanco.

Debido a que mediante los resultados anteriormente analizados, ya se decidió cual será la formulación para ser utilizada en la preparación de plastisoles con carga magnética, la cual corresponde a un contenido de 8 phr de agente entrecruzante solamente se presenta el termograma de esa formulación en la Figura no. 22.

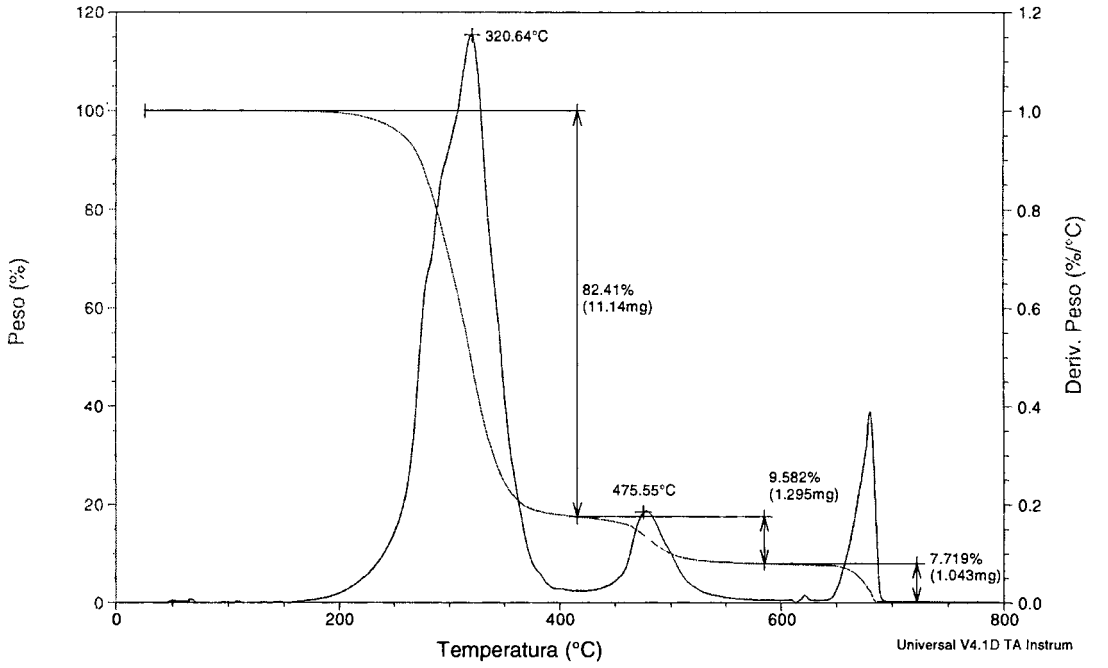


Figura no. 22. Termograma de la muestra elaborada con 8 phr de ATES y con baño térmico.

Este termograma muestra las mismas 3 pérdidas que las exhibidas por una película de plastisol blanco, salvo que en esta ocasión debido al entrecruzamiento químico, permanece alrededor de 7 a 8% de residuos, que conciernen al material entrecruzado, ya que debido a un entrecruzamiento mas eficiente de esta formulación en particular, la parte entrecruzada del polímero solo se degrada, dando como resultado una mayor cantidad de residuos.

4.2- FERROFLUIDO

Debido a que para la preparación de plastisoles con carga magnética se emplea un ferrofluido, en esta parte se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas al ferrofluido obtenido.

4.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico del ferrofluido obtenido para este trabajo, mediante las técnicas de co-precipitación química y peptización anteriormente ya descritas, se presenta en la Figura no. 23.

Las pruebas se realizaron por duplicado, mostrando el mismo comportamiento. Obsérvese que el termograma muestra 2 pérdidas, la primera alrededor de 100 y 130 °C, la cual corresponde a la pérdida por evaporación de agua que queda atrapada en el ferrofluido, esta pérdida debe contener, también, cierta cantidad de plastificante; la segunda pérdida corresponde a la volatilidad del liquido portador (plastificante). Por último, se obtiene en promedio 14% de residuos, los cuales pertenecen a la magnetita contenida en el ferrofluido. Este valor es muy importante debido a dos razones. La primera es que en base a la proporción que hay entre el material volátil que es principalmente plastificante, y la magnetita, se preparan las formulaciones de plastisoles con carga magnética. Esto es para mantener la misma proporción de plastificante con la resina, esto es muy importante, ya que dependiendo del nivel de plastificante en el plastisol se ven modificadas las propiedades de flujo del plastisol y mécanicas de las películas obtenidas con el plastiso. Y la segunda, para poder explicar los valores de magnetización obtenidos en las muestras de plastisoles con carga magnética.

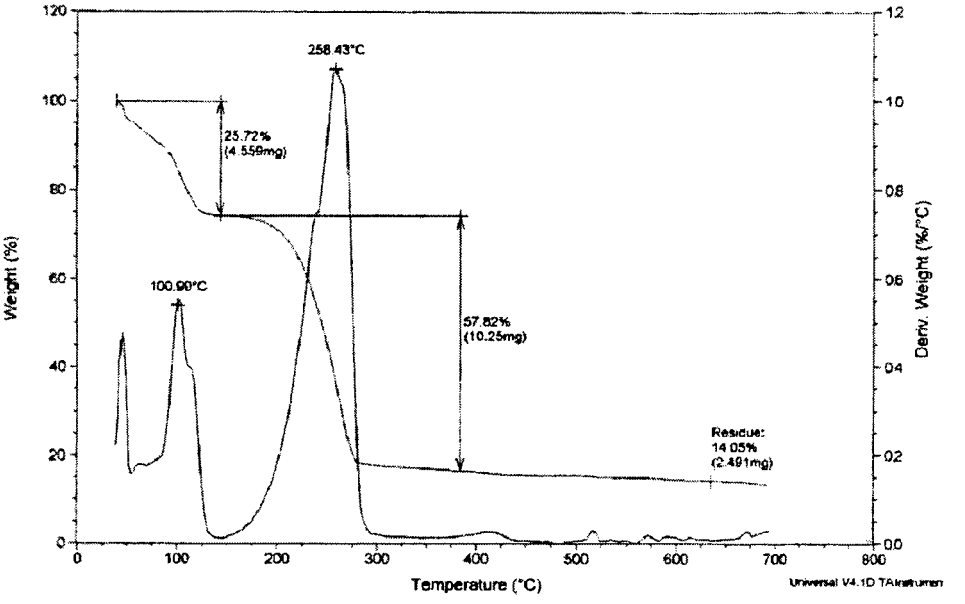


Figura no. 23. Termograma de ferrofluido base DOP.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura no. 24 muestra el difractograma de la muestra del ferrofluido comparado con un estándar de magnetita (JCPDS 19-0629) , en donde se puede observar que la estructura del polvo obtenido corresponde a esta fase debido a que los picos de difracción coinciden con los del estándar presentado.

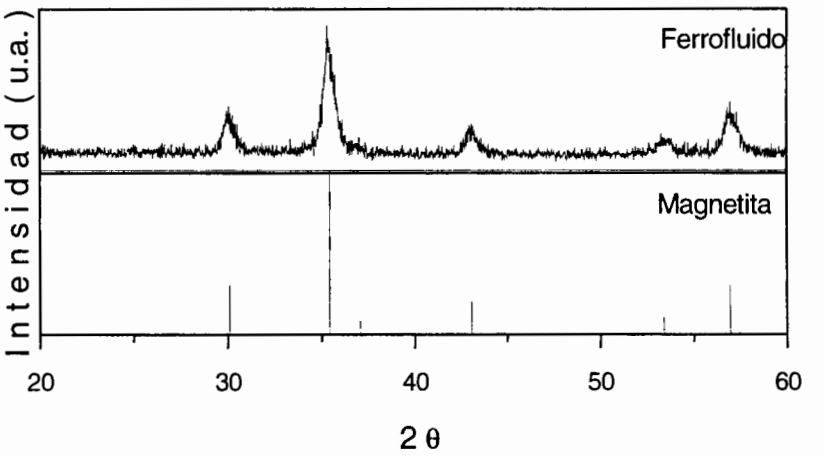


Figura no. 24. Difractógrama para el ferrofluido base DOP. Las barras corresponden a los picos de difracción de un estándar de magnetita (JCPDS 19-0629).

Del análisis de los datos obtenidos por difracción de rayos X se obtiene el parámetro de red *a*, que representa la distancia interatómica de la celda unitaria en la red cristalina. Este parámetro está relacionado con la distancia interplanar *d* mediante la siguiente relación:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \text{(IX)}$$

En donde *h, k,* y *l,* representan los índices de Miller correspondientes al plano principal de difracción, en el caso de la magnetita los valores de los índices de Miller son (3,1,1).

La distancia entre planos atómicos *d* esta relacionada con el ángulo de incidencia θ y la longitud de onda del haz incidente λ mediante la ley de Bragg de la siguiente forma:

$$2d\,sen\theta = n\lambda \qquad \text{(X)}$$

Aquí *n* es un entero que representa el orden de difracción.

La ley de Bragg indica que cuando un haz de rayos X incide sobre un conjunto de planos atómicos de una estructura cristalina, estos se comportan como una red de difracción dispersando el haz de rayos X en distintas direcciones. Además, representa la ecuación básica de la difracción de cristales y expresa la condición imprescindible que deben de cumplir los haces difractados. Es por ello que una muestra cristalina irradiada por rayos X muestra un patrón de difracción, en donde la posición angular e intensidad de los máximos

de difracción dependen de la longitud de onda de la radiación incidente y de las separaciones interplanares de la estructura cristalina analizada.

Mediante la ley de Bragg es posible determinar la distancia interplanar *d* y con ello calcular el parámetro de red *a* de acuerdo a la ecuación (IX). Sin embargo, ya que el ancho de los picos depende del tamaño de los cristales y de la deformación heterogénea en la red, sin tomar en consideración el efecto instrumental, es posible obtener el tamaño medio de los cristales. [23]

Si los cristales son mas pequeños que 1000 A, entonces no se cumplen las condiciones de "pico afilado" de acuerdo a la ley de Bragg. En este caso se ha establecido la ecuación de Scherrer, que relaciona el ensanchamiento medio *B* del pico con el tamaño medio de los cristales. La Figura no. 25 muestra el pico de difracción para un monocristal perfecto y uno real.

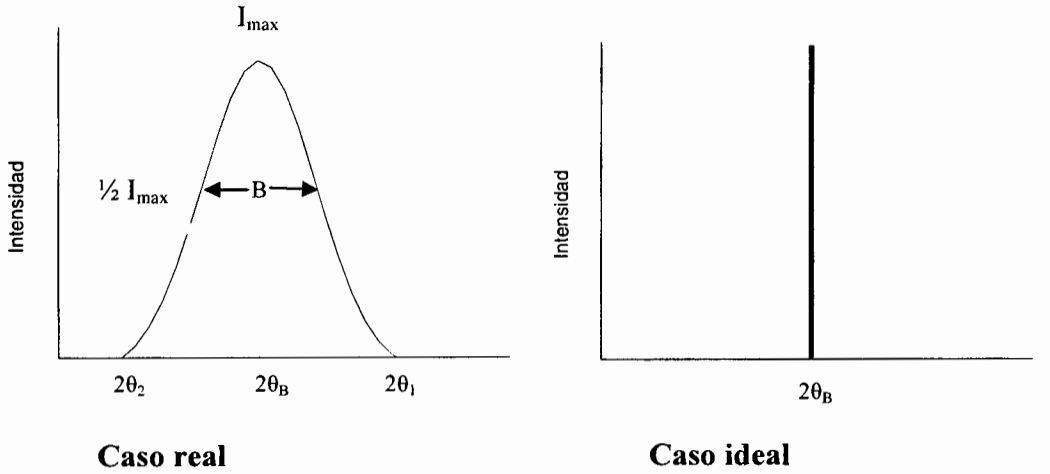


Figura no. 25. Pico de difracción de rayos X para una estructura cristalina. El caso ideal corresponde a un monocristal perfecto

La ecuación de Scherrer se deriva de la ley de Bragg. De acuerdo a la Figura no. 25, para un caso real el ensanchamiento *B* del pico se define como:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \qquad \text{(XI)}$$

Para poder obtener la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad \text{(XII)}$$

La constante de 0.9 es un factor que se obtiene al tomar una función gaussiana para describir el pico principal del difractógrama cuyo ángulo de difracción es θ_B. Así, B representa el ancho medio de esta curva. Mediante la ecuación anterior es posible determinar indirectamente el diámetro de partícula con buena precisión. La ecuación Scherrer ha sido utilizada para la determinación de tamaño de partícula en materiales magnéticos como ferritas de cobalto [24], así como para el estudio de nanopartículas de óxido de hierro magnéticas utilizadas para la obtención de latexes magnéticos.[25]

Utilizando la ecuación de Scherrer, se obtuvo que para el ferrofluido utilizado en este trabajo, los siguientes parámetros: diámetro de partícula de 13 nm y un parámetro de red *a* de 8.7349 Å.

4.2.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En la Figura no. 26 se muestran las partículas de magnetita observadas en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo con una rejilla de STEM. Como se puede ver, las partículas están aglomeradas, pero se alcanza a apreciar el tamaño nanométrico, lo cual corrobora los datos obtenidos mediante difracción de rayos X.

Figura no. 26. Ferrofluido base DOP obtenido por co-precipitación química y peptización. Foto obtenida en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (STEM), a 400,000X.

4.2.4 MAGNETOMETRIA

La Figura no 27 muestra la curva de magnetización para la muestra de ferrofluido base DOP, en donde se puede ver claramente un comportamiento superparamagnético, es decir su curva de magnetización no presenta histéresis. Mediante este análisis se obtuvo un valor de magnetización de saturación de 14.84 emu/g, con una remanencia de 0.512 emu/g, para esta muestra.

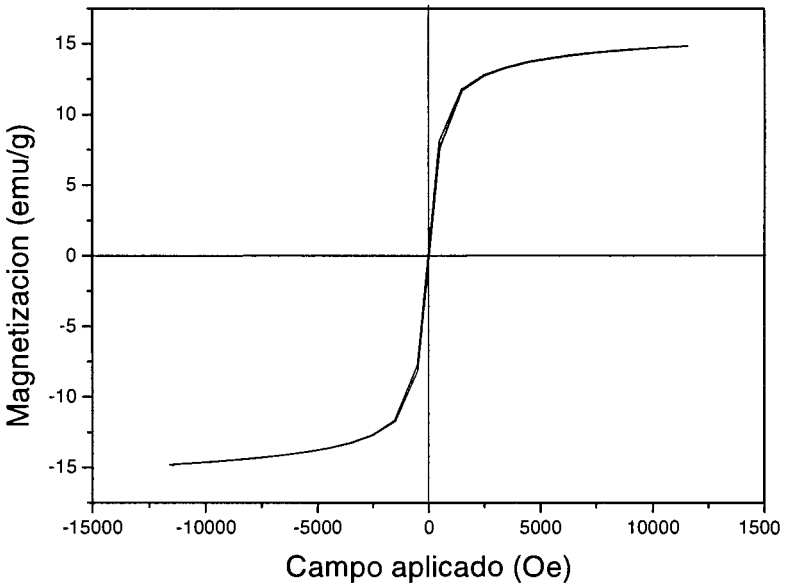


Figura no. 27. Curva de magnetización para la muestra de ferrofluido base DOP, obtenido mediante el proceso de co-precipitación química y peptización.

Así como el espectro de difracción de rayos X se ve afectado por el tamaño de los cristales, también la curva de magnetización varía en función del tamaño y distribución de tamaño de las partículas. La determinación del tamaño de partícula mediante los datos de magnetometria, específicamente de la curva inicial de magnetización, de un material magnético puede ser realizada de acuerdo con un ajuste de la ecuación de Langevin realizado, entre otros autores, por Chantrell y colaboradores. [26] La ecuación resultante de este ajuste, permite el cálculo del diámetro magnético de ferritas y otros materiales magnéticos, inmersos o dispersas en materiales no magnéticos. Para explicar esta ecuación es necesario conocer la curva de magnetización inicial del material, medida a temperatura ambiente, que permite determinar los tres parámetros experimentales involucrados en la siguiente ecuación:

$$D_{Mag} = \left[\frac{18kT}{\pi \cdot m_s} \frac{\chi_i}{3M_s} \frac{1}{H_o} \right]^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(XIII)}$$

Donde:

K es la constante de Boltzman, $\mathbf{M_s}$ es la magnetización de saturación experimental del material, $\mathbf{m_s}$ es la magnetización de saturación teórica del material, $\mathbf{X_i}$ es la susceptibilidad inicial (experimentalmente: la pendiente de la curva inicial de magnetización) y $1/H_0$ es obtenida extrapolando el valor de magnetización a cero.

Para el ferrofluido utilizado en este trabajo, el diámetro magnético obtenido fue de aproximadamente 8 nm. Es de suma importancia aclarar que los valores de diámetro magnético son mas pequeños a los obtenidos por difracción de rayos X y microscopía, debido a que, si la partícula se encuentra recubierta por un material no magnético, esta capa no será tomada en cuenta debido a que no posee momento magnético. En el caso de este ferrofluido, la magnetita está recubierta de una capa de DOP, por lo que el diámetro calculado es casi siempre menor al observado por otras técnicas

4.3.- PLASTISOLES CON CARGA MAGNETICA

4.3.1 OBSERVACIONES GENERALES

Cabe mencionar que se tuvieron algunas dificultades en la elaboración de películas, principalmente durante el deaereado de los plastisoles ya que se observó que cuando estos contenían mayor cantidad de ferrofluido, al tener una mayor viscosidad, se requería un mayor tiempo de deaereado para eliminar la mayor cantidad de aire del plastisol, lo cual permite lograr un buen acabado superficial de las muestras. Debido a esto las películas que se formularon con más de 30 phr de ferrofluido, presentaron deficiencias, por lo cual en varias técnicas de caracterización no se presentan los resultados de estas. En la Figura no. 28 se presenta una fotografía de estas muestras, en la cual se aprecia un acabado no homogéneo y siendo evidente la presencia de múltiples puntos de falla.

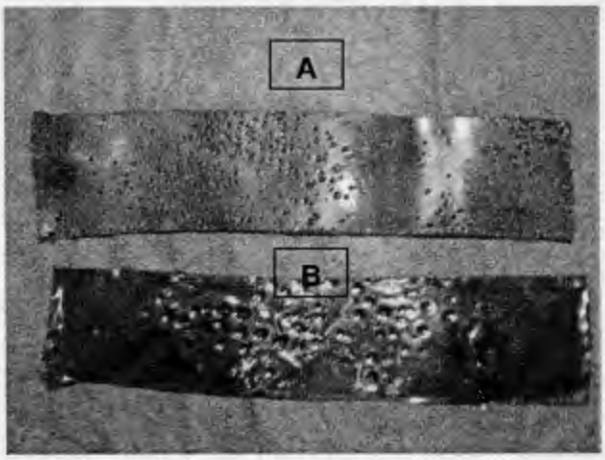


Figura no. 28. Fotografía de películas preparadas con mas de 30 phr de ferrofluido.

Las 2 películas de la figura anterior, corresponden a la misma concentración de ferrofluido, pero se ven diferentes en su textura debido a que en la película "A" se exhibe la parte que esta en contacto con la base del molde de vidrio, por lo que sus puntos de falla son mas pequeños debido a que el aire atrapado en el plastisol con el calor se eleva. La película "B", muestra la parte que no se encuentra en contacto con el molde, por lo que las fallas son mas grandes debido a que el aire atrapado en el plastisol se escapa a la fuerza por el aumento de la temperatura, este aire atrapado en el plastisol se desplaza desde la base de la película hacia la parte de arriba de la misma, lo cual forma burbujas que posteriormente se revientan dejando fallas en las películas.

4.3.2 CONTENIDO DE INSOLUBLES

Los valores de contenido gel obtenidos para las muestras de películas de plastisol con ferrofluido, se muestra en la Tabla no. X, así como a su vez se presentan en la Figura no. 29 para analizar cual fue el comportamiento de estos materiales. Es importante recordar, que como se presentó en la descripción experimental de este trabajo, para todas las películas con carga magnética se utilizó un contenido de agente entrecruzante (ATES) de 8 phr.

Tabla no. X. Valores de contenido de insolubles (%), de películas de plastisol con carga magnética.

Contenido de ferrofluido (phr)	**Contenido Gel (%)**	
	Sin baño térmico (•)	Con baño térmico (▲)
5	18.9	24.6
10	17.9	23.6
20	14.7	20.6
30	15.6	21.6
40	15.0	19.8

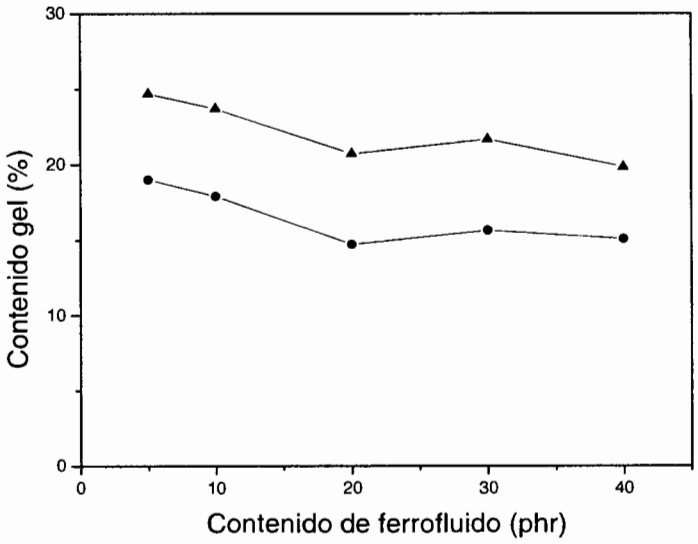


Figura no. 29. Contenido gel (%) de las películas de plastisol con carga magnética, para muestras sin baño térmico (•) y con baño térmico (▲). Todas las películas tienen un contenido de 8phr de ATES.

Se puede apreciar en la figura anterior que la tendencia en ambos casos es similar aunque con un por ciento de insolubles menores para las muestras sin baño térmico. El por ciento de insolubles en estos casos comprende tanto el contenido de material entrecruzado como la carga magnética en ellas.

Considerando que en todas las formulaciones se utilizó el mismo tipo y contenido de agente entrecruzante (8 phr de ATES), se asume que las variaciones observadas en el por ciento de insolubles en las formulaciones con ferrofluido son debidas a la presencia de la carga magnética de ellas. Era de esperarse que el aumento en el contenido de ferrofluido se

reflejará en mayores contenidos de insolubles; sin embargo, las variaciones que se observaron no mostraron esa tendencia, lo cual se puede atribuir a diferencias en el grado de dispersión del ferrofluido en las diferentes muestras.

4.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS.

Con los plastisoles preparados con diferentes contenidos de ferrofluidos y 8 phr de agente de reticulación se prepararon películas por vaciado, estas películas fueron evaluadas mecánicamente. En la Figura no. 30 se puede apreciar el efecto que tiene el contenido de ferrofluido en la resistencia última a la tensión, para las películas de plastisol con carga magnética.

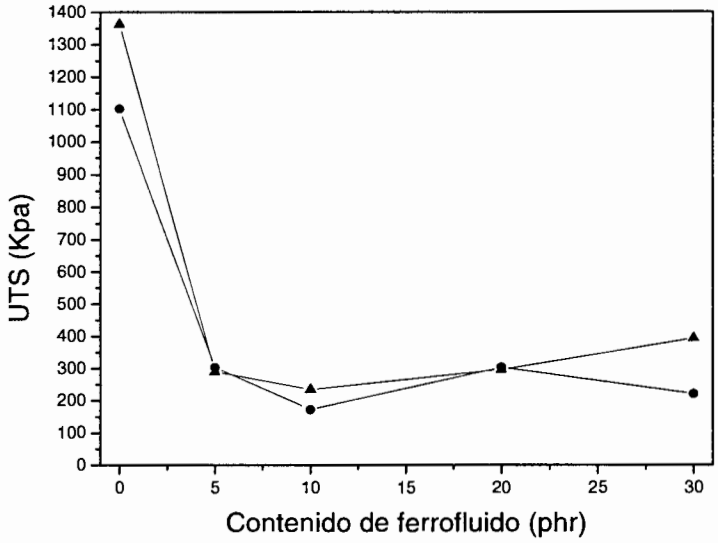


Figura no. 30. UTS (Kpa) a 80 °C, en función del contenido de FF, para películas conteniendo 8 phr de ATES, sin baño térmico (●) y con baño térmico (▲).

Se puede observar que para las muestras sin baño térmico no se aprecia una tendencia clara, debido a la falta de homogeneidad en las muestras, mientras que para las películas con baño térmico, primeramente hay una disminución, pero conforme se aumenta la cantidad de ferrofluido las resistencia ultima a la tensión aumenta, mostrando un valor máximo en aproximadamente 393 Kpa. Era de esperarse que conforme se incrementara el contenido de ferrofluido, aumentara la resistencia última a la tensión demostrando el efecto reforzante de la carga magnética, sin embargo se obtuvieron valores inferiores a los presentados por las películas sin carga magnética. Esto último se debe a que como se dijo anteriormente estas pruebas se realizan por encima de la temperatura ambiente, debido a lo cual, las cadenas

poliméricas que conforman a la matriz se desenmarañan y comienzan a reptar para orientarse en el sentido que se aplica el esfuerzo mecánico, sin embargo, las partículas de la carga magnética al ser más duras y prácticamente no desplazarse sirven como punto de falla, haciendo que las películas fracturen a valores inferiores. Las películas con un contenido superior a 30 phr no se evaluaron ya que no se pudieron obtener películas con buen acabado superficial, debido a los problemas anteriormente citados.

Con respecto a la elongación a la ruptura (Figura no. 31), se observa prácticamente el mismo comportamiento presentado por las películas en la gráfica anterior. A su vez, las películas que contienen menor contenido de ferrofluido / carga magnética, se elongan mas que las que no contienen carga; sin embargo, a un contenido de ferrofluido de 30 phr la elongación muestra un claro incremento, con lo cual se podría establecer esa formulación como la mas apropiada, lo cual se confirmará con las demás técnicas de caracterización. También esta formulación presenta la máxima cantidad posible que puede ser empleada en la formulación de estas películas con carga magnética, debido a la dificultad ya mencionada para poder eliminar el aire atrapado en la formulación.

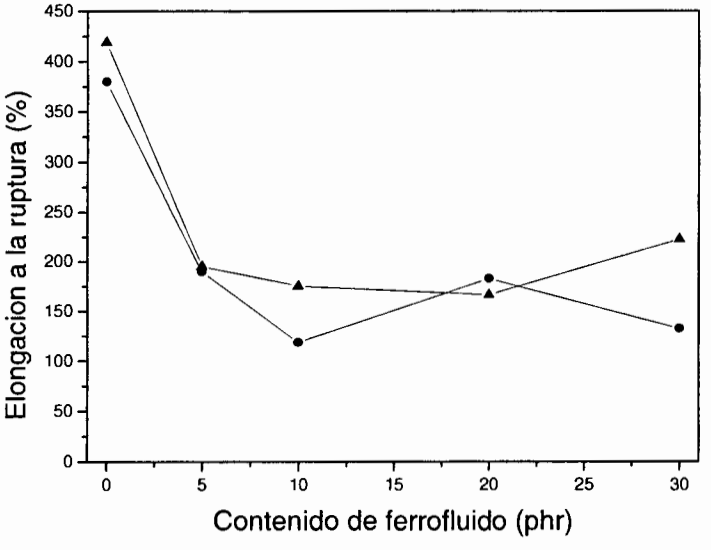


Figura no. 31, Elongación a la ruptura (%) a 80 °C, en función del contenido de FF, para películas conteniendo 8 phr de ATES, sin baño térmico (●) y con baño térmico (▲).

4.3.3 ANALISIS TERMOMECÁNICO

En la Figura no. 32, se presentan los resultados para el análisis termomecánico. Se puede observar claramente que en ambos casos el comportamiento es el mismo, pero con temperaturas mayores para las películas con baño térmico, siendo la mayor temperatura obtenida (171 °C aproximadamente), para la formulación con 30 phr de ferrofluido y baño térmico. Además, en general, esta temperatura aumenta con el contenido de ferrofluido mostrando un mayor efecto a contenidos mas altos, sin embargo a contenidos mayores de 30 phr de ferrofluido se presenta una clara disminución en la temperatura de reblandecimiento para ambos casos debido a la fragilización de las probetas con un alto contenido de ferrofluido. Por lo tanto, se podría establecer un contenido máximo de 30 phr de ferrofluido como un valor de umbral en la formulación de este tipo de películas, ya que como se dijo anteriormente para estas formulaciones se presentaron varios problemas para poder conseguir películas sin defectos, así como también una clara disminución en sus propiedades.

En general los resultados obtenidos mediante esta técnica, son acordes con las anteriormente presentadas.

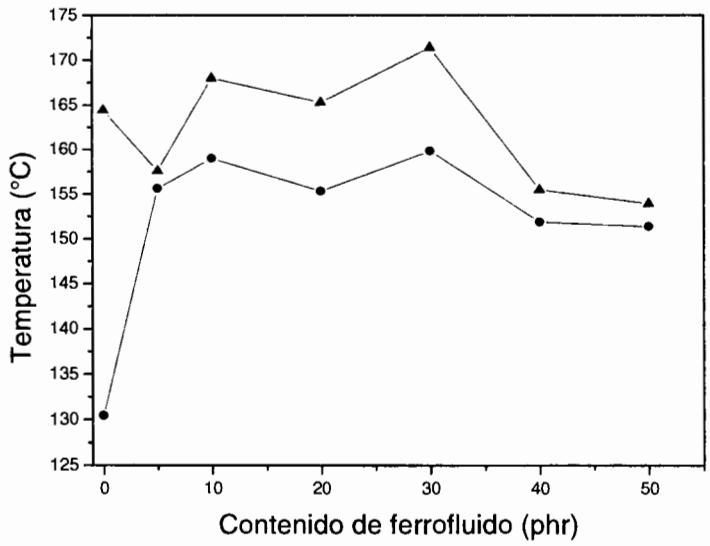


Figura no 32. Análisis termomecánico, para películas con ferrofluido, y un contenido de 8 phr de ATES, sin baño térmico (●) y con baño térmico (▲).

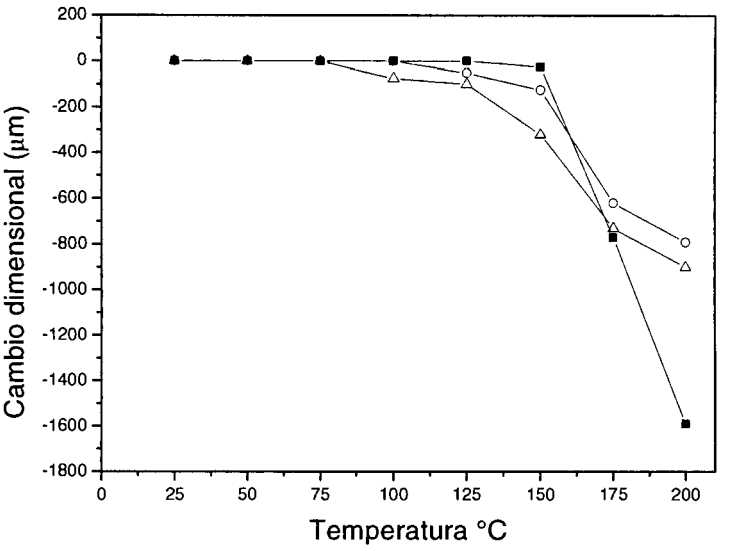


Figura no. 33. Análisis termomecánico, para películas de plastisol blanco (△), películas con 8 phr de ATES con baño térmico (○) y películas con 30 phr de FF y 8 phr de ATES con baño térmico(■) .

Lo anterior se ve observa de mejor manera mediante la Figura no. 33. Para las películas elaboradas sin agente entrecruzante y sin carga magnética, el cambio dimensional se presenta a menor temperatura. Para las películas elaboradas con agente entrecruzante se eleva la temperatura a la que se presenta el cambio dimensional, debido al entrecruzamiento químico. Las películas con carga magnética presentan una mayor temperatura que las películas sin carga magnética. Es bastante notorio que la película elaborada con carga magnética tiene un cambio dimensional mas pronunciado en comparación con las películas sin esta carga, lo cual se puede deber a que conforme se aumenta la temperatura la matriz polimérica se degrada mas rápidamente debido a esta carga.

4.3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En las Figuras no. 34 y no. 35, se presentan los termogramas para las películas formuladas con 5 phr de ferrofluido, sin baño térmico y con baño térmico respectivamente. Los dos termogramas presentan las mismas tres pérdidas que presenta una película sin carga magnética, a su vez se aprecia que el por ciento de residuos se incrementa al estar presenta la carga magnética.

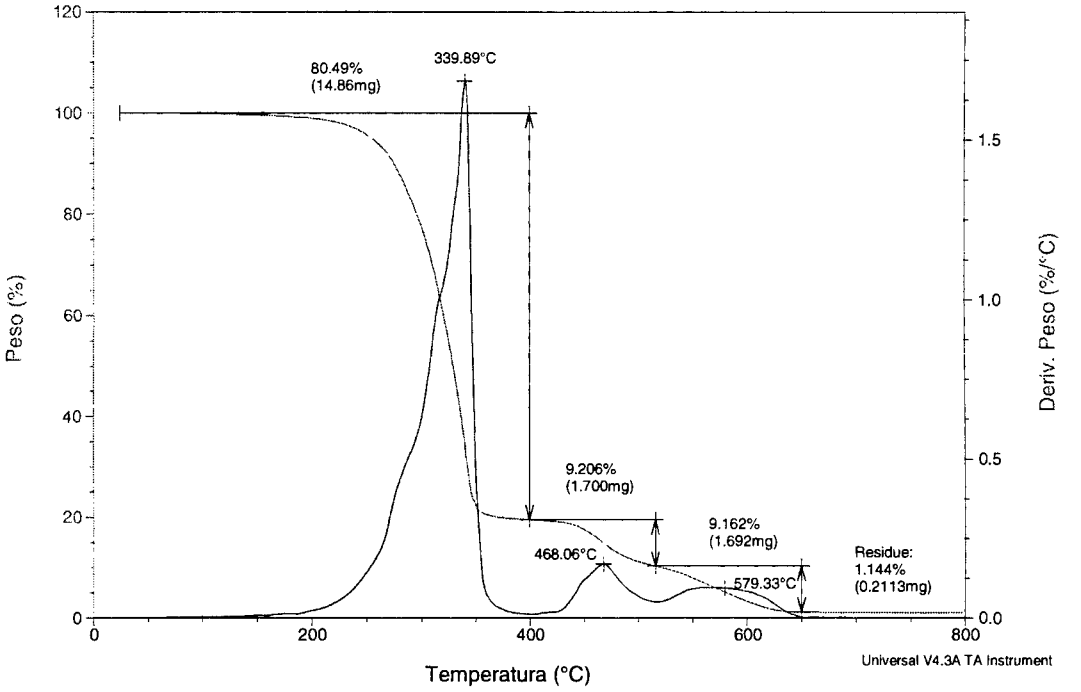


Figura no 34. Análisis termogravimétrico, para películas con 5 phr de ferrofluido, sin baño térmico.

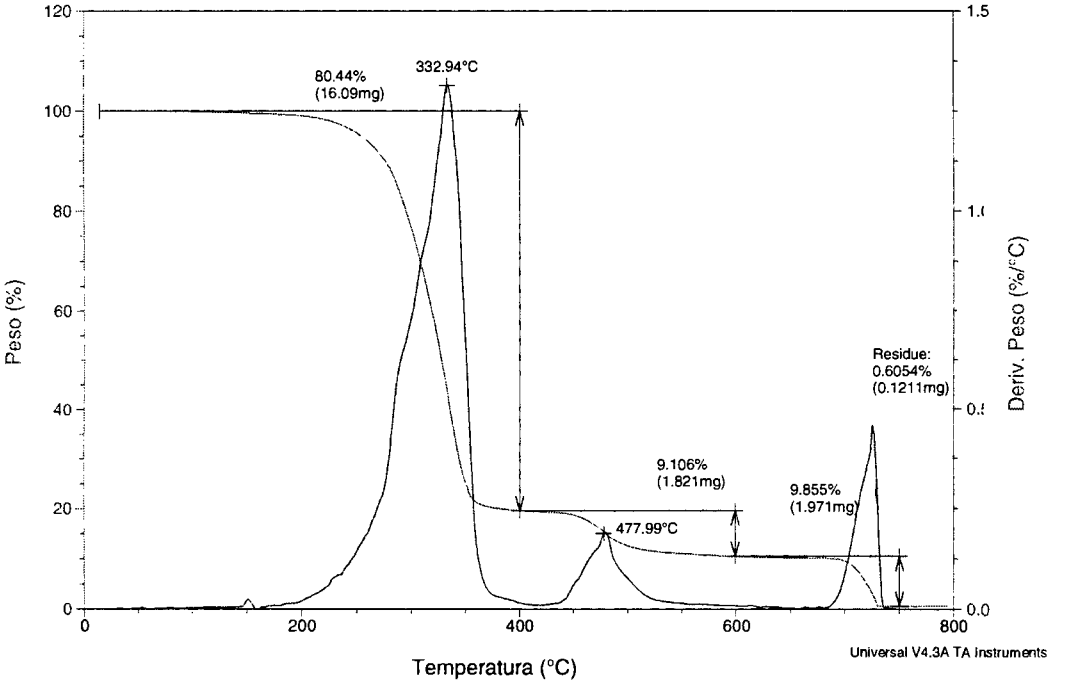


Figura no 35. Análisis termogravimétrico, para películas con 5 phr de ferrofluido, con baño térmico.

Todas las formulaciones presentaron un comportamiento similar, se muestra en la Tabla no. IX que, para las diferentes formulaciones, a mayor concentración de carga magnética, existe mayor contenido de residuo, tanto para las películas sin baño térmico, como con baño térmico. Las formulaciones preparadas con un contenido de 40 y 50 phr de ferrofluido,

mostraron un contenido de residuos inferior al esperado, lo cual puede atribuirse a diferencias en el grado de dispersión del ferrofluido en estas muestras.

Por último, conforme aumenta el contenido de ferrofluido en la película, se reduce la estabilidad térmica, es decir, el inicio de la degradación térmica se presenta a una menor temperatura conforme se aumenta el contenido de carga magnética. Esto es debido a que el fierro es un metal que promueve la degradación térmica del PVC. [27]

Tabla no. XI. Pérdidas en peso de películas con ferrofluido base DOP, para muestras sin baño térmico (■) y con baño térmico (▲).

Contenido de ferrofluido (phr)		1ª PÉRDIDA		2ª PÉRDIDA		3ª PÉRDIDA		RESIDUO
		Temp (°C)	%	Temp (°C)	%	Temp (°C)	%	%
5	■	339.89	80.49	468.06	9.20	579.33	9.16	1.444
	▲	332.9	80.44	477.99	9.10	725.03	9.855	0.605
10	■	308.10	78.45	475.06	9.591	679.33	10.42	1.54
	▲	302.14	77.76	465.08	10.11	598.54	10.5	1.63
20	■	299.86	77.25	477.77	10.86	677.65	9.91	2.01
	▲	307.08	73.39	449.81	10.97	622.76	5.012	3.523
30	■	287.79	75.25	484.84	9.971	645.52	1.328	13.47
	▲	285.87	75.09	482.82	10.83	669.32	10.57	7.633
40	▲	284.86	72.19	489.89	11.02	698.89	11.39	5.538
50	▲	285.87	72.74	483.83	11.49	682.43	10.77	4.988

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura no. 36, se muestran los difractogramas de las películas de plastisol con carga magnética, así como el patrón de difracción de un estándar de magnetita (JCPDS 19-0629). Se puede observar que, aunque el espectro amorfo de la matriz polimérica interfiere en el análisis, el pico principal de la magnetita está presente, también se puede observar el aumento en intensidad conforme se aumenta la cantidad de carga magnética en la película. Esto es de utilidad, ya que indica que la magnetita no se ve afectada por el proceso de preparación de las películas, lo cual se confirma con magnetometria de muestra vibrante.

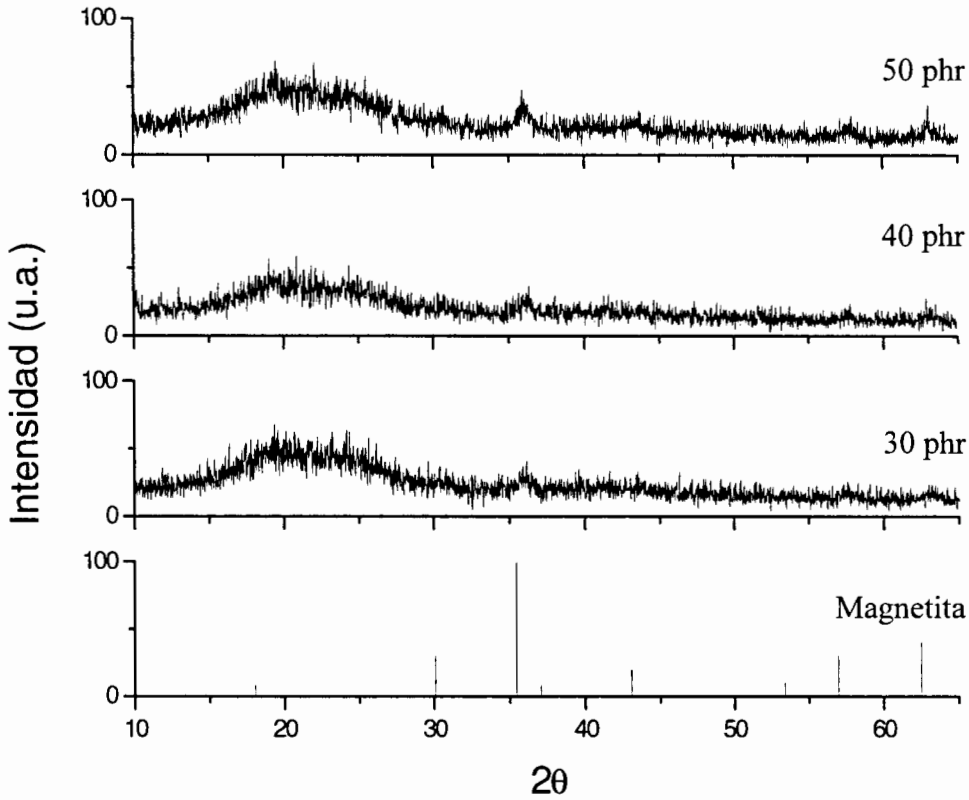


Figura no. 36. Difractógrama para las películas con carga magnética. Las barras corresponden a los picos de difracción de un estándar (JCPDS 19-0629).

En la Tabla no. XII se muestran los valores de parámetro de red *a* y diámetro de partícula para estas muestras, los cuales se obtuvieron mediante las ecuaciones de Scherrer y parámetro de red.

Tabla no. XII. Valores calculados de los difractogramas de rayos X para las muestras de películas con carga magnética.

Contenido de ferrofluido (phr)	Angulo de difracción 2θ	Diámetro (nm)
30	36.14	11.1
40	36.32	13.3
50	35.82	10.1

Los datos anteriormente tabulados, muestran una variación muy pequeña entre ellos, tanto para el parámetro de red, como para el diámetro partícula, lo cual nos revela que hay una buena reproducibilidad del método utilizado para la obtención de este tipo de nanocompositos.

4.3.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El interés de analizar las películas con carga magnética mediante esta técnica, es debido a la necesidad de ver el grado de dispersión de la carga magnética en la matriz polimérica. Debido a que se realizó siempre el mismo proceso de preparación de las películas, solamente se realizó este estudio a dos muestras, una a baja y otra a alta concentración de carga magnética.

En la Figura no. 37 se presenta una micrografía de una película con un contenido de 10 phr de carga magnética, en la cual se aprecia claramente que las partículas de magnetita tienden a formar aglomerados de varios tamaños, aun en películas preparadas con bajas concentraciones de carga magnética.

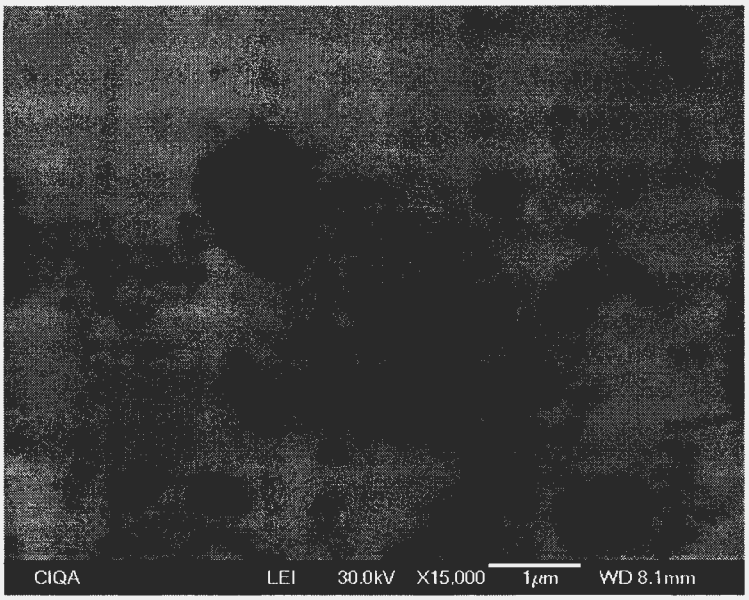


Figura no. 37. Micrografía de una película con un contenido de 10 phr de carga magnética. Foto obtenida en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (STEM) a 15,000X.

En la Figura no. 38, se aprecia la misma muestra tomada a una mayor amplificación, en la cual es posible observar aun la formación de aglomerados, los cuales están constituidos por

partículas menores a 100 nm. Debido a la baja concentración de carga magnética en esta formulación, no fue posible obtener micrografías a mayores aumentos.

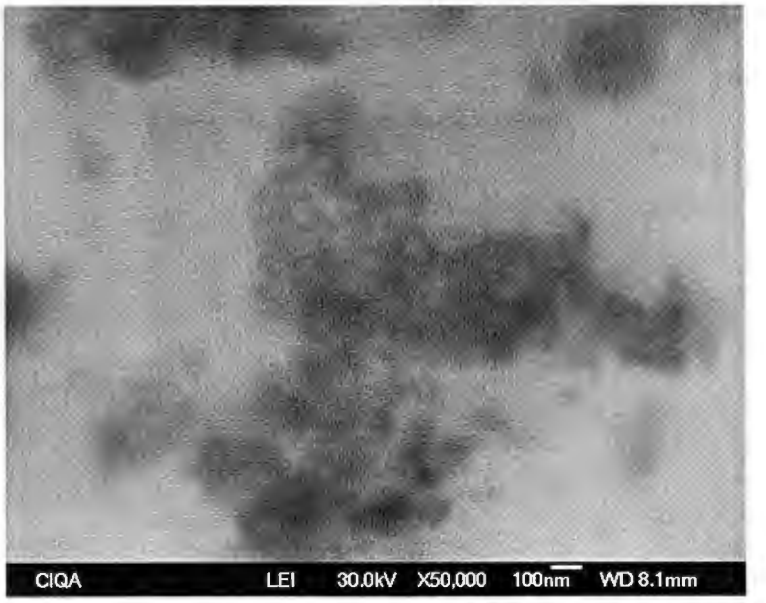


Figura no. 38. Micrografía de una película con un contenido de 10 phr de carga magnética. Foto obtenida en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (STEM) a 50,000X.

En la Figura no. 39 se presenta la micrografía de una película formulada con 40 phr de carga magnética, en la cual es bastante claro que al aumentar la concentración de carga magnética aumentan el tamaño y número de aglomerados presentes en la película.

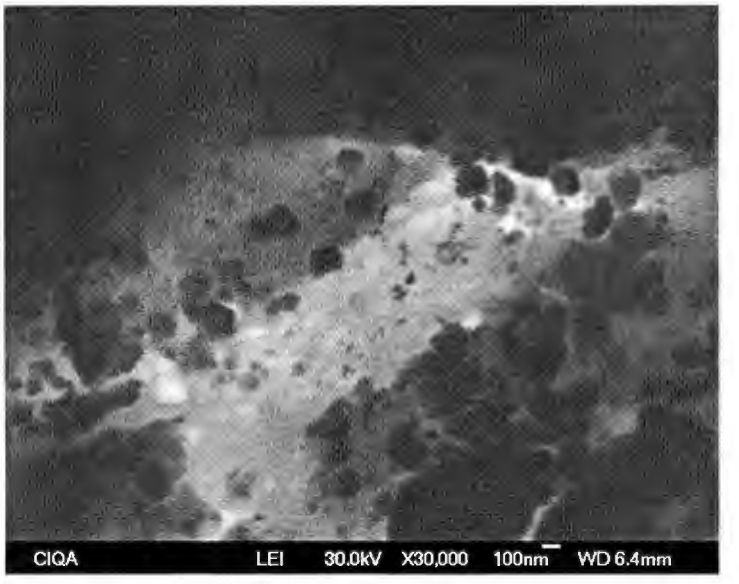


Figura no. 39. Micrografía de una película con un contenido de 40 phr de carga magnética. Foto obtenida en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (STEM) a 30,000X.

Al aumentar la amplificación para la misma muestra (Figura no. 40), se aprecia claramente, que las partículas tienen forma esférica con un tamaño aproximado de 10 nm, lo cual confirma la confiabilidad de los tamaños calculados mediante datos de difracción de rayos X, utilizando la ecuación de Scherrer.

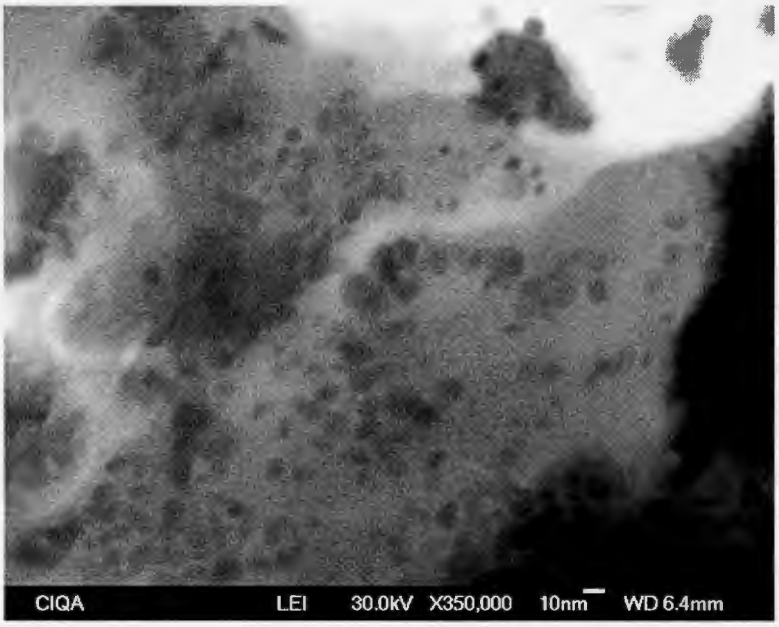


Figura no. 40. Micrografía de una película con un contenido de 40 phr de carga magnética. Foto obtenida en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (STEM) a 350,000X.

Para estas fotografías se realizo un análisis estadístico obteniendo un diámetro de partícula de aproximadamente 9.86 nm con una desviación de ± 4.2.

4.3.7 PROPIEDADES DE FLUJO

En la Figura no. 41 se aprecia el módulo de almacenamiento en función de la frecuencia para películas preparadas con un contenido de 30 phr de carga magnética. El comportamiento es el mismo para estas películas que el presentado por películas sin carga magnética (Figura no. 18 y 19). Estas películas presentan valores mayores en su módulo elástico, que una película elaborada sin carga magnética, con lo cual se confirma el efecto del incremento en la rigidez, con la incorporación de la carga magnética, ya que como se menciono anteriormente, cuanto mayor sea el módulo elástico, fue necesaria una mayor energía para poder deformar ese material.

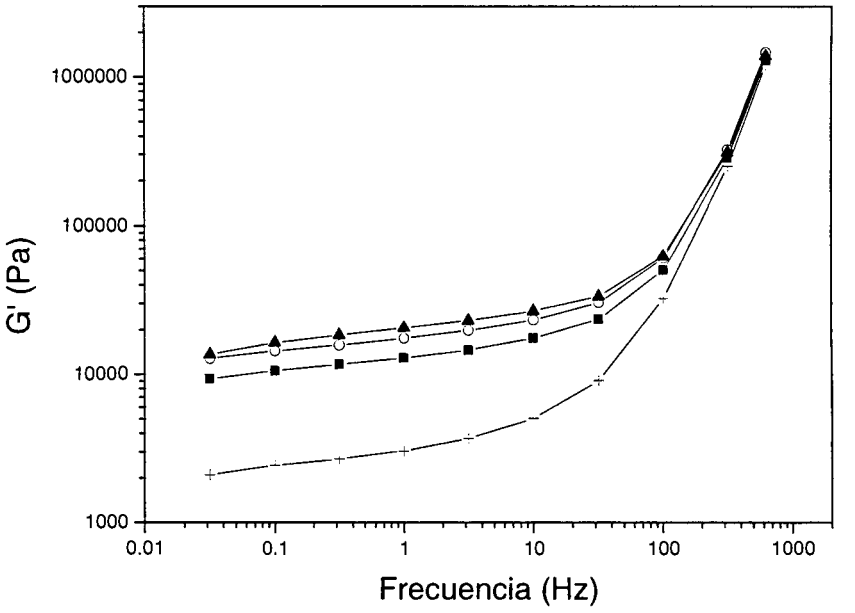


Figura no 41. Módulo de almacenamiento en función de la frecuencia, para películas con 30 phr de carga magnética, sin baño térmico (○) y con baño térmico (▲), películas con 8 phr de ATES y baño térmico (■) y una película de plastisol blanco (+).

En la Figura no. 42 se presenta los valores obtenidos para la Tan δ de estas mismas películas. En esta gráfica es bastante evidente que la componente elástica es la dominante en estas muestras preparadas, debido al entrecruzamiento químico llevado a cabo para las mismas.

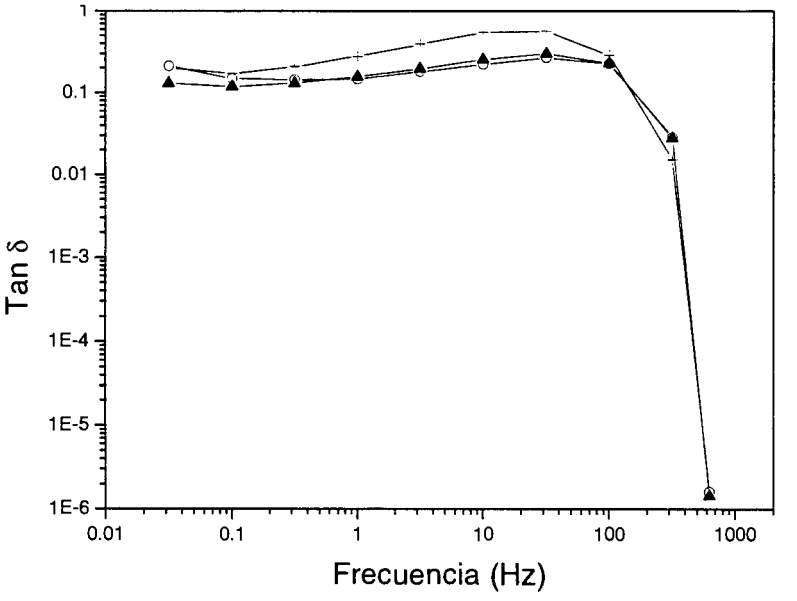


Figura no 42. Tan δ en función de la frecuencia, películas con un contenido de 30 phr de carga magnética, sin baño (○) y baño térmico (▲) y una película blanco (+).

En el estudio realizado para el análisis del comportamiento de flujo de las formulaciones líquidas (plastisoles), se obtienen dos tipos de reogramas diferentes. Uno corresponde a las curvas de viscosidad, mostrando los valores de viscosidad expresados en Pa·s en función de la velocidad de corte expresada como el inverso del tiempo (1/s). Y el otro es la curva de flujo, la cual representa el esfuerzo de corte (Pa) en función de la velocidad de corte (1/s). En la Figura no. 43 se presenta la curva de viscosidad para las formulaciones sin carga magnética. Como se observa este tipo de fluidos presenta el comportamiento de "*adelgazamiento de la viscosidad*", conforme se incrementa la velocidad de corte. Este comportamiento es originado por las características propias de una suspensión, como la destrucción de posibles aglomerados, o bien debido a las características reológicas del líquido portador. Estas formulaciones sin carga magnética se comportan como fluidos newtonianos, ya que muestra una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de corte (Figura no. 44).

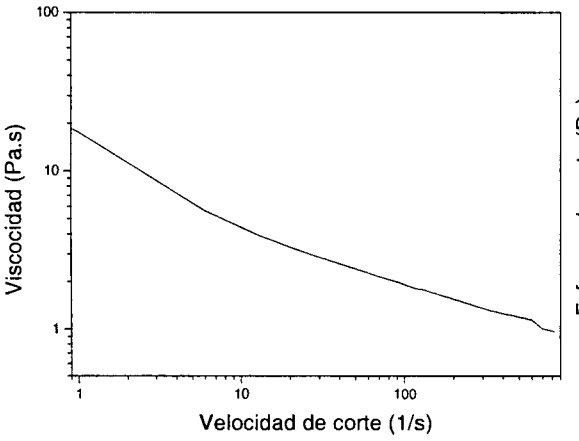


Figura no 43, Curva de viscosidad de plastisol sin carga magnética.

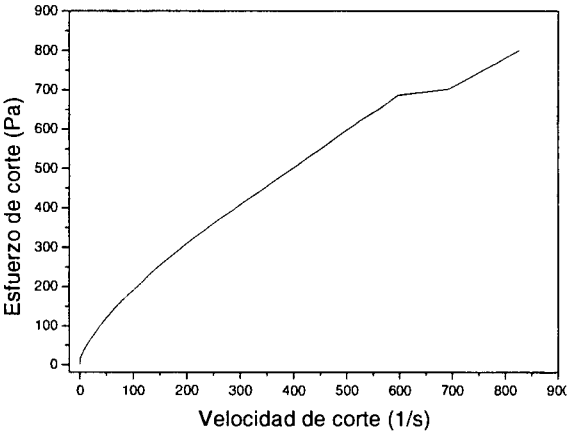


Figura no 44, Curva de flujo de plastisol sin carga magnética.

Este tipo de fluidos presentan esfuerzo de cedencia, es decir, que se comportan como un sólido hasta que se sobrepasa un esfuerzo de corte mínimo (esfuerzo de cedencia), el cual produce una deformación permanente (flujo) y, a partir de dicho umbral, el material se comporta como un fluido newtoniano. Para los plastisoles analizados en este trabajo y considerando lo antes descrito, estos fluidos muestran un comportamiento de un fluido de Bingham debido a la existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo y la velocidad de corte, a partir del esfuerzo de cedencia.

Como se vio anteriormente, las partículas magnéticas están suspendidas y distribuidas aleatoriamente en un líquido portador, teniendo un tamaño aproximado del orden de nanómetros, todo esto por supuesto bajo circunstancias normales, como se representa en la siguiente figura:

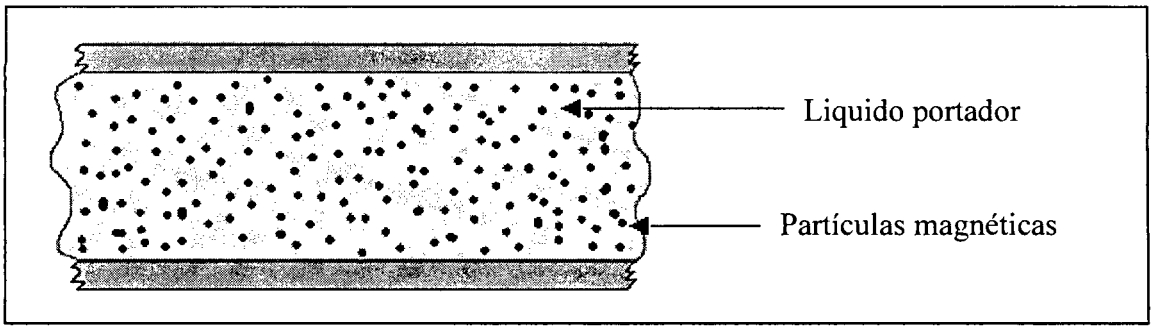


Figura no 45, Representación de partículas magnéticas suspendidas y distribuidas en un líquido portador.

Sin embargo, cuando un campo magnético es aplicado, las partículas se alinean a lo largo de las líneas de flujo del campo magnético como se muestra en la Figura no. 46. Es importante mencionar que las propiedades del fluido en este estado son completamente anisotrópicas.

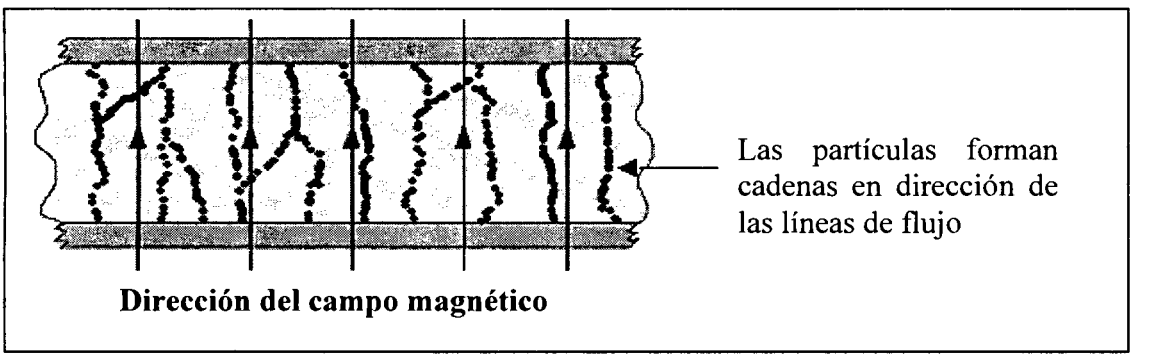


Figura no 46, Orientación de partículas magnéticas, en la presencia de un campo magnético homogéneo.

Cuando este fluido se encuentra entre dos polos con una separación de 0.5 a 2 mm, y a la vez se aplica un esfuerzo de corte de tal forma que la dirección de flujo no sea paralela a la dirección del campo, las cadenas resultantes restringen el movimiento del fluido, aumentando la viscosidad del mismo, este fenómeno fue observado por primera vez por McTague [28] y descrito teóricamente por Shilioms [29]. Esta suposición, es válida para un tamaño mínimo de partícula, que en el caso de la magnetita se ha determinado que es de 13

nm de diámetro [30]. Esto indica que para los fluidos estudiados en este trabajo los cuales tienen tamaños de partícula promedio de 10 nm, el efecto magneto-viscoso, es decir el incremento en la viscosidad debido al campo magnético, deberá ser muy débil ya que no existe una gran cantidad de partículas de mayor tamaño.

Al analizar los resultados correspondientes a diferente concentración o contenido de carga magnética (Figuras no. 47, 48, 49 y 50), se observa como para las distintas magnetizaciones ensayadas, los valores del esfuerzo de corte son mayores a medida que aumenta la velocidad de corte; así como, al incrementar el contenido de carga magnética en la muestra.

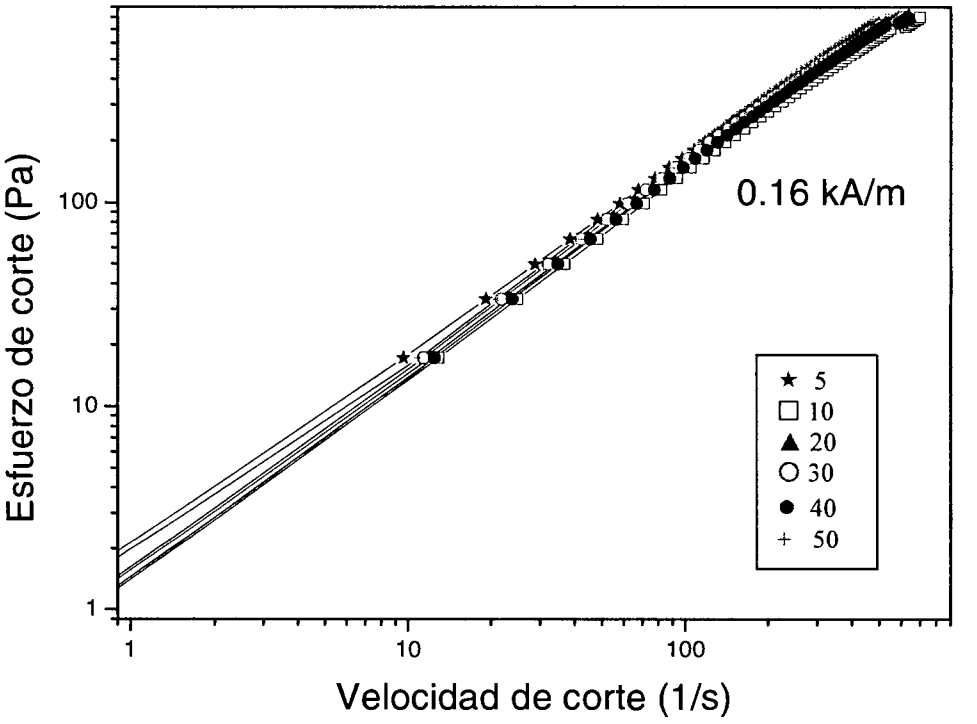


Figura no 47. Curva de flujo para todas las formulaciones líquidas, H = 0.16 kA/m.

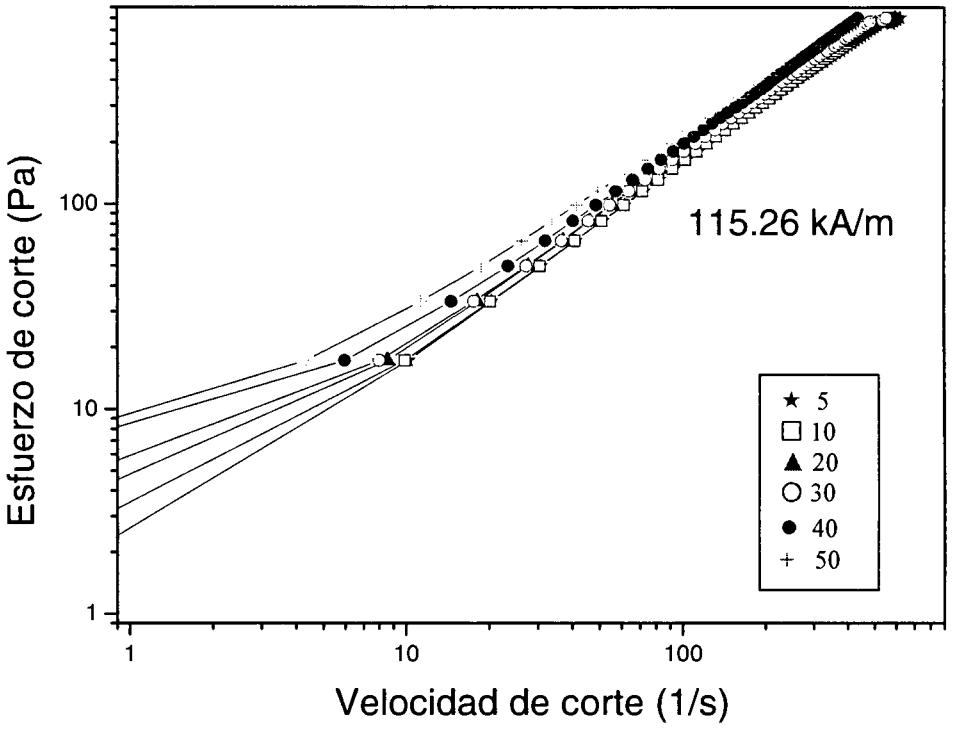


Figura no 48. Curva de flujo para todas las formulaciones líquidas, H = 115.26 kA/m.

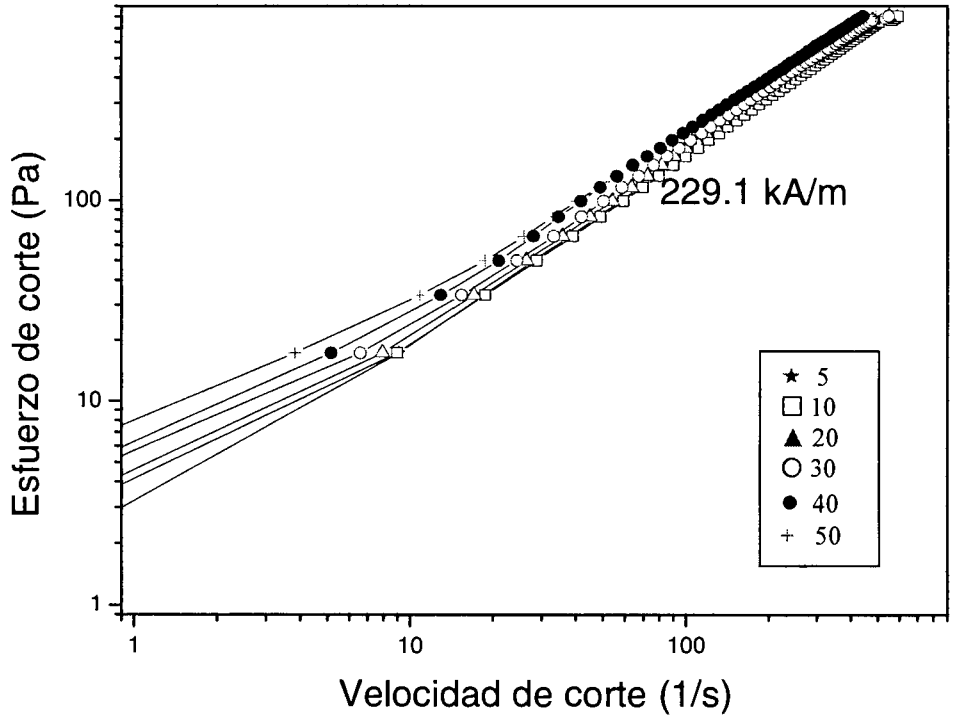


Figura no 49. Curva de flujo para todas las formulaciones líquidas, H = 229.1 kA/m.

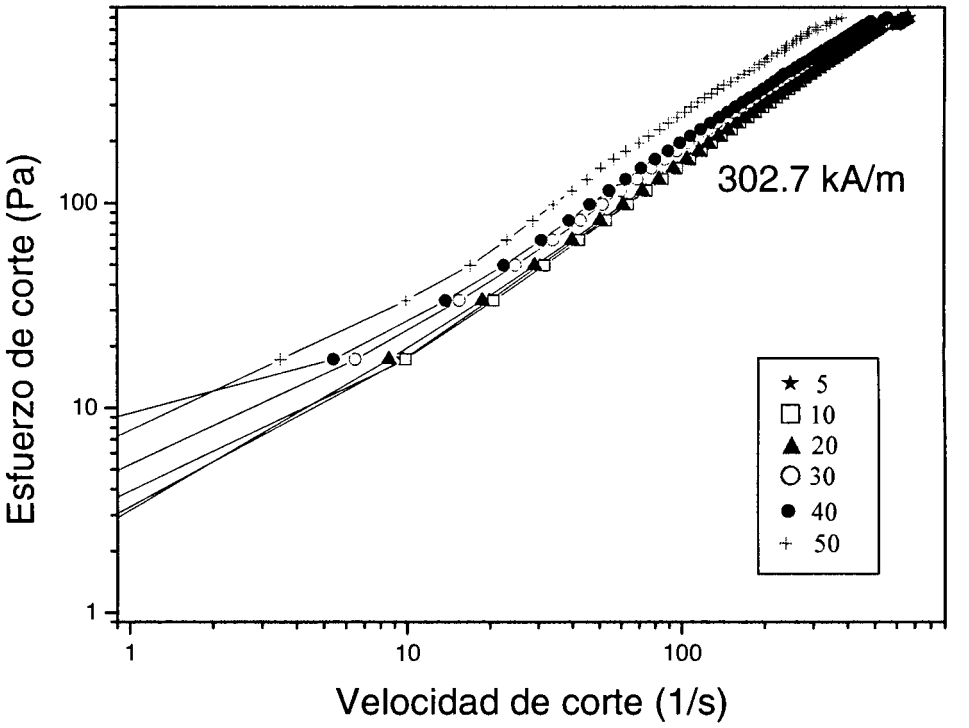


Figura no 50. Curva de flujo para todas las formulaciones líquidas, H = 302.7 kA/m.

En las figuras anteriores se pudo apreciar 3 factores claramente:

1. A bajos campos aplicados, las curvas de flujo están sobrepuestas y no se aprecia un diferencias significaticas, conforme se va aumentando el campo estas líneas tienden a separarse y se observa que al incrementarse el contenido de carga magnética se obtienen mayores viscosidades. Esto puede ser debido a que a bajos campos aplicados la formación de cadenas por parte del material magnético que se encuentra en el plastisol son mínimas, debido a la baja intensidad del campo aplicado y a los bajos contenidos de magnetita presentes en las formulaciones, ya que teóricamente en la concentración mas alta de ferrofluido en la matriz polimérica representa solamente un 2.7% de magnetita por lo que no se aprecia mucha diferencia entre cada una de las concentraciones evaluadas.
2. Conforme se aumenta el campo aplicado y las curvas de flujo tienden a ordenarse, las pendientes de las líneas correspondientes a los plastisoles que contienen una mayor cantidad de carga magnética presentan un pendiente mas pronunciada, alcanzando un mayor esfuerzo de corte a menores velocidades de corte, en comparación con los plastisoles con una menor cantidad de carga magnética, los cuales presentan aproximadamente el mismo esfuerzo de corte, pero a mayores

velocidades de corte. Esto indica que para los plastisoles con un mayor contenido de carga magnética, se presenta un menor flujo del material debido a una mayor formación de cadenas por parte del material magnético que se encuentra dentro del plastisol, lo cual se refleja en una mayor viscosidad.

3. En todas las concentraciones de las 4 figuras anteriores, se presenta una interrupción en la continuidad de las líneas graficadas. Lo anterior muy posiblemente es debido a que por encima de esas velocidades de corte el material se encuentra fuera de la región viscoelástica lineal.

En las Figuras no. 51 y 52 se muestran las curvas de flujo obtenidas para los plastisoles con 10 y 30 phr de ferrofluido, bajo diferentes intensidades de campo aplicado, en donde se observa el esfuerzo de cedencia. Es bastante notorio, que a bajas velocidades de corte (menor a 20 s^{-1}) el esfuerzo de corte prácticamente es el mismo, con lo que la viscosidad tampoco se ve afectada por el campo magnético aplicado, posiblemente este efecto se deba al incremento de la velocidad de corte, con lo cual no se da tiempo suficiente a la formación de cadenas como para ver un cambio en los esfuerzos de cedencia e incluso en la viscosidad.

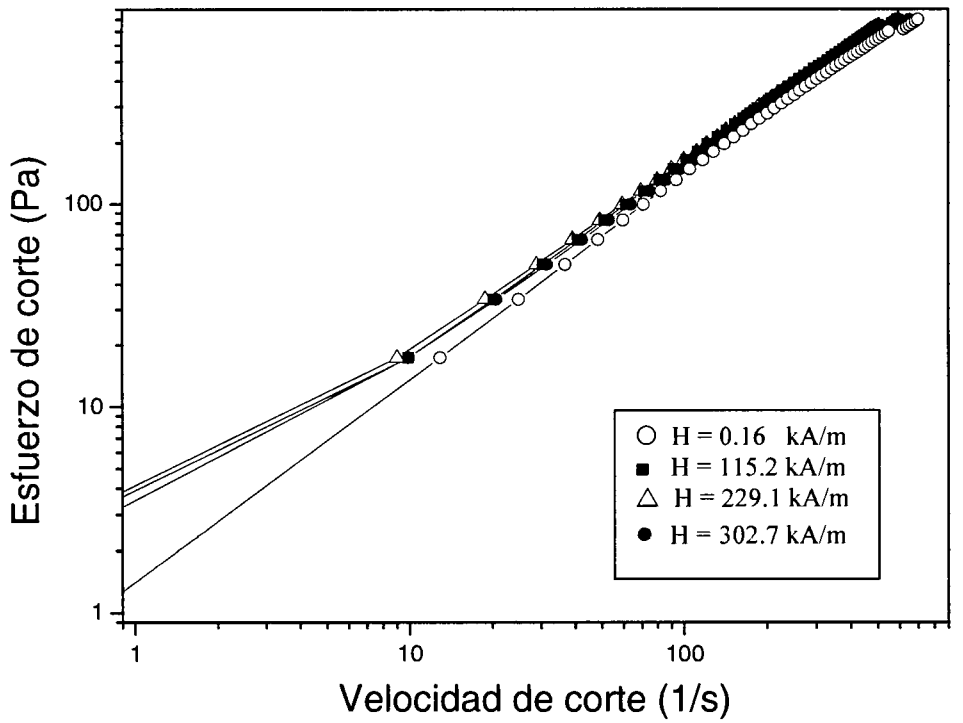


Figura no 51. Curva de flujo de la muestra con un 10 phr de carga magnética, a diferentes intensidades de campo magnético aplicado.

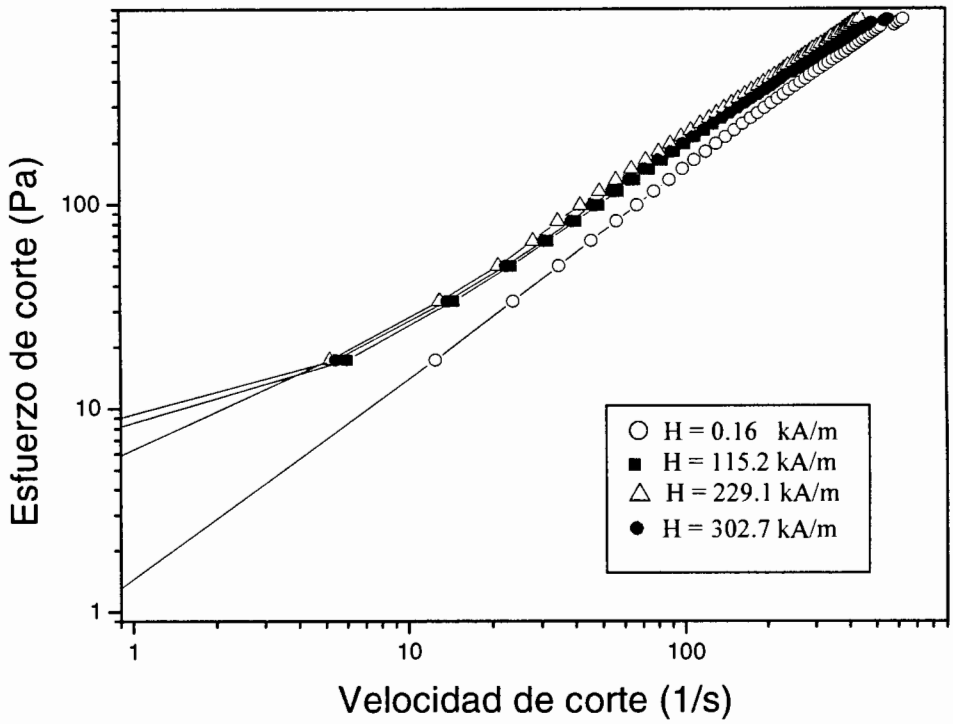


Figura no 52. Curva de flujo de la muestra con un 40 phr de carga magnética, a diferentes intensidades de campo magnético aplicado.

Al analizar los resultados obtenidos para las muestras preparadas con diferentes concentraciones de carga magnética y aplicando diferentes intensidades de campo se puede apreciar en todos los casos un comportamiento similar.

4.3.8 MAGNETOMETRIA

El comportamiento magnético para los nanocompositos de PVC con diferentes concentraciones de ferrofluido se presentan en la Figura no. 53, donde se observa que la máxima magnetización se incrementa conforme se aumenta el contenido de ferrofluido, esto último debido a una mayor concentración de nanopartículas magnéticas presentes en el sistema. También es bastante claro el comportamiento superparamagnético de las películas, el cual se presenta como se menciono anteriormente, solamente cuando cada partícula del material magnético representa un solo dominio magnético. Estos resultados sugieren una buena reproducibilidad en el proceso de preparación de las películas, y finalmente lo más importante, estos resultados muestran que se puede preparar películas con ferrofluido sin afectar negativamente las propiedades magnéticas finales de los nanocompositos.

El máximo valor de magnetización fue de 4.08 emu/cc para las películas formuladas con un contenido de 50 phr de carga magnética. Este valor es menor al esperado debido a dos razones principalmente:

1. El efecto de dilución que produce la matriz polimérica sobre el ferrofluido agregado.
2. Los efectos de superficie que se presentan típicamente en las partículas de escala nanométrica. [34]

Todos los valores para la magnetización de saturación se presentan en la Tabla no. XIII. En esta tabla es bastante claro como aumenta la magnetización de saturación conforme se incrementa el contenido de carga magnética en la película, desde un valor mínimo de 0.324 hasta 4.08 emu/cc. Esta magnetización de saturación implica tanto al material magnético, como a la matriz polimérica por lo que es una magnetización de saturación especifica.

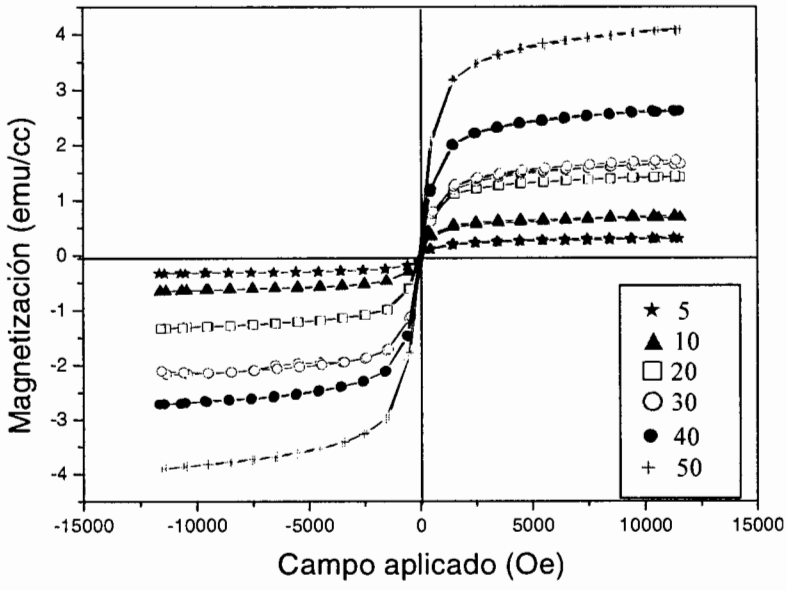


Figura no 53. Curvas de magnetización para los diferentes nanocompositos magneto-poliméricos.

Tabla no. XIII. Valores de la curva de magnetización, para las películas con carga magnética.

Contenido de FF (phr)	Fe_3O_4 (%)	Ms (emu/cc)	*Xi* (emu/cc·Oe)	Coercitividad (Oe)	Remanencia (emu/cc)	Diámetro (nm)
5	0.27	0.324	8.6×10^{-5}	8.678	0.0031	7.58
10	0.55	0.680	0.0001	21.54	0.0143	7.49
20	1.11	1.375	0.0004	34.39	0.0451	7.54
30	1.66	1.944	0.0005	26.55	0.0512	7.59
40	2.22	2.66	0.0008	30.81	0.0808	7.61
50	2.7	4.08	0.0011	41.13	0.1632	7.53

Mediante el uso de la ecuación de Langevin también se calcularon los diámetros magnéticos para estas muestras, teniendo un valor aproximado de 7.5 nm para todas las películas, con una desviación de ± 0.1 nm. La ecuación de Langevin como se dijo anteriormente, emplea la magnetización de saturación teórica de la magnetita, la magnetización de saturación experimental y así como la susceptibilidad magnética, estos dos últimos valores se presentan también en la tabla anterior. La ecuación de langevin presenta el termino que involucra a estos 2 términos anteriormente mencionados en la relación: ***Xi*/Ms**, con lo cual se obtienen aproximadamente los mismos valores calculados para el diámetro de partícula en todas las películas, aun teniendo la misma magnetización de saturación teórica. Los diámetros obtenidos mediante magnetometria son acordes a los obtenidos por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido, siendo menores los diámetros calculados por magnetometria, ya que como se menciono anteriormente esta técnica calcula el diámetro aproximado solamente para las partículas magnéticas.

También en la tabla no. XIII, se presentan los valores de coercitividad y remanencia para las películas magnéticas y aunque presentan cantidades mayores a cero, estas son tan pequeñas que las películas se pueden considerar aun superparamagnéticas.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5.1.- CONCLUSIONES.

En este trabajo se logró preparar películas de PVC flexible a partir de plastisoles que contenían partículas magnéticas; estos plastisoles se obtuvieron incorporando ferrofluidos preparados por el método de co-precipitación química y peptización, utilizando como liquido portador el plastificante DOP.

El entrecruzamiento de PVC plastificado fue más eficiente cuando se empleó ATES, mostrando una mejoría en las propiedades evaluadas para estas películas, sobretodo para aquellas que se sometieron a un baño térmico.

El ferrofluido obtenido mediante co-precipitación química y peptización fue caracterizado por rayos X, mostrando que la fase presente en esta muestra corresponde principalmente a la magnetita, con un tamaño de partícula aproximado de 10 nm y presentando un comportamiento superparamagnético.

Para todas las películas con carga magnética, en general se aumenta la rigidez de las muestras y la temperatura de reblandecimiento, comparadas con aquellas que no contienen carga magnética.

Se determinó que el comportamiento de flujo para todas las formulaciones líquidas, presentan esfuerzo de cadencia y, posteriormente, un comportamiento newtoniano (característico de un fluido de Bingham). En general la viscosidad o resistencia al flujo tiende a incrementarse en función del campo magnético y de la concentración del ferrofluido.

Las películas con carga magnética mostraron la presencia de la fase de la magnetita, demostrado mediante difracción de rayos X con un tamaño de partícula aproximado de 10nm, así como un comportamiento superparamagnético de estas partículas. También es posible controlar la magnetización de saturación de las películas mediante la concentración de carga magnética en cada una de las muestras, ya que la magnetización de saturación es directamente proporcional a la concentración de carga magnética.

Finalmente es posible modular la elasticidad de la matriz polimérica con la inclusión de una red química permanente en la matriz polimérica, sin tener efectos negativos en las propiedades magnéticas de estos nanocompòsitos.

5.2.- TRABAJO A FUTURO

1. Establecer una cantidad fija de carga magnética a usar, para que en esta ocasión la variable sea la cantidad de agente entrecruzante agregado al plastisol

2. Estudiar el efecto de la reticulación química sobre la capacidad del polímero a deformarse cuando es sometido a un campo magnético.

BIBLIOGRAFIA.

1. Introduction to magnetic materials, B.D Culity, 1970
2. Saldivar, R. G.; Tesis Doctoral: "Obtención de Fluidos magnéticos y caracterización de su Comportamiento Magnetoreológico"; Centro de investigación en química aplicada (2004); Saltillo, Coahuila México.
3. Robert C. O' Handley; "Modern Magnetic Materials, Principles an Applications"; Wiley Interscience (2000) Canada.
4. Herman F. Mark; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"; Vol. 8; 3a Edition; Wiley Interscience; (2003); E.U.A.
5. W.V. Titow; "PVC Technology"; 4a Edition; Elsevier Applied Publisher (1984).
6. Real Grajales K. Y.; Tesis de licenciatura: "Preparación de Nanocomposites Magnéticos de PVC"; Instituto Politécnico Nacional (2006); México.
7. Michael L. Berins; "Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry"; fifth edition; Kluwer Academia Publishers; (1991); E.U.A.
8. Herman F. Mark; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"; Vol. 6; 3a Edition; Wiley Interscience; (2003); E.U.A.
9. Leonard I. Nass; "Encyclopedia of PVC"; Vol. 1; Marvel Dekker Inc.; (1976); E.U.A.
10. Rodríguez-Fernández, O. S. and Gilbert, M.; Polymer Engineering and Science; 39; 1199-2006 (1999).
11. Rodríguez-Fernández, O. S. and Gilbert, M.; "J. Applied Polymer Science"; 66; 2121-2128 (1998).
12. Rodríguez-Fernández, O. S."Aminosilane crosslinking of plastiziced poly(vinyl chloride): processing, properties and characterization" Tesis doctoral. Loughborough University of technology. Inglaterra 1994.
13. Kelnar I., Schätz, M.; "Journal of Applied Polymer Science"; 48; 657-668 (1993).
14. Kelnar I., Schätz, M.; "Journal of Applied Polymer Science"; 48; 669-676 (1993).
15. Chichagov A.V. et al.;Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals; Kristallographiya, v.35, n.3, 1990, p.610-616 (in Russian).
16. R.E. Rosensweig; "Ferrohydrodynamics"; Dover Publications, Inc.;(1985).
17. S.S. Papell, U.S. Patent 3,215,572 (1965).
18. Khalafalla and Reimers U.S. Patent 3,843,540 (1974).
19. W.C. Elmore, "Phys. Rev. 54 (4), 309 – 10 (1938).
20. S.E. Khalafalla and G.W. Reimers, "IEEE Transactions on magnetics"; 16 (2) (1980).

21. .G. Yáñez-Flores, R. Betancourt-Galindo, J.A. Matutes Aquino and O. Rodríguez-Fernández; "Preparation and characterization of magnetic PVC nanocomposites"; Journal of Non-Crystalline Solids; 353; Issues 8-10; 15; 799-801; (2007).
22. C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto; "Ferrofluids: Properties and Applications"; Brazilian Journal of Physics, 35; 718-727;(2005).
23. Fuentes L., "Introducción al metodo Rietveld", Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. Centro de investigación en Materiales Avanzados, S.C.; 2000.
24. N. Moumen, P. Veillet and M. P. Pileni; "Controlled preparation of nanosize cobalt ferrite magnetic particles"; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume; 149, (1-2), 67-71 (1995).
25. Sauzedde F., Elaissari A., and Pichot C; "Hydrophilic Magnetic Polymer Latexes. 1. Adsorption of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles onto Various Cationic Latexes"; Colloid Polymer Science; 277, 846 – 855 (1999).
26. Chantrell, R. W., Popplewell, J. and Charles, S. W.;" IEEE Transactions on Magnetics"; MAG14; 975 – 977; (1978).
27. W.V. Titow; "PVC Technology"; Elsevier Applied Science Publishers; Fourth Edition; New york; 1984.
28. J.P. Mc Tague; J Chem. Phys.; 51 (1); 133; (1969).
29. M.I. Shliomis; Soviet Phys.; JETP 34 (6); 1291(1972).
30. S. Odenbach; "Magnetoviscous Effect in ferrofluids"; (Springer LNP m71); Spinger, Heidelberg; (2002).
31. G. Bossis and E. Lemaire, J. Rheol., 35, (1991), 1345-1354.
32. D.J. Klingenberg and C.F. Zukoski, Langmuir, 6, 15-24, (1990).
33. O. Volkova and G. Bossis, J. Rheol., 44, (2000), 91 – 104.
34. C. R. Vestal, Z. J. Zhang; "Journal of American Chemical Society"; 125 (2003) 9828.