

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis de Materiales Estirénicos de Impacto por el Proceso de
Polimerización Masa – Masa Resistentes a la Flama a través de la Incorporación
In Situ de Nano-Cargas Minerales Silíceas del Tipo Vermiculita**

Presentada por:

ANDREA ANGÉLICA GÜEMEZ HERNÁNDEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dr. Héctor Ricardo López González
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez**

SINODALES



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente



Dr. Florentino Soriano Corral
Secretario



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Vocal



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis de Materiales Estirénicos de Impacto por el
Proceso de Polimerización Masa – Masa Resistentes a la
Flama a través de la Incorporación In Situ de Nano-Cargas
Minerales Silíceas del Tipo Vermiculita**

Presentada por:

ANDREA ANGÉLICA GÜEMEZ HERNÁNDEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Héctor Ricardo López González
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

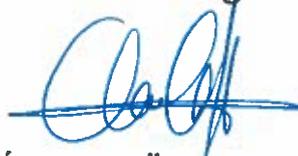
Saltillo, Coahuila

Agosto, 2018

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 2018



ANDREA ANGÉLICA GÜEMEZ HERNÁNDEZ

Nombre y Firma

Saltillo, Coahuila a 4 de septiembre de 2018

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **ANDREA ANGÉLICA GÜEMEZ HERNÁNDEZ** Síntesis de Materiales Estirénicos de Impacto por el Proceso de Polimerización Masa – Masa Resistentes a la Flama a través de la Incorporación In Situ de Nano-Cargas Minerales Silíceas del Tipo Vermiculita el cual fue presentado el día 24 de agosto de 2018, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente



Dr. Florentino Soriano Corral
Secretario

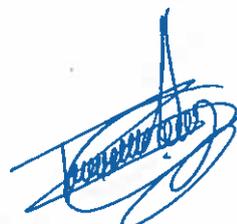


Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dr. Héctor Ricardo López González



Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ANDREA ANGÉLICA GÜEMEZ HERNÁNDEZ FIRMA 

TITULO: Síntesis de Materiales Estirénicos de Impacto por el Proceso de Polimerización Masa – Masa Resistentes a la Flama a través de la Incorporación In Situ de Nano-Cargas Minerales Silíceas del Tipo Vermiculita

ASESORES: Dr. Héctor Ricardo López González

FIRMA 

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez 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 2018


Sello de la Institución


Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS:

Síntesis de Materiales Estirénicos de Impacto Resistentes a la Flama por el Proceso de Polimerización Masa – Masa, a través de la Incorporación *In Situ* de Nano-Cargas Minerales Silíceas del Tipo Vermiculita.

PRESENTA:

Q. Andrea Angélica Güemez Hernández

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Tecnología de Polímeros

ASESORES:

Dr. Héctor Ricardo López González

Dr. Ramón Enrique Díaz de León

Saltillo, Coahuila, México, 24 de Agosto de 2018

Síntesis de Materiales Estirénicos de Impacto Resistentes a la Flama por el Proceso de Polimerización Masa – Masa, a través de la Incorporación In Situ de Nano-Cargas Minerales Silíceas del Tipo Vermiculita.

A mi familia, por todo su amor y apoyo incondicional.

“Lo único imposible es aquello que no intentas”

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por guiarme y acompañarme a lo largo de éste camino. Por nunca dejarme sola.

A mis padres, porque todo lo que soy y todo lo que tengo es gracias a ustedes. Porque mis logros son para ustedes, e inspirados en ustedes.

A mis hermanos, Paco y Katy, por hacer más ameno el camino. Por ayudarme siempre que los necesito, y porque gracias a ustedes la vida es bella.

A mi esposo Oscar, porque siempre has sido el primero que me apoya para lograr mis metas. Por enseñarme todo lo que sabes y, sobre todo, por caminar conmigo a lo largo de éste trayecto

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de la presente tesis de investigación.

A mis asesores, al Dr. Ramón Díaz de León y en especial al Dr. Ricardo López González, porque siempre estuvo dispuesto a apoyarme académica y personalmente. Por su confianza, apoyo y dedicación en el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales el Dr. Luis Francisco Ramos, el Dr. Eduardo Ramírez y al Dr. Florentino Soriano, por sus valiosas aportaciones y su tiempo dedicado a este trabajo de investigación.

A mi tutora la M.C. Gladys de los Santos Villarreal por haberme orientado y el apoyo mostrado durante el desarrollo de este proyecto.

Al equipo de trabajo del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) por su apoyo a través del proyecto con número 293371. Al Ing. Jesús Alfonso Mercado y al Dr. Salvador Fernández Tavizón por permitirme el uso de sus equipos y enseñarme a usarlos. Por siempre estar dispuestos a ayudar.

A la M.C. María Almendra Ordaz Quintero, al Ing. Ricardo Mendoza Carrizales y al M.C. José Alejandro Díaz Elizondo, porque siempre estuvieron dispuestos a apoyarme. Por todo el tiempo y conocimiento brindado.

Al Dr. Francisco Javier Enriquez y al M.C. José Guadalupe Téllez Padilla, por enseñarme la técnica de resonancia y ayudarme con la caracterización de mis muestras. Por el tiempo brindado.

Al Dr. Enrique Díaz Barriga Castro por el apoyo brindado en la caracterización de las muestras en el laboratorio de microscopía.

Al Ing. Rodrigo Cedillo García del área de procesado, por todo el tiempo y conocimiento brindado para el uso de la microinyectora.

A la Dra. Ana Lacasta, la Dra. Laia Haurie y a la Dra. Vera Realinho de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC) y del Centro Catalán del Plástico (CCP), por su amabilidad y tiempo brindado. Por ayudarme a lo largo de mi estancia y aceptarme para trabajar con ustedes.

A mis compañeros del CIQA, por hacer más llevaderos los dos años de maestría.

A mi amigo Antonio Ortiz, porque siempre estás dispuesto a ayudarme. Por tu paciencia para enseñarme a usar los software, por pasarme libros y artículos y, sobre todo, por escucharme.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	6
2.	ANTECEDENTES	8
2.1.	ABS	8
2.1.1.	Características	8
2.1.2.	Morfología	9
2.1.3.	Procesos de fabricación.....	11
2.1.4.	Aplicaciones.....	13
2.2.	CARGAS MINERALES SILICEAS	14
2.2.1.	Tipos de cargas	14
2.2.2.	Estructura cristalina y composición de la vermiculita.....	17
2.3.	ADITIVOS UTILIZADOS PARA EL TRATAMIENTO DE CARGAS	18
2.3.1.	Silanos	18
2.3.2.	Procesos de tratamiento superficial	19
2.3.3.	Propiedades de las cargas tratadas.....	20
2.4.	DESCOMPOSICIÓN Y COMBUSTIÓN DE POLÍMEROS	21
2.5.	COMPUESTOS RETARDANTES DE FLAMA.....	23
2.5.1.	Arcillas	25
2.5.2.	Nanocompuestos ABS-Montmorillonita	29
2.6.	MÉTODOS DE FABRICACIÓN	30
2.6.1.	Mezclado en fundido.....	30
2.6.2.	Mezclado en solución.....	30
3.	HIPOTESIS.....	32
4.	OBJETIVO	33
4.1.	Objetivos específicos.....	33
5.	METODOLOGÍA.....	34
5.1.	MATERIALES Y REACTIVOS	34
5.2.	DISEÑO EXPERIMENTAL	35
5.3.	PARTE EXPERIMENTAL	35
5.3.1.	Molienda y caracterización de la vermiculita.....	35
5.3.1.1.	Dispersión de luz	35

5.3.2.	Tratamiento superficial de la vermiculita	36
5.3.2.1.	Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR).....	37
5.3.3.	Síntesis de ABS	37
5.3.4.	Síntesis de nanocompuestos ABS-vermiculita	38
5.4.	CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS ABS-VERMICULITA.....	39
5.4.1.	Pruebas de impacto IZOD.....	39
5.4.2.	Pruebas de LOI	39
5.4.3.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	40
5.4.4.	Análisis termogravimétrico (TGA)	40
5.4.5.	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	40
5.4.6.	Calorimetría de cono.....	40
5.4.7.	Micro calorímetro de combustión	41
5.4.8.	Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ¹ H)	41
5.4.9.	Microscopía electrónica de transmisión	41
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	42
6.1.	CARGA MINERAL	42
6.1.1.	Molienda y Dispersión.....	42
6.2.	TRATAMIENTO SUPERFICIAL	44
6.2.1.	Química Involucrada en el Proceso de Modificación Superficial y su efecto según la química del silano.....	44
6.2.2.	Caracterización por Infrarrojo	50
6.3.	SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE ABS	53
6.3.1.	Efecto del Tratamiento Superficial sobre la Velocidad de Reacción y Peso molecular	53
6.3.2.	Efecto del Tratamiento Superficial Sobre las Propiedades de Impacto y Temperatura de transición vítrea.....	60
6.3.3.	Efecto del Tratamiento Superficial Sobre la estabilidad térmica y Propiedades de Resistencia a la Flama	64
6.3.4.	LOI	67
6.3.5.	Calorimetría de Cono	68
6.3.6.	Efecto del Tratamiento Superficial Sobre la Morfología (Estudio de Microscopia por Transmisión de Electrones).....	75
7.	CONCLUSIONES	82
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	83
9.	ANEXOS	90
9.1.	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).....	90

9.2.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	91
9.3.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	92
9.4.	LOI	93
9.5.	CALORIMETRÍA DE CONO	93
9.6.	MICROCALORIMETRÍA.....	94
9.7.	DISPERSIÓN DE LUZ.....	95
9.8.	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN RMN- ¹ H.....	96
9.9.	MICROSCOPIÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).....	9
Figura 2. Injerto de cadenas de SAN en la estructura de polibutadieno.....	9
Figura 3. Diferencias morfológicas entre la polimerización en emulsión y en masa de ABS.....	11
Figura 4. Esquema de polimerización en masa de ABS.....	13
Figura 5. Diferencia entre plano, capa y lámina.....	16
Figura 6. Capas tetraédricas y octaédricas de los filosilicatos.....	17-18
Figura 7. Naturaleza de enlaces polímero-mineral a través de agentes de acoplamiento.....	20
Figura 8. Ciclo de combustión de los polímeros y las etapas donde pueden actuar los agentes retardantes de flama	24
Figura 9. Tipos de nanocompuestos poliméricos con láminas de arcilla.....	27
Figura 10. Mecanismo de acción de arcillas como retardante a la flama.....	28
Figura 11. Sistema de reflujo montado para llevar a cabo el tratamiento superficial de la vermiculita.....	37
Figura 12. Esquema de la configuración del reactor usado en la síntesis de radicales libres.....	38
Figura 13. Gráfica del valor de la media del tamaño de partícula de la vermiculita vs % de intensidad.....	44
Figura 14. Mecanismo de hidrólisis de agentes de acoplamiento de tipo organosilano.....	46
Figura 15. Mecanismo de condensación de agentes de acoplamiento de tipo organosilano.....	47
Figura 16. Estructura de los agentes de acoplamiento empleados para el tratamiento superficial de la vermiculita.....	47
Figura 17. Interacción silano S1-ABS.....	49
Figura 18. Interacción poliestireno-viniltrietoxisilano.....	50
Figura 19. Interacción ABS-aminopropiltriethoxisilano propuesta.....	51
Figura 20. Espectros de IR de vermiculita tratada con S1, S2 y S3.....	52
Figura 21. Espectros de IR de vermiculita natural y vermiculita tratada con S1, S2 y S3 (Región Finger Print).....	52
Figura 22. Interacción química arcilla-agente de acoplamiento.....	53
Figura 23. Gráficas comparativas de tiempo de reacción de los diferentes nanocompuestos con respecto al tipo de agente de acoplamiento.....	54

Figura 24. Gráficas comparativas de tiempo de reacción de los diferentes nanocompuestos con respecto al porcentaje de vermiculita completo.....	55
Figura 25. Comparativa de pesos moleculares obtenidos en los nanocompuestos con respecto al tipo de agente de acoplamiento y porcentaje de vermiculita.....	56
Figura 26. Espectros de resonancia del nanocompuesto ABS-V S1 5%.....	59
Figura 27. Estructura estireno y poliestireno.....	59
Figura 28. Calorimetrías obtenidos por DSC de los materiales polímero-arcilla.....	62
Figura 29. Gráficas de valores obtenidos mediante el ensayo de resistencia al impacto.....	64
Figura 30. Termogramas obtenidos mediante TGA.....	67
Figura 31. Resultados de LOI obtenidos para las diferentes muestras generadas.....	68
Figura 32. Gráfica LOI versus % de monómero residual.....	69
Figura 33. Nanocompuestos ABS-Vermiculita antes y después de ser sometidas al ensayo de calorimetría de cono.....	70
Figura 34. Resultados de liberación de calor con respecto al tiempo de nanocompuestos ABS-vermiculita	72
Figura 35. Liberación de calor respecto al tiempo de nanocompuestos ABS-vermiculita.....	74
Figura 36. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita sin tratamiento.....	76
Figura 37. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita tratados con S1.....	77
Figura 38. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita tratadas con S2.....	78
Figura 39. Morfologías de nanocompuestos ABS- vermiculita tratada con S3.....	79
Figura 40. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita con 5% de carga mineral.....	80
Figura 41. Diagrama simplificado de un espectrómetro por Transformadas de Fourier.....	91
Figura 42. Esquema de análisis por calorimetría.....	92
Figura 43. Imagen de análisis termogravimétrico.....	93
Figura 44. Prueba de cono calorimétrico.....	95
Figura 45. Microcalorímetro.....	96
Figura 46. Esquema del funcionamiento del equipo de dispersión de luz.....	97
Figura 47. Esquema de partícula en rotación en un campo magnético.....	98
Figura 48. Esquema del interior de un microscopio electrónico de transmisión.....	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de vermiculita vs montmorillonita.....	19
Tabla 2. Grupos funcionales y longitud de onda característica de los diferentes tipos de agentes de acoplamiento.....	48
Tabla 3. Tabla comparativa del Mw, Mn y PD obtenidos en los diferentes nanocompuestos ABS-vermiculita.....	57
Tabla 4. Comparación de moleculares de muestras ABS, ABS-V y ABS-M.....	58
Tabla 5. Porcentaje de conversión y monómero residual de nanocompuestos ABS-vermiculita.....	61
Tabla 6. Temperatura de transición vítrea de diferentes nanocompuestos ABS-arcilla.....	63
Tabla 7. Relación de porcentajes de pérdida en peso de nanocompuestos evaluados por TGA.....	67
Tabla 8. Parámetros calorimétricos obtenidos durante la prueba de calorimetría de cono.....	72
Tabla 9. Parámetros calorimétricos obtenidos durante la prueba de calorimetría de microcalorimetría.....	74
Tabla 10. Comparativa de propiedades de nanocompuestos ABS-vermiculita.....	82

1. INTRODUCCIÓN

Los incendios son catástrofes que ocasionan no sólo pérdidas materiales sino también humanas. Se reporta una pérdida de aproximadamente 500 millones de dólares y 166,000 muertes por año en países como Rusia, China, México y Estados Unidos (Wilkie, 2010). Debido a esto, durante los últimos años se han llevado a cabo avances importantes en el desarrollo de compuestos poliméricos retardantes de flama; considerando que los compuestos plásticos han incrementado de manera importante su uso en aplicaciones tales como la industria de la construcción, automotriz y de electrodomésticos, el modificar su velocidad de combustión, resistencia al fuego y emisión de gases tóxicos, se convierte en un requerimiento para dar remediación a esta clase de catástrofes. Estas modificaciones en las propiedades de los compuestos poliméricos han dado como resultado la disminución en emisión de gases tóxicos al generarse un incendio y una mayor cantidad de tiempo para que se lleve a cabo la evacuación de las personas del lugar del siniestro, evitando con ello la pérdida de miles de vidas humanas de esta clase de catástrofes.

Para que un retardante a la flama sea comercialmente atractivo es necesario que cumpla con una serie de requisitos entre los que se encuentran tener disponibilidad, bajo costo y ser fácilmente procesable. Durante muchos años se utilizaron compuestos retardantes a la flama halogenados debido a su bajo costo y facilidad de procesamiento; sin embargo, considerando las regulaciones actuales en pro de la protección al medio ambiente y la alta toxicidad de dichos compuestos, se fue incrementando el uso de diferentes cargas minerales tales como los hidróxidos metálicos del tipo alúmina trihidratada, $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ e hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o incluso cargas minerales silíceas tales como la montmorillonita, sepiolita o halloysita como retardantes a la flama libres de halógenos. El empleo de este tipo de cargas minerales en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos ha llegado a distintos sectores industriales como es el caso de la industria de los electrodomésticos y principalmente en el sector automotriz. (Le Bras, 2003)

La industria automotriz es una de las más dinámicas y competitivas de México y se ha consolidado como un jugador importante del sector a nivel global. En las últimas décadas, México ha llamado la atención por el crecimiento sostenido en la producción de vehículos y autopartes, así como a la fortaleza y las perspectivas de crecimiento de su mercado interno. (Barrera, 2016)

El acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) es el terpolímero más empleado en la industria automotriz debido a que cuenta con propiedades de procesabilidad, resistencia química y resistencia al impacto. No obstante, el ABS es un material flamable por lo que han surgido diferentes investigaciones en las que se le añaden cargas minerales; como es el caso de la montmorillonita, para mejorar sus propiedades retardantes a la flama y propiedades mecánicas. (Aalaie, 2007)

La vermiculita se presenta como un material silíceo prometedor para ser utilizado como carga retardante a la flama en la industria de los plásticos considerando sus características semejantes a la montmorillonita y la producción importante de ésta por distintas empresas nacionales entre las que se encuentra Termolita S.A.P.I. de C.V, lo que asegura la disponibilidad de ésta en el mercado. (White, 1987)

El objetivo de este trabajo de investigación es llevar a cabo la síntesis por el proceso masa – masa de compuestos de ABS retardantes de flama a través de la incorporación *in situ* de nano cargas silíceas del tipo vermiculita, modificadas superficialmente con agentes de acoplamiento del tipo silano con el objeto de obtener materiales con propiedades mejoradas de resistencia a la flama y de resistencia al impacto que puedan incursionar de manera exitosa en el mercado automotriz y de la construcción como resultado de su mejor desempeño. Este mejor desempeño será resultado de la mayor afinidad (compatibilidad) entre el polímero huésped y la superficie de las nanopartículas silíceas. Adicionalmente, dado que la síntesis de ABS por el proceso masa – masa es inicialmente un proceso en solución, esto permitirá llevar a cabo un mejor mezclado distributivo de las nanocargas de arcilla, lo cual se verá reflejado en su resistencia a la flama durante las pruebas de calorimetría de cono, así como también en su resistencia al impacto.

2. ANTECEDENTES

2.1. ABS

2.1.1. Características

Desde mediados del siglo XIX y hasta finales del siglo XX, se llevaron a cabo grandes avances en la síntesis y procesamiento de polímeros estirénicos de alta resistencia al impacto. A raíz de ésta exhaustiva actividad de investigación, se generaron materiales poliméricos estirénicos para diferentes aplicaciones entre las que se encuentra el ABS (Acrylonitrile – Butadiene – Styrene, por sus siglas en inglés), el cual es un terpolímero, que en la actualidad cuenta con una gran demanda dentro del sector automotriz debido a sus propiedades de resistencia mecánica y acabado superficial. Los componentes del polímero coexisten como un sistema de dos fases. En la Figura 1 se observa la estructura química del ABS. (Magallón, 2009)

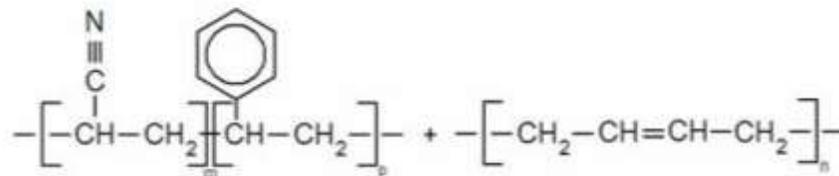


Figura 1. Estructura química del acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)

El ABS consiste de una fase continua de copolímero estireno-acrilonitrilo y una fase dispersa de polibutadieno (Motoki, 2000). El injerto de las cadenas de poli (acrilonitrilo-co-estireno) en el polibutadieno (PB) se da a lo largo de los dobles enlaces de la cadena de PB y/o la abstracción de un hidrógeno de dicha cadena para favorecer la formación de un radical capaz de reaccionar con el monómero y así obtener el injerto de cadenas. En la Figura 2 se puede observar una representación del injerto de las cadenas de SAN sobre la cadena principal del polibutadieno (Hua Hu, 2008)

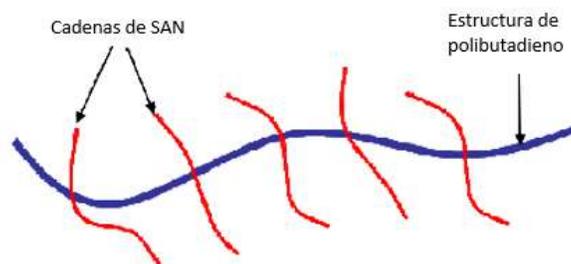


Figura 2. Injerto de cadenas de SAN en la estructura de polibutadieno. Textos científicos.com.

ABS. <https://www.textoscientificos.com/polimeros/abs>

El ABS fue patentado en 1959 por Brog Warner; sin embargo, desde 1948 ya se tenía conocimiento de que la mezcla de poliestireno-co-acrilonitrilo (SAN) y copolímeros de butadieno como por ejemplo Buna- N y Buna – S (copolímeros de butadieno-acrilonitrilo y butadieno – estireno respectivamente) daban como resultado termoplásticos con una gran variedad de aplicaciones como en revestimientos de refrigeradores o en electrodomésticos. Fue a partir de la propiedad del ABS de ser procesado por termoformado, lo que le abrió las puertas a diferentes sectores industriales. (Scheirs, 2003)

En 1959 se introdujo el ABS a la industria automotriz para la fabricación de paragolpes, tableros y biseles automotrices debido a su alta resistencia al impacto, alta tenacidad, buena resistencia química y al calor. Estas propiedades del ABS dependen del contenido de acrilonitrilo, el tamaño de partícula, distribución y morfología de la fase elastomérica, así como del grado de injerto del SAN y peso molecular de la matriz (fase continua). Básicamente, el estireno contribuye a la facilidad del procesamiento, brillo, dureza y rigidez, el acrilonitrilo imparte la resistencia química, resistencia a la fatiga e incrementa la dureza superficial y finalmente el butadieno contribuye a la resistencia al impacto y ductilidad a baja temperatura. (Scheirs, 2003)

En 1980, Bredeweg y colaboradores patentaron el proceso de polimerización de las resinas de ABS donde se copolimerizaba el estireno-acrilonitrilo en presencia de butadieno, y donde la mezcla de dichos componentes aunado a la agitación generaba la separación de las partículas en tamaños que iban desde 0.2 a 5 μm . La preparación de las resinas se llevó a cabo por el proceso en masa o masa-suspensión empleando como iniciador el peróxido de terbutilo, el cual cuenta con un periodo de vida media de 10 horas a temperaturas de entre 50-95° C. Se polimerizó hasta un 40% de conversión controlando factores como agitación y temperatura para asegurar la inversión de fases y evitar el entrecruzamiento del hule. Posteriormente se continuó con el proceso de polimerización sin aplicar agitación. (Bredeweg, 1979)

2.1.2. Morfología

El ABS presenta una morfología constituida por una matriz continua de SAN, partículas de polibutadieno entrecruzado y dominios complejos de SAN injertados a las secuencias butadiénicas y sub-oclusiones de SAN formando una estructura de tipo Core-Shell.

Cuando se calienta el polibutadieno en mezcla con el estireno-acrilonitrilo y disolvente en presencia de un iniciador, se forma el copolímero SAN. Al llegar al punto crítico (aproximadamente arriba del 2% de conversión) se presentan dos fases. La primera de ellas consiste en una fase continua de polibutadieno hinchado en la mezcla monómero-disolvente. La segunda consiste en una fase dispersa de SAN. A medida que avanza la polimerización, se forma más SAN. Esto, en conjunto con la

agitación, genera que se lleve a cabo una inversión de fases, con lo cual la fase SAN se convierte en la fase continua, mientras que la fase de polibutadieno se convierte en la fase dispersa.

Dependiendo del sistema iniciador, la temperatura de polimerización es de 80 a 180 ° C y el tiempo de residencia medio es aproximadamente de 2 a 4 horas (Olagoke, 1997).

La polimerización continúa hasta una conversión del 20-30% en la pre-polimerización. Después de llevarse a cabo la pre-polimerización, el pre-polímero se transfiere a un segundo reactor con la finalidad de llevar la conversión hasta un valor mayor al 90% de conversión. El polímero fundido es devolatilizado para eliminar el solvente y monómero sin reaccionar y posteriormente el polímero devolatilizado es peletizado.

La morfología del ABS puede variar dependiendo del proceso de fabricación utilizado y del tipo de hule utilizado en la polimerización (polibutadieno o estireno-butadieno). El tamaño de partícula de la fase dispersa es un parámetro importante en las propiedades físicas del producto final.

Comparando la morfología obtenida en el proceso de emulsión y el proceso en masa, se ha reportado que el proceso en masa produce partículas más grandes (0.5 a 5 μm) que aquellas generadas por emulsión (0.1 a 1 μm) y contiene oclusiones más grandes de PSAN. (Figura 3)

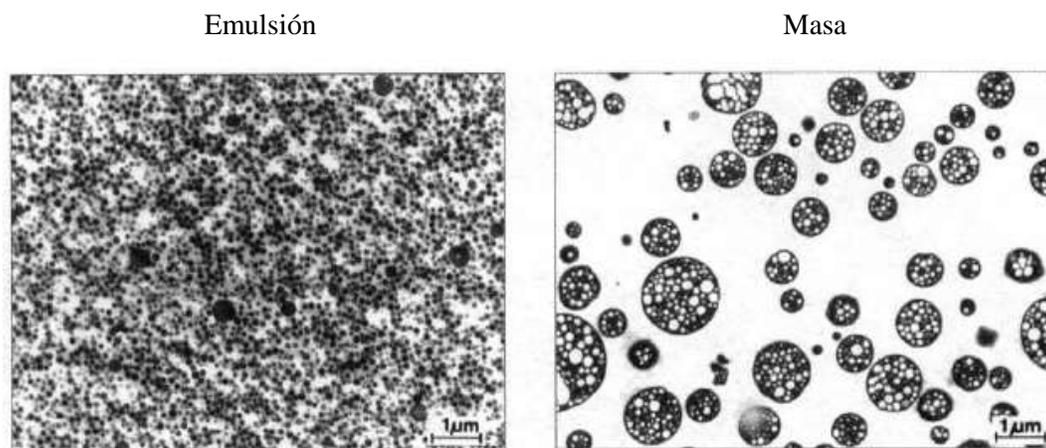


Figura 3. Diferencias morfológicas entre la polimerización en emulsión y en masa de ABS.

Herman. M., (2005), Encyclopedia of Polymer Science and Technology

La resistencia al impacto del ABS es una de las propiedades que más caracteriza a éste terpolímero y se ve afectada por la fracción volumen de la fase elastomérica, el tamaño de partícula y la distribución de tamaños. El SAN por sí solo es bastante frágil, pero con la presencia de la fase elastomérica distribuida uniformemente se obtiene ductilidad en la resina de ABS. Está reportado que las partículas de polibutadieno inducen la deformación plástica en la fase de SAN a una escala microscópica.

La resistencia al impacto del ABS incrementa con el contenido de la fase elastomérica. La mayoría de las resinas comerciales de ABS tienen un contenido de caucho de entre 10-35% en peso.

El tamaño de la fase elastomérica y la distribución de tamaños se ven afectados por el tipo de proceso de síntesis. Normalmente, si se emplea el proceso de emulsión para la fabricación de ABS se obtienen tamaños de 200 – 400 nm, mientras que si se emplea el proceso de polimerización en masa se obtienen tamaños de partícula del rango de entre 1 y 2 μm .

Los valores de resistencia a la tensión y flexión se ven fuertemente afectados por la fracción volumen del elastómero aunque, a diferencia del módulo, los valores del esfuerzo no son independientes al tamaño de partícula del elastómero. Se encuentra bien estudiado que el esfuerzo a la tensión disminuye con un determinado valor de fracción volumen del elastómero o con un incremento en el diámetro de las partículas. (Herman, 2005)

2.1.3. Procesos de fabricación

El proceso de fabricación del ABS consiste en la polimerización por radicales libres empleando técnicas como emulsión o en solución (masa). Ambas técnicas cuentan con ventajas y desventajas una con respecto a la otra y a pesar de que el proceso por emulsión es el más empleado a nivel comercial, las ventajas del proceso en masa están relacionadas con la ausencia de contaminantes y una menor generación de residuos, además de ser un proceso de menor complejidad que el de emulsión.

El proceso de fabricación de ABS por emulsión consiste en una serie de diferentes etapas, durante la primera etapa se lleva a cabo la reticulación del polibutadieno de manera simultánea a la polimerización, el segundo paso consiste en la polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia del polibutadieno donde parte del estireno-acrilonitrilo se injerta sobre el polibutadieno. Posteriormente el polibutadieno injertado se mezcla con SAN; preparado previamente por emulsión,

y finalmente se coagula. Dentro del empleo de la técnica en masa para la obtención de ABS se encuentran dos opciones, ya que se puede emplear polibutadieno o copolímero de butadieno-estireno para posteriormente disolverlo en una mezcla de los monómeros de estireno y acrilonitrilo, una vez realizado esto se incrementa la temperatura y se mantiene la agitación de la mezcla hasta que se genera la separación de partículas de polibutadieno en una matriz de estireno-acrilonitrilo polimerizado, las partículas de polibutadieno se encuentran ocluidas en el copolímero de estireno-acrilonitrilo. Se lleva a cabo la remoción del solvente empleado y del monómero que no reaccionó para tener únicamente los componentes de interés que forman el ABS (Bredeweg, 1979). En este proceso existe una serie de reactores conectados entre sí. La polimerización inicial se lleva a cabo aumentando la temperatura para la generación de radicales libres en el sistema, al inicio de la reacción se lleva a cabo el injerto de las cadenas de polibutadieno y posteriormente se lleva a cabo el entrecruzamiento de éstas. El paso final es la eliminación del monómero residual y el disolvente. (Figura 4)

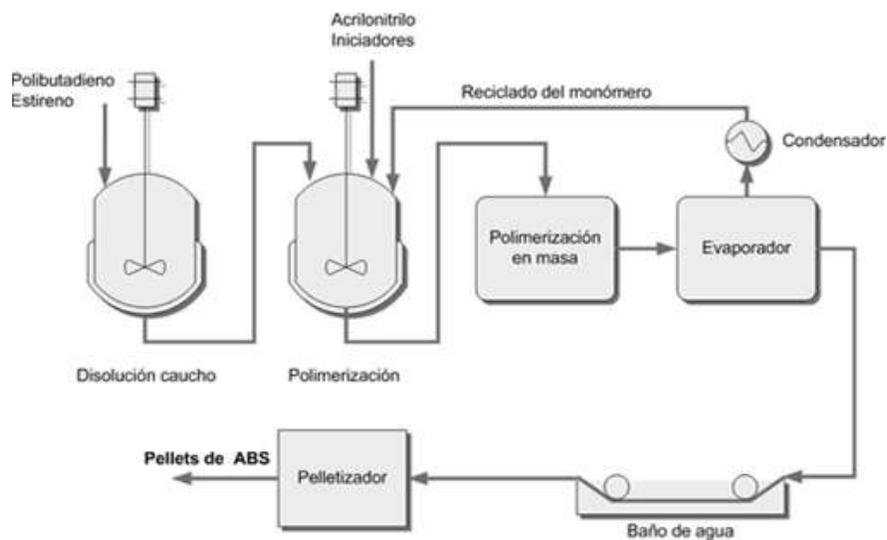


Figura 4. Esquema de polimerización en masa de ABS. Textos científicos.com (2005) Proceso de polimerización en masa. <https://www.textoscientificos.com/polimeros/abs/obtencion>

En ambos casos, el proceso se rige por factores como la concentración de iniciador y del agente de transferencia de cadena, entre otras condiciones de proceso.

Para la fabricación del ABS por el proceso en masa es necesario controlar parámetros como la viscosidad, esfuerzo de corte y la tensión interfacial para obtener buenos resultados finales.

2.1.4. Aplicaciones

Inicialmente, durante el desarrollo del ABS, este se utilizó en la fabricación de carcasas de electrodomésticos y teléfonos; sin embargo, con el paso del tiempo obtuvo una alta demanda en el sector automotriz debido a que es un material ligero y con alta resistencia al impacto, lo que genera un menor consumo de combustible en automóviles. Posteriormente, se le dieron otros usos como en cascos deportivos y en aleaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) para la fabricación de las carcasas de los retrovisores y el policloruro de vinilo (PVC) para la construcción de televisores por su alta resistencia a la flama (Herman, 2005).

Poco tiempo después de que el ABS fuera patentado y comercializado bajo el nombre de Cyclolac™ en 1957, se generó un gran interés por generar una versión de ABS con alta resistencia térmica por lo que se empleó α -metil estireno como un reemplazo parcial del estireno tanto en el injerto como en la matriz. A partir de esta modificación se obtuvo un polímero de ABS con mayor temperatura de deflexión. La temperatura de deflexión podía variar acorde al contenido de α -metil estireno. La nueva versión del ABS se introdujo a la industria automotriz en 1958. A pesar del gran éxito obtenido por esta nueva versión de ABS, éste era mucho más difícil de procesar por el aumento en la viscosidad generado por los grupos metilos del estireno (Scheirs, 2003).

La siguiente tecnología desarrollada fue la producción de un ABS transparente. Normalmente el ABS es opaco debido a la dispersión de la luz generada por los dominios de PB por lo que se enfocaron en la producción de dominios más pequeños; sin embargo, esto resultó en la pérdida de resistencia al impacto. Posteriormente se añadió un cuarto monómero, el metil metacrilato (MMA) para minimizar la variación del índice de refracción del ABS. Gracias a este desarrollo se introdujo al mercado el Cyclolac™ CIT (Scheirs, 2003).

El ABS a pesar de contar con buena resistencia química, facilidad de procesamiento y excelentes propiedades mecánicas también cuenta con la desventaja de que es flamable por lo que se han realizado diversos estudios para mejorar su resistencia al fuego.

Los aditivos retardantes de flama más utilizados son los compuestos halogenados, principalmente los que contienen bromo como por ejemplo el óxido decabromodifenilo (DBDPO) y el tetrabromobisfenol (TBBPA); sin embargo, el uso de este tipo de retardantes a la flama ocasiona contaminación al medio ambiente y problemas en la salud de quien se exponen a ellos.

En 1980 el grupo Toyota patentó el desarrollo de un nanocompuesto poliamida 6/montmorillonita. A partir de éste descubrimiento se ha reportado la generación de diversos tipos de nanocompuestos poliméricos con diferentes atributos; entre ellos, mejor resistencia a la flama. (Fernández C., 2011).

Durante el 2003 Shaofeng *et al.* publicaron un estudio de la estabilidad térmica y flamabilidad de nanocompuestos ABS/montmorillonita. Los nanocompuestos fueron fabricados en un extrusor doble husillo a partir de mezclado en fundido. Los resultados obtenidos por TGA y calorimetría de cono demostraron que los nanocompuestos de mayor tamaño de partícula formaban compuestos intercalados, por lo que fueron más efectivos que los nanocompuestos con montmorillonita de menor tamaño de partícula, los cuales generaron compuestos delaminados. (Wang S., 2003)

Cuatro años después, durante el 2007, Patiño *et al.* reportaron la generación de nanocompuestos de ABS/montmorillonita mediante mezclado en fundido. Durante éste estudio se utilizaron polímeros de ABS con 10% y 19% de acrilonitrilo; de igual forma se evaluó el empleo de 4 tipos de montmorillonita, una natural (Cloisite Na+) y 3 comerciales modificadas (Cloisites 10A, 20A y 30B). Los nanocompuestos fueron analizados utilizando diferentes técnicas de caracterización. Los análisis obtenidos mediante TEM y XRD confirmaron que cuando se utilizó el ABS con mayor contenido de acrilonitrilo se obtenía una mejor dispersión, intercalación, exfoliación y mejoras en la resistencia a la flama de los materiales. No obstante, de todos los materiales empleados, los que contenían Cloisite 20A y 30B presentaron los mejores resultados en cuanto a estabilidad térmica y retardancia a la flama. (Patiño S., 2007)

En el 2013 Hai-qing *et al.* prepararon una alternativa de retardante a la flama libre de halógenos para emplearse en ABS y favorecer las propiedades anti flama de éste material. Éste proceso se llevó a cabo empleando poli (p-feniltereftalimida) (PPTA) y polifosfato de amonio (APP). El sistema presentó buena retardancia a la flama en las resinas de ABS. El análisis de retardancia a la flama se llevó a cabo bajo las pruebas de LOI y UL-94 V-0. De acuerdo a las pruebas realizadas por análisis termogravimétrico (TGA) acoplado a FTIR junto con las micrografías obtenidas por SEM, se observó una carbonización más compacta y homogénea en la muestra. El contenido residual de ácido fosfórico desempeñó un papel importante generando una estabilidad temprana en el proceso de carbonización (Hai-qing, 2012).

2.2. CARGAS MINERALES SILICEAS

2.2.1. Tipos de cargas

Las cargas minerales silíceas, y más específicamente las del tipo filosilicato son materiales de grano fino generados en formaciones geológicas, las cuales cuentan con una estructura característica de la que deriva su nombre "phyllon" proveniente el griego que significa "hoja" y "silic" del latín que significa "pedernal".

Las arcillas son materiales que surgen a partir de la agregación de silicatos de aluminio derivados del proceso de descomposición de distintos minerales. Estos silicatos se encuentran hidratados y, de acuerdo a la presencia de impurezas, pueden exhibir diferentes colores. La arcilla es un aluminosilicato (ya que contiene óxido de aluminio y sílice) desde el punto de vista químico, y un coloide (un sistema compuesto por al menos dos fases) desde una perspectiva física.

Las arcillas se dividen en dos grupos, las de aspecto laminar (filosilicatos) y los fibrosos. La vermiculita y la montmorillonita pertenecen al grupo de los filosilicatos.

Para entender la conformación de la estructura cristalina de los filosilicatos es necesario conocer la diferencia entre los términos "planos", "láminas" y "capas". (Sepúlveda, 2006)

Un plano consiste de uno o más tipos de átomos, por ejemplo, un plano de átomos de silicio y aluminio. Las capas están compuestas por un conjunto de planos y las láminas están comprendidas por el conjunto de capas. En la Figura 5 se puede observar de manera más clara la diferencia entre lámina, capa y plano.

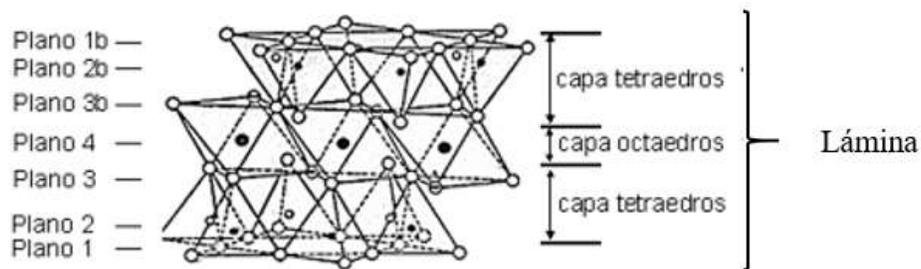


Figura 5. Diferencia entre plano, capa y lámina. Sepúlveda R., (2006) Preparación de nanocompósitos basados en copolímeros de etileno-1-octeno/arcillas y mezclas de polipropileno/arcillas y estudio de sus propiedades. (Tesis de posgrado).

Las láminas presentan una estructura cristalina generada por el apilamiento de capas. La primera capa está formada por tetraedros de composición T_2O_5 donde T corresponde a Si^{+4} , y en ocasiones Al^{+3} o Fe^{3+} . Estos tetraedros individuales se unen a los tetraedros vecinos mediante enlaces covalentes, lo que origina un modelo de retículo. (Weaver, 1973) (Sepúlveda, 2006).

La segunda capa (capa octaédrica), está formada por cationes rodeados de 6 átomos de oxígeno, coordinados octaédricamente. Los octaedros se unen lateralmente compartiendo las aristas en una estructura laminar bidimensional. Los cationes octaédricos son comúnmente Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} (Zapata, 2009).

El plano de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica se compone de los átomos de oxígeno apicales (oxígenos sin compartir), uniendo a un Mg^{2+} o Al^{3+} octaédrico. Sin embargo, no todos los vértices del plano basal octaédrico, se comparten con los átomos de silicio contenidos en los tetraedros, por lo que para compensar su carga se unen a un hidrógeno (H), con lo cual se forman grupos hidroxilo (OH), originando que las arcillas sean materiales hidrofílicos (Franco E., 2009).

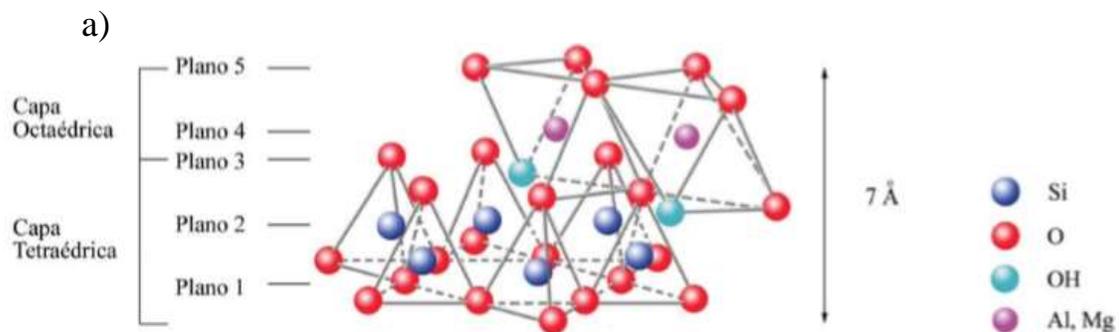
Existe una gran variedad de filosilicatos, por lo que se han generados subdivisiones tomando en cuenta distintas particularidades. La mayor subdivisión de los silicatos se basa en el tipo de combinaciones de las láminas tetraédricas y octaédricas (Velde, 2008)

El tipo de mineral arcilloso 1:1 consiste en una lámina tetraédrica y una lámina octaédrica. Estas dos hojas tienen aproximadamente 7 Å de espesor. Esta división se encuentra subdividida en dos grupos: caolinita (dioctaédrica) y serpentina (trioctaédrica). Los minerales de caolinita son todos silicatos de aluminio hidratados puros, mientras que los minerales serpentinos, consisten en una lámina tetraédrica y una lámina octaédrica que contiene magnesio con sólo pequeñas cantidades de aluminio.

Los silicatos de tres capas o 2:1 consisten en dos láminas tetraédricas de sílice entre las que se encuentra una lámina octaédrica. Estas tres hojas forman una capa de aproximadamente 10 Å de espesor. Los oxígenos en las puntas de los tetraedros apuntan hacia la lámina octaédrica central y sustituyen a dos tercios de los hidroxilos coordinados octaédricamente.

Entre las unidades 2:1 hay un plano de cationes, a los que se les denomina cationes intercalares. El potasio es el más común, pero también pueden presentarse el sodio y el calcio. A este tipo de silicatos pertenece la vermiculita y la montmorillonita. (Weaver, 1973)

En la Figura 6 se observa el acomodo de las capas tetraédricas y octaédricas de los filosilicatos del tipo 1:1 y 2:1.



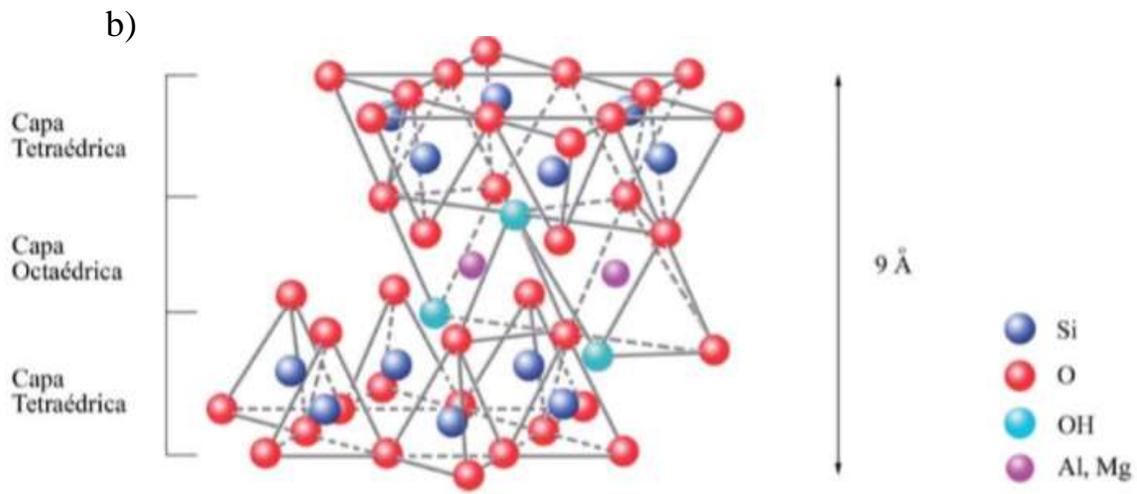


Figura 6. Capas tetraédricas y octaédricas de los filossilicatos. a) Estructura cristalina correspondiente a la lámina 1:1. b) Estructura cristalina correspondiente a la lámina 2:1. Franco, E. (2009). Recuperado de file:///C:/Users/ccposgrado/Downloads/44_Estructura.pdf

2.2.2. Estructura cristalina y composición de la vermiculita

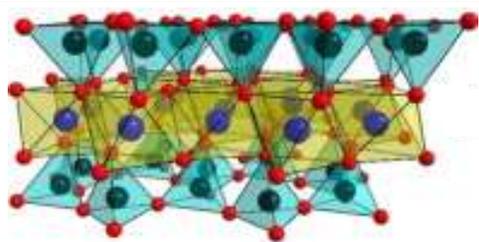
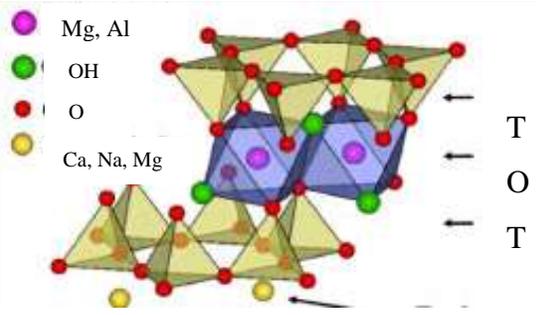
La vermiculita y la montmorillonita son filossilicatos del tipo 2:1. Existen diversos estudios donde se busca emplear montmorillonita como agente retardante a la flama, y considerando las similitudes estructurales entre ellas, así como el bajo costo de la vermiculita comparado con la montmorillonita, se busca introducir el empleo de la vermiculita a éste mismo tipo de aplicaciones.

La montmorillonita y la vermiculita, cuentan ambas con un sistema cristalino monoclinico; sin embargo, existen algunas diferencias entre ellas. Todos los tetraedros en las hojas de la montmorillonita contienen iones Si^{4+} pero en el caso de la vermiculita, se produce en ocasiones Al^{3+} como ion sustituto en lugar de algunos de los Si^{4+} . Tanto en la vermiculita como en la montmorillonita el aluminio es el ion presente en la lámina central, pero aproximadamente ocho de los octaedros de la montmorillonita contienen Mg^{2+} como un ion sustituyente para el Al^{3+} , mientras que en la vermiculita puede presentarse Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{2+} . La fuerza de unión entre los cationes y las láminas no es muy fuerte y depende de la cantidad de agua presente. En las montmorillonitas secas, la fuerza de unión es relativamente fuerte. En ambos casos cuando se producen condiciones húmedas, el agua es arrastrada hacia dentro del espacio intercapa entre las hojas y hace que la arcilla se hinche de manera importante (arcilla expandida), no obstante, la expansión de la vermiculita es menor con respecto a la montmorillonita. Un rasgo característico de la montmorillonita es la superficie extensa para la adsorción de agua y iones, por lo tanto, la capacidad de intercambio catiónico de la

montmorillonita es muy alta. Las capas del grupo de la montmorillonita varían en espesores de 0,98 a 1,8 nm o más mientras que el espaciamiento de capas en la vermiculita varía de 1.0 a 1.5 nm o más. (White, 1987)

En la Tabla 1 se resume las similitudes y diferencias entre la vermiculita y la montmorillonita.

Tabla 1. Comparación de vermiculita vs montmorillonita

VERMICULITA	MONTMORILLONITA
 <p>● Si, Mg, Al ● Al, Fe, Mg ● O, OH</p>	 <p>● Mg, Al ● OH ● O ● Ca, Na, Mg</p> <p>T O T</p>
$(Mg, Fe, Al)_3[(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2] \cdot n(H_2O)$	$(Al, Mg)_2[Si_4O_{10}(OH)_2] \cdot n(H_2O)$
Mineral arcilloso de tipo 2:1	Mineral arcilloso de tipo 2:1
Cationes presentes entre las capas: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} y H_2O	Cationes presentes entre las capas: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} y H_2O
Sistema cristalino monoclinico	Sistema cristalino monoclinico
Átomos centrales: Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{2+}	Átomos centrales: Al^{3+} y/o Mg^{2+}
Espesor de las capas: 1-1.5 nm	Espesor de las capas: 0.98-1.8 nm

2.3. ADITIVOS UTILIZADOS PARA EL TRATAMIENTO DE CARGAS

2.3.1. Silanos

Los silanos son compuestos versátiles empleados en una gran cantidad de aplicaciones, como promotores de adhesión, agentes de entrecruzamiento y agentes de acoplamiento. Esta variedad de aplicaciones se debe básicamente a que los silanos son compuestos con cuatro grupos sustituyentes unidos al átomo de silicio. Estos cuatro grupos sustituyentes pueden tener casi cualquier combinación de grupos reactivos orgánicos, inorgánicos o, incluso, no reactivos. (Shefali G., 2006)

Los silanos se emplean comúnmente como agentes de acoplamiento para la modificación de cargas minerales y fibras para la fabricación de compuestos poliméricos reforzados o con propiedades antiplama. Los agentes de acoplamiento actúan comúnmente como una interfase entre una resina y una arcilla (Shefali G., 2006). Los silanos cuentan con la fórmula general $Y-(CH_2)_3-Si-(OR)_3$, donde el grupo funcional "Y" puede variar para optimizar la reactividad con la matriz polimérica y la fibra o mineral. Los grupos "OR" comúnmente son cadenas pequeñas de éteres que se hidrolizan fácilmente con el agua y generan un grupo trisilanol reactivo. (Leyden, 1985).

2.3.2. Procesos de tratamiento superficial

La sililación implica el desplazamiento de un hidrógeno activo (normalmente presente en un grupo hidroxilo) por un grupo organosilano.

Se ha reportado que en la industria de los plásticos se emplean silanos como agentes de acoplamiento para mejorar la compatibilidad entre la matriz orgánica y la superficie inorgánica de la carga mineral. Para unir cualquier polímero dado a un refuerzo mineral, se selecciona un silano que tenga un grupo organofuncional adecuado para unirse al polímero. La unión al polímero puede ser mediante copolimerización pero también puede implicar la interdifusión y la formación de redes de polímeros interpenetrados (IPN) (Leyden, 1985).

Todos los agentes de acoplamiento del tipo silano comerciales tienen tres grupos reactivos del tipo alcoxi que son capaces de sililar la superficie mientras se reticulan a una estructura de polisiloxano. Se forman enlaces covalentes estables entre el agente sililante y la superficie mineral (Figura 7).

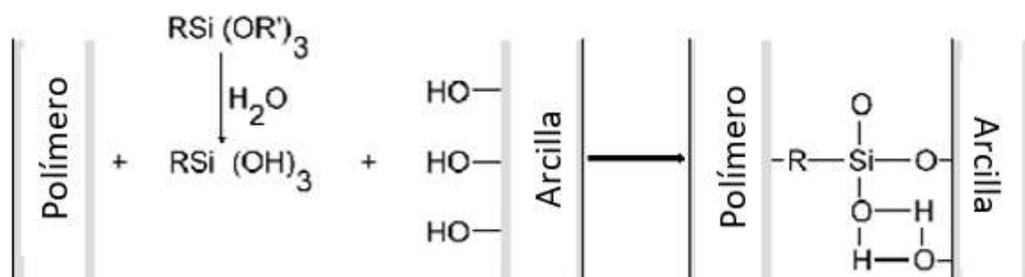


Figura 7. Naturaleza de enlaces polímero-mineral a través de agentes de acoplamiento.

2.3.3. Propiedades de las cargas tratadas

La modificación de la interface entre un polímero orgánico y un sustrato inorgánico puede tener muchos resultados benéficos en la fabricación de compuestos, pero los agentes de acoplamiento se definen como materiales que mejoran la resistencia química (especialmente al agua) del enlace a través de la interface (Pleudemann, 1982)

Existen distintas publicaciones donde se reporta el empleo de silanos en conjunto con fibras naturales y/o cargas minerales para mejorar propiedades específicas en los materiales tratados. En ocasiones los silanos son utilizados como agentes de acoplamiento para materiales compuestos de cargas inorgánicas - polímero. (Leyden, 1985).

Entre los diversos avances científicos y tecnológicos que se han dado en los últimos años dentro de la industria del plástico, se ha reportado que el uso de silanos para mejorar la interacción química (acoplamiento) en compuestos del tipo polímero-arcilla, favorece la retardancia a la flama de diversos polímeros.

En 1999, Johansson *et al.* reportaron el estudio de la adsorción de agentes de acoplamiento de tipo silano en la superficie de la caolinita. En dicho trabajo, se utilizaron diferentes tipos de agentes de acoplamiento entre los que se encontraron el N- (2-aminoetil) -3 aminopropiltrimetoxisilano (Z-6020), N- (2- (vinilbencilamino) etil) -3-aminopropiltrimetoxisilano (Z-6032) y el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Z-6040); en todos los casos se utilizó agua y etanol como disolventes. Los silanos adsorbidos se analizaron utilizando espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de difracción difusa (DRIFT) y espectroscopia FT-Raman. En los resultados experimentales se encontró que los agentes de acoplamiento de tipo silano formaban grupos silanol al disolverse en agua. Los espectros Raman de soluciones acuosas de los silanos mostraron que se produjo la condensación de los silanoles en oligómeros. En el análisis por infrarrojo se observó un pico a 1000 cm^{-1} el cual fue asignado a las vibraciones de Si-O-Si, indicando con ello que se produjo polimerización. Se observó un comportamiento similar cuando los silanos se disolvieron en etanol. Los espectros de DRIFT mostraron que los agentes de acoplamiento del tipo silano se adsorbieron sobre la superficie de la caolinita por lo que los autores propusieron que los oligómeros se unieron a la superficie de caolinita sólo por enlaces de hidrógeno sin formar enlaces covalentes (Johansson, 1999).

Durante el 2004, Alkadasi, Hundiwale y Kapadi llevaron a cabo el estudio del uso de ceniza ligera como carga de relleno para polibutadieno para mejorar el esfuerzo tensil y el módulo de Young del elastómero. Para ello, se utilizó como agente de acoplamiento el silano [(Si-69): Bis (3-trietoxi silil propil) tetrasulfuro], mezclando el polibutadieno y el aditivo silano en un molino de rodillos para su posterior vulcanización. Los ensayos mecánicos y los resultados de SEM revelaron una eficiente

distribución de las partículas de ceniza en la matriz polimérica en los compuestos tratados con el agente de acoplamiento de tipo silano, a diferencia de los materiales generados sin tratamiento. Así mismo, se obtuvieron mejoras de un 193% en el módulo tensil y 170% en el módulo de Young de los materiales fabricados con ceniza tratada superficialmente con respecto al butadieno formulado con ceniza sin tratamiento (Alkadasi N., 2004).

Song y Sandí trabajaron en conjunto durante el 2011 para caracterizar la superficie de la montmorillonita después de ser modificada con diferentes tipos de organosilanos. Primero extrajeron entre 93-95% de montmorillonita proveniente de una bentonita para posteriormente tratarla con octadeciltriclorosilano ($C_{18}H_{37}SiCl_3$) y octadeciltrimetoxisilano [$C_{18}H_{37}Si(OMe)_3$]. El porcentaje de tratamiento superficial de las arcillas modificadas dependió del organosilano y del disolvente empleado, y oscilaron entre 10 y 25% en peso. Los autores reportan la absorción y unión de las especies orgánicas a la superficie externa de la montmorillonita a través de la condensación presentada por la presencia de los grupos hidroxilo. El tratamiento de la montmorillonita dio como resultado un recubrimiento hidrófobo que actuó como una "jaula" alrededor de las partículas de arcilla para limitar la difusión. Se concluyó que el disolvente utilizado puede afectar a la cantidad de silano orgánico depositado sobre las partículas de arcilla. Considerando la aplicación final de las muestras estudiadas, Song *et al.* redactaron que el sistema de encapsulación presentado en las muestras fue apto para permitir la remediación económica y el almacenamiento de materiales peligrosos (Song, 2001).

A pesar de que existen diferentes trabajos donde se presenta el empleo de agentes de acoplamiento de tipo organosilano, es necesario tomar en cuenta distintas consideraciones para elegir un agente adecuado que pueda favorecer la interacción arcilla-polímero sin sacrificar propiedades importantes de los materiales poliméricos. Algunas de las consideraciones que se deben tomar en cuenta son: la reactividad de la superficie de la arcilla (densidad de los grupos hidroxilo superficiales), características del silano como número de grupos funcionales reactivos, así como las condiciones de reacción (temperatura de reacción y solvente a emplear). (Hongping H., 2013)

2.4. DESCOMPOSICIÓN Y COMBUSTIÓN DE POLÍMEROS

En general todos los plásticos pueden sufrir algún tipo de degradación durante su tiempo de vida y esto impacta directamente a las propiedades del material. La combustión de los materiales poliméricos implica la presencia de una fuente externa de energía térmica, la presencia de oxígeno en el medio y el material polimérico que actúa como combustible para la generación de la llama.

En muchos casos los polímeros inician o propagan el fuego ya que, siendo compuestos orgánicos, se descomponen formando productos volátiles y combustibles cuando se exponen al calor. El proceso de descomposición de los polímeros se puede dividir en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. La descomposición se presenta por una serie de reacciones en donde se presenta el rompimiento de las cadenas poliméricas generando compuestos volátiles inflamables de bajo peso molecular que se difunden en la flama. La degradación térmica consiste básicamente en la descomposición de largas cadenas orgánicas en los sitios de unión de menor energía, para dar lugar a la formación de pequeños fragmentos de cadena, aunque también se pueden descomponer por otros mecanismos como la de polimerización. La mayoría de los gases generados durante la descomposición son hidrocarburos volátiles altamente inflamables. Dependiendo de la naturaleza química del polímero éste se puede descomponer desde un 30% hasta un 100% en productos inflamables (gases inflamables), residuo sólido y partículas sólidas suspendidas (humo). La combustión de los polímeros depende de la temperatura a la cual el polímero desprende gases volátiles inflamables, normalmente esta temperatura se encuentra entre 300 °C a 600 °C para la mayoría de los polímeros. (Cabrera E., 2014).

La velocidad de calentamiento depende de distintas propiedades del polímero entre las cuales se encuentran el calor específico, densidad, conductividad térmica y calor latente de fusión y evaporación

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a sus características de combustión de la siguiente manera:

- Plásticos que no se queman
- Plásticos que se queman pero que se autoextinguen
- Plásticos que se queman y que no se autoextinguen

Dentro de la clasificación de los polímeros que se queman y no se autoextinguen se encuentra el ABS. Para esta clasificación de polímeros es muy común estudiar la adición de retardantes a la flama, ya que al no apagarse con facilidad pueden generar no solo un incendio sino la propagación de éste mismo, lo que puede ocasionar pérdidas humanas y económicas (Kalpakijian, 2002).

La flamabilidad (capacidad de sustentar la combustión) de los polímeros varía de manera importante dependiendo de la composición química del polímero. Es posible reducir la flamabilidad de los polímeros ya sea fabricándolos a partir de materias primas menos inflamables, o mediante la adición de retardantes a la flama, como por ejemplo ciertos compuestos halogenados, hidróxidos e incluso arcillas. (Mouritz, A., 2007)

A continuación, se muestra un esquema del ciclo de combustión de los polímeros y las etapas donde pueden actuar los agentes retardantes de flama. (Figura 8)

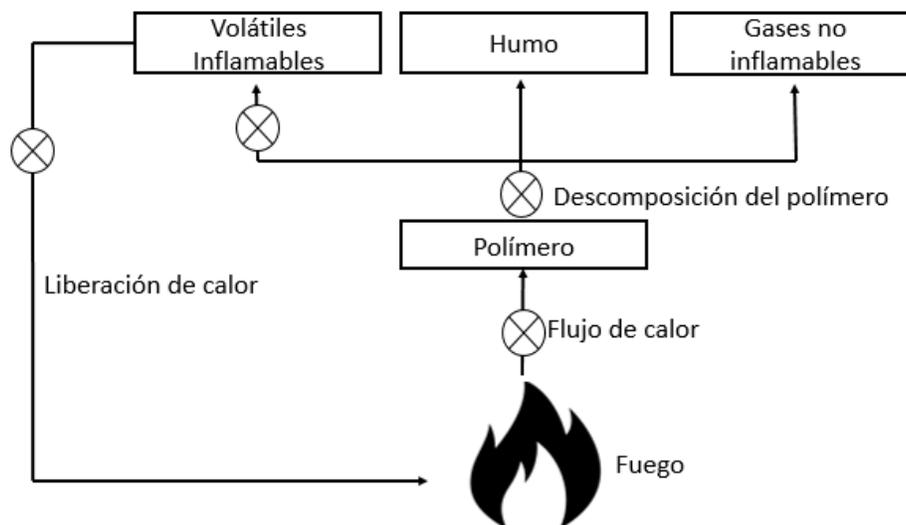


Figura 8. Ciclo de combustión de los polímeros y las etapas donde pueden actuar los agentes retardantes de flama. Cabrera E., *et al* (2014), Estudio de nanocompuestos a base de polietileno con hidróxido de magnesio e hidrotalcita como retardante de flama. (Tesis doctoral)

2.5. COMPUESTOS RETARDANTES DE FLAMA

Los incendios son catástrofes que ocasionan no sólo pérdidas materiales sino también humanas. Un reciente estudio reporta que estadísticamente más de 12 millones de incendios ocurren cada año en Estados Unidos, Europa, Rusia y China, matando a aproximadamente 166, 000 personas e hiriendo a varios cientos de miles. Se reporta una pérdida de aproximadamente 500 millones de dólares por año, pero, a pesar de las altas cifras presentadas en este estudio, cabe considerar que estas pérdidas son sólo aproximaciones y es difícil saber con exactitud la magnitud de los daños que ocasionan los incendios y no solamente en los países mencionados (Wilkie, 2010)

A lo largo del tiempo, se han desarrollado materiales poliméricos retardantes de flama los cuales se encuentran aditivados con productos que se descomponen de forma endotérmica y son importantes en aplicaciones donde los polímeros tienen una probabilidad significativa de estar expuestos a una fuente de ignición, son fáciles de encender, se encuentran cerca de materiales fáciles de encender y en situaciones donde el tiempo es clave para evacuar personas. La presencia de cargas retardantes en

polímeros puede influenciar fuertemente sus características de combustión, incluyendo la resistencia a la flamabilidad y la emisión de gases tóxicos.

Para que un retardante a la flama sea comercialmente atractivo, es necesario que cumpla con una serie de requisitos como tener disponibilidad y bajo costo, baja toxicidad, ser fácilmente procesables, no aportar color que pueda afectar en la apariencia del producto final y tener un bajo contenido de impurezas perjudiciales que puedan ocasionar la degradación prematura del polímero.

En base a los requerimientos comerciales mencionados anteriormente, se han investigado una serie de distintos tipos de aditivos con un importante potencial para ser empleados como retardantes de flama, entre los que se encuentran los hidróxidos de aluminio y magnesio, carbonatos y diferentes tipos de arcillas.

El uso aditivos retardantes de flama durante la formulación de materiales poliméricos tiene como objetivo inhibir o reprimir alguna de las etapas del proceso de propagación del fuego. Dependiendo del mecanismo de acción, los retardantes a la flama pueden actuar tanto en la fase condensada (sólida) o en la fase gaseosa. En la fase condensada actúan absorbiendo calor y al mismo tiempo diluyendo al polímero; de ésta forma se retarda la descomposición térmica y adicionalmente se forma una capa de residuos de combustión (char) que sirve como aislante térmico y barrera a gases.

En la fase gaseosa los retardantes actúan inhibiendo la producción de radicales libres que generan las reacciones exotérmicas, o bien, generando especies que enfríen el medio y diluyan los gases combustibles que se generan como producto de su descomposición (Cabrera E., 2014).

Liu Bo *et al.*, estudiaron en el 2007 la estabilidad térmica, retardancia a la flama y comportamiento reológico del ABS tratado con sulfato de hidróxido de magnesio hidratado (MHSH) y estearato de zinc ($ZnSt_2$). En este caso se empleó el $ZnSt_2$ como aditivo para mejorar la dispersión del MHSH en el ABS y se evaluó la morfología y propiedades de la mezcla final ABS/MHSH. Los compuestos se prepararon mediante mezclado en fundido utilizando un mezclador marca Rheomix- 600 mixer a 200° C y 60 rpm durante 8 minutos. La caracterización de las mezclas se realizó empleando microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de cono. Los resultados morfológicos obtenidos por SEM indicaron que el estearato efectivamente ayudó a la dispersión del hidróxido en el ABS. En las pruebas de calorimetría de cono se observó que la velocidad de liberación de calor y la pérdida de masa disminuyó considerablemente con el incremento en el contenido de MHSH. Los compuestos con estearato presentaron una menor velocidad de liberación de calor con respecto a las muestras que no contenían estearato. (Liu, 2007)

Más recientemente en el 2014, Ningjing y Xiangting reportaron en conjunto el estudio de retardancia a la flama y el mecanismo sinérgico del ABS tratado con hipofosfito de aluminio (AHP), cianurato

de melamina (MCA) y hule de silicón (SiFR) como retardante a la flama sinérgico. El comportamiento térmico de los compuestos fue evaluado mediante TGA, la prueba UL-94 vertical, el método de calorimetría de cono e índice limitante de oxígeno (LOI). La parte experimental consistió primero en el secado al vacío del ABS, SiFR, MCA y AHP durante 4 horas a 80°C. Para llevar a cabo el mezclado del ABS con los retardantes a la flama se utilizó un extrusor doble husillo CTE-20, el intervalo de temperatura que se empleó osciló entre 180-210°C y la velocidad de rotación de los tornillos fue de 50 rpm. Los pellets que se obtuvieron fueron prensados en caliente y finalmente se analizaron placas de 3.2 mm de espesor. La presencia del AHP en el ABS presentó buena resistencia a la flama. El LOI de los compuestos de ABS incrementó en un 25% alcanzando la clasificación V-0 de la prueba UL-94. La incorporación de los agentes sinérgicos incremento, en ambos casos, la carbonización de las muestras (Ningjing, 2014).

2.5.1. Arcillas

Se conocen comúnmente como nanoarcillas a las estructuras de silicatos o filosilicatos laminares que poseen al menos una dimensión en la escala nanométrica. El ancho y el largo de las plaquetas pueden tener dimensiones más grandes (de 100 a 1000 nanómetros). Por esta razón, se afirma que los minerales de los nanocompuestos tienen una relación muy alta entre longitud y espesor (aspect ratio, en inglés o relación de forma), y que de esta manera el contacto entre ellos y los polímeros se hace a través de áreas superficiales muy altas.

Cuando se mezcla una arcilla laminar con un polímero, pueden formarse 3 tipos de materiales. El primer tipo es el material compuesto convencional, es decir, el que contiene arcilla en forma de tactoides que son capas o láminas aglomeradas de arcilla, sin intercalación. El segundo tipo es un nanocompuesto intercalado polímero-arcilla en donde la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante. El tercer tipo es un nanocompuesto polímero-arcilla exfoliado donde las láminas de arcilla están altamente dispersas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado mejora las propiedades, debido a la dispersión homogénea de la arcilla y al incremento del área interfacial que se logra entre el polímero y la arcilla (Figura 9).

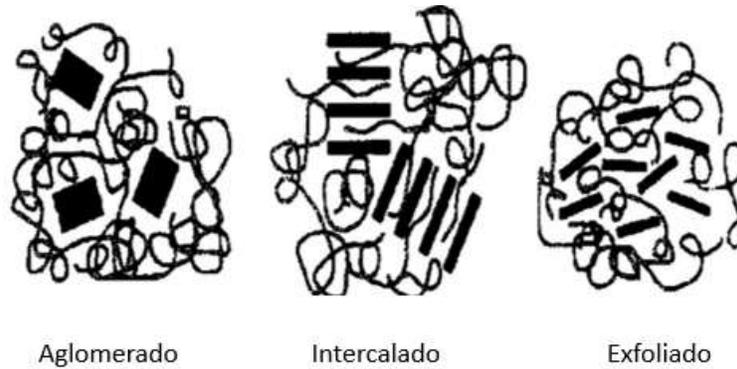


Figura 9. Tipos de nanocompuestos poliméricos con láminas de arcilla. Franco, E. (2009).

Recuperado de file:///C:/Users/ccposgrado/Downloads/44_Estructura.pdf

El nanocompuesto exfoliado normalmente presenta propiedades superiores al polímero virgen, debido a la dispersión homogénea de la arcilla y el área interfacial que se logra entre el polímero y la arcilla.

La compatibilidad entre las capas de arcilla y la matriz polimérica se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico sobre la arcilla. Esto incrementa la organofilicidad de la superficie de la capa de la arcilla, lo cual favorece la dispersión y exfoliación originando mejores propiedades en los materiales. La eficiencia del nanocompuesto está basada en la uniformidad de la dispersión de las placas a través de la matriz.

La presencia de nanoarcillas en polímeros puede influir fuertemente en sus características de combustión, resistencia al fuego, extensión y naturaleza del humo, así como también en los productos de la combustión. Esto genera la dilución de la fuente de combustible retardando la velocidad de difusión del oxígeno, o en algunos casos como con las poliamidas, reduciendo la tendencia a gotear del polímero. Además, la inclusión de la carga puede cambiar la capacidad calorífica y la conductividad térmica, causando mayores tasas de transferencia de calor, lo que también puede reducir la velocidad de combustión.

El efecto como retardante de flama de las arcillas básicamente consiste en que al momento de acercarse la fuente de ignición al polímero, la pirolisis comienza dando lugar a la formación de una barrera que no permite ni la entrada ni la salida de energía y materia por lo que esto en conjunto con el polímero carbonizado forman una barrera que impide la combustión. A esta barrera se le conoce comúnmente como “char” (Romero, 2007).

De manera más detallada, la incorporación de una pequeña cantidad de nanoarcillas en una matriz polimérica genera una lámina protectora durante la combustión. Durante el calentamiento, la viscosidad del nanocompuesto polímero-arcilla disminuye con el incremento de la temperatura y facilita la migración de las láminas de nanoarcilla a la superficie. De igual forma, la transferencia de calor genera la descomposición térmica de la superficie organomodificada y la creación de sitios con protones presentes que catalizan de manera importante la formación de un residuo carbonoso estable. Por lo tanto, la acumulación de la arcilla en la superficie del nanocompuesto actúa como una barrera protectora que limita la transferencia térmica, la combustión de productos volátiles y la difusión de oxígeno al material (Figura 10). (Laoutid F., 2009)

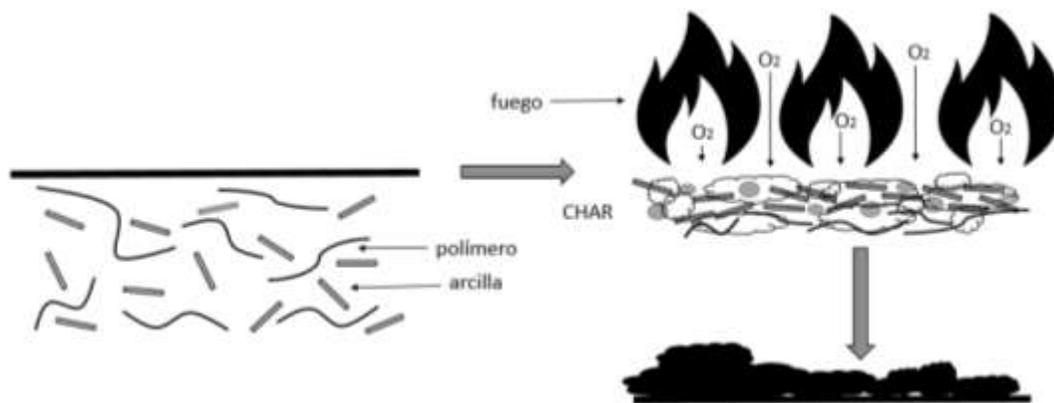


Figura 10. Mecanismo de acción de arcillas como retardante a la flama.

El espacio de la galería de una arcilla es hidrofílico, debido a la presencia de los cationes de sodio y la estructura de aluminio-silicato de la arcilla. Para permitir la inserción de un polímero hidrófobo dentro de este espacio, primero se debe hacer que este espacio sea organofílico. Esto se logra mediante intercambio iónico del catión sódico por una sal de amonio organofílica o mediante el empleo de algún agente de acoplamiento que modifique los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la arcilla.

Las dos arcillas más utilizadas como materia prima para las nanoarcillas son la montmorillonita y la bentonita. La estructura de las nanoarcillas se conforma de láminas o plaquetas con espesor de 1 nm y son modificadas superficialmente para poder dispersarse en las matrices poliméricas (Le Bras, 2003).

Las nanoarcillas se han utilizado en los sectores de envases de consumo, automotriz, electrodomésticos, construcción y electricidad.

Aalaie y Rahmatpour llevaron a cabo en el 2007, el estudio de nanocompuestos ABS-montmorillonita para incrementar las propiedades mecánicas del ABS. La mezcla se realizó en un mezclador interno

y realizaron análisis mediante Difracción de Rayos X (XRD), reometría capilar y ensayos de flexión, tensión e impacto. El análisis por XRD reveló una buena dispersión de las partículas de montmorillonita en el ABS así como la presencia de una estructura intercalada. En las pruebas mecánicas se demostró que el modulo flexible incrementó con el incremento en el contenido de montmorillonita. Por el contrario, la resistencia a la flexión y el impacto disminuyó con el incremento en el contenido de nanoarcilla (Aalaie, 2007).

Xia *et al.* publicaron en el 2008 el uso sinérgico de la zeolita en compuestos de ABS en combinación con retardantes a la flama libres de halógenos. En el estudio se utilizaron el polifosfato de amonio (APP) y el pentaeritritol (PER) como retardantes a la flama intumescentes (IFR); de igual forma se empleó la mezcla de ABS/ IFR/ zeolita y se estudió el comportamiento térmico, propiedades mecánicas, microestructura y procesabilidad. Se utilizaron 2 tipos de zeolitas para realizar el análisis de los compuestos, la zeolita 4A ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y la zeolita 13X ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{-SiO}_2$). Se realizó un mezclado en fundido a 180°C y de acuerdo a los resultados obtenidos, se concluyó que el efecto sinérgico ABS/IFR dependió de la cantidad y de la estructura de las zeolitas empleadas. . La zeolita 4A promovió la esterificación catalítica de los IFR por lo que aceleró el proceso de formación de capa carbonosa en las muestras. De igual forma la zeolita 4A, la cual tenía una mayor polaridad, contribuyó a mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos (Xia, 2008).

Attia *et al.* publicaron en el 2013 el efecto sinérgico de nanotubos de halloysita en las propiedades de flamabilidad del ABS. Se empleó polifosfato de amonio, polifosfato de melanina y pentaeritritol como agentes intumescentes. Para llevar a cabo la preparación de las muestras primero se disolvió ABS en acetona junto con los nanotubos y se mezclaron a 2000 rpm durante 3 horas y posteriormente se añadieron los agentes intumescentes, sumando en total 6 horas de mezclado. El análisis de las muestras se llevó a cabo mediante TGA, TEM y calorimetría de cono. Los resultados indicaron la reducción de la emisión de gases tóxicos en la mezcla ABS-halloysita, específicamente la emisión de CO disminuyó en un 31% y la de CO_2 en un 44%. Se encontró un efecto sinérgico en la mezcla con ABS, nanotubos de halloysita y agentes intumescentes por lo que se mejoró la estabilidad térmica y la retardancia a la flama de los compuestos por lo que se encontró de igual forma una disminución en la emisión de gases tóxicos (25% para CO y 62.6% para CO_2). Estos resultados se obtuvieron al añadir 15% de agente intumescente y 15% de nanotubos de halloysita (Attia, 2014).

2.5.2. Nanocompuestos ABS-Montmorillonita

Durante el 2003, Wang *et al.* llevaron a cabo el estudio de estabilidad térmica y flamabilidad de nanocompuestos ABS-montmorillonita. La generación de los nanocompuestos se llevó a cabo mediante mezclado en fundido a partir de una reacción de intercambio iónico utilizando bromuro de hexadecil trimetil amonio (C16) y montmorillonita organofílica de dos tamaños de partícula diferentes (5 μm y 38 μm). Las pruebas de caracterización se realizaron mediante equipos de difracción de rayos X (XRD), TGA, calorimetría de cono y TEM. Los resultados obtenidos arrojaron que en los nanocompuestos generados con montmorillonita de menor tamaño de partícula se obtuvo una estructura de tipo exfoliada-intercalada, mientras que en el caso contrario de la montmorillonita de mayor tamaño, se obtuvo una estructura de tipo intercalada. Los estudios de TGA y calorimetría demostraron que una estructura intercalada presenta mejores resultados de flamabilidad que una estructura exfoliada. Esta conclusión se atribuyó a que después de llevarse a cabo la pirolisis, el nanocompuesto forma una capa carbonosa con una estructura de múltiples capas de silicato de carbono. Dado que esta estructura multicapa de silicato carbonoso es más similar a la del nanocompuesto intercalado, el nanocompuesto intercalado forma fácilmente una estructura de silicato carbonatado de múltiples capas cuando se quema.

Sin embargo, el nanocompuesto exfoliado inicialmente se colapsa en una estructura intercalada y luego es capaz de autogenerar una estructura de silicato carbonoso de varias capas. (Wang, 2003)

Un año más tarde, el mismo autor llevó a cabo nuevamente la generación de nanocompuestos ABS-Montmorillonita pero en éste caso empleó como retardantes a la flama el óxido de antimonio (AO) y decabromodifenil óxido (DB). Las caracterizaciones se llevaron a cabo por calorimetría de cono, LOI y SEM. Las pruebas de LOI no presentaron cambios importantes con respecto al blanco, sin embargo, en los nanocompuestos en los que se empleó ambos retardantes a la flama, se presentó una disminución en el pico de liberación de calor de hasta 33%. (Wang, 2004)

Patiño *et al.* trabajaron durante el 2007 en la generación de nanocompuestos ABS-montmorillonita empleando cuatro diferentes tipos de montmorillonita y variaciones en el contenido de acrilonitrilo en un extrusor doble husillo. Mediante los resultados obtenidos por XRD, TGA y calorimetría se llegó a la conclusión que los nanocompuestos con mayor contenido de acrilonitrilo produjeron un mejor espaciado interlaminar y mejores resultados en cuanto a estabilidad térmica y retardancia a la flama. De igual forma se concluyó, considerando la diferente polaridad de las montmorillonitas empleadas, que la polaridad de los componentes del nanocompuesto así como el espaciamiento inicial

inter-galerías juegan un papel importante en la dispersión de la arcilla en los nanocompuestos poliméricos. (Patiño, 2007)

2.6. MÉTODOS DE FABRICACIÓN

Por mezclado se entiende aquella operación destinada a reducir la heterogeneidad de un sistema, cambiando la distribución de dos o más componentes que inicialmente se encuentran segregados, hasta conseguir una adecuada distribución de ambos. (Cabrera, 2014)

Los métodos más comunes para la preparación de compuestos poliméricos con nanoarcillas son el mezclado en fundido y el mezclado en solución.

2.6.1. Mezclado en fundido

Ésta técnica implica altas temperaturas y altos esfuerzos de corte. El mezclado en fundido se puede llevar a cabo de dos diferentes formas, ya sea empleando un mezclador discontinuo como el Brabender o continuo como una extrusora. Las partículas inorgánicas son mezcladas con el polímero en su estado fundido y en ambos casos el mezclador posee tornillos que aplican un torque a la muestra, generándose fuerza de cizalla. Para el caso de la arcilla, si la superficie de la arcilla es suficientemente compatible con el polímero, éste puede introducirse entre la zona interlaminar y formar un nanocomposito intercalado o exfoliado. El proceso evita el uso de solventes. (Zapata, 2009) (Jiménez, 2013)

Algunas ventajas que presenta el mezclado en fundido con respecto al mezclado en solución son la eliminación del agente de dispersión, la reducción de costos asociados con remoción, recuperación y pérdida de solvente y la disminución de riesgos de contaminación. A pesar de las ventajas que presenta el mezclado en fundido con respecto al mezclado en solución, la literatura recomienda el mezclado en solución para obtener una mejor dispersión de nanoarcillas en matrices poliméricas debido a la alta viscosidad que presenta el compuesto al incrementar la carga de nanoarcilla. (Sepúlveda, 2006)

2.6.2. Mezclado en solución

Durante el mezclado en solución, primero el polímero es solubilizado en un solvente orgánico para posteriormente dispersar las partículas en la solución previamente obtenida. Cuando el polímero y la arcilla son mezclados en solución, las cadenas poliméricas se intercalan entre las láminas de la arcilla, desplazando el solvente. Posteriormente el solvente es evaporado o el polímero es precipitado y la

estructura intercalada se mantiene. En este método, la polaridad del solvente es un factor importante para facilitar la inserción del polímero entre las láminas de la arcilla. Está reportado que en este método la intercalación solo ocurre para ciertos sistemas polímeros/arcilla/solvente, significando que para un polímero determinado se debe encontrar la arcilla, modificante orgánico y solvente adecuado (Zapata, 2009) (Jiménez, 2013).

El mezclado en solución reduce la probabilidad de degradación de polímero inducida térmica o mecánicamente, ya que el mezclado se lleva a cabo en un solvente a relativamente bajas temperaturas y bajos esfuerzos de corte. La contaminación de la mezcla con solvente residual y la separación potencial de fases o la precipitación selectiva son algunos de los riesgos de este método de preparación. (Sepúlveda, 2006)

3. HIPOTESIS

La similitud química y cristalina de la montmorillonita y la vermiculita abren la posibilidad de utilizar esta última como aditivo retardante de flama de materiales plásticos, de manera similar a la montmorillonita. Adicionalmente, el tratamiento superficial de este tipo de cargas minerales con aditivos del tipo organosilano permitirá mejorar la dispersión y distribución de las mismas en compuestos de ABS sintetizados por el proceso masa – masa. Esta mejor dispersión, distribución y afinidad de la vermiculita modificada químicamente, se verá reflejada en mejores propiedades mecánicas de impacto y de resistencia a la flama.

4. OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo de investigación, es llevar a cabo la síntesis de nanocompuestos de ABS retardantes de flama a través de la polimerización por el proceso de síntesis masa – masa con la incorporación *in situ* de vermiculita modificada superficialmente con compuestos del tipo organosilano.

4.1. Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de diferentes modificadores superficiales del tipo organosilano sobre la distribución de la vermiculita en el medio de reacción.
- Estudiar el efecto de la concentración de vermiculita tratada superficialmente como carga retardante de flama en ABS
- Estudiar el efecto de la vermiculita tratada superficialmente como carga modificadora de impacto en ABS.
- Estudiar el efecto de la vermiculita sobre el desarrollo morfológico de los compuestos de ABS desarrollados.

5. METODOLOGÍA

5.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Los materiales y reactivos empleados se describen a continuación:

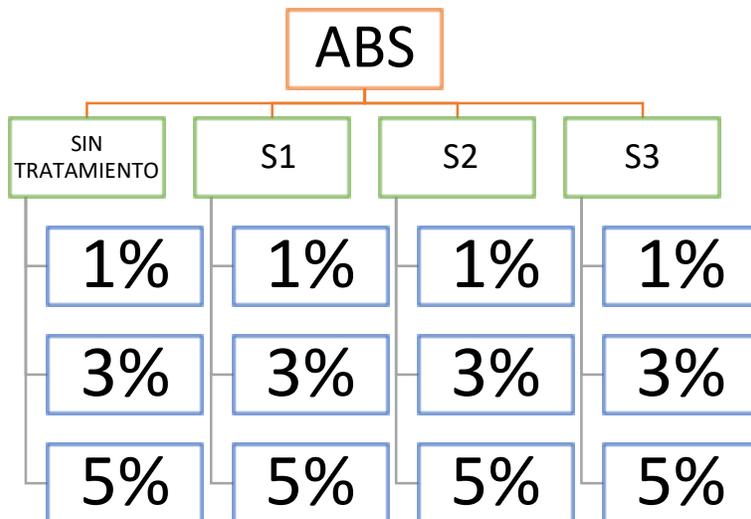
Materiales	Descripción
Vermiculita	Vermiculita natural provisto por TERMOLITA S.A.P.I de C.V
Montmorillonita	Montmorillonita natural de sodio (Cloisite Na) provisto por Southern Clay Products
Polibutadieno	Polibutadieno medio cis provisto por Dynasol
Estireno	Grado industrial (pureza $\geq 99\%$) provisto por Poliformas Plásticas.
Acrilonitrilo	Grado industrial (pureza $\geq 99\%$) provisto por SIGMA-ALDRICH
Peróxido de benzoilo (BPO)	Grado reactivo (pureza $\geq 98\%$) provisto por SIGMA-ALDRICH
Nitrógeno	Grado ultra alta pureza provisto por Grupo INFRA
Ter-dodecil mercaptano (TDM)	Grado reactivo (pureza 98%) provisto por SIGMA-ALDRICH
Tolueno	Grado industrial (pureza $>90\%$) provisto por QUIFERSA
Octiltrióxido de silano	Grado reactivo (pureza $\geq 97.5\%$) provisto por SIGMA-ALDRICH
Trióxido de vinil silano	Grado reactivo (pureza $\geq 97\%$) provisto por SIGMA-ALDRICH
Aminopropiltrióxido de silano	Grado reactivo (pureza $\geq 97\%$) provisto por SIGMA-ALDRICH
Etanol	Grado reactivo (pureza $\geq 96\%$) provisto por PRODUCTOS QUÍMICOS ACBE
Tetrahidrofurano (THF)	Grado HPLC marca TEDIA
Cloroformo	Grado reactivo (pureza 99.8%) provisto por SIGMA-ALDRICH

5.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental realizado se formuló de la siguiente manera:

Se generaron nanocompuestos ABS-vermiculita empleando tres diferentes tipos de tratamiento y 1 sin tratamiento empleado como comparativa. Los tratamientos se llevaron a cabo con el octiltrietoxisilano (S1), trietoxivinilsilano (S2) y aminopropiltrietoxisilano (S3).

Cada tratamiento se formuló con 3 diferentes porcentajes de vermiculita (1%, 3% y 5%). En total se generaron 12 nanocompuestos de ABS-vermiculita y 1 de referencia (ABS-BCO).



5.3. PARTE EXPERIMENTAL

5.3.1. Molienda y caracterización de la vermiculita

La molienda de la vermiculita natural se llevó a cabo en un molino de disco vibratorio de marca Weg CFW08. La carga del molino fue de 25 gramos y se mantuvo a una frecuencia de 60 Hz durante 1 hora. Posterior a la molienda se llevó a cabo el análisis de tamaño de partícula de la vermiculita natural, molida y sonicada mediante dispersión de luz.

5.3.1.1. Dispersión de luz

Se utilizó un equipo de dispersión de luz marca Malvern modelo Nano-Zs90 para llevar a cabo el análisis de tamaño de partícula de la vermiculita natural, molida y sonicada. Se utilizó un estándar de estireno con un índice de refracción de 1.5434 a 25°C.

5.3.2. Tratamiento superficial de la vermiculita

En un vaso de precipitado de 2L se preparó 1L de una solución de agua/etanol 90/10 vol/vol y se agitó durante 5 minutos. Posteriormente se midió y ajustó el pH de la solución a un valor de 4 con 10 ml de ácido acético. Una vez obtenido dicho valor de pH, se montó el sistema de reflujo, como se muestra en la Figura 15, y se añadió la solución agua/etanol al matraz bola de 2L junto con 6% en peso del silano con el cual se llevaría a cabo el tratamiento superficial de la carga mineral. Se mantuvo la parrilla de calentamiento a 80° C con agitación constante durante 6 horas en reflujo para llevar a cabo el proceso de hidrólisis con el cual se obtiene la generación de los grupos silanoles en la estructura química del agente de acoplamiento. Después de haber cumplido las 6 horas de reflujo, se añadió al sistema 100 gramos de vermiculita molida sometiendo la solución nuevamente a una agitación constante a 80° C durante 6 horas. Al añadir la vermiculita molida se permitió continuar con el proceso de condensación, en el cual se forman enlaces Si-O entre la vermiculita y el agente de acoplamiento.

Posteriormente se filtró la solución y se lavaron las partículas con 200 ml de etanol. Este procedimiento se repitió 3 veces. Finalmente se dejó secar las partículas hasta peso constante en una estufa de vacío a una temperatura de 80° C.

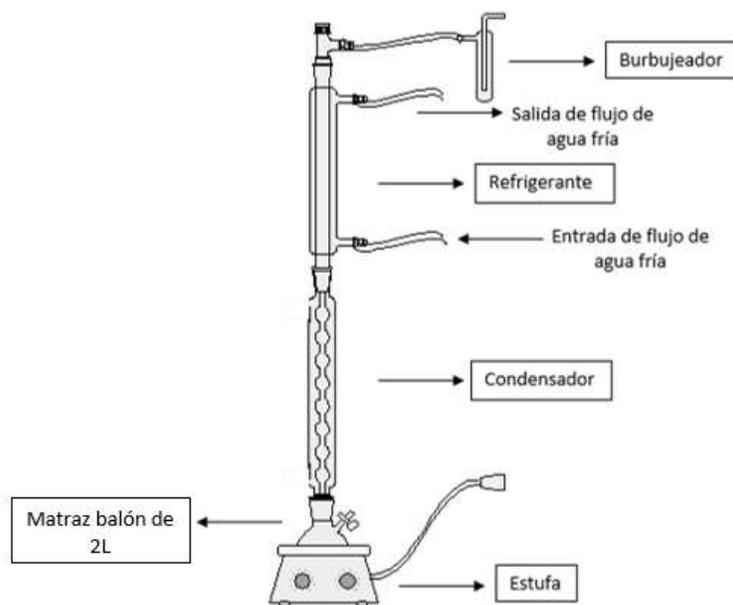


Figura 11. Sistema de reflujo montado para llevar a cabo el tratamiento superficial de la vermiculita

Para determinar la eficiencia del tratamiento de la vermiculita se caracterizaron los diferentes compuestos de tipo organosilano mediante la técnica de FTIR.

5.3.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

Se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR marca THERMO SCIENTIFIC en modo transmisión. Previo al análisis se procedió a secar las muestras a 100°C durante 5 horas. Las condiciones de análisis fueron 100 scans en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} con cristal de germanio (Ge). (Anexo 7.1)

5.3.3. Síntesis de ABS

La síntesis del ABS se llevó a cabo por medio de polimerización radicalica mediante la técnica masa-masa en un reactor tipo Batch de la marca PARR con capacidad de volumen de 1 galón. En la Figura 12 se observa el diagrama de la configuración del reactor usado en la síntesis de los nanocompuestos.

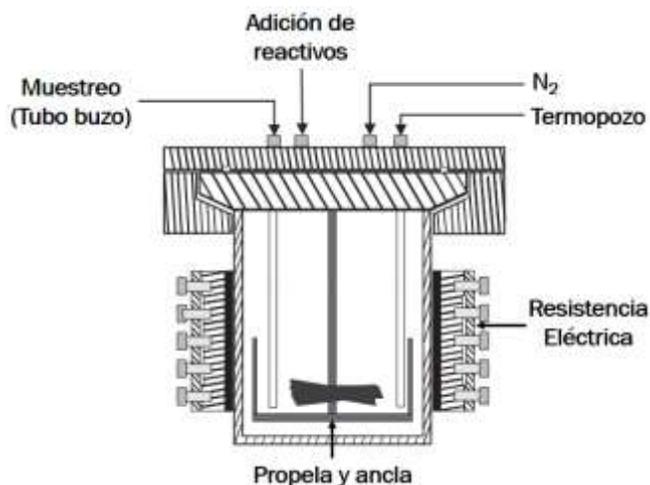


Figura 12. Esquema de la configuración del reactor usado en la síntesis de radicales libres.

La síntesis del ABS se llevó a cabo por el mecanismo de radicales libres utilizando la técnica masa-masa en un reactor tipo Batch marca PARR con capacidad de un galón. El sistema de agitación era de tipo ancla-propela y el reactor se mantuvo conectado a un sistema de enfriamiento para mantener la temperatura del sistema. La síntesis del ABS dio inicio agregando las materias primas en el siguiente orden: estireno, acrilonitrilo, polibutadieno y aceite mineral. Para disolver el polibutadieno en la solución de estireno-acrilonitrilo, se procedió a dejar la mezcla en agitación durante mínimo 12

horas. Transcurrido este tiempo mínimo de agitación, se procedió a llevar a cabo el calentamiento del reactor hasta 82° C manteniendo una velocidad de agitación de 100 rpm. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se adicionó el iniciador peróxido de benzoílo y 2 minutos más tarde el agente de transferencia (ter-dodecil mercaptano o TDM). Del reactor se tomaron muestras cada media hora, la primera muestra se tomó antes de inyectar el iniciador para conocer el porcentaje de conversión que pudiera tener el estireno por la temperatura alcanzada en la sonicación (40° C) y el resto de las muestras se tomaron cada media hora. El muestreo se llevó a cabo para evaluar el avance de la conversión con respecto al tiempo, y el cálculo se realizó mediante el método de gravimetría. Se mantuvo la toma de muestras hasta que la mezcla llegó a un 30 % de conversión en donde se asegura la inversión de fases. Después de llevarse a cabo la inversión de fases se procedió a incorporar perbenzoato de terbutilo, siendo éste un iniciador de descomposición de alta temperatura y así continuar la polimerización en masa estática. Para continuar con la polimerización, se transfirió el producto de reacción a recipientes de vidrio, los cuales fueron colocados en el interior de un reactor de alta presión conteniendo agua destilada, en donde se incrementó la temperatura hasta 150° C y se mantuvo durante 18 horas, tiempo marcado por la literatura en el que se asegura una conversión mayor al 80% en el ABS. (Herman, 2005)

5.3.4. Síntesis de nanocompuestos ABS-vermiculita

Para llevar a cabo la síntesis de los nanocompuestos de ABS se utilizó el mismo tipo de reactor empleado para la síntesis del ABS testigo (o virgen). Para llevar a cabo la mezcla de reacción se añadieron las materias primas en el siguiente orden: estireno, acrilonitrilo, polibutadieno y aceite mineral. La mezcla inicial de materias primas se agito por 12 horas para promover la disolución del polibutadieno en la mezcla de monómeros y finalmente se añadió la vermiculita tanto tratada superficialmente, como sin tratamiento superficial. Una vez adicionada la vermiculita al reactor, se colocó la punta ultrasónica marca Q Sonica modelo Q500 en la mezcla reactiva y se mantuvo a una potencia de 375 watts durante 30 minutos. Al cumplirse el tiempo de sonicación, se armó el reactor y se procedió a llevar a cabo el calentamiento del reactor hasta 82° C manteniendo la velocidad de agitación a 100 rpm. En ese momento, se adicionó el iniciador peróxido de benzoílo y 2 minutos después el agente de transferencia (TDM). A partir de éste paso todo el procedimiento fue exactamente igual al llevado a cabo para la generación del ABS, desde el tiempo de muestreo hasta las condiciones para la polimerización en masa estática.

Se llevaron a cabo análisis por calorimetría de cono y micro calorimetría para conocer las características de flamabilidad de los nanocompuestos sintetizados, así como TGA para analizar la

estabilidad térmica de éstos. Adicional a esto, se realizaron análisis por TEM y pruebas de impacto IZOD para conocer las propiedades mecánicas y morfología.

5.4. CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS ABS-VERMICULITA

5.4.1. Pruebas de impacto IZOD

Se utilizó una micro extrusora doble husillo modelo 15ML e inyectora modelo IM 5.5 ambas marca DSM XPLORE para fabricar las probetas para llevar a cabo los análisis de resistencia al impacto. La extrusora se mantuvo en modo corrotatorio a 100 rpm a 200°C todas las zonas del mezclador. En el caso de la micro inyectora se trabajó con una temperatura del molde de 40°C, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 200° C y el tiempo de inyección de las probetas fue de 10 segundos por probeta.

Los análisis de resistencia al impacto se trabajaron en un equipo marca Tinius Olsen acorde a la norma ASTM D 254-04. El peso del péndulo aplicado fue de 2.8 Joules, y para validar los datos obtenidos se emplearon 6 probetas por cada tipo de muestra. Cabe mencionar que las probetas utilizadas no se ajustaron de forma exacta a los requerimientos de la norma, por lo que esto puede implicar efectos importantes sobre los valores obtenidos.

5.4.2. Pruebas de LOI

Para fabricar las probetas con las cuales se llevaron a cabo las pruebas de LOI se utilizó una micro-extrusora doble husillo modelo 15ML e inyectora modelo IM 5.5, ambas marca DSM XPLORE. La extrusora se mantuvo en modo corrotatorio a 100 rpm a 200°C todas las zonas del mezclador. En el caso de la micro inyectora se trabajó con una temperatura del molde de 40°C, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 200° C y el tiempo de inyección de las probetas fue de 10 segundos por probeta.

El ensayo LOI se realizó con un equipo marca IDM modelo AE05. Las medidas de índice de oxígeno se realizaron siguiendo la norma UNE-EN ISO 45892 [UNE 2001]. Se colocó cada una de las probetas de manera vertical y se sometieron a combustión en presencia de una mezcla de oxígeno y nitrógeno en diferentes proporciones para estimar la concentración de oxígeno mínima para la combustión de la misma. Cada una de las probetas fue generada con medidas de 80 mm x 10 mm x 4 mm de espesor. (Anexo 7.4)

5.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se empleó el análisis por DSC para obtener la temperatura de transición vítrea (T_g) de los nanocompuestos generados. Para llevar a cabo el análisis se trabajó en un equipo DSC Q 2000 con una rampa de calentamiento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ de una temperatura de 25°C hasta 140°C en atmósfera de nitrógeno. (Anexo 7.2)

5.4.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para llevar a cabo el estudio de la estabilidad térmica de los nanocompuestos ABS-Vermiculita, se empleó un equipo TGA Q500 TA Instruments, en el cual, muestras de 5-10 mg fueron analizadas en un intervalo de temperatura de 25 a 600°C en atmósfera inerte de nitrógeno, utilizando una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$. (Anexo 7.3)

5.4.5. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

A partir de la técnica de cromatografía por exclusión de tamaño (GPC) se determinaron los pesos moleculares promedio en peso (M_w), en número (M_n) y el índice de polidispersidad (PD) de los nanocompuestos preparados. Se empleó un equipo marca Agilent modelo PL-GPC50 con sistema integrado, con estándares de PS y detector de índice de refracción. La concentración de las muestras fue de $1\text{mg}/\text{ml}$, temperatura de 40°C y tiempo de elución de 12.5 minutos. Las muestras se prepararon y corrieron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3)

Se utilizaron columnas marca Agilent PL gel de 5 micras del tipo MIXED-C para llevar a cabo los análisis. Además, se empleó un filtro tipo jeringa de PTFE de $0.2 \mu\text{m}$.

5.4.6. Calorimetría de cono

Para la preparación de las placas, se utilizó una prensa hidráulica marca PHI, operada a 190°C durante 3 minutos a $5 \text{ ton}/\text{cm}^2$ para reblandecer el sistema seguido de 10 minutos de enfriamiento a $15 \text{ ton}/\text{cm}^2$.

Los experimentos de calorimetría de cono se llevaron a cabo en un equipo de la marca INELTEC modelo BECC acorde a la norma ISO 5660-1. Los ensayos se llevaron a cabo con una potencia de irradiación de $35 \text{ KW}/\text{m}^2$. Las probetas generadas contaron con dimensiones de $106 \text{ mm} \times 106 \text{ mm}$ y un espesor de 25 mm por espécimen. Las muestras fueron envueltas en papel aluminio en un solo

lado y se pesaron antes y después de colocarles el aluminio para obtener el porcentaje de residuo al final de cada prueba. (Anexo 7.5)

5.4.7. Micro calorímetro de combustión

Para las pruebas llevadas a cabo mediante micro calorimetría se pesaron muestras que oscilaron entre los 4 y 12 mg. Las muestras fueron calentadas en una atmósfera de nitrógeno hasta 750° C a una velocidad de 1°C/s con un flujo de oxígeno de 20 cm³/ min y 80 cm³/ min de nitrógeno. Esta técnica permitió determinar la tasa de liberación de calor específico (W/g) para cada uno de los materiales generados. (Anexo 7.6)

5.4.8. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ¹H)

Se empleó la técnica de RMN- ¹H para obtener el porcentaje de conversión final de cada uno de los nanocompuestos sintetizados. Se cortó y pesó entre 15 y 20 mg de cada muestra para colocarla posteriormente en un tubo de resonancia. Cada una de las muestras se disolvió en aproximadamente 1 ml de cloroformo deuterado (CDCl₃) para llevar a cabo su análisis.

5.4.9. Microscopía electrónica de transmisión

La morfología presente en los ABS se analizó mediante TEM, utilizando un equipo FEI-TITAN 80-300kV. Las muestras fueron seccionadas en forma trapecoidal de las probetas utilizadas para la prueba de impacto, y después fueron cortadas con un equipo ultra micrótopo criogénico Leica Ultracut UCT con cuchilla de diamante. Las condiciones de operación se mantuvieron a una temperatura de -125°C. Adicionalmente, las muestras cortadas se tiñeron con vapores de tetraóxido de osmio (OsO₄) durante 2.5 horas para contrastar las fases.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. CARGA MINERAL

6.1.1. Molienda y Dispersión

A través de las mediciones hechas del tamaño de partícula por la técnica de dispersión de luz, se puede validar que la molienda llevó las partículas de un diámetro promedio de aproximadamente 2.5 μm a dos poblaciones de 1.8 μm y 280 nm. De igual forma se observó que la sonicación permitió llevar las partículas a un diámetro promedio de 268 nm. Esto sugiere que posterior a la molienda, la presencia de las dos poblaciones es el resultado de partículas de un tamaño promedio de 270 – 280 nm, el cual es el tamaño mínimo al cual se pueden conducir las partículas de vermiculita utilizando esta técnica de molienda, así como también aglomerados de diferentes tamaño conformados por partículas primarias de 270 - 280 nm, los cuales se desintegran por efecto de cavitación acústica generada durante el proceso de sonicación, la cual permite romper los aglomerados de partículas, llevarlos a su tamaño primario y asegurar la dispersión del material. (Figura 15)

Autores como Abolghasemi *et al.* llevaron a cabo métodos similares para reducir el tamaño de partícula de arcillas como la vermiculita, en su trabajo utilizaron de igual forma un molino de disco vibratorio para llevar a cabo la reducción del tamaño de partícula obteniendo finalmente un tamaño de partícula promedio de 12.8 nm, esto comprobado por dispersión de luz. Cabe mencionar que en éste trabajo, antes de llevar a cabo la molienda, se tamizó la muestra de arcilla empleando la malla de 120 micras. (Abolghasemi, 2016)

En el 2013, Barabaszová y Valášková llevaron a cabo la caracterización de partículas de vermiculita después de ser sometidas a diferentes tipos de molienda. Durante el ensayo se emplearon técnicas como molino de bolas, molino por inyección de aire y molino de disco vibratorio. Se comprobó mediante los resultados obtenidos por XRD y dispersión de luz, la eficiencia del molino vibratorio para destruir la estructura en capas de la vermiculita analizada. Se lograron obtener valores de media de diámetro de hasta 11.16 μm . (Barabaszová y Valášková, 2013)

A base de la literatura estudiada, en este trabajo se empleó un molino de disco vibratorio para realizar la molienda de la vermiculita empleada.

Tamaño de partícula de vermiculita natural, molida y sonicada obtenido mediante dispersión de luz

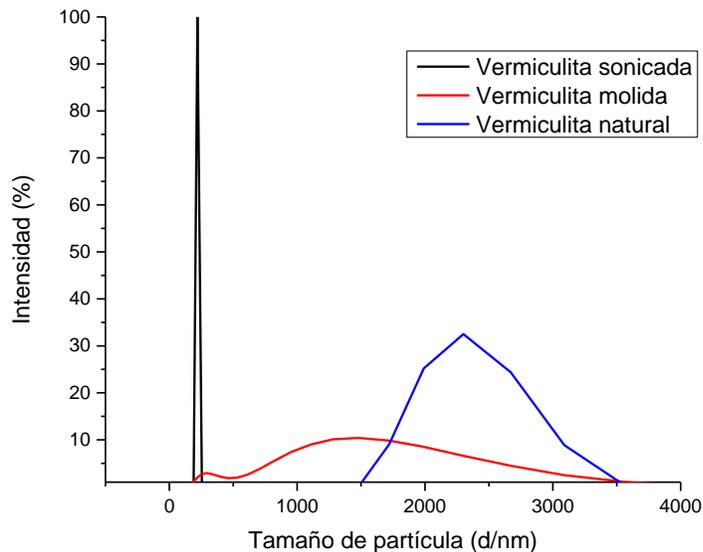


Figura 13. Gráfica del valor de la media del tamaño de partícula de la vermiculita vs % de intensidad.

Para moler la vermiculita se empleó un molino de disco vibratorio, por lo que la reducción del tamaño de partícula se debe a la rotación y al impacto del disco sobre el material. En el caso de la sonicación, la disminución del tamaño de partícula se atribuye a la cavitación acústica generada en el medio, la cual permite romper aglomerados de partículas y asegurar la dispersión del material.

La cavitación acústica básicamente consiste en la formación de burbujas debido a la propagación de ondas en un líquido, estas ondas se propagan a través de ciclos de expansión y compresión las cuales juntan y separan las moléculas. Estas burbujas van creciendo atrapando vapores o gases del medio hasta lograr finalmente una medida crítica en la que se vuelve inestable y se genera su implosión. Al momento de producirse esta implosión se generan ondas de choque que forman chorros de líquido con suficiente presión para ocasionar la separación de partículas presentes en el medio. (Hielscher, 2017) (TALQ, 2017)

En la técnica de dispersión de luz, se emplea la teoría Mie para calcular la distribución del tamaño de partícula, suponiendo un modelo de esfera equivalente al volumen. Por tal motivo, el tener partículas de tamaño mayor a 1 μm puede ser el resultado de que la luz interactúe con la superficie de la vermiculita (largo x ancho), las cuales, son las dimensiones no manométricas de las arcillas y al

considerar esta superficie como una esfera, las partículas se consideran como si fueran de gran tamaño.

Hielscher, como marca proveedora de ultrasonidos presentó un estudio comparativo entre un baño ultrasónico y un equipo de punta ultrasónica. Durante éste estudio se llegó a la conclusión de que en el caso de un baño de ultrasonido se presenta un efecto de sonicación de poca homogeneidad en el medio y de baja intensidad, a diferencia de la sonda ultrasónica, la cual permite resultados más homogéneos y presenta la ventaja de que cuenta con una mayor efectividad en medios viscosos debido a la mayor intensidad de sonicación. (Hielscher, 2018)

Neumann *et al.* realizaron el estudio del efecto de la sonicación en los tamaños de partícula de la montmorillonita (2008). En éste estudio se empleó un equipo de punta ultrasónica marca Branson y se hicieron pruebas a diferentes tiempos de exposición. Las variaciones en el tamaño de partícula de las muestras se analizaron mediante dispersión de luz. En los resultados se observó en un inicio la presencia de una curva bimodal con tamaños de partícula de diámetro promedio entre 1350 nm y 600 nm, no obstante, al ser sometidas a diferentes tiempo de sonicación se observa la reducción del tamaño de partícula hasta tamaños de diámetro promedio en el rango de 200 nm - 23 nm. (Neumann, 2008)

Otros autores como Pérez *et al.* (2003) y Suresh *et al.* (2017) han realizado trabajos de investigación para la fabricación de nanocompuestos con arcillas como montmorillonita, biotita y moscovita, en la que la síntesis de los nanocompuestos se vio acompañada de la previa sonicación de las arcillas en el medio de reacción para asegurar una mejor dispersión en el medio. En ambos casos se realizaron estudios por XRD y TEM, los cuales permitieron corroborar la teoría de mejorar la dispersión de las nanopartículas en un medio de reacción viscoso. (Suresh, 2017) (Pérez, 2003)

En este trabajo, al igual que en los trabajos mencionados, se logró llevar a cabo la disminución del tamaño de partícula de la vermiculita estudiada a partir del método de sonicación.

6.2. TRATAMIENTO SUPERFICIAL

6.2.1. Química Involucrada en el Proceso de Modificación Superficial y su efecto según la química del silano

Los resultados que se esperan a partir de la modificación superficial de la vermiculita con agentes de acoplamiento de tipo organosilano se puede dividir en dos partes: la primera parte consiste básicamente en un proceso de hidrólisis de grupos alcoxi que genera la formación de grupos silanoles. Durante éste proceso la velocidad de reacción y la estabilidad de los grupos silanoles formados

dependen de manera importante del pH del medio, el cual debe mantenerse entre 3 y 4. A valores de pH bajos la velocidad de hidrólisis es más alta que la de un pH neutro. A pH neutro, los silanos se hidrolizan muy lentamente a silanoles, mientras que a pH bajos (entre 3 y 4) la presencia de los iones H^+ sirve para catalizar la reacción de sustitución durante el mecanismo de hidrólisis y, de igual forma, favorece las reacciones de condensación de grupos OH. El papel del agua en la reacción es favorecer la formación del enlace Si-C en los silanos. (Xanthos, 2005)

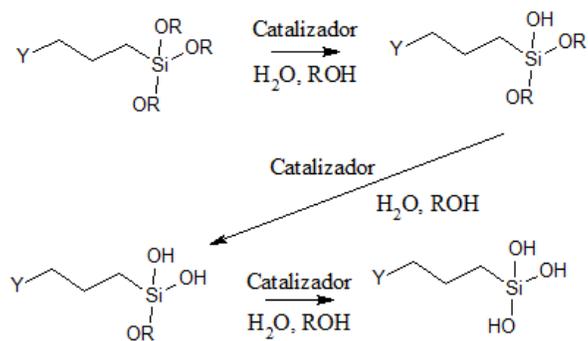


Figura 14. Mecanismo de hidrólisis de agentes de acoplamiento de tipo organosilanos.

En la segunda parte, los grupos Si-OH reaccionan con grupos hidroxilo activos en la superficie de la vermiculita formando así enlaces Si-O estables. Durante éste paso se forman moléculas de agua (H₂O) y posteriormente se produce la deshidratación. En ocasiones este paso puede ir acompañado de la formación de oligómeros a partir de la formación de enlaces Si-O. En teoría, la propensión de los alcoxisilanos para la autocondensación es alta, de hecho, los silanoles más reactivos forman oligómeros antes de la reacción con la superficie de la arcilla. Esto normalmente no afecta el rendimiento del silano en la superficie. (Xanthos, 2005).

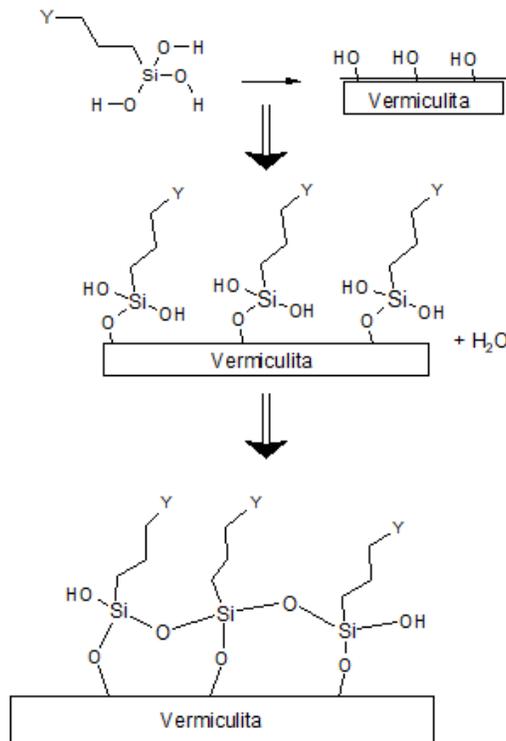


Figura 15. Mecanismo de condensación de agentes de acoplamiento de tipo organosilano.

El empleo de diferentes tipos de agentes de acoplamiento tiene como objetivo principal evaluar el efecto en la adhesión interfacial entre el polímero ABS y la vermiculita. En éste trabajo se emplearon tres diferentes tipos de agentes de acoplamiento: octiltrietoxisilano (S1), trietoxivinilsilano (S2) y aminopropiltrietoxisilano (S3). A continuación se observa la estructura de cada uno de los diferentes agentes de acoplamiento empleados (Figura 16).

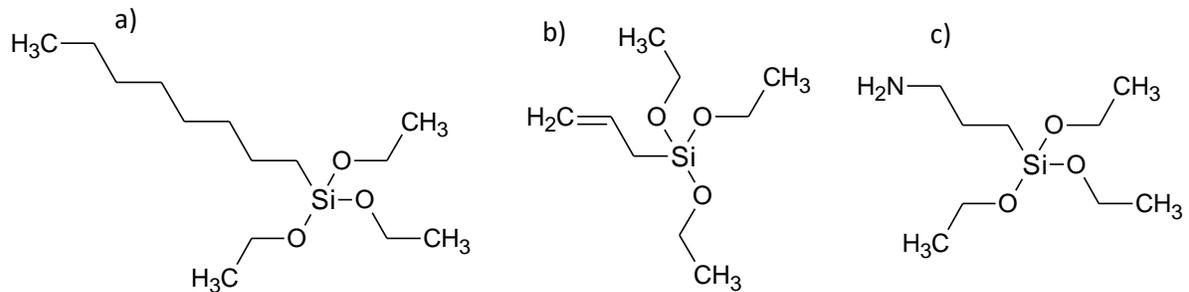


Figura 16. Estructura de los agentes de acoplamiento empleados para el tratamiento superficial de la vermiculita. a) octiltrietoxisilano (S1), b) trietoxivinilsilano (S2) y c) aminopropiltrietoxisilano (S3).

Considerando la estructura química de los diferentes tipos de agentes empleados, a continuación se presenta en la Tabla 2 los diferentes grupos funcionales y su longitud de onda característica.

Tabla 2. Grupos funcionales y longitud de onda característica de los diferentes tipos de agentes de acoplamiento.

Agente de acoplamiento correspondiente	Número de onda (cm ⁻¹)	Interpretación
S1/S2/S3	652	Si-O
S1/S2/S3	739	Si-O-H
S1/S2/S3	767	Si-C
S1/S2/S3	990	Si-O-Si
S1/S2/S3	1642	Si-O
S1/S2/S3	3600-3114	O-H
S3	3369-3299	NH ₂
S3	1601	NH ₂ (scissor)
S1/S2	1466	CH ₂
S1	1381	CH ₃
S1	2961	CH ₃ simétrico
S1	2931	CH ₃ asimétrico
S1/S2	2874	CH ₂ simétrico
S1/S2	2831	CH ₂ asimétrico
S2	910	HC=CH ₂ (vinilo)

La interacción organosilano-polímero se puede presentar de diferentes formas, estas pueden ser reacciones químicas o interacciones fisicoquímicas como puentes de hidrógeno, interacciones ácido-base, interpenetración en las redes poliméricas o atracción electrostática.

Asha *et al.* durante sus estudios realizados en 2012, emplearon trietoxivinil silano como agente de acoplamiento para mejorar la interacción de nanocompuestos de PP/PS-Kaolín. El grado de dispersión y la morfología fueron estudiados por XRD y SEM. Además se realizaron estudios de estabilidad térmica por TGA y propiedades mecánicas como módulo de Young y esfuerzo tensil. La comparación de los resultados obtenidos entre los nanocompuestos con y sin agente de acoplamiento reveló una importante mejora en la dispersión y las propiedades mecánicas obtenidas por los nanocompuestos con agente de acoplamiento. (Asha, 2012)

Peña *et al.* publicaron en el 2014 la síntesis y caracterización *in vitro* de la evaluación citotóxica en biomateriales a base de nanotubos de halloysita. Para llevar a cabo dicho estudio, se emplearon agentes de acoplamiento de tipo trietoxioctilsilano y trimetoxipropil silano, los cuales fueron analizados por FTIR para corroborar su interacción con la arcilla empleada. En los resultados obtenidos se logró observar las señales del grupo metileno a 2924 cm^{-1} . De igual forma se observaron deformaciones en las señales de los enlaces Si-O-Si a 536 cm^{-1} y grupos OH a 990 cm^{-1} , lo que confirmó la interacción agente de acoplamiento-arcilla. (Peña, 2014)

En ese mismo año, Bertuoli *et al.* estudiaron la modificación superficial de montmorillonita a base de 3-aminopropiltrietoxisilano. La modificación superficial se analizó mediante FTIR, en donde se encontraron picos característicos del amino silano a longitudes de onda de 2930 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} pertenecientes a los grupos CH_2 y NH_2 respectivamente. (Bertuoli, 2014)

Varios autores marcan el empleo del agente de acoplamiento octil trietoxisilano para mejorar la adhesión polímero-arcilla. Sin embargo, autores como Nakamura y Brinke, llevaron a cabo trabajos en los que evaluaron la influencia del tipo de agente de acoplamiento en la interacción polímero-arcilla. En ambos trabajos se llegó a la conclusión que el agente S1 no presenta ninguna interacción con polímeros estirénicos y hules debido a la cadena hidrocarbonada no reactiva presente en su estructura. (Nakamura, 2010) (Brinke, 2002)

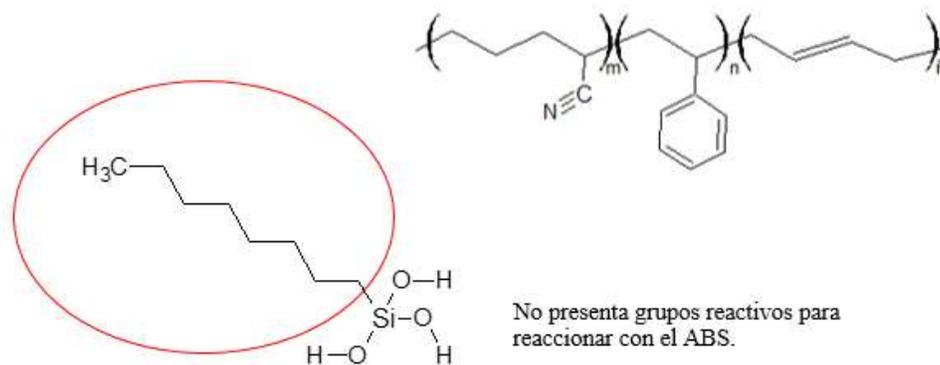


Figura 17. Interacción silano S1-ABS.

En el caso del trietoxi vinil silano (S2), López y Pérez publicaron en el 2013 la formación de nanocompuestos de poliestireno-silica tratados con este silano (López, 2013). En dicho documento se evidencia mediante espectroscopía infrarroja la capacidad del grupo vinilo, presente en el agente de acoplamiento, para reaccionar con especies estirénicas que se propagan durante el proceso de polimerización. Otros autores como Yanjun *et al.* (2010) realizaron estudios para la generación de

nanocompuestos de poliestireno-fibras naturales, en dicho trabajo se vio involucrado el empleo de trietoxivinil silano como agente de acoplamiento, y para corroborar la presencia de éstos en la estructura del poliestireno se empleó la técnica de RMN-¹H. (Xie, 2010) (López, 2013)

Agudelo y Pérez publicaron en el 2016, el tratamiento de poliestireno a partir de vinil trietoxisilano. Durante el estudio se observó mediante la técnica de RMN-¹H la interacción PS-agente S2. A partir de éste estudio se concluyó que el grupo vinilo presente en el agente S2 puede reaccionar con los radicales libres en el medio de reacción durante el proceso de polimerización, generando un copolímero PS-agente S2. (Agudelo, 2016)

Tomando como referencia los trabajos reportados previamente, en este trabajo proponemos que la interacción del estireno, presente en el ABS, con un agente de acoplamiento del tipo vinil silano puede enlazarse de la siguiente forma:

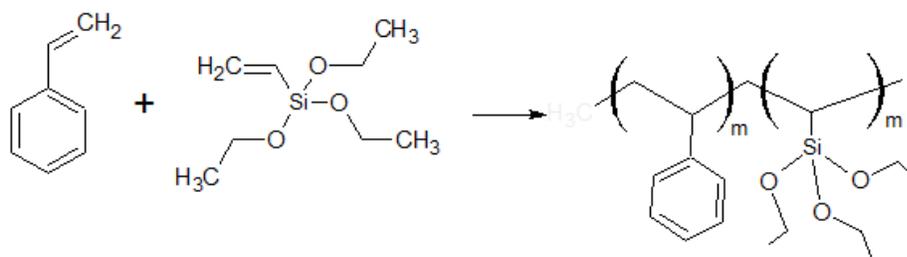


Figura 18. Interacción poliestireno – viniltriethoxisilano propuesta.

Alamri *et al.* publicaron la generación de polímeros biocidas a partir de poliacrilonitrilo tratado con aminopropil trietoxisilano y derivados de benzaldehído (2012). Para comprobar la interacción del agente S3-poliacrilonitrilo se empleó la técnica de FTIR. En los análisis por infrarrojo se observaron picos de absorción a 1361–1454 cm^{-1} pertenecientes al enlace N-H, así como el enlace C-H a 2940 cm^{-1} y 3555 cm^{-1} , éste último debido al enlace $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$, donde R corresponde a cadenas hidrocarbonadas. Finalmente, se observaron señales a 3375 y 3414 cm^{-1} pertenecientes al enlace O-H presentes en el agente de acoplamiento S3 de grupos hidroxilo no condensados. (Alamri, 2012)

Chotirat *et al.* publicaron en el 2007 el mecanismo de adhesión interfacial del ABS con aserrín. Para mejorar dicha interacción se empleó el agente de acoplamiento aminopropil trietoxi silano, y se utilizó la técnica de FTIR para verificar la presencia del agente de acoplamiento en el ABS. Acorde a los resultados obtenidos, los autores plantearon la generación de un enlace covalente entre el acrilonitrilo presente en el ABS y el grupo amino del agente S3. (Chotirat, 2007)

Tomando en cuenta la literatura encontrada acerca de las interacciones de los monómeros componentes del ABS con el agente de acoplamiento S3, se propone la interacción del ABS y la vermiculita tratada superficialmente con S3 de la siguiente forma:

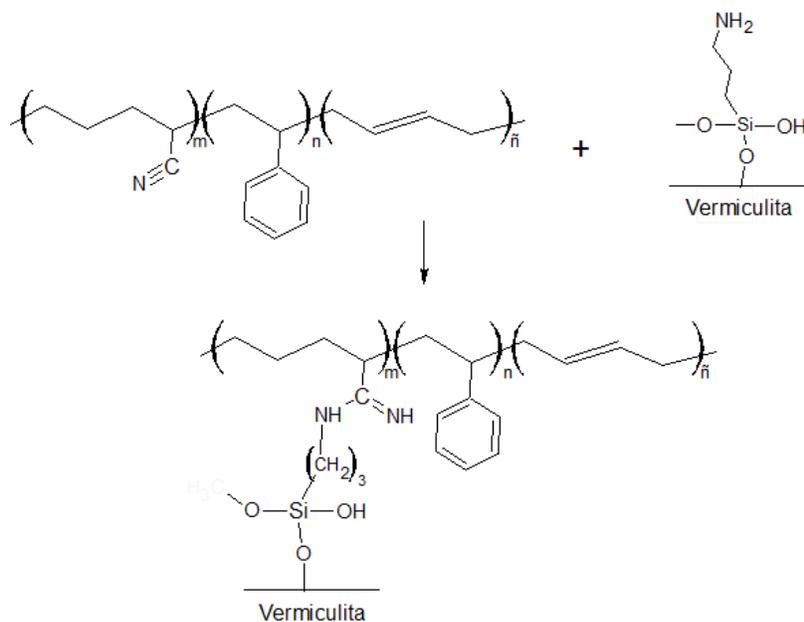


Figura 19. Interacción ABS-aminopropiltrióxido de silano propuesta.

6.2.2. Caracterización por Infrarrojo

Los espectros muestran de forma clara que no existen diferencias significativas entre las señales correspondientes a la vermiculita natural y la vermiculita tratada superficialmente con el agente de acoplamiento S1; esta afirmación se concluye considerando las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento O – H observada en la región de $3114 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, así como la señal Si-O-H en la región 742 cm^{-1} , las cuales son resultado de los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la vermiculita. Lo anterior es una indicación “indirecta” de que no ocurrió la reacción de condensación entre los grupos silanoles del agente de acoplamiento hidrolizado y los grupos –OH de la superficie de la vermiculita.

En la Figura 20, se observa los espectros de IR correspondientes a los diferentes tratamientos vermiculita-silano llevados a cabo.

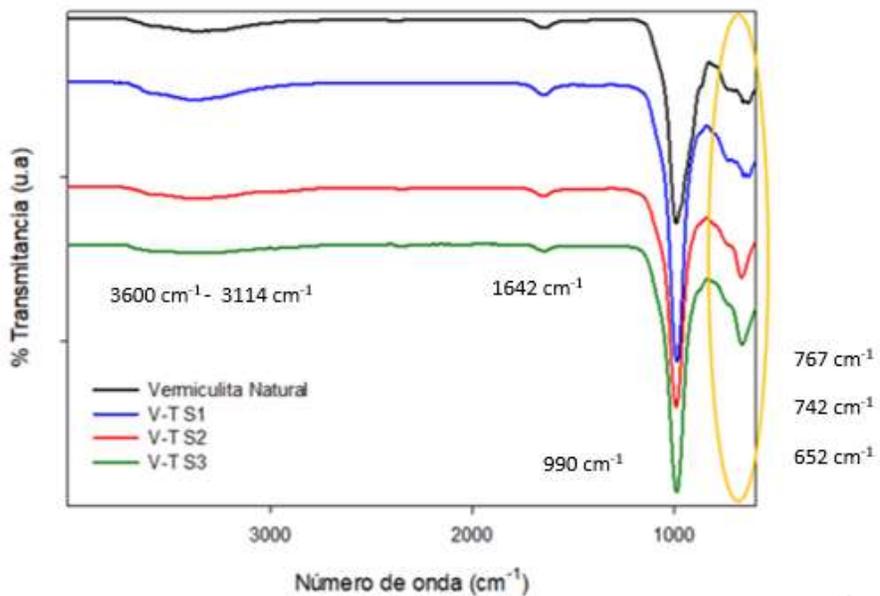


Figura 20. Espectros de IR de vermiculita natural y vermiculita tratada con S1, S2 y S3.

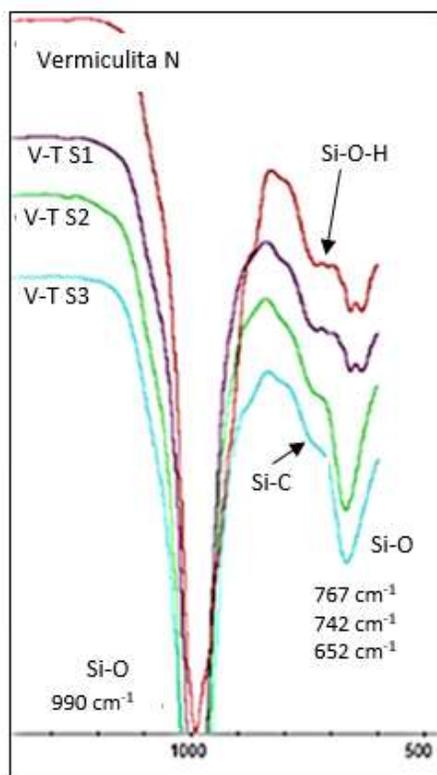


Figura 21. Espectros de IR de vermiculita natural y vermiculita tratada con S1, S2 y S3 (Región "Finger Print").

En el caso del tratamiento superficial de la vermiculita con los agentes de acoplamiento S2 y S3 es evidente la disminución de la señal correspondiente al estiramiento del grupo -OH ($3114 - 3600 \text{ cm}^{-1}$), la disminución de la señal Si-O-H a 742 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo Si-O , así como el aumento de la señal Si-O a 990 cm^{-1} y la presencia del enlace Si-C (767 cm^{-1}). A continuación, se muestran en la Figura 24, las interacciones arcilla-agente de acoplamiento esperadas y las longitudes de onda características por FTIR de los grupos -OH de grupos hidroxilo superficiales de la vermiculita, Si-O-H , Si-C del agente de acoplamiento hidrolizado y Si-O-Si de la carga tratada superficialmente. (Bertuoli, 2014) (Suresh, 2017)

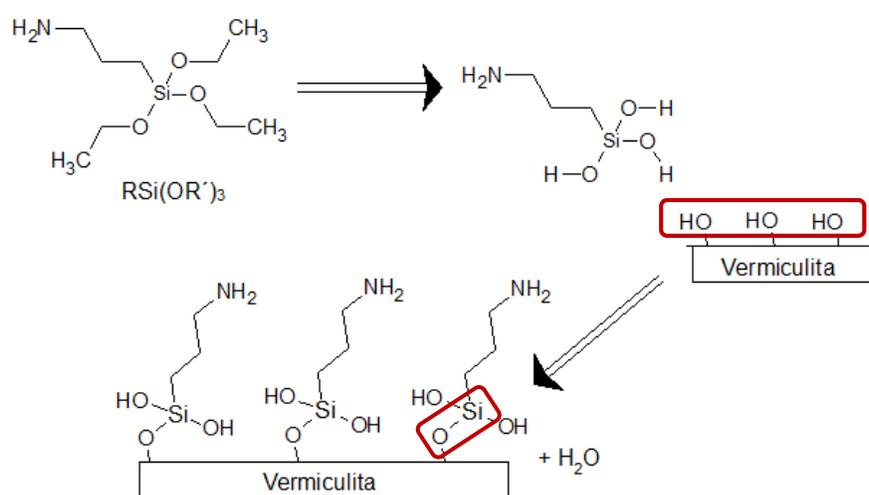


Figura 22. Interacción química arcilla-agente de acoplamiento.

Las variaciones en la intensidad de las señales con respecto al tipo de tratamiento llevado a cabo dependen, como ya se mencionó anteriormente, de la efectividad lograda para cada uno de los tratamientos por lo que, según los resultados obtenidos, los tratamientos con los agentes de acoplamiento S2 y S3 tuvieron mejor efecto sobre la superficie de la vermiculita que el alcanzado con el agente de acoplamiento S1.

Marino Xanthos afirmó en el 2005, que la velocidad de hidrólisis es fuertemente influenciada por el sustituyente orgánico en los alcoxisilanos, así como por el tamaño de la cadena, la cual disminuye la polaridad del sustituyente. Tomando en cuenta esto, es posible explicar la mala interacción vermiculita-silano ya que se puede atribuir a que posiblemente era necesario un mayor tiempo de reacción para éste silano en particular. El mismo autor presenta el orden de reactividad frente a la hidrólisis de la siguiente manera: $\text{alquil} < \text{vinil} \approx \text{metacriloxi} < \text{mercapto} < \text{epoxi} < \text{amino}$. Es por

esto que la estructura de los silanos 2 y 3 favorece la velocidad de reacción, mientras que en el caso del silano con el grupo alquilo sustituyente (silano 1), y considerando el tamaño de la cadena, la velocidad de reacción es más lenta (Xanthos, 2005).

6.3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE ABS

6.3.1. Efecto del Tratamiento Superficial sobre la Velocidad de Reacción y Peso molecular

A continuación se observa la comparativa de los tiempos de reacción necesarios para llegar al 30% (conversión requerida para superar la inversión de fases) de conversión de las diferentes muestras con 3% de vermiculita. En la tabla se observa la muestra de ABS-vermiculita sin tratamiento (ABS-V 3%), los nanocompuestos con los diferentes tipos de agentes de acoplamiento (S1 3%, S2 3%, S3 3%). Adicional a éstas muestras se presenta una quinta muestra realizada con ABS y 3% de montmorillonita sin tratamiento (M-3%), la cual se llevó a cabo con el fin de realizar una comparativa con respecto a los nanocompuestos con el mismo porcentaje de vermiculita.

Los tiempos de reacción requeridos para alcanzar la inversión de fases durante la síntesis de ABS al agregar vermiculita, tanto sin tratamiento como tratada superficialmente se muestran en las Figuras 23 y 24.

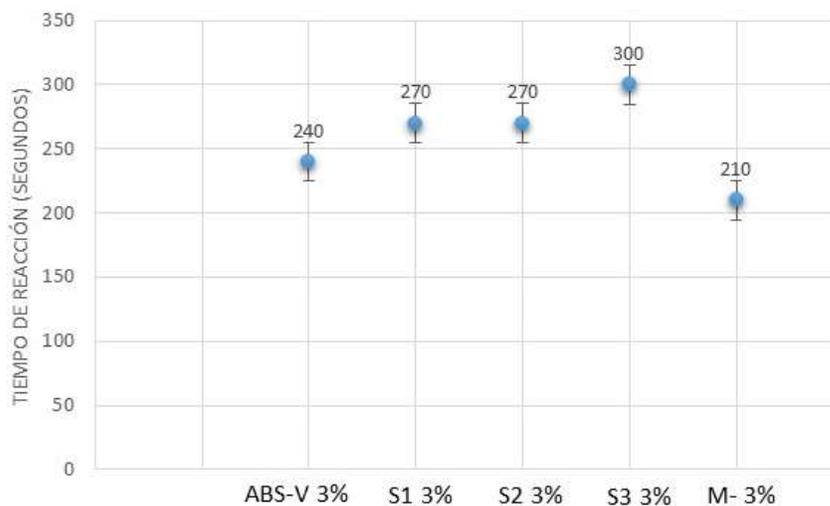


Figura 23. Gráficas comparativas del tiempo de reacción requerido para alcanzar la inversión de fases de los diferentes nanocompuestos con respecto al tipo de agente de acoplamiento.

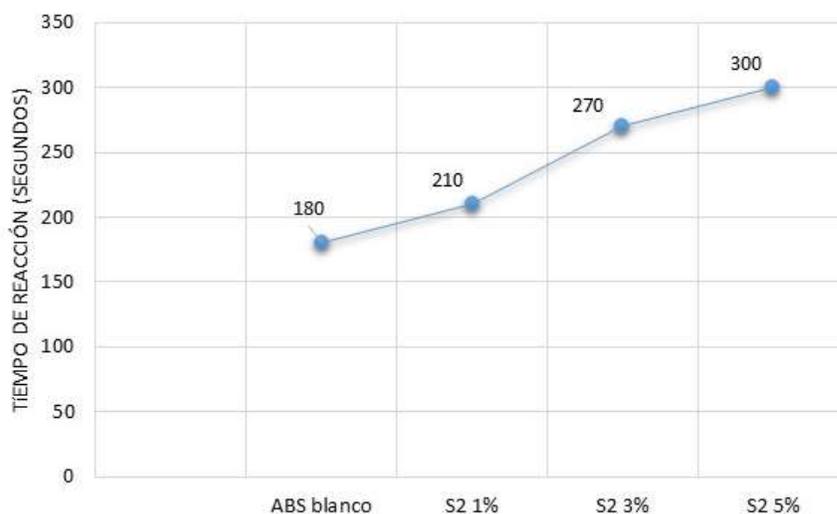


Figura 24. Gráfica comparativa del tiempo de reacción requerido para alcanzar la inversión de fases de los diferentes nanocompuestos con respecto al porcentaje de vermiculita empleado.

Como se puede observar tanto el tipo de agente de acoplamiento utilizado como la concentración de vermiculita afectan el tiempo de reacción. Lo anterior se atribuye a: (a) la polaridad del agente de acoplamiento silano utilizado ($S3 > S2 \approx S1 > \text{Testigo}$) y (b) la presencia de nanopartículas del tipo arcillas laminares. Se ha reportado que la cinética de una reacción de polimerización puede ser alterada por cualquier modificación en el medio de reacción. En un estudio cinético realizado por Salami en el 2012, se reportó que un radical libre, para poder reaccionar con otro radical libre presente en el medio, necesita sobreponerse, en éste caso, no solo al movimiento de las cadenas de polímero en crecimiento, sino también a los agregados de arcilla, lo que genera que el tiempo de reacción aumente a medida que aumenta la concentración de nanopartículas en el medio. (Salami, 2012).

Solomon y Moad publicaron en su libro "The Chemistry of Radical Polymerization" el efecto de aditivos polares sobre las polimerizaciones radicales. En éste se menciona que la presencia de aditivos con grupos polares puede modificar el tiempo de reacción, debido a que puede alterar el establecimiento del carácter electrofílico o nucleofílico de los radicales. Se menciona que los sustituyentes que retiran electrones potenciarán la reactividad global frente a los radicales nucleofílicos y reducirán la reactividad frente a los radicales electrofílicos. Los sustituyentes donantes de electrones tendrán el efecto opuesto. (Moad, 2006)

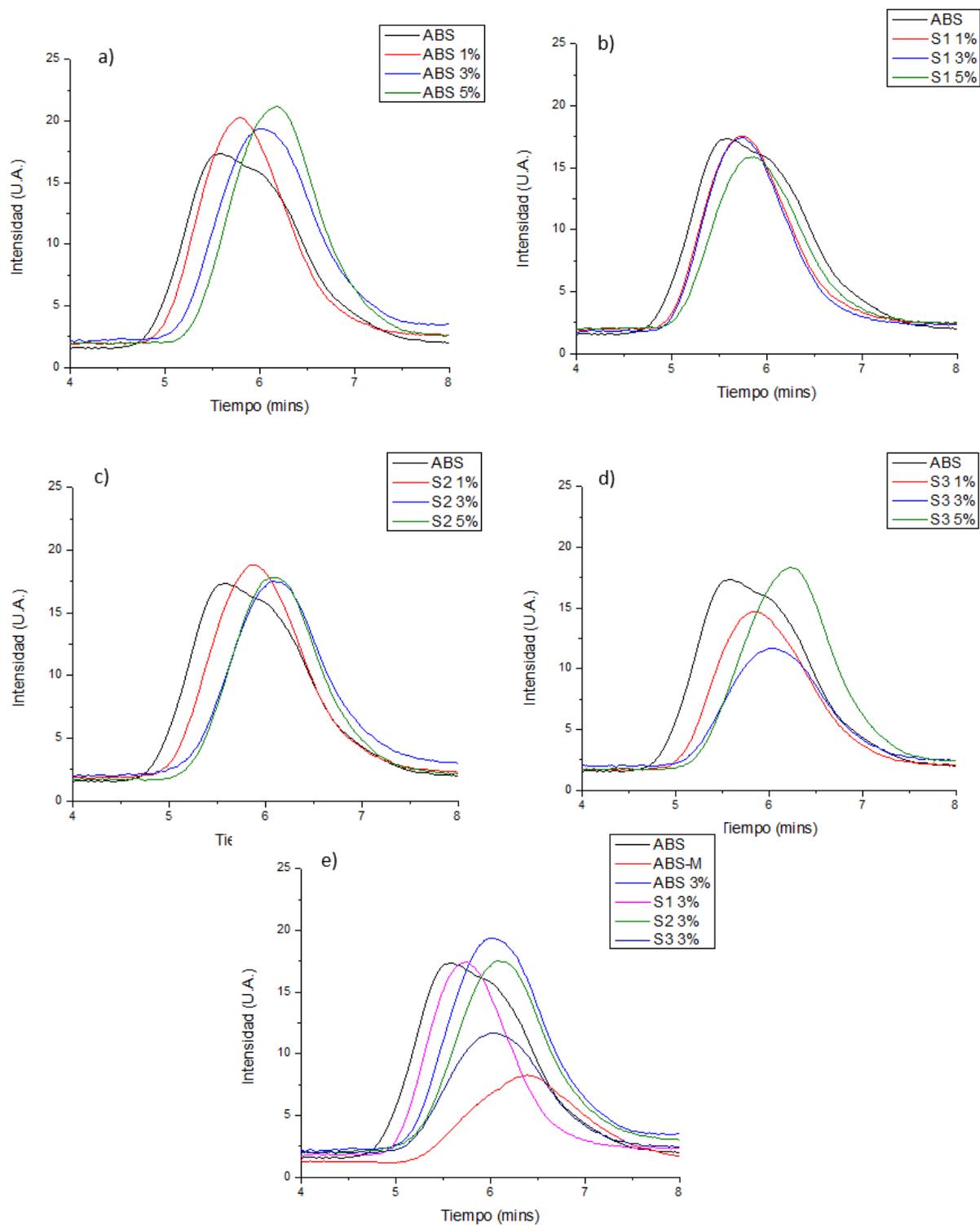


Figura 25. Distribuciones de pesos moleculares obtenidos en los nanocompuestos con respecto al tipo de agente de acoplamiento y porcentaje de vermiculita.

La Tabla 3 muestra las propiedades moleculares (M_w , M_n y \bar{D}) tanto del ABS testigo (blanco), como de los diferentes nanocompuestos de ABS sintetizados utilizando vermiculita sin tratamiento superficial, así como vermiculita tratada superficialmente con los diferentes agentes de acoplamiento (S1, S2 y S3). Como se puede observar, la presencia de nanopartículas en el medio de reacción, reducen tanto el M_w como el M_n de la fase continua soluble, siendo mayor este efecto al incrementar la concentración de nanopartículas en el medio reactivo. No obstante, el efecto es más pronunciado al utilizar vermiculita sin tratamiento superficial o vermiculita tratada con el agente de acoplamiento del tipo amino silano. Lo anterior, puede atribuirse a las características químicas superficiales de este tipo de nanocargas tales como polaridad o reactividad de grupos funcionales presentes en su superficie, los cuales pueden dar lugar a la formación de nuevos centros de iniciación diferentes a los radicales formados por el peróxido agregado. (Moad, 2006)

Tabla 3. Tabla comparativa del M_w , M_n y PD obtenidos en los diferentes nanocompuestos ABS-vermiculita.

Muestra	Tipo de tratamiento	Concentración de Vermiculita	M_w (gr/mol)	M_n (gr/mol)	PD (M_w/M_n)
ABS (BLANCO)		-	689,000	165,000	4.16
ABS-V		1%	586,000	160,000	3.66
		3%	354,000	96,000	3.68
		5%	277,000	94,000	2.96
ABS-V	S1	1%	503,000	175,000	2.87
		3%	505,000	190,000	2.66
		5%	402,000	138,000	2.91
ABS-V	S2	1%	503,000	139,000	3.61
		3%	324,000	99,000	3.51
		5%	315,000	92,000	3.15
ABS-V	S3	1%	393,000	121,000	3.24
		3%	296,000	89,000	3.33
		5%	224,000	74,000	3.02

Vyazovkin y colaboradores llevaron a cabo en el 2007, un estudio cinético de la reacción presentada para la generación de nanocompuestos poliestireno-montmorillonita. Durante el estudio se demostró que la reducida movilidad de las cadenas poliméricas entre las galerías promueve un efecto de nanoconfinamiento, el cual incrementa las posibilidades de que se generen reacciones de recombinación intercadenas. Mediante éste estudio es posible explicar que a medida que aumenta el contenido de arcilla el valor de M_n , el cual hace referencia al número de cadenas, disminuya. De igual forma, una tendencia a que se generen reacciones de terminación bimoleculares ocasiona la disminución en la polidispersidad del sistema (Sánchez, 2012).

Autores como Vyazovkin y Hu publicaron durante el 2006 el estudio de nanocompuestos a base de Fe/montmorillonita-estireno y Fe/montmorillonita-hule, respectivamente. En ambos casos se discutió

la posibilidad de que la presencia de hierro presentara la disminución del peso molecular en los materiales debido a que éste funciona como un atrapador de radicales. (Hu, 2006) (Vyazovkin, 2006)

En éste trabajo se planteó la hipótesis de que la presencia del Fe en la estructura de la vermiculita podría ser un factor importante para la disminución del peso molecular de los nanocompuestos. Para corroborar ésta teoría se realizó la síntesis de un nanocompuesto ABS-Montmorillonita natural (ABS-M) al 3% sin tratamiento, posteriormente se analizaron factores como el Mw y Mn para compararlos con los obtenidos en los nanocompuestos ABS-vermiculita. A continuación se muestra una tabla comparativa de los resultados obtenidos en los nanocompuestos ABS blanco, ABS-M y ABS-V con 3% de arcilla sin tratamiento. (Tabla 4)

Tabla 4. Comparación de parámetros molecular de muestras ABS, ABS-V y ABS-M.

Muestra	Mw (gr/mol)	Mn (gr/mol)	PD (Mw/Mn)
ABS blanco	689,000	165,000	4.16
ABS-V 3%	354,000	96,000	3.68
ABS-M 3%	177,000	42,448	4.17

Comparando los datos obtenidos en la tabla, es posible observar que los valores de Mw y Mn obtenidos en la muestra ABS-M son menores a los obtenidos en el ABS blanco y la muestra ABS-V. Sin embargo, el valor de polidispersidad encontrado no varía mucho con respecto a las otras muestras analizadas. Tomando en cuenta esto, se llegó a la conclusión de que la disminución en el peso molecular de los nanocompuestos no se ve influenciada por la presencia de Fe en la estructura química de la vermiculita.

Durante el estudio cinético realizado por Salami y colaboradores en el 2012, se encontró que a medida que se incrementa el contenido de arcilla en los nanocompuestos se generan más agregados durante la reacción, por lo que se presenta inestabilidad en el sistema. En éste caso la presencia de los agregados de vermiculita alteran la capacidad de movimiento de un radical libre para poder reaccionar con otro radical libre presente en el medio, obteniendo de ésta forma la disminución en el valor de Mw. Así mismo, estas variaciones pueden presentarse debido a que la vermiculita podría tener la capacidad de actuar como agente de transferencia, por lo que el tamaño del polímero disminuye por la terminación temprana del crecimiento de cadena. (Sánchez, 2012) (Salami, 2012).

Para obtener el porcentaje de conversión final de cada uno de los nanocompuestos sintetizados, se llevaron a cabo análisis por resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN). En la Figura 26 se observa el espectro obtenido para la muestra ABS-S1 5%.

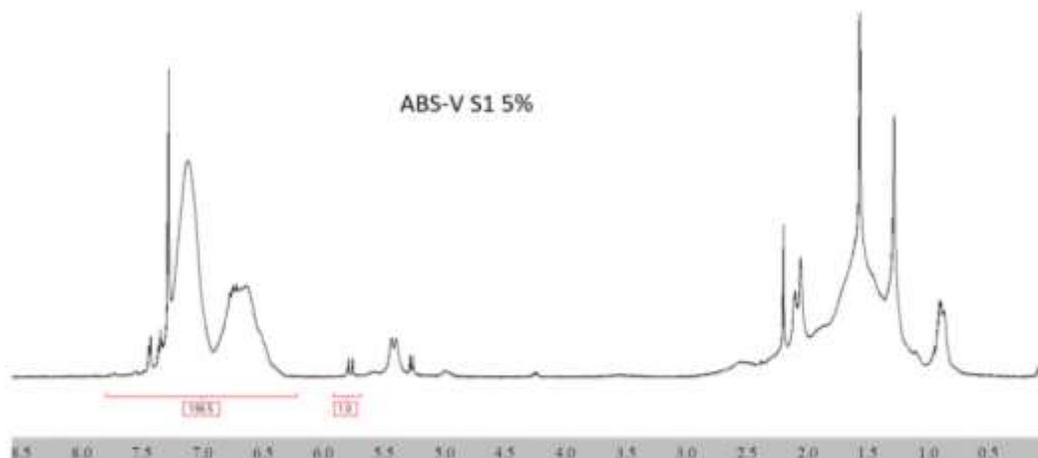


Figura 26. Espectro de resonancia del nanocompuesto ABS-V S1 5%.

El cálculo realizado para obtener el porcentaje de conversión final de los materiales se tomó en cuenta de la siguiente forma:

En el espectro de resonancia es posible observar las señales del protón del estireno monómero y los protones del anillo bencílico del poliestireno a 5.8 ppm y de 6.7-7.5 ppm respectivamente. Considerando que la literatura marca al acrilonitrilo como monómero más reactivo que el estireno y no se observan señales de éste monómero, se toma en cuenta que el acrilonitrilo polimerizó en su totalidad. En la Figura 27 se observan las estructuras del estireno y poliestireno empleadas para llevar a cabo los cálculos de % de conversión y % de monómero residual.

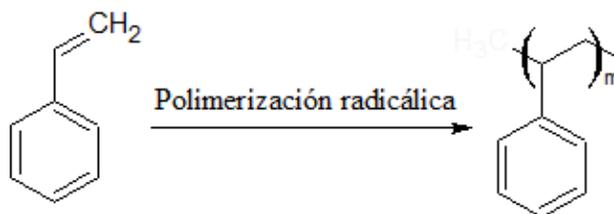


Figura 27. Estructura estireno y poliestireno.

La Ecuación 1 y 2 marcan la relación de la intensidad de la señal del monómero dividido entre la intensidad de la señal del monómero más el polímero. De ésta forma, para calcular el porcentaje de

monómero residual se genera una relación de la intensidad de la señal del monómero con respecto al total de la intensidad de las señales que corresponden al estireno monómero y al poliestireno. Por otro lado, para obtener el porcentaje de conversión total se lleva a cabo una relación similar a la generada para el monómero residual. Dicha relación considera la intensidad de la señal de los protones presentes en el anillo bencílico del poliestireno con respecto a la intensidad total de las señales monómero y polímero.

Para obtener el cálculo de la intensidad de la señal del monómero y el polímero, es necesario considerar la intensidad de la señal marcada por el programa con el que se generó el espectro y dividirla entre el número de protones a los que corresponde dicha señal.

Ecuación 1

$$\% \text{Monómero}_{\text{Residual}} = \left(\frac{\left(\frac{I \text{ del protón}_{(\text{mon.})}}{\text{No. protones}_{(\text{mon.})}} \right)}{\left(\frac{I \text{ del protón}_{(\text{mon.})}}{\text{No. protones}_{(\text{mon.})}} \right) + \left(\frac{I \text{ del protón}_{(\text{pol.})}}{\text{No. protones}_{(\text{pol.})}} \right)} \right) * 100$$

$$\% \text{ monómero}_{\text{Residual}} = \left(\frac{\left(\frac{1}{1} \right)}{\left(\frac{1}{1} \right) + \left(\frac{196.5}{5} \right)} \right) * 100 \approx 2.5\%$$

Ecuación 2

$$\% \text{ Conversión}_{\text{Polímero}} = \left(\frac{\left(\frac{I \text{ del protón}_{(\text{pol.})}}{\text{No. protones}_{(\text{pol.})}} \right)}{\left(\frac{I \text{ del protón}_{(\text{mon.})}}{\text{No. protones}_{(\text{mon.})}} \right) + \left(\frac{I \text{ del protón}_{(\text{pol.})}}{\text{No. protones}_{(\text{pol.})}} \right)} \right) * 100$$

$$\% \text{ Conversión}_{\text{Polímero}} = \left(\frac{\left(\frac{196.5}{5} \right)}{\left(\frac{1}{1} \right) + \left(\frac{196.5}{5} \right)} \right) * 100 = 97.5\%$$

Los cálculos llevados a cabo en la ecuación 1 y 2 se realizaron considerando el espectro de la muestra ABS-V S1 5% (Figura 26) y se emplearon de la misma forma para todas las muestras obtenidas.

En la siguiente tabla se observa el % de conversión obtenido para cada uno de los nanocompuestos sintetizados.

Tabla 5. Porcentaje de conversión y monómero residual de nanocompuestos ABS-Vermiculita

Muestra	% Conversión final	% Monómero residual
ABS	98.82	1.18
ABS-V 1%	97.07	2.93
ABS- V 3%	95.21	4.79
ABS-V 5%	96.82	3.18
ABS-V S1 1%	98.19	1.81
ABS-V S1 3%	96.72	3.28
ABS-V S1 5%	97.23	2.77
ABS-V S2 1%	98.38	1.62
ABS-V S2 3%	96.99	3.01
ABS-V S2 5%	97.02	2.98
ABS-V S3 1%	98.34	1.66
ABS-V S3 3%	94.19	5.81
ABS-V S3 5%	94.09	5.91

Es posible observar en la Tabla 5 variaciones con respecto al porcentaje de conversión de los diferentes nanocompuestos. En todos los casos el porcentaje de conversión es menor con respecto al ABS blanco, esto debido a que la presencia de las nanopartículas de vermiculita generan la disminución de los procesos difusionales (los macrorradicales en crecimiento presentaron mayor dificultad para trasladarse en el medio reactivo), y por lo tanto, la velocidad de polimerización. (Ubaldo, 2017)

6.3.2. Efecto del Tratamiento Superficial Sobre las Propiedades de Impacto y Temperatura de transición vítrea.

En el inciso a) de la Figura 25 es posible observar las diferencias presentadas en la Tg de los nanocompuestos conforme aumenta el contenido de arcilla. Zhang y su grupo de investigación estudiaron el efecto plastificante generado por las nanopartículas de montmorillonita en el ABS. No obstante, Vyazovkin descubrió durante un estudio que a partir de cierto porcentaje de nanoarcilla y dependiendo de la forma de éstas, se genera un efecto de nanoconfinamiento, el cual explica que la Tg de los nanocompuestos generados con 1 y 3 % de vermiculita disminuya, mientras que en el caso de los nanocompuestos con 5 % de vermiculita la Tg no se vea tan afectada con respecto al blanco ABS, obteniendo que el nanoconfinamiento impida el movimiento de las cadenas poliméricas (Chen, 2007) (Aalaie, 2007)(Zhang, 2006)(Vyazovkin, 2006).

A continuación se observa en la Tabla 6, de manera resumida, las temperaturas de transición vítrea obtenidos en los diferentes nanocompuestos ABS-arcilla.

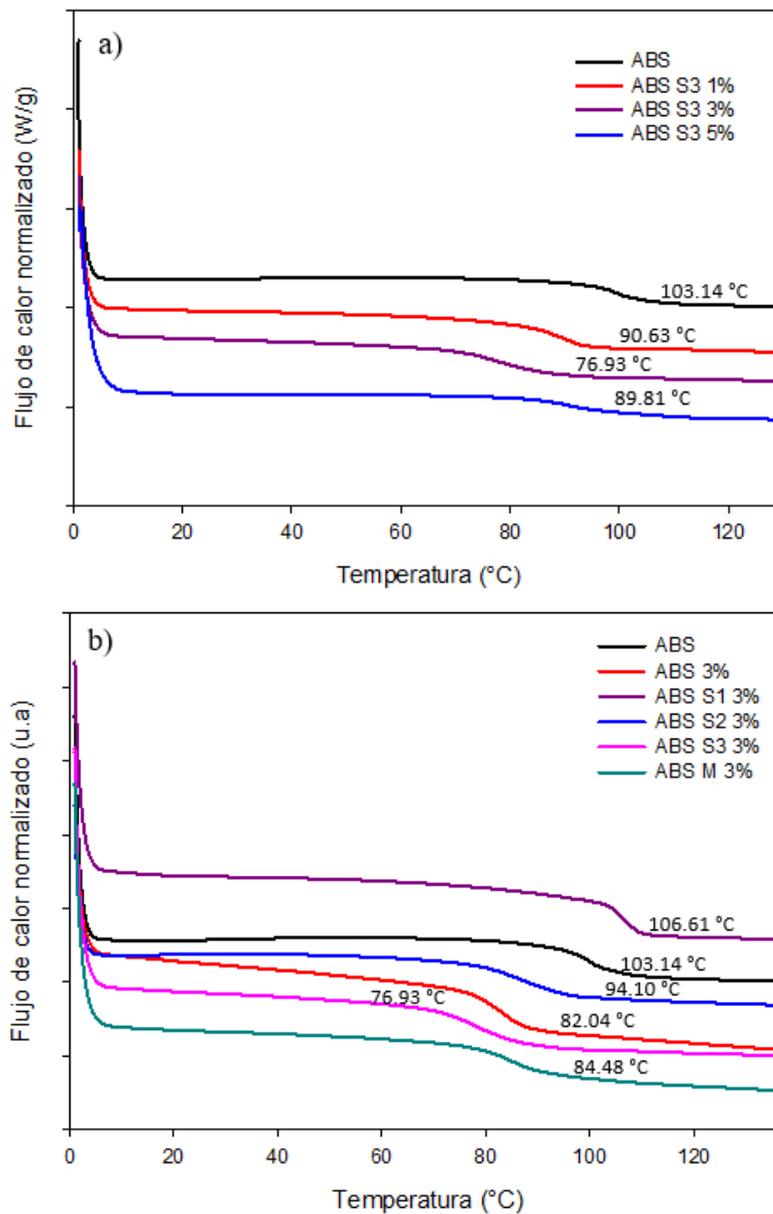


Figura 28. Calorimetrías obtenidas por DSC de los materiales polímero-arcilla. a) Comparativa de resultados obtenidos muestras con diferentes porcentajes de vermiculita. b) Comparativa de resultados obtenidos para muestras con diferentes tipos de agente de acoplamiento.

Tabla 6. Temperatura de transición vítrea de diferentes nanocompuestos ABS-arcilla.

Muestras	Tg (°C)
ABS	103.14
ABS 1%	92.65
ABS 3%	82.04
ABS 5%	85.35
S1 1%	97.66
S1 3%	106.61
S1 5%	91.3
S2 1%	101.04
S2 3%	94.1
S2 5%	85.83
S3 1%	90.63
S3 3%	76.93
S3 5%	89.81
ABS-M	84.48

En el 2013, López y Pérez atribuyeron la disminución en la Tg de los nanocompuestos a la presencia de grupos etoxy remanentes que no fueron hidrolizados, los cuales generan un efecto plastificante en los nanocompuestos. (López, 2013)

Otra posible explicación a la disminución de la Tg, está relacionada con la disminución del Mw conforme aumenta el porcentaje de nanoarcilla, ya que a medida que disminuye el tamaño de las cadenas poliméricas es más fácil alcanzar el nivel energético que permite la movilidad de los segmentos moleculares; debido a esto, la Tg de los nanocompuestos se presenta a menores temperaturas que la Tg del ABS blanco (Aalaie, 2007).

De igual forma la presencia de monómero residual en los nanocompuestos generados actúa como plastificante, lo que genera que el material sea más flexible y disminuya la Tg de éste. Es decir, los resultados de Tg pueden estar afectados no solo por la presencia de la carga o del efecto de los agentes de acoplamiento, sino también pueden estar fuertemente influenciados por la presencia de monómero residual (Przemyslaw, 2011). Ésta teoría se respalda mediante los resultados de monómero residual presentados en la Tabla 6, en la que se reportan valores de monómero residual altos, en especial en los nanocompuestos con mayor contenido de arcilla.

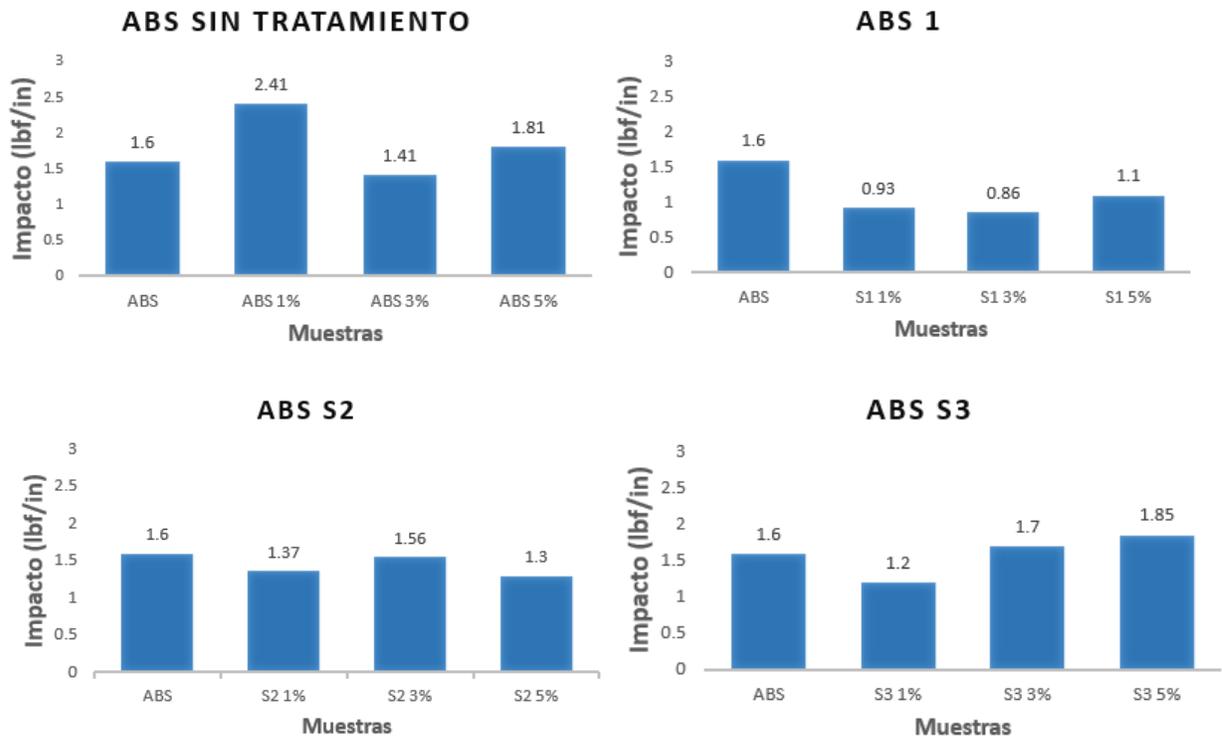


Figura 29. Gráficas de valores obtenidos mediante el ensayo de resistencia al impacto.

Generalmente las propiedades mecánicas de un nanocompuesto dependen de varios factores, como los son el grado de dispersión de la nanoarcilla en el material y la adhesión interfacial (Aalaie, 2007).

En los resultados de IR, se logró observar una mala interacción vermiculita-agente de acoplamiento para el silano 1, el cual genera que exista una mala adhesión interfacial polímero-vermiculita. De ésta forma es posible explicar que la disminución en los valores de resistencia al impacto para el silano 1 puede presentarse debido a una insuficiente transferencia de carga en la interfase matriz-arcilla. De igual forma. En el caso contrario, el silano 3 presenta mejoras en los resultados de impacto, esto debido a que existe una buena adhesión interfacial.

Por otro lado, uno de los objetivos principales del empleo de agentes de acoplamiento de tipo organosilano, es la formación del enlace polímero-agente de acoplamiento-arcilla. Sin embargo, Xanthos publicó en el 2005 a cerca de la incorporación de agentes de tipo organosilano, los cuales generan en la superficie de arcilla una combinación de silano fisisorbido y quimisorbido. El silano fisisorbido se remueve al momento de llevar a cabo el lavado del material tratado, mientras que el

silano quimisorbido no se remueve. Estas reacciones generan que se presenten sitios superficiales tratados y otros no tratados, lo que genera que en algunos casos exista una mejora en la transferencia de esfuerzos debido a la presencia de silano quimisorbido, mientras que los sitios no tratados generan incompatibilidades en el sistema provocando sitios de fractura. (Xanthos, 2005)

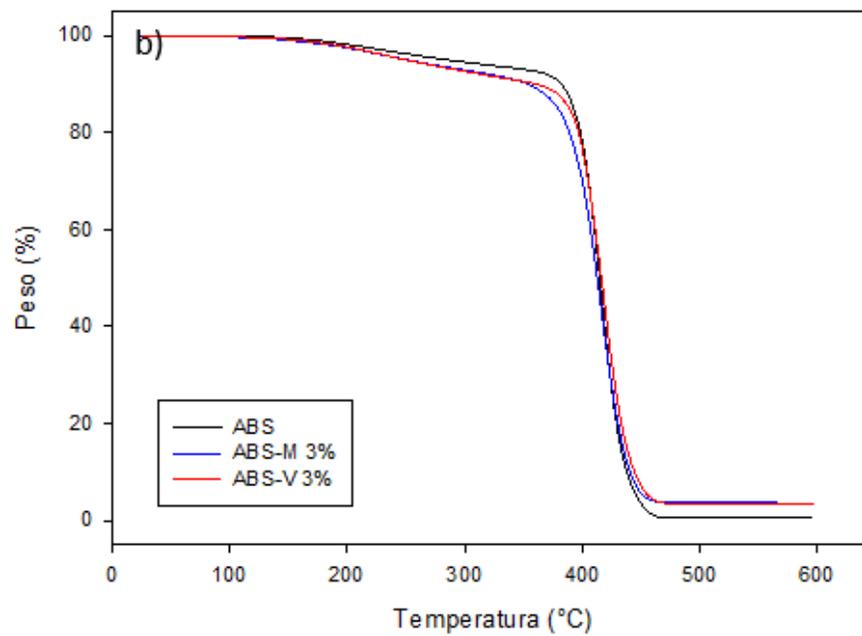
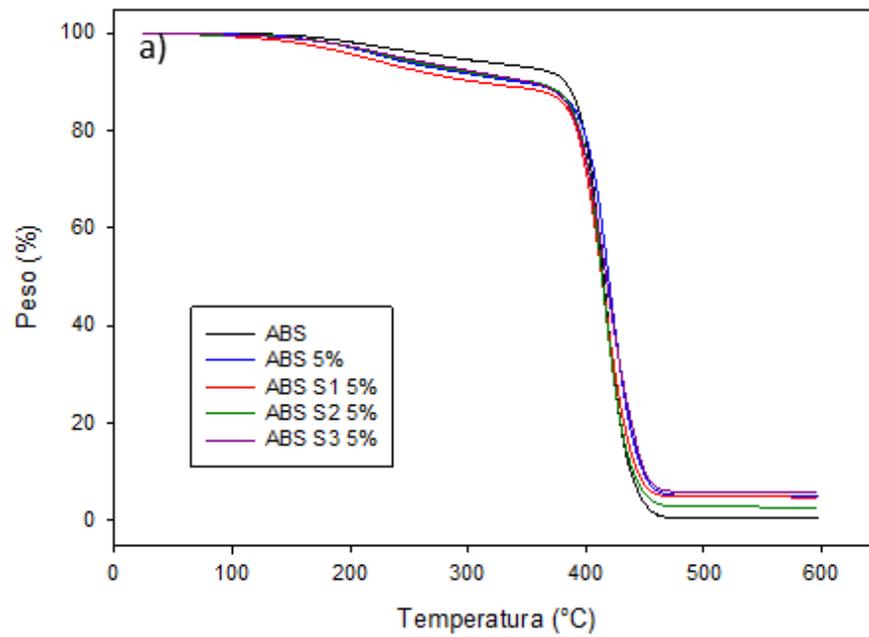
El efecto de aumento a la resistencia al impacto en algunos casos, se puede deber a que se genera la oclusión de las nanopartículas de vermiculita en la fase elastomérica durante la etapa de prepolimerización, esto debido al aumento de viscosidad en el sistema. Dicha oclusión genera que las nanopartículas se ubiquen preferentemente en la fase elastomérica y presenten una mejor interacción con el PS ocluido (Ubaldo, 2017). Ésta conclusión se puede validar con las morfologías presentadas en la sección 6.3.6.

6.3.3. Efecto del Tratamiento Superficial Sobre la estabilidad térmica y Propiedades de Resistencia a la Flama

En la Figura 30 se observan los termogramas de los nanocompuestos obtenidos. En el inciso a) se presenta la comparativa entre la estabilidad térmica presentada según el tipo de agente de acoplamiento, en el inciso b) la comparativa con respecto al porcentaje de vermiculita, y en el inciso c) la comparativa con respecto al tipo de arcilla empleada. En cada uno de los nanocompuestos analizados, no se presentan diferencias entre las estabilidad térmica de éstos. Existen diversos estudios de nanocompuestos de ABS-arcillas en donde se ha comprobado que con la adición de un porcentaje inferior al 6% no se observan cambios importantes en la estabilidad de los materiales. De igual forma el aumento de residuos en los nanocompuestos está relacionado con la presencia de arcilla en la matriz del polímero que puede cambiar el proceso de descomposición del polímero, ya que las capas de silicato nanodispersas contribuyen a dificultar la transferencia de calor dentro de la matriz del polímero. Es por ello que a medida que mejora la interacción polímero-arcilla y con el incremento del contenido de arcilla se observa una mayor cantidad de residuos en los termogramas y variaciones con respecto al tipo de agente de acoplamiento (Jong, 2005) (Ganga, 2017). Ésta discusión tiene soporte en los resultados obtenidos en los ensayos de calorimetría de cono (Sección 6.3.5.).

Zhang y colaboradores, durante un estudio llevado a cabo a nanocompuestos ABS-arcilla, adjudican las pérdidas en peso menores a 240° C la pérdida de moléculas de agua, así como la pérdida de monómero residual. Los mismos autores reportan durante su estudio que con la adición de 3% de arcilla no se presenta un incremento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos, como en el caso de nuestros materiales, y lo atribuyen a que probablemente un 3% de arcilla no puede cambiar la

reticulación entre las cadenas del polímero, por lo que éstas partículas de arcilla dispersas no bloquean completamente los sitios activos en las cadenas de polímero, por lo que no se genera la disminución de las velocidades de transporte de masa durante el proceso de degradación (Zhang, 2012).



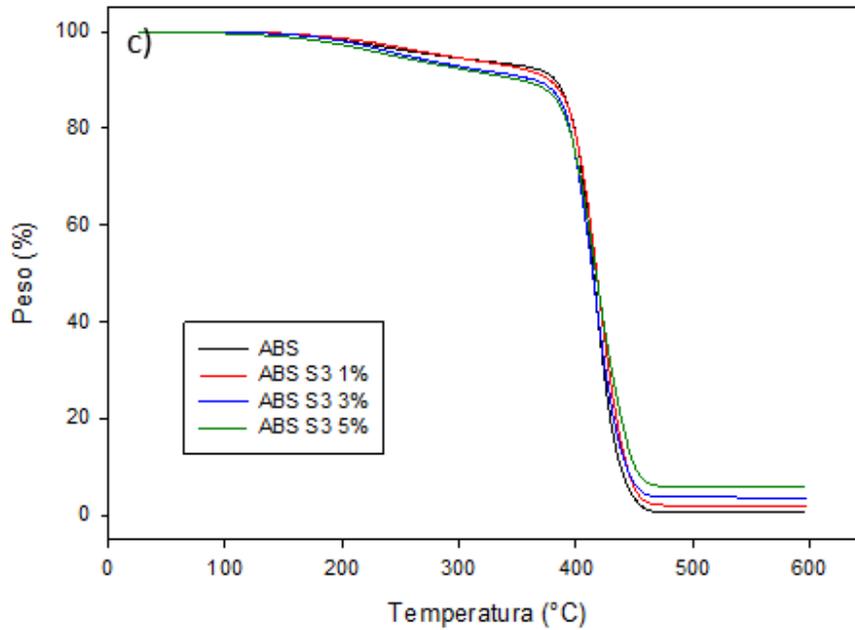


Figura 30. Termogramas obtenidos mediante TGA. a) Comparativa de estabilidad térmica respecto al tipo de agente de acoplamiento. b) Comparativa de estabilidad térmica respecto al tipo de arcilla empleada. c) Comparativa de estabilidad térmica respecto al porcentaje de vermiculita empleada.

Tabla 7. Relación de porcentajes de pérdida en peso de nanocompuestos evaluados por TGA.

Muestra	1a. Pérdida en peso a 325°C	2a. Pérdida en peso a 500°C	Residuo (%)
ABS	5.586	93.92	0.46
ABS-V 1%	6.876	91.77	1.31
ABS-V 3%	6.882	89.67	3.33
ABS-V 5%	7.31	87.61	4.98
ABS-V S1 1%	6.07	92.28	1.35
ABS-V S1 3%	8.89	86.75	4.14
ABS-V S1 5%	10.78	84.29	4.69
ABS-V S2 1%	1.19	95.91	2.792
ABS-V S2 3%	4.78	94.18	0.86
ABS-V S2 5%	7.35	89.73	2.71
ABS-V S3 1%	6.69	91.36	1.86
ABS-V S3 3%	8.51	87.84	3.57
ABS-V S3 5%	7.79	86.33	5.69

6.3.4. LOI

En la Figura 31 se puede observar que a pesar de que algunas muestras arrojaron resultados de LOI más altos que el ABS blanco, estas variaciones no se pueden considerar significativas, la falta de sensibilidad de esta prueba se atribuye a las bajas concentraciones de vermiculita utilizadas en la fabricación de los nanocompuestos de ABS, así como también a la falta de un agente sinérgico que contribuya a incrementar la resistencia a la flama a través de un mecanismo de retardancia complementario.

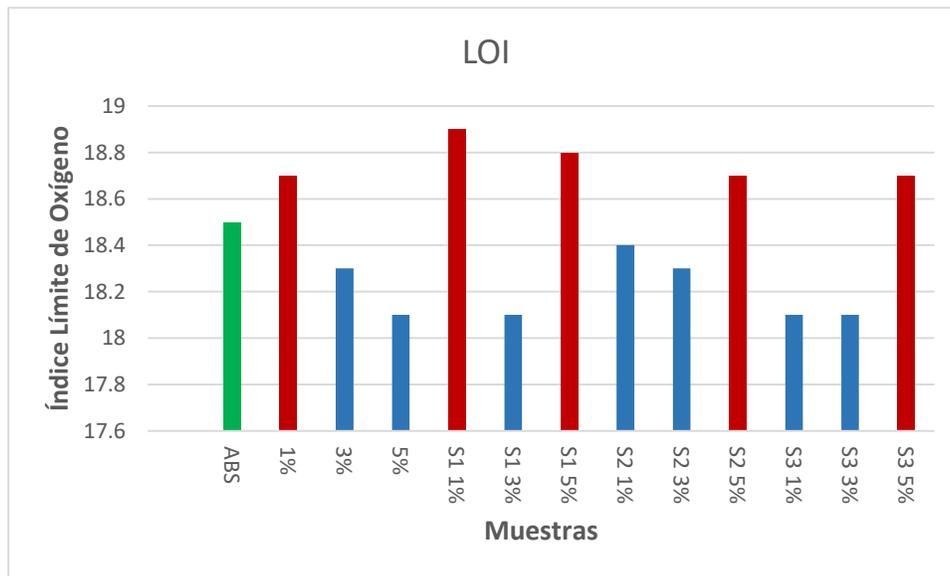


Figura 31. Resultados de LOI obtenidos para las diferentes muestras generadas.

Existen trabajos previos reportados por Wang *et al.* (2004) en los cuales se prepararon nanocompuestos de ABS/montomorillonita al 5% en peso y los resultados de la prueba de LOI arrojaron incrementos hasta de 3 puntos con respecto a un compuesto de ABS blanco. No obstante, Valášková y Martynková, mencionan que no hay evidencia de que existan mejoras en la estabilidad térmica y flamabilidad en nanocompuestos con un porcentaje de arcilla menor al 5% (Valášková, 2018). Adicionalmente, Barati *et al* (2012) llevaron a cabo estudios de resistencia a la flama en nanocompuestos de ABS/zeolita en los cuales el adicionar 5 % en peso de la nanocarga no mejoró la propiedad de LOI, aún más la propiedad disminuyó casi 2 puntos en relación a un material testigo (ABS blanco).

También es importante mencionar que todos los nanocompuestos sintetizados durante el desarrollo de este trabajo se caracterizaron por presentar cantidades de monómero residual mayores que el ABS blanco; lo anterior puede ser un factor adicional que contribuye a reducir la resistencia a la flama aun cuando la tendencia observada en una gráfica de LOI *versus* % de monómero residual no soporta esta hipótesis.

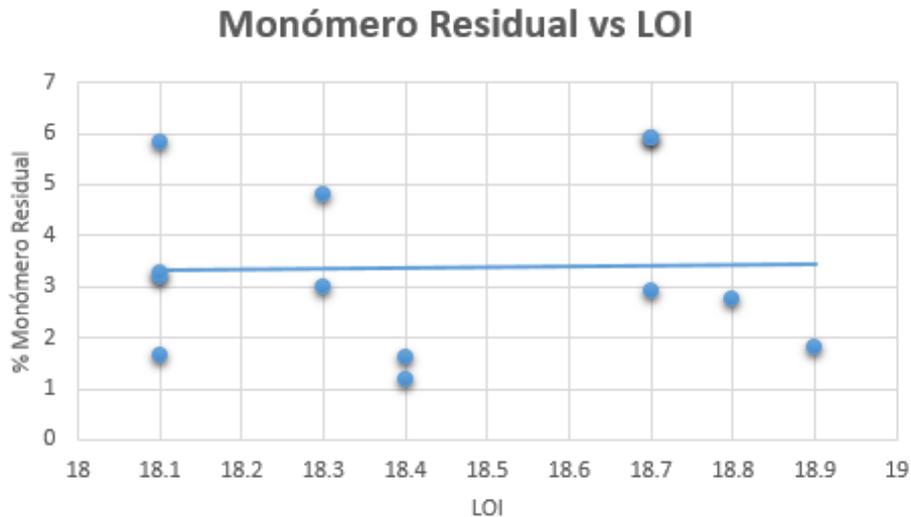


Figura 32. Gráfica LOI versus % de monómero residual

6.3.5. Calorimetría de Cono

La Figura 29 muestra las imágenes de los materiales compuestos ABS-Vermiculita en sus diversas formulaciones después de ser sometidos a la prueba de exposición a la flama de calorimetría de cono. En las imágenes es posible observar una mayor cantidad de residuo (capa carbonosa) con el aumento en el contenido de nanocarga mineral dentro de la matriz polimérica, así como una mayor consistencia estructural; es decir una capa carbonosa continua y de mayor estabilidad mecánica (sin fracturas), la cual debe contribuir a mejorar la estabilidad térmica de los compuestos durante los procesos de combustión, dado que esta capa carbonosa de mayor estabilidad mecánica se comporta de mejor manera como una barrera aislante. Esta mayor estabilidad mecánica de la capa carbonosa, se atribuye presumiblemente a que, en una matriz de ABS, la vermiculita cambia los productos de descomposición, promueve el entrecruzamiento de la fase continua y cataliza la formación de la capa carbonosa (Wilkie).

En la Figura 30 se observan las curvas de liberación de calor contra el tiempo de exposición al fuego durante la combustión de las muestras.

Nombre muestra	Muestra antes del ensayo calorimétrico	Muestra después del ensayo calorimétrico
ABS blanco		
ABS V 1%		
ABS V 5%		
ABS S3 1%		
ABS S3 5%		
ABS S2 5%		

Figura 33. Nanocompuestos ABS-Vermiculita antes y después de ser sometidos al ensayo de calorimetría de cono.

Como se puede observar, en todos los casos el pico máximo de la velocidad de emisión de calor (PHRR) es mayor para los nanocompuestos de ABS que para el ABS blanco; no obstante, este proceso

de emisión de calor se reduce de manera significativa (tiempo de combustión) en la mayoría de los nanocompuestos, lo que indica que la presencia de la nanocarga acelera el proceso de combustión tal vez como resultado de un incremento en la propiedad de conductividad térmica de los nanocompuestos. No obstante, es importante mencionar que en dos compuestos en específico la liberación total de energía en MJ/m² (ABS S3 3%) fue menor a la del ABS blanco. Este mejor comportamiento global en la emisión de energía calorífica se atribuye a la mejor distribución de la nanocarga en la fase continua como se mostrará posteriormente a través de los análisis de morfología de los materiales, así como también a través de los resultados obtenidos en las pruebas de impacto.

En las imágenes se observa la formación de una fina capa carbonosa en los nanocompuestos con 5% de vermiculita, a diferencia de los nanocompuestos con menor cantidad de arcilla. Éste suceso se puede relacionar con la velocidad global de emisión de energía en las curvas calorimétricas debido a que se presenta un menor tiempo de liberación de calor en los nanocompuestos que presentan una capa carbonosa más estable mecánicamente. No obstante la cantidad de arcilla es insuficiente, generando que no bloquean completamente la difusión de oxígeno entre las cadenas del polímero, por lo que no se genera la disminución de las velocidades de transporte de masa durante el proceso de degradación evitando mejorar las propiedades de resistencia a la flama (Zhang, 2012).

Cabe mencionar que las imágenes muestran una capa de residuos más fina y quebradiza a medida que la cantidad de arcilla disminuye. No obstante, las muestras con mayor contenido de vermiculita muestran una capa fina pero más uniforme, lo que supone que el empleo de mayores cantidades de vermiculita podría mejorar la formación de una adecuada capa carbonosa que favorezca la propiedad de retardancia a la flama en los nanocompuestos.

Las muestras analizadas por calorimetría de cono pertenecen a las muestras que presentaron mejores resultados de resistencia al impacto. Para obtener una comparativa de la flamabilidad en todos los nanocompuestos generados, se propuso analizar el resto de las muestras mediante un micro-calorímetro de combustión debido a la poca disponibilidad del material.

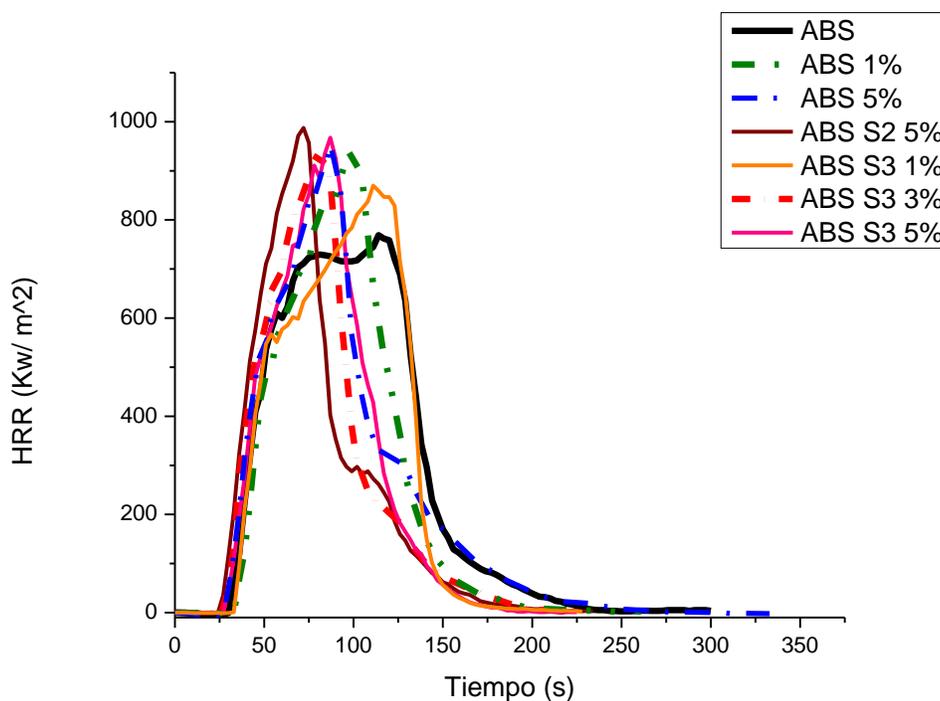


Figura 34. Resultados de liberación de calor con respecto al tiempo de nanocompuestos ABS-vermiculita

Tabla 8. Parámetros calorimétricos obtenidos durante la prueba de calorimetría de cono.

Muestra	Espesor de la muestra (mm)	Masa (g)	Tiempo de ignición (s)	Pico de la tasa de liberación de calor PHRR (KW/m ²)	t _{PHRR} (s)	FIGRA	THE (MJ/m ²)
ABS blanco	1.62	19.03	13	764.05	115.47	6.62	8.12184
ABS 1%	1.71	16.86	52	927.78	98.47	9.42	4.27828
ABS 5%	1.97	18.23	12	933.85	87.48	10.67	32.0354
ABS S2 5%	1.25	14.43	8	980.24	73.06	13.41	31.4713
ABS S3 1%	2.05	17.57	15	856.53	110.39	7.76	16.927
ABS S3 3%	1.56	15.15	10	930.82	78.98	11.78	5.47076
ABS S3 5%	1.57	15.71	11	949.31	86.64	10.96	49.5177

En la Tabla 6 se observan diferentes parámetros calorimétricos donde es posible observar los efectos en el comportamiento a la flama de los nanocompuestos. Uno de estos parámetros es el tiempo de ignición, el cual es una medida de la facilidad de combustión de los materiales. Como se puede observar en la tabla, la mayoría de los nanocompuestos presentaron un menor tiempo de ignición con respecto al ABS blanco, esto es un indicativo de que la adición de vermiculita acelera el proceso de combustión de ABS a un niveles de carga aun del 1 %. El único resultado atípico es el obtenido con el compuesto ABS S1 5% lo cual no puede ser explicado en este momento.

Mientras el pico obtenido de liberación de calor sea mayor, el material es más vulnerable a la auto-propagación. De igual forma, el valor del pico también estima la facilidad con la que el material en llamas pueda causar que objetos cercanos enciendan.

En el caso de las muestras ensayadas, se observa que no se presentan mejoras en la tasa de liberación máxima de calor de los nanocompuestos con respecto al ABS blanco. Los resultados observados se atribuyen no solo a la baja cantidad de arcilla empleada para la generación de los nanocompuestos, sino también a la mala dispersión de la nanoarcilla en los materiales (Valášková, 2018).

FIGRA representa la tasa de expansión del fuego en un material una vez expuesto al calor. Por lo tanto un valor elevado de FIGRA sugiere que la llama se expande y puede llegar a prender los objetos cercanos.

En todas las muestras se presenta un valor elevado de FIGRA con respecto al ABS blanco. Beall y Powell publicaron en el libro "Fundamentals of Polymer-Clay Nanocomposites" la importancia del tipo de tratamiento superficial para propiciar la dispersión de la arcilla en los nanocompuestos. La generación de aglomerados por un tratamiento superficial ineficiente, produce que no se genere el impedimento del flujo de oxígeno entre los nanocompuestos, por lo que la arcilla no cumple su función como retardante a la flama. (Hapuarachchi, 2012) (Beall, 2011)

Cabe mencionar que, en la prueba de calorimetría de cono, las variaciones en el espesor de las placas generadas para el ensayo son factores importantes que pueden generar variaciones en los resultados obtenidos durante la prueba.

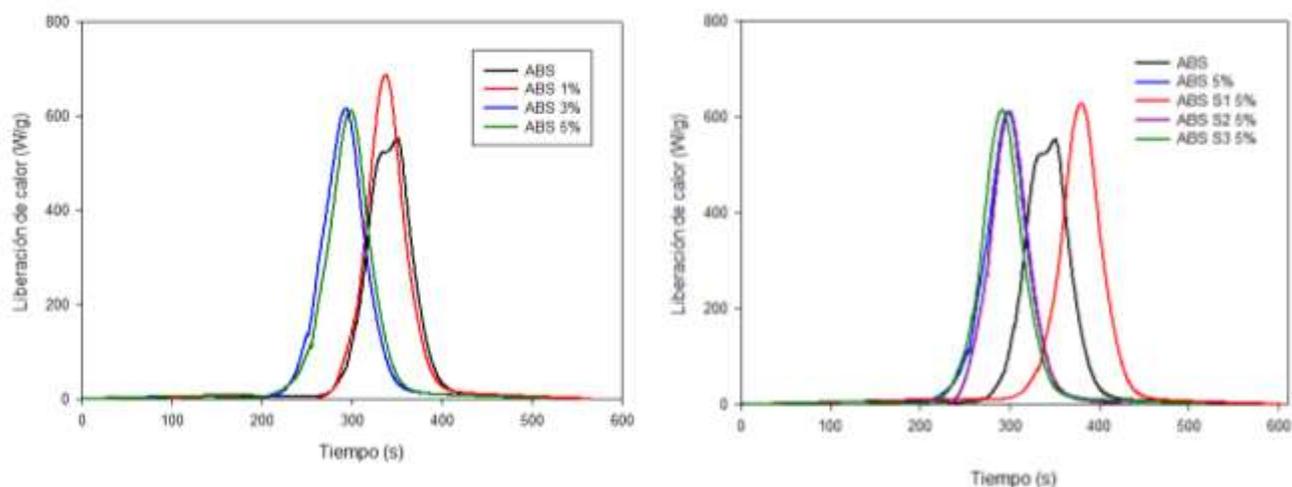


Figura 35. Liberación de calor respecto al tiempo de nanocompuestos ABS-vermiculita.

Tabla 9. Parámetros calorimétricos obtenidos durante la prueba de microcalorimetría

Muestra	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	% Peso perdido	HRR (W/g)
ABS blanco	11.02	0.01	99.87	553.49
ABS 1%	7.06	0.09	98.72	686.15
ABS 3%	8.18	0.09	98.89	615.31
ABS 5%	8.34	0.35	95.81	611.33
ABS S1 5%	8.87	0.31	96.61	627.63
ABS S2 5%	4.53	0.22	95.14	611.11
ABS S3 5%	6.97	0.25	96.41	639.58

Como es posible observar en las gráficas calorimétricas, en todos los casos el valor de HRR es mayor al del ABS blanco, sin embargo la muestra ABS S1 5% presenta un desplazamiento a la derecha en donde la liberación de calor se presenta a tiempos mayores, es decir, dicha muestra requiere de más tiempo para la generación de calor.

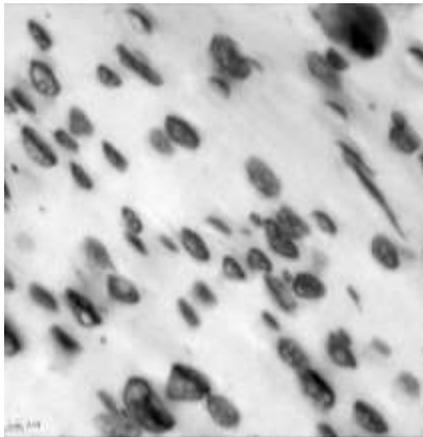
Hapuarachchi, Peijs y Bilotti llevaron a cabo el estudio de nanocompuestos polímero-arcilla mediante calorimetría de cono y micro calorimetría. Considerando los resultados obtenidos en ambos ensayos, se consideró que los tamaños de muestra de unos pocos miligramos, empleados en micro calorimetría, pueden causar problemas debido a un comportamiento poco realista en comparación con materiales idénticos probados en una escala mayor en un calorímetro de cono. Las pruebas a nivel de miligramos

pueden limitar el comportamiento del material debido a su pequeño tamaño y forma arbitraria, mientras que las dimensiones de las muestras están estandarizadas cuando se prueban en el cono calorímetro. En el calorímetro de cono, se tiene un área superficial mucho más grande en comparación con su similar a nivel micro. (Hapuarachchi, 2012) (Przemyslaw, 2012)

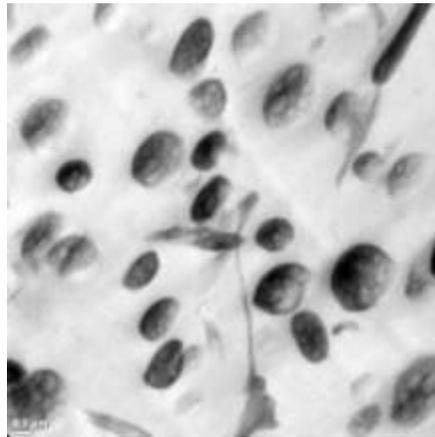
Otra consideración en el entorno de prueba en las microcalorimetrías es que se llevan a cabo en un sistema cerrado con flujos de gas controlados. Mientras que el calorímetro de cono es un aparato abierto que se asemeja más a los escenarios de la vida real. (Przemyslaw, 2012)

Es necesario realizar el análisis de la muestra ABS S1 5% mediante calorimetría de cono para corroborar el resultado presentado mediante micro calorimetría.

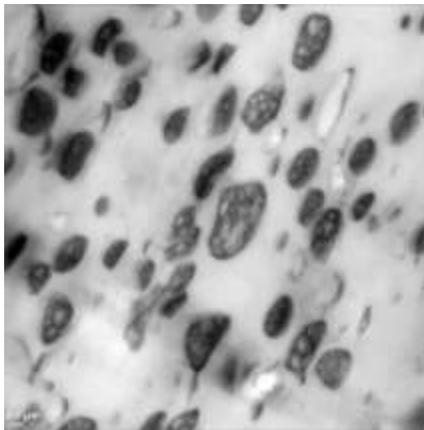
6.3.6. Efecto del Tratamiento Superficial Sobre la Morfología (Estudio de Microscopia por Transmisión de Electrones)



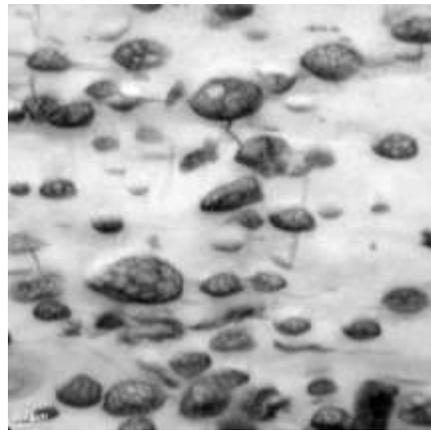
ABS blanco



ABS-1%

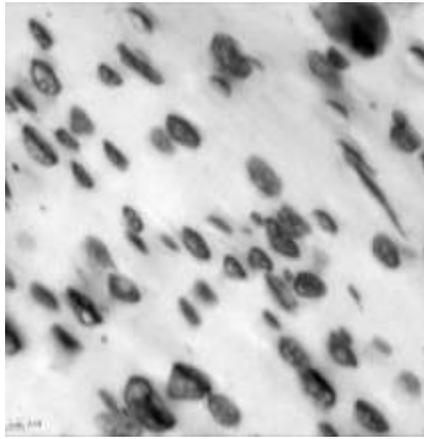


ABS-3%

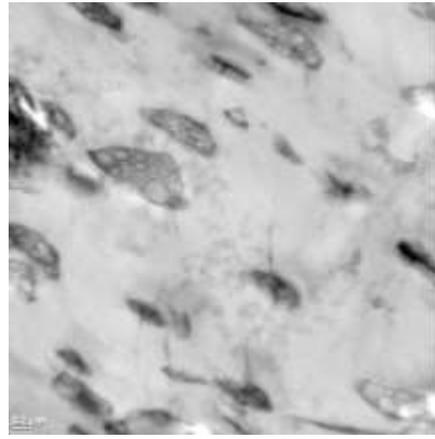


ABS-5%

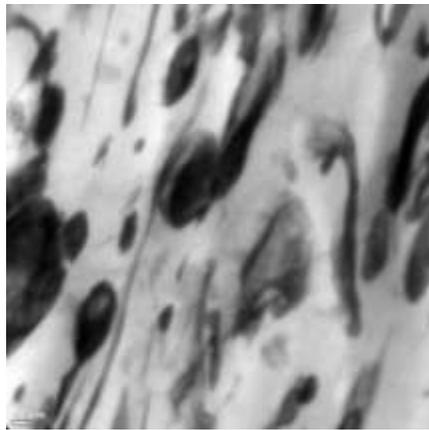
Figura 36. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita sin tratamiento



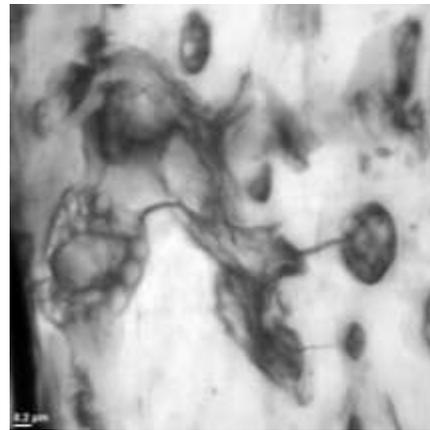
ABS



ABS- S1 1%

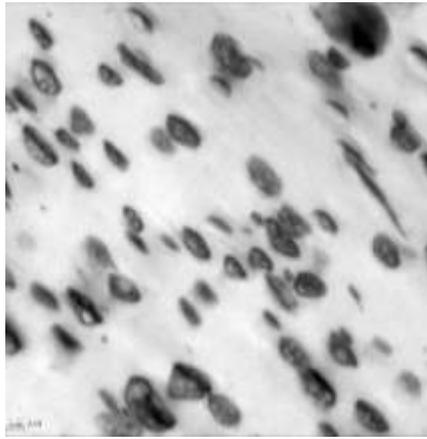


ABS- S1 3%

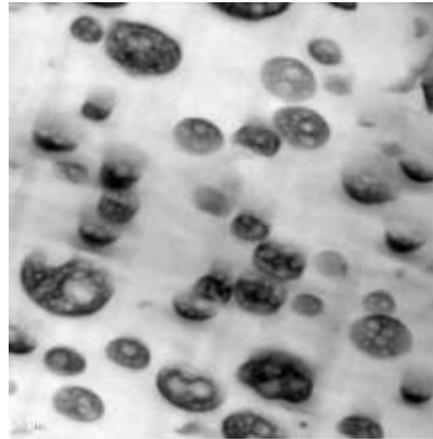


ABS- S1 5%

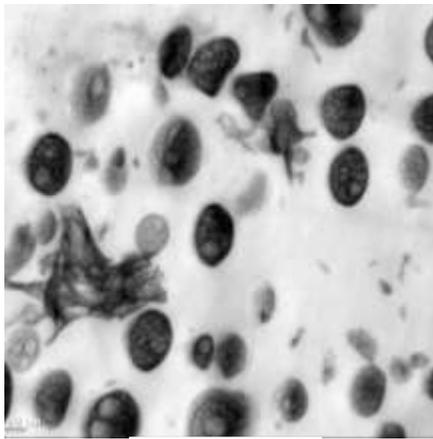
Figura 37. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita tratados con S1



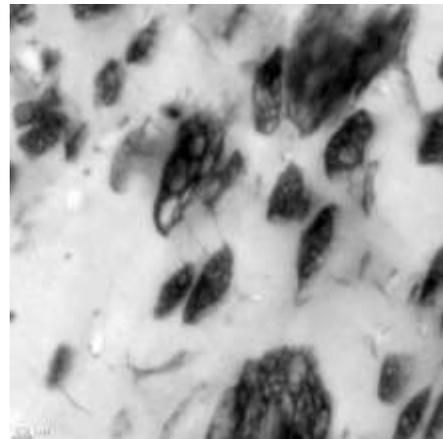
ABS



ABS-S2 1%

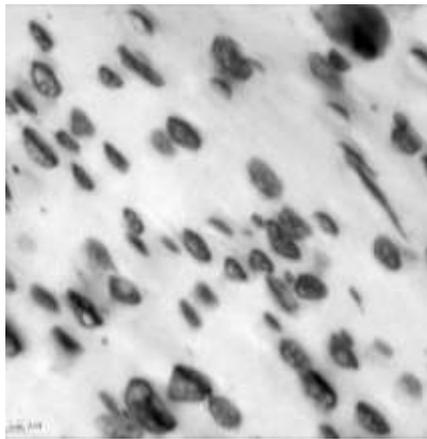


ABS-S2 3%

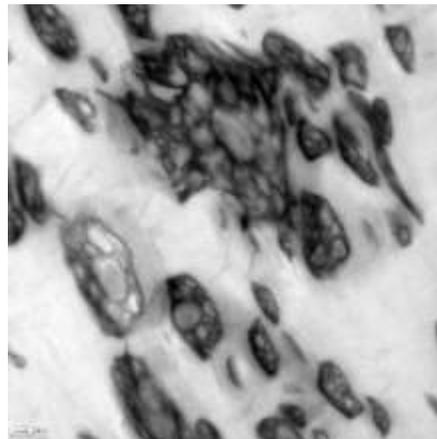


ABS-S2 5%

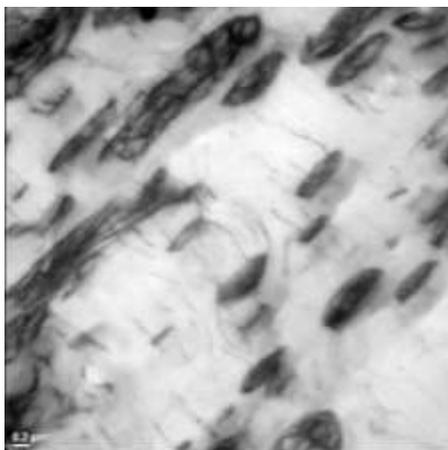
Figura 38. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita tratados con S2



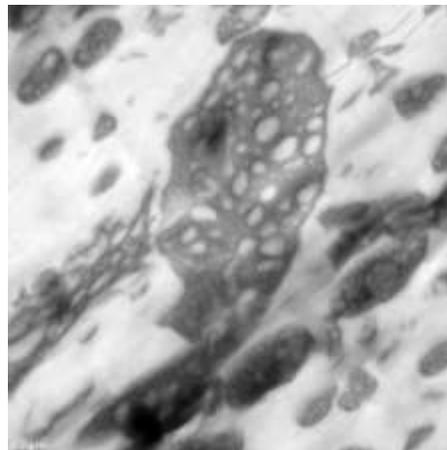
ABS



ABS-S3 1%

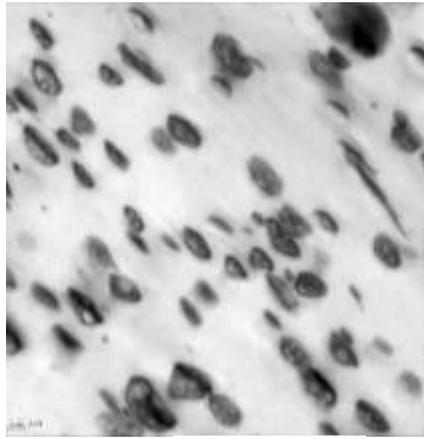


ABS-S3 3%

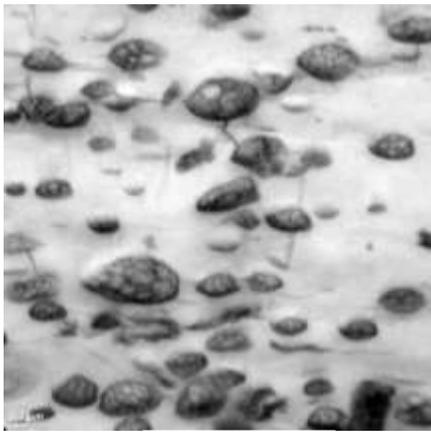


ABS-S3 5%

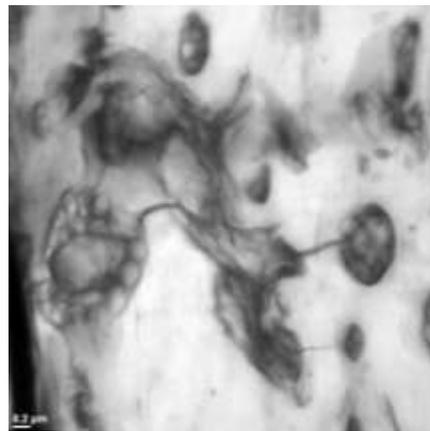
Figura 39. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita tratados con S3



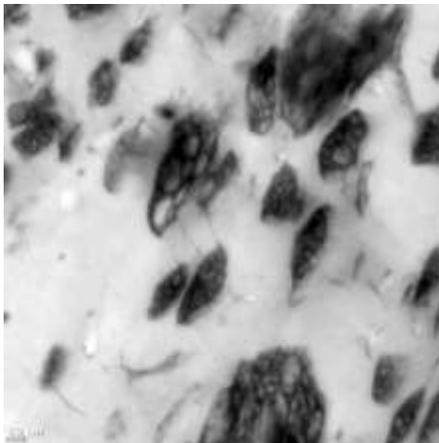
ABS



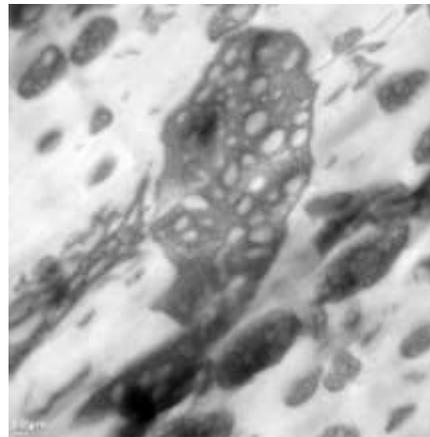
ABS-5%



ABS-S1 5%



ABS-S2 5%



ABS-S3 5%

Figura 40. Morfologías de nanocompuestos ABS-vermiculita con 5% de carga mineral

La morfología de los nanocompuestos ABS-vermiculita se determinó mediante imágenes obtenidas mediante TEM. El tipo de morfología observada fue de tipo salami, característico del ABS, y en algunos casos morfologías con oclusiones múltiples pero sin una forma definida

En la Figura 32 se puede observar las morfologías obtenidas en los nanocompuestos ABS-vermiculita sin tratamiento. En el caso particular de la muestra con 3% de carga es más notoria la presencia de huecos en la muestra, éstos originados al llevar a cabo los cortes para realizar los análisis por TEM debido a una mala interacción vermiculita-matriz generada por la falta de agente de acoplamiento.

Las morfologías obtenidas con el tratamiento S1 delatan la presencia de aglomerados de arcilla. En éste caso, no se logró llevar a cabo un adecuado tratamiento superficial por lo que no hubo un intermediario que mejorara la interacción polímero-arcilla, generando la presencia de aglomerados.

En algunos casos, como en el tratamiento llevado a cabo con el silano 3, se presenta la presencia de aglomerados de arcilla dentro de las oclusiones de SAN de los salamis formados, esto permitió que existiera una mejor interacción con la fase elastomérica y por lo tanto una mejor transferencia de esfuerzos mejorando los resultados de resistencia al impacto. La presencia de aglomerados de arcilla en las oclusiones de SAN se puede atribuir al aumento de la viscosidad en el sistema debido a la presencia de arcilla, y al momento de llevarse a cabo la inversión de fases, dichos dominios altamente viscosos fueron ocluidos con el PB de menor viscosidad durante la etapa de prepolimerización.

En el caso del silano 2 y 3, a pesar de que los análisis por FTIR revelan la exitosa formación de enlaces arcilla-agente de acoplamiento, las morfologías presentadas revelan lo anteriormente mencionado por Xanthos con respecto a sitios tratados y no tratados. Esto debido a que a pesar de que en algunas imágenes obtenidas por TEM se logra apreciar en algunos sitios una buena dispersión de la arcilla, en otros se siguen presentando aglomerados que afectan la resistencia al impacto de dichos materiales.

De manera general se puede apreciar que a mayor contenido de vermiculita (tratada y sin tratar) aumenta el tamaño de las partículas elastoméricas, esto debido a un aumento en la viscosidad del sistema, aunque en los casos de mejor tratamiento superficial (S2 y S3) las morfologías desarrolladas no adoptan una forma regular. Lo anterior se sugiere es consecuencia de una fuerte interacción entre las fases. La variación en los tamaños de partícula se corroboró mediante el cálculo del diámetro promedio. (Tabla 8)

En la Tabla 8 se observa que a medida que aumenta el porcentaje de vermiculita en el material, el diámetro promedio de las partículas (D_p) también aumenta. El aumento en el D_p conforme aumenta

el contenido de arcilla en el medio puede atribuirse al cambio de relación de viscosidades entre la fase dispersa y la fase continua. Al presentarse una mejor interacción arcilla-agente de acoplamiento-polímero se genera la formación de partículas de PB más grandes. Esto, de igual forma, explica por qué el silano 3 con 5% de carga presenta un diámetro de partícula mayor al del silano 2 y el silano 1.

En el caso de la morfología de los materiales antes descrita y el parámetro Dp, no existe la correlación típica con la resistencia al impacto debido a la presencia de las nanopartículas en el medio de reacción.

Tabla 10. Comparativa de propiedades de nanocompuestos ABS-vermiculita

Muestra ABS	Mw (gr/mol)	Resistencia al impacto (ft.lb/in)	Dp (nm)
ABS blanco	6.89E+05	1.6	97.03
ABS 1%	5.86E+05	2.41	71.31
ABS 3%	3.54E+05	1.41	80.31
ABS 5%	2.77E+05	1.81	90.19
ABS S1 1%	5.03E+05	0.93	58.08
ABS S1 3%	5.05E+05	0.86	73.18
ABS S1 5%	4.02E+05	1.1	101.69
ABS S2 1%	5.03E+05	1.37	91.79
ABS S2 3%	3.24E+05	1.56	122.37
ABS S2 5%	3.15E+05	1.3	159.09
ABS S3 1%	3.93E+05	1.2	147.97
ABS S3 3%	2.96E+05	1.7	162.89
ABS S3 5%	2.24E+05	1.85	178.05

7. CONCLUSIONES

- Las pruebas de sonicación permitieron reducir el tamaño de partícula de la vermiculita como lo demuestran los resultados obtenidos en la prueba de dispersión de luz.
- Las variaciones en los resultados de impacto se ven afectadas por los cambios presentados en la morfología de los nanocompuestos, así como la interacción presentada entre la vermiculita, el agente de acoplamiento y el ABS.
- El dispersar vermiculita sin tratamiento superficial como tratada superficialmente con diferentes agentes de acoplamiento del tipo silano, no mejora las propiedades de retardancia a la flama de los nanocompuestos sintetizados aun a concentraciones del 5% en peso de carga, lo cual nos indicaría que es necesaria la adición de más carga o el uso de un aditivo sinérgico para mejorar esta propiedad.
- El adicionar al ABS 5% en peso de vermiculita tanto tratada superficialmente como sin tratamiento superficial, permite obtener una capa carbonosa mecánicamente estable (homogénea y sin fracturas), lo cual es un primer paso para la obtención de un sistema retardante de flama eficiente.
- No existe correlación entre los resultados de impacto y el diámetro de partícula debido a la presencia de los agregados de arcilla.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Aalaie J. and Rahmatpour A., Study on preparation and properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/ montmorillonite nanocomposites, *Journal of Macromolecular Science*, 2007 (46), pp. 1255-1265
2. Abolghasemi, H. et al. Effect of dispersed hydrophilic silicon dioxide nanoparticles on batch adsorption of benzoic acid from aqueous solution using modified natural vermiculite: An Equilibrium study. *Journal of Applied Research and Technology*. 2016 (14), pp. 325-337
3. Agudelo and Pérez. Synthesis and Characterization of Polydimethylsiloxane end-Modified Polystyrene from Poly (Styrene – co –Vinyltriethoxysilane) Copolymers. 2016 (11), pp. 1439-1516
4. Alamri A. et al. Biocidal polymers: synthesis and antimicrobial properties of benzaldehyde derivatives immobilized onto amine-terminated polyacrylonitrile. *Chemistry Central Journal*. 2012 (6), pp. 111
5. Alkadasi N. et al. Studies on the effect of silane coupling agent (2.0 per cent) on the mechanical properties of flyash filled polybutadiene rubber. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2004 (63), pp. 603-609
6. Asha, K. et al. Effect of Modified Kaolin Clays on the Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, pp. 1-7
7. Attia N. et al. Flame – retardant materials: synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile-butadiene- styrene composites. *Polym. Int.*, 2014 (63), pp. 1168-1173
8. Barabaszová y Valášková. Characterization of vermiculite particles after different milling techniques. *Powder Technology*. 2013 (239), pp. 277-283
9. Barnes, M.A., Briggs, P.J., Hirschler, M.M., Martheson, A.F., and O'Neill, J.T., A comparative study of the fire performance of halogenated and non-halogenated materials, for cable applications. Part II tests on cables, *Fire Mater.*, 1996 (20), pp. 17–37.
10. Barrera A. La industria automotriz mexicana: situación actual, retos y oportunidades, <http://www.promexico.mx/documentos/biblioteca/la-industria-automotriz-mexicana.pdf> Fecha de consulta: 28 de Mayo de 2017
11. Bertuoli, P. et al. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science*. 2014 (87), pp. 46-51

12. Braggs B. et al, The effect of surface modification by an organosilane on the electrochemical properties of kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 1994 (42), pp. 123-136
13. Bredeweg C., (1979). U.S. Patent No. 52,706, Michigan, U.S.
14. Brinke J. et al. Effects of mixing conditions on the reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber. *Kautschuk and Gummi*, 2002 (55), pp. 41-47
15. Cabrera E., Ramos L., Sánchez S. (2014), Estudio de nanocompuestos a base de polietileno con hidróxido de magnesio e hidrotalcita como retardante de flama. Efecto de agentes de acoplamiento y de compatibilización. (Tesis doctoral), Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México.
16. Chen et al. Nanoconfinement revealed in degradation and relaxation studies of two structurally different polystyrene-clay systems. *The journal of physical chemistry*, 2007 (111), pp. 12685-12692
17. Chotirat, L. et al. On adhesion mechanisms and interfacial strength in acrylonitrile-butadiene-styrene/ wood sawdust composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2007 (27), pp. 669-678
18. Conesa Ferrer Juan Antonio. Curso básico de análisis térmico. San Vicente: Club Universitario, 2000. Recuperado de [http:// www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf](http://www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf). Páginas 20. Fecha de consulta: 13 de Marzo de 2018
19. Efectos de la temperatura, temperature de transición vítrea, <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion3.Plasticos.EfectosTemperatura.TransicionVitrea.pdf>. Fecha de consulta: 13 de Enero de 2018.
20. Fernández C., La Rubia D. y Yebra A. Técnicas de análisis para el estudio de nanocompuestos de matriz polimérica., *Iniciación a la Investigación*; 2011; pp. 1-7
21. Fire Testing Technology, Cono Calorimétrico. <http://www.fire-testing.com/main/spanish/cone-calorimeter-dual>. Fecha de consulta: 28 de Mayo de 2017
22. Franco E. and MasPOCH M., Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ingenierías*; 2009 (12), pp. 35-41
23. Ganga S., Characterization of ABS-Nanoclay nanocomposites. http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/166391/9/09_chapter4.pdf. Fecha de consulta. 24 de Mayo del 2018

24. Hai-qing, Dandan Yuan, Xu-Fu; The high efficiency two stage intumescent- contractive flame retardant on ABS. *Polymer Degradation and Stability*; 2012; pp. 288-296
25. Herman. M., (2005), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Arizona, USA: Wiley and Sons Inc.
26. Hielscher Ultrasonics. Dispositivos ultrasónicos para dispersar nanomateriales. https://www.hielscher.com/es/nano_01.htm. Fecha de consulta: 12 de Mayo del 2018
27. Hielscher Ultrasonics. Sondas de sonicación frente a baños de ultrasonidos: una comparación de su eficiencia. <https://www.hielscher.com/es/probe-type-sonication-vs-ultrasonic-bath-an-efficiency-comparison.htm>. Fecha de consulta: 21/07/2018
28. Hongping H. et al. Silylation of clay mineral surfaces. *Applied Clay Science* 71, 2013, pp. 15-20
29. Hu, Y. et al. Influence of Fe-MMT on crosslinking and termal degradation in silicone rubber/clay nanocomposites. *Polymer Advanced Technologies*. 2006 (17), pp. 463-467
30. Hua Hu K. et all, Studies of the runaway reaction of ABS, *Journal of Hazardous Materials*; 2008 (159), pp.25-34
31. International Standard IEC 60707, 1999-03
32. Jiménez P., (2013), Preparación de compuestos poliméricos de politereftalato de etilenglicol con óxido de grafeno reducido (Tesis de posgrado). Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León, México.
33. Johansson U. et al. Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces, *Clay Minerals*, 1999 (34), pp. 239-246
34. Jong B. et al. The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. *Polymer*, 2005 (46), pp. 10678-10687
35. Kalpakijian S. and Schmid S., (2002), *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*; D.F, México: Pearson Education
36. Laoutid F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering R* 63, 2009, pp. 100-125
37. Le Bras M., (2003), *Fire Retardancy of Polymers-New applications of Mineral Fillers*; Wakefield, U.K: Advancing the Chemical Sciences
38. Leyden D., (1985), *Silanes Surfaces and Interfaces*, Colorado, USA: Advisory Board

39. Liu B. et al., Thermal stability, flame retardancy and rheological behavior of ABS filled with magnesium hydroxide sulfate hydrate whisker, *Polymer Bulletin*, 2007 (58), pp. 747-755
40. Magallón L, (2009), Development of Green Processes to Modify the ABS Surface Before its Metallization. (Tesis doctoral), Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Ecully, Francia
41. Milionis A. et al. Analysis of wear abrasion resistance of superhydrophobic acrylonitrile butadiene styrene rubber (ABS) nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 2015 (281), pp. 730–738
42. Moad G. and Solomon D., (2006), Chemistry of radical polymerization. Second fully revised edition. Oxford, UK: ELSEVIER. pp. 21
43. Motoki O. and Masanori S., Grafted Stock Synthesis of ABS at the Ultimate High Ratio of Polybutadiene to Poly (styrene-co-acrylonitrile); *Applied Polymer Science*, 2000 (81), pp. 3462-3470
44. Mouritz, A.P. and Gibson, A.G., Flame retardant composites in Fire Properties of Polymer Composite Materials, *Physica-Verlag*, 2007. pp. 237-286
45. Nakamura N. and Hayashi H. The influence of the degree of silane coupling agents-polymer interaction on the viscoelastic properties. *Polymer Science and Technology*, 2010 (9), pp. 167-173
46. Neumann M. et al. Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008 (325), pp. 386-390
47. Ningjing W. and Xiangting L., Flame retardancy and synergistic flame retardant mechanisms of acrylonitrile-butadiene-styrene composites based on aluminum hypophosphite. *Polymer Degradation and Stability*, 2014 (105), pp. 265-276
48. Olagoke O., (1997), Handbook of Thermoplastics, Dhahran, Arabia Saudita: Marcel Dekker Inc.
49. Patiño S., Sánchez S. y Ramos L. Morphological and Thermal Properties of ABS/Montmorillonite Nanocomposites Using Two Different ABS Polymers and Four Different Montmorillonite Clays. *Journal of Polymer Science*, 2008 (46), pp. 190-200
50. Pál G. and Macskásy H., (1991), *Plastics their behaviour in fires*, Budapest, Hungría: Elsevier
51. Peña, L. et al. Synthesis, Characterization, and in Vitro Evaluation of Cytotoxicity of Biomaterials Based on Halloysite Nanotubes. 2014 (7), pp. 7770-7780

52. Pérez, L. et al. Effect of sonication on particle-size distribution in natural muscovite and biotite. 2003 (6), pp. 701-708
53. Pleudemann E., (1982), Silane coupling agents, Nueva York, USA: Springer Science
54. Rodríguez E., Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico, Métodos y materiales, 2012 (2), pp. 25-32
55. Romero D. (2007), Desarrollo de nanomateriales compuestos aplicados a la industria de la construcción (Tesis de posgrado) Universidad Nacional Autónoma de México. D.F, México.
56. Salami, M. et al. Study of kinetics and properties of polystyrene/silica nanocomposites prepared via in situ free radical and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerizations. Scientia Iranica F. 2012 (19). pp. 2004-2011
57. Sánchez P. et al. Nanoclay nucleation effect in the thermal stabilization of a polymer nanocomposite: A kinetic mechanism change. The journal of physical chemistry, 2012 (116), pp. 11797-11807
58. Scheirs J., (2003), Modern Styrenic Polymers, West Sussex, Inglaterra: Wiley
59. Sepúlveda R., (2006) Preparación de nanocompuestos basados en copolímeros de etileno-1-octeno (engage)/arcillas y mezclas de polipropileno/engage/arcillas y estudio de sus propiedades. (Tesis de posgrado). Universidad de Chile. Santiago, Chile.
60. Shefali G. Silanes: Chemistry and Applications . Journal of Indian Prosthodontic Society, 2006 (6), pp. 14-18
61. Smith, C. (1996). Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. (1^a. ed). Washington D.C.; Editorial CRC Press.
62. Song K. and Sand G., Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane, Clays and Clay Minerals, 2001 (49), pp. 119-125
63. Suresh, K. Sonication-assisted synthesis of polystyrene (PS)/organoclay nanocomposites: influence of clay content. 2017 (7), pp. 215-223
64. Ubaldo A. (2017). Polimerización in situ de poliestireno de alto impacto en presencia de nanopartículas de sílice y micropartículas de $Mg(OH)_2$ y su influencia sobre la cinética de polimerización, la morfología de las fase elastomérica y la retardancia a la flama en los nanocompuestos finales. (Tesis de maestría). Centro de Investigación en Química Aplicada. Coahuila, México.

65. Universitat de Barcelona. Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ). <http://www.ub.edu/talq/es/node/252>. Fecha de consulta: 12 de Mayo del 2018
66. Venegas D. Calorimetría Diferencial de Barrido., Termodinámica, 2017, pp. 1-6
67. Velde B. and Meunier A.; (2008), The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks, Berlin, Alemania: Springer
68. Vyazovkin and Chen. Mechanistic Differences in Degradation of Polystyrene and Polystyrene-Clay Nanocomposite: Thermal and Thermo-Oxidative Degradation. Macromolecular Chemistry and Physics. 2006 (207), pp. 587- 595
69. Walter M. and Wajer M., Overview of Flame Retardants Including Magnesium Hydroxide, Magnesia Specialties, 2015, pp. 9
70. Wang S., et al. Flammability and thermal stability studies of ABS/Montmorillonite nanocomposite; Polym. Int., 2003 (52), pp. 1045-1049
71. Weaver C., The distribution and identification of mixedlayer clays in sedimentary rocks; Shell Development Company, 1955 (57), pp. 202-221
72. Weaver C., (1973), The Chemistry of Clay Minerals, Amsterdam, Holanda: Elsevier Scientific Publishing Company
73. Wei, P., Hao, J., Du, J., Han, Z., Wang, J., An investigation on synergism of an intumescent flame retardant based on silica and alumina; Fire Sciences, 2003 (21), pp. 17-28
74. White R.E., (1987). Introduction to the Principles and Practice of Soil Science, Nueva York, USA: Blackwell Scientific Publ. Inc.
75. Wilkie C. and Morgan A. (2010). Fire Retardancy of Polymeric Materials, Oxfordshire, UK: Taylor and Francis group
76. Xanthos M. (2005), Functional fillers for Plastics; Jhon Wiley & Sons
77. Xia Y. et al. The analysis of synergistic effects of zeolites applied in intumescent halogen-free flame-retardant ABS composites, Polymer Plastics Technology and Engineering, 2008 (47), pp. 613-618
78. Xie, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. Composites: Part A. 2010 (41), pp. 806-819
79. Zapata P., (2009), Polimerización in situ de polietileno y polipropileno usando nanopartículas de silicato. Evaluación de las propiedades del nanocomposito final. (Tesis doctoral). Universidad de Chile. Santiago, Chile.

80. Zhang Z. et al. Structures and properties characterization of acrylonitrile –butadiene-styrene/órgano-polygoskite clay composites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 2012 (27), pp. 1068-1071
81. Zhisheng Y. et al. Effect of Rubber Types on Synthesis, Morphology, and Properties of ABS Resins, *Polymer Engineering and Science*; 2009; pp. 2250-2256
82. Zixiang W. et al. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. *Materials and Design*, 2016 (102), pp. 276-283

9. ANEXOS

9.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración).

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra (Figura 41). (Gómez Raúl, 2015) (Guillermo, 2015)

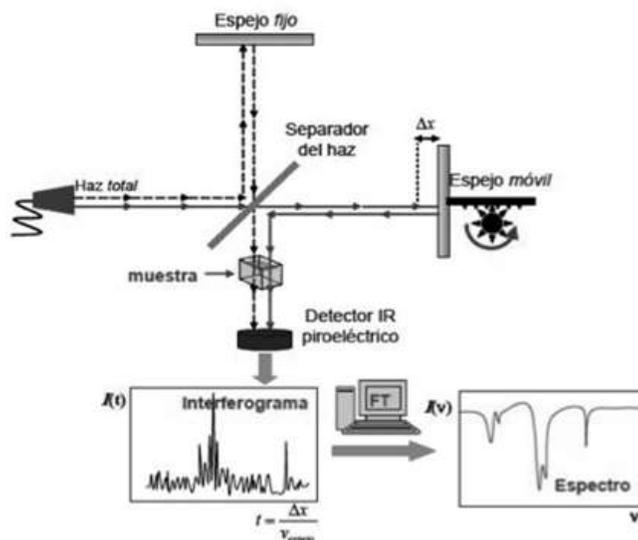


Figura 41. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformadas de Fourier.

Smith, C. (1996). *Foundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

Un espectrómetro por transformadas de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva

o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector. La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma. (Smith, 1996)

9.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), es una técnica que analiza el cambio de la Capacidad Calórica de un material (C_p) con la temperatura. Una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios en su capacidad calórica se siguen como cambios en el flujo de calor. Estos cambios en el flujo de calor se comparan con los cambios presentados con la muestra a analizar, por lo que los datos se obtienen como entradas diferenciales de calor en función de la temperatura. La capacidad calorífica y del contenido de calor de un material (entalpía) se utiliza para estimar la eficiencia del proceso. Prácticamente todos los materiales pueden analizarse con DSC.

La cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura por el mismo incremento (ΔT) de una muestra, es mayor que la cantidad de calor requerida para la referencia por el exceso de calor absorbido por la muestra.

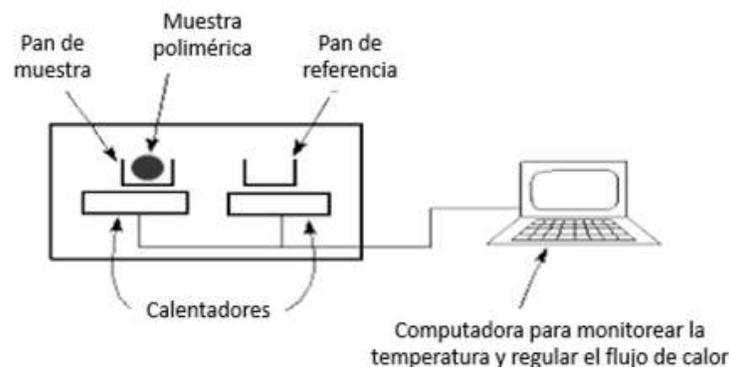


Figura 42. Esquema de análisis por calorimetría diferencial de barrido. Venegas D. (2017), Calorimetría Diferencial de Barrido.

Debido al C_p de la muestra, hay una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, que se mide por termopares de área, y el flujo de calor consiguiente se determina por el equivalente térmico de la ley de Ohm:

$$q = \frac{\Delta T}{R}$$

Dónde: q "flujo de calor de la muestra", ΔT "diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia", y R "resistencia del disco termoelectrico". (Venegas D., 2017)

9.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura.

El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido.

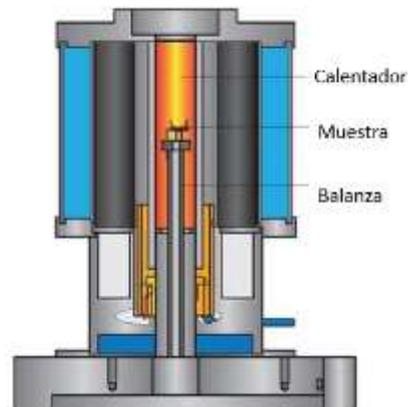


Figura 43. Imagen de análisis termogravimétrico. Rodriguez E. (2012), Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico.

Como resultado del análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa. La balanza es la parte clave del equipo, es la que registra la masa inicial de la muestra, los cambios de masa durante el análisis y la masa final de la muestra. El horno infrarrojo

es el que provee la temperatura de análisis y regula la tasa de variación de temperatura. En la cámara del horno hay un sensor de temperatura de alta precisión que registra la temperatura constantemente y que evita que el sistema sobrepase la temperatura definida. (Rodríguez E., 2012)

9.4. LOI

El nombre de la prueba LOI deriva de sus siglas en inglés (Limit Oxygen Index) o Índice Límite de Oxígeno el cual consiste en el porcentaje mínimo de oxígeno necesario para que se mantenga la combustión de un material, empleando una mezcla de nitrógeno y oxígeno bajo condiciones específicas de ensayo.

En el equipo se coloca una pequeña muestra de material que se sujeta verticalmente en un tubo en una atmósfera donde se puede cambiar la concentración relativa de oxígeno y nitrógeno. El objetivo es comprobar la inflamabilidad de la muestra con una pequeña llama piloto para encontrar la concentración mínima de oxígeno necesaria para sostener la combustión de la muestra.

El análisis resulta en una escala numérica resultante, la cual simplifica la comparación de distintos materiales a la combustión. Ésta prueba es comúnmente empleada para evaluar la calidad de un material o para indicar la flamabilidad potencial de un material. Es esencialmente un ensayo donde se emplea una llama pequeña; sin embargo, mientras que un índice LOI alto es indicativo de un material menos inflamable, los materiales con altos valores de índice de oxígeno limitante (es decir, mayores de 21) experimentan combustión a concentraciones de oxígeno inferiores al 5%, En un fuego totalmente desarrollado, real. Este es uno de los pocos aparatos de prueba donde las condiciones de combustión constantes se pueden replicar a pequeña escala (Cabrera, 2014).

La prueba LOI se rige siguiendo los estándares de las normas ASTM D2863 y la norma ISO 4589-2.

9.5. CALORIMETRÍA DE CONO

El método de calorimetría de cono o cono calorimétrico es un equipo desarrollado a comienzos de la década de 1980 por NIST (National Institute for Standards and Testing) en los Estados Unidos. Dicho equipo es capaz de llevar a cabo la medición de la velocidad de liberación de calor (HRR) y valor máximo de la velocidad de liberación de calor (PHRR); así como la temperatura de combustión real, velocidad de pérdida de masa, densidad de humo y tasas de liberación de gases tóxicos basado en la observación empírica de que el calor liberado por materiales en combustión es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno consumido en el proceso de combustión. El nombre de cono

calorimétrico deriva de la forma del cono truncado del calentador que se usa para irradiar la muestra sometida a prueba con flujos de hasta 100 kW/m². ("Cono calorimétrico", 2010)

Para poder evaluar una muestra primeramente se debe llevar a cabo la calibración del equipo para posteriormente seleccionar el flujo de calor con el que se va a evaluar la muestra. Posteriormente la muestra a evaluar se cubre con una hoja de aluminio sobre su base y a los costados dejando libre la superficie a evaluar. Después se procede a colocar la muestra en el porta muestras y ajustar la altura de éste a una distancia de 25 mm entre el cono y la superficie de la muestra. Para llevar a cabo la prueba calorimétrica el material es expuesto a la radiación del cono y se le aplica una fuente de ignición a los gases productos de la descomposición térmica del material. Cuando el material se incendia es posible evaluar el tiempo que tardó para llevarse a cabo la ignición, así como el tiempo al cual se extinguió la flama. El equipo reporta los datos para el análisis del comportamiento de velocidad de liberación de calor, velocidad de pérdida de masa y tiempo de ignición. (Cabrera, 2014) ("Cono calorimétrico", 2010)



Figura 44. Prueba de cono calorimétrico. Cabrera E., *et al.* (2014), Estudio de nanocompuestos a base de polietileno con hidróxido de magnesio e hidrotalcita como retardante de flama. (Tesis doctoral)

9.6. MICROCALORIMETRÍA

El microcalorímetro o calorímetro de flujo de combustión por pirolisis (PCFC), es un equipo que consta de una cámara pirolítica donde las muestras son calentadas en una atmósfera de nitrógeno hasta 750° C a una velocidad de 1°C/s. Los gases emitidos son transportados por el gas inerte hasta la cámara de combustión, la cual opera a 900°C con un flujo de oxígeno de 20 cm³/ min y nitrógeno 80 cm³/ min. En el combustor, se produce la oxidación de los gases liberados en la cámara pirolítica y la emisión de calor se determina a partir del consumo de oxígeno medido. (Zaguan, 2016)

Esta técnica permite determinar rápidamente parámetros tales como la tasa de liberación de calor específico (W/g), el calor de combustión (J/g) y la temperatura de ignición (°C) a partir de muestras muy pequeñas (1-50 mg).



Figura 45. Microcalorímetro. Zagan, (2016), <http://www.fire-testing.com/main/spanish/faa-micro-calorimeter>

9.7. DISPERSIÓN DE LUZ

La difracción láser mide las distribuciones de tamaño de partícula a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. Luego se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la teoría Mie de la dispersión de luz.

La difracción láser utiliza la teoría Mie de la dispersión de la luz para calcular la distribución de tamaño de partícula, suponiendo un modelo de esfera equivalente al volumen.

La teoría Mie requiere que se conozcan las propiedades ópticas (índice de refracción y componente imaginario) de la muestra que se está midiendo, junto con el índice de refracción del dispersante. Por lo general, las propiedades ópticas del dispersante son relativamente fáciles de encontrar a partir de los datos publicados, y muchos instrumentos modernos cuentan con bases de datos integradas que incluyen dispersantes comunes. Para muestras en las que no se conocen las propiedades ópticas, el usuario puede medirlas o calcularlas utilizando un enfoque iterativo basado en la bondad de ajuste entre los datos modelados y los datos reales recolectados para la muestra.

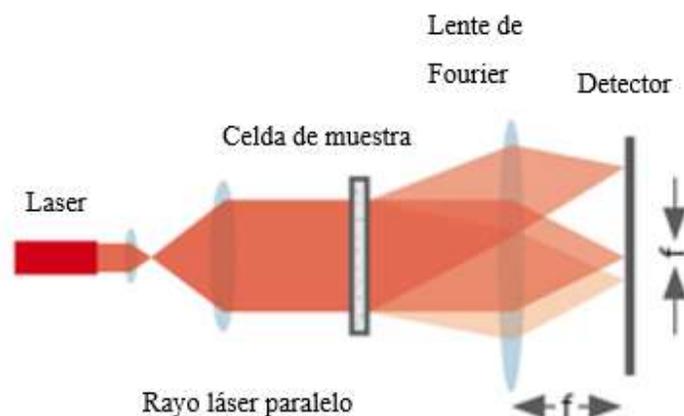


Figura 46. Esquema del funcionamiento del equipo de dispersión de luz. Fritsch (2018), <https://www.fritsch.es/medicion-de-particulas/conocimientos-de-fritsch/dispersion-de-la-luz-estatica/>

9.8. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN RMN-¹H

Se fundamenta en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos, en base a la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo, que conduce a la generación de diferentes niveles energéticos. La respuesta a la transición entre estos niveles por la absorción de energía de radiofrecuencia por parte de los núcleos atómicos, puede ser detectada, amplificada y registrada en lo que sería una línea espectral o señal de resonancia. De esta forma se generan los espectros de RMN para compuestos con núcleos de momento magnético distinto de cero, entre los que se encuentran el protón (¹H), y otros como ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁹F, ³¹P, etc. Para un mismo tipo de núcleo, las frecuencias de resonancia son distintas ya que los entornos químicos son diferentes, de aquí se define el desplazamiento químico (δ).

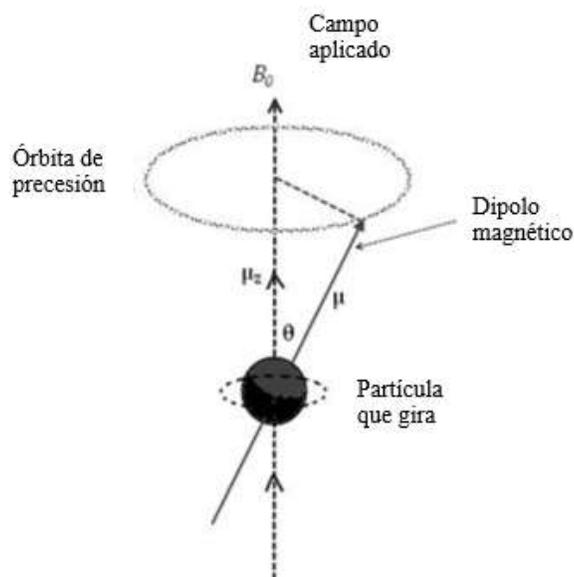


Figura 47. Esquema de partícula en rotación en un campo magnético. Yanes, N. (2018), <https://www.monografias.com/trabajos104/resonancia-magnetica-nuclear-solidos-aplicada-caracterizacion-arcillas/resonancia-magnetica-nuclear-solidos-aplicada-caracterizacion-arcillas.shtml>.

9.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto cuya imagen se desea aumentar. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor $< 500 \text{ \AA}$) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas.

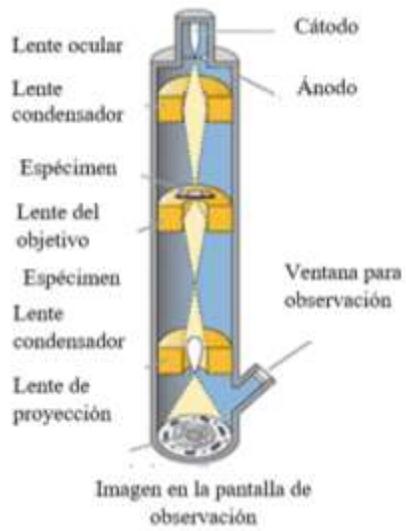


Figura 48. Esquema del interior de un microscopio electrónico de transmisión