



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
CONSEJO NACIONAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 25 de noviembre de 2022

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 **GERARDO POZOS SÁNCHEZ** titulado Estudio de la incorporación de arcilla de paligorskita, recubierta con poliurea en estructuras núcleo/coraza, y su efecto sobre las propiedades fisicomecánicas y de inflamabilidad en sistema PLA/EVA el cual fue presentado el día 18 de noviembre de 2022, 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,



Dr. José Francisco Hernández Gámez
Presidente

SINODALES



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Secretario



Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez
Vocal

ASESORES



Dr. Saúl Sánchez Valdés



Dr. Eduardo Ramírez Vargas

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: GERARDO POZOS SÁNCHEZ

FIRMA



TITULO: “Estudio de la incorporación de arcilla de paligorskita, recubierta con poliurea en estructuras núcleo/coraza, y su efecto sobre las propiedades fisicomecánicas y de inflamabilidad en sistema PLA/EVA.”

ASESORES: Dr. Saúl Sánchez Valdés

FIRMA



Dr. Eduardo Ramírez Vargas

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 18 de Noviembre de 2022



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



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

TESIS

Estudio de la incorporación de arcilla de paligorskita, recubierta con poliurea en estructuras núcleo/coraza, y su efecto sobre las propiedades físico-mecánicas y de inflamabilidad en sistema PLA/EVA

Presentada por:

GERARDO POZOS SÁNCHEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Saúl Sánchez Valdés
Dr. Eduardo Ramírez Vargas

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

TESIS

Estudio de la incorporación de arcilla de paligorskita, recubierta con poliurea en estructuras núcleo/coraza, y su efecto sobre las propiedades físico-mecánicas y de inflamabilidad en sistema PLA/EVA

Presentada por:

GERARDO POZOS SÁNCHEZ

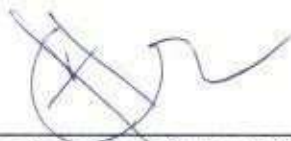
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Saúl Sánchez Valdés
Dr. Eduardo Ramírez Vargas

SINODALES



Dr. José Francisco Hernández Gámez
Presidente



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Secretario

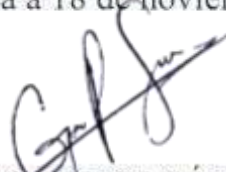


Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez
Vocal

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 18 de noviembre de 2022



GERARDO POZOS SÁNCHEZ

Nombre y Firma

**A Dios, mi familia y también a todas esas personas que estuvieron involucradas en esta
etapa de mi vida.**

Solo puedo decir: ¡Gracias!

Agradecimientos

Agradezco de manera muy especial a CONACYT por el financiamiento de la beca otorgada durante la maestría. Y también al proyecto T20-29 SSV-ERV para la realización de esta investigación.

A mis asesores, Dr. Saúl Sánchez Valdés y Dr. Eduardo Ramírez Vargas por la oportunidad de trabajar con ellos, del mismo modo a los doctores(as) que me transmitieron conocimientos durante mi estancia en la maestría.

Al personal de planta piloto por todo su apoyo durante este proceso de la parte experimental: Ingeniero Rodrigo Cedillo e Ingeniero Jesús Rodríguez

A la Q.F.B. Myriam Lozano Estrada quien opera el microscopio electrónico de barrido y a las personas encargadas de los análisis térmicos: Guadalupe Méndez Padilla y Myrna Salinas Fernández, muchas gracias por su apoyo.

También al laboratorio de caracterización en especial a M.C. Ma. Del Rosario Rangel, por el conocimiento transmitido en lo que respecta a FTIR y a Lic. Alejandro Espinoza por el apoyo en las pruebas de retardancia a la flama.

Al Dr. Alberto Rodríguez, por el apoyo otorgado durante el proceso de síntesis y redacción, a mi comité evaluador: Dr. Luis Francisco Ramos, Dr. José Francisco Hernández y Dr. Edgar Cabrera por las recomendaciones, aportaciones y observaciones realizadas a este trabajo, muchas gracias.

“Sueña, todo lo que te propones es posible y disfruta el camino”

Contenido	
Resumen.....	vi
1. Introducción	7
2. Antecedentes	9
2.1 Generalidades del poli-ácido láctico (PLA)	9
2.2 Generalidades del copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA)	10
2.3 ¿Por qué es importante la realización de mezclas?	11
2.4 Generalidades de las mezclas de PLA/EVA	12
2.5 ¿Qué es el fuego? Y ¿Qué es la combustión de polímeros?.....	13
2.6 Retardante a la flama.....	14
2.6.1 Fase gaseosa	15
2.6.2 Fase condensada.....	15
2.7 Tipo de agentes retardantes a la flama	16
2.8 ¿Qué es la paligorskita?.....	20
2.9 ¿Qué es un agente de acoplamiento?.....	22
2.9.1 Silanos	22
2.10 Polifosfato de amonio.....	23
2.11 ¿Por qué microencapsular el sistema de retardancia a la flama?.....	25
2.12 Trabajos previos	26
Hipótesis.....	27
Objetivos	28
Objetivo General	28
Objetivos particulares.....	28
3. Metodología	29
3.1 Materiales.....	29
3.1.1 Poli-ácido láctico (PLA).....	29
3.1.2 Copolímero de Etileno Acetato de Vinilo (EVA)	29
3.1.3 Polifosfato de amonio (APP).....	30
3.1.4 Paligorskita (PLG).....	30
3.2 Purificación de la paligorskita (PLG).....	33
3.3 Modificación química de la paligorskita con silano.....	34
3.4 Diseño de experimentos para el sistema retardante a la flama (SRF).	35
3.5 Encapsulación del sistema retardante a la flama	36

3.6 Metodología para la elaboración de las mezclas.....	37
3.7 Metodología para la elaboración de las placas.....	37
3.8 Métodos de caracterización.....	38
3.8.1 Caracterización térmica.....	38
3.8.2 Caracterización fisicoquímica.....	39
3.8.3 Caracterización morfológica.....	39
3.8.4 Caracterización mecánica.....	40
3.8.5 Caracterización antinflama.....	41
4. Resultados y discusión.....	44
4.1 Efecto del agente compatibilizante.....	44
4.1.1 Caracterización fisicoquímica.....	44
4.2 Caracterización del sistema retardante a la flama.....	46
4.2.1 Caracterización fisicoquímica.....	46
4.2.3 Caracterización térmica.....	48
4.2.4 Propuesta de reacción.....	49
4.2.5 Caracterización morfológica.....	51
4.3 Caracterización de los compuestos: PLA/EVA/Sistema retardante a la flama.....	54
4.3.1 Observación de superficie.....	54
4.3.2 Caracterización morfológica.....	55
4.3.3 Propiedades mecánicas.....	57
4.3.4 Propiedades de retardancia a la flama.....	61
4.3.5 Caracterización termogravimétrica.....	69
5. Conclusiones.....	71
Bibliografía.....	72

Índice de figuras

Figura 2.1 Monómero del poli-ácido láctico.....	9
Figura 2.2 Monómeros del copolímero de etileno acetato de vinilo.....	11
Figura 2.3 El triángulo del fuego que se compone de combustible, comburente y calor.....	13
Figura 2.4 Representación esquemática del arreglo de las arcillas, a) arreglo 1:1 donde se observa una lámina de silicato tetraedral y una lámina de hidróxido octaedral, este arreglo pertenece a la kaolinita, mientras que en b) el arreglo 2:1 consiste en una lámina octaedral entre dos laminas tetraedrales como un sándwich, este arreglo pertenece a la paligorskita.....	20
Figura 2.5 Estructura de la paligorskita en la dirección [001]......	21
Figura 2.6 Estructura general de un organosilano en 3D.....	22
Figura 2.7 Estructura general del polifosfato de amonio (APP).....	24

Figura 3.1 Diagrama de flujo de proceso para la obtención de las placas de PLA/EVA con el sistema retardante a la flama de PLG-APP.	32
Figura 3.2 Fotografía del proceso de lavado y filtrado de la paligorskita.	34
Figura 3.3 Estructura química del GPTMS.	34
Figura 3.4 Sistema de reacción en el cual se llevó a cabo la encapsulación del sistema retardante a la flama (SRF) de PLG-APP.	36
Figura 3.5 Donde a) primero se pesó las cantidades a mezclar del PLA, EVA y SRF, después b) se mezcló en la cámara brabender y se recuperó la mezcla, seguido de la reducción de la masa para, c) disminuir la masa a material triturado y finalizar d) elaborando 3 placas por lote.	38
Figura 3.6 Partes de un microscopio electrónico de barrido (SEM) con sus aditamentos para la detección de electrones retrodispersados, secundarios y rayos-X.	40
Figura 3.7 Esquema del cono calorimétrico.	42
Figura 3.8 Fotografía donde se muestra una probeta de PLA/EVA siendo evaluada bajo las condiciones del ensayo UL-94 HB.	43
Figura 4.1 Comparación de espectros de FTIR entre la PLG sin modificar y PLG modificada.	45
Figura 4.2 Comparación de espectros de PLG sin modificar y PLG modificada en longitudes de onda de 700 a 1500 cm^{-1}	45
Figura 4.3 Diagrama de lo que se propone sucedió después de modificar la PLG con GPTMS.	46
Figura 4.4 Comparación de espectros de PLG modificada con APP sin encapsular contra las demás formulaciones que se les realizó la metodología de encapsulación.	47
Figura 4.5 Comparación de espectros de PLG sin modificar con APP sin encapsular contra las demás formulaciones que se les realizó la metodología de encapsulación.	48
Figura 4.6 Uso de la derivada de cambio de peso para ubicar la temperatura de degradación de la poliurea según Liu.	49
Figura 4.7 a) reacción de polimerización por condensación de la poliurea, b) las posibles interacciones de la PLG MOD con la poliurea y c) las posibles interacciones del APP con la poliurea.	50
Figura 4.8 Esquema propuesto para la microencapsulación del SRF.	51
Figura 4.9 Imágenes de SEM de a) paligorskita modificada con silano con APP, b) paligorskita modificada con silano con APP y recubiertos de poliurea, c) paligorskita sin modificar con APP, d) paligorskita sin modificar con APP y presencia de poliurea.	53
Figura 4.10 Diferencia de color entre las formulaciones, en la imagen se observan las placas que fueron enumeradas de L0 a L8 para su mejor manejo.	54
Figura 4.11 Diferencias en las micrografías de PLA/EVA a), PLA/EVA/[9plgS&4APP] b) y PLA/EVA/[9plgM&4APP] d) y comparación de los mapeos de PLA/EVA/[9plgS&4APP] c) y PLA/EVA/[9plgM&4APP] e)	56
Figura 4.12 Comparación del módulo de almacenamiento entre PLA/EVA y las diferentes formulaciones de [plgM&APP]E.	57
Figura 4.13 Comparación del módulo de almacenamiento entre PLA/EVA y las diferentes formulaciones de [plgS&APP]E.	58

Figura 4.14 Comparación del módulo de Young entre formulaciones para poder observar el efecto del sistema retardante a la flama.	60
Figura 4.15 Comparación del comportamiento de las probetas en la prueba UL94 HB donde a) es PLA/EVA y b) es [9plgM&4APP]E.	62
Figura 4.16 HRR de las formulaciones de [plgM&APP]E contra PLA/EVA.	63
Figura 4.17 HRR de las formulaciones de [plgS&APP]E contra PLA/EVA.	64
Figura 4.18 Fotografías de los residuos de las 8 formulaciones diseñadas comparándolas contra PLA/EVA sin SRF.	66
Figura 4.19 Esquema propuesto para la formación de la capa carbonosa del material compuesto.	68
Figura 4.20 Análisis de TGA a las muestras que presentaron buen desempeño durante prueba UL94 HB y cono calorimétrico.	69
Figura 4.21 Derivada de cambio de peso de las muestras que presentaron buen desempeño durante prueba UL94 HB y cono calorimétrico.	70

Índice de tablas

Tabla 3.1 Propiedades del poli-ácido láctico.	29
Tabla 3.2 Propiedades del copolímero de etileno acetato de vinilo.	30
Tabla 3.3 Propiedades del copolímero de etileno acetato de vinilo.	30
Tabla 3.4 Composición porcentual en peso de las formulaciones.	35
Tabla 4.1 Concentrado de módulo elástico.	59
Tabla 4.2 Elongación de las diferentes formulaciones comparado con PLA/EVA.	60
Tabla 4.3 Clasificación de las probetas según prueba UL 94HB.	62
Tabla 4.4 Parámetros de flamabilidad de las formulaciones en pruebas de cono calorimétrico.	65

Resumen

En el presente trabajo se discute el efecto de la paligorskita (PLG) en conjunto con el polifosfato de amonio (APP) (sistema retardante a la flama (SRF)) ambos recubiertos con poliurea, mediante su morfología y sus propiedades mecánicas, térmicas y antiplama, cuando se incorpora a una matriz polimérica de PLA/EVA. Como primera etapa se realizó el lavado de la paligorskita seguido de la modificación química de su superficie con el agente de acoplamiento 3-(Glicidiloxipropil) trimetoxisilano –GPTMS, esto para que la hidrofobicidad de la PLG no fuera un impedimento para recubrirla con poliurea. Seguido de eso se generó un diseño de experimentos en el cual se bosquejó lo siguiente: 4 formulaciones donde se variaron la concentración de PLG modificada con silano y APP y 4 formulaciones donde se varió la concentración de PLG sin modificar y APP, la variación de la PLG modificada y sin modificar fue de un 6% y 9%, mientras que la variación del APP es de un 3% y 4%. A las 8 formulaciones descritas previamente se les realizó la metodología de microencapsulación.

Se utilizó FTIR para poder comprobar la modificación de la PLG y la formación de la poliurea, seguido de la caracterización mediante SEM donde se observó el recubrimiento de las partículas de la PLG ya sea modificada y sin modificar junto con las de APP, después realizó el mezclado de PLA/EVA con cada una de las formulaciones propuestas, seguido a eso se realizó una inspección visual para notar la variación de color seguido de SEM para observar si hubo dispersión del SRF.

Se realizó la evaluación de las propiedades mecánicas mediante DMA donde se observó que las formulaciones [9plgM&4APP]E y [9plgS&4APP]E presentaron un aumento de su módulo de almacenamiento y en la prueba de tensión elongación, se observó que la rigidez de ambos se modificó a valores mayores comparados con PLA/EVA, culminando con el análisis del comportamiento a la flama donde [9plgM&4APP]E no presentó velocidad de quemado y se comprueba con el pico de velocidad de liberación de calor (pHRR) donde esta misma mostró una disminución de pHRR de un 36.30%.

1. Introducción

Los materiales poliméricos están presentes en la sociedad moderna porque se caracterizan por su ligereza, estabilidad mecánica, química superior, resistencia a la corrosión, facilidad de procesamiento y alta resistencia específica. Desafortunadamente, la mayoría de ellos son altamente inflamables debido a su estructura química y composición orgánica, el que sean inflamables impide que se puedan aplicar en ciertos campos, como lo son: la electrónica, construcción, entre mencionar algunas [1].

Una consecuencia del uso de plásticos es que en el mundo se han generado varios desechos y actualmente lo que se busca es trabajar con materiales que presenten cierta degradación una vez que se encuentren en el relleno sanitario, así que por esta situación se ha elegido el uso del poli-ácido láctico (PLA) debido a que es un polímero biodegradable que puede producirse mediante métodos sintéticos, presenta buenas propiedades mecánicas y posibles aplicaciones potenciales como material de embalaje y en piezas en la industria automotriz [2].

El PLA por si solo presenta algunas características las cuales provocan que a veces no se pueda utilizar en las demás áreas, lo que se propone en este trabajo es mezclarlo con un polímero que le pueda ayudar a mejorar esas propiedades, se propone el copolímero de etileno vinil acetato (EVA) (polímero con estructura ramificada de cadena larga) el cual es un termoplástico ampliamente utilizado; algunas de sus aplicaciones se refieren al revestimiento de alambres y cables eléctricos. El porcentaje en masa del co-monómero de acetato de vinilo (VA) en el copolímero de EVA puede variar en un amplio intervalo, al variar este porcentaje el polímero podrá tener mayor compatibilidad con el PLA, lo que hará posible que se lleve a cabo la mezcla mediante proceso físicos [3,4,5]

El mezclar polímeros es la forma más efectiva, conveniente y económica de modificar algunas propiedades, actualmente se encuentran reportadas varias mezclas de PLA con otros

polímeros que han demostrado la formación de varias fases y se han obtenido resultados promisorios, por ejemplo, en la mejora de la resistencia al impacto [6], hasta aquí solo se ha mejorado una propiedad debido a la mezcla de ambos polímeros, en la actualidad se han usado varios *fillers* para mejorar algunas propiedades mecánicas, en este trabajo se estará usando paligorskita (PLG), la cual en estudios previos ha demostrado buena dispersión, excelente resistencia a la temperatura, entre otras. Según lo reportado por Tsou recomienda trabajar a porcentajes en peso de PLG menores de 10% en PLA debido a que si se rebasa este porcentaje se obtiene un esfuerzo menor que el PLA sin PLG, obteniendo propiedades mecánicas indeseables [7]. Debido al comportamiento hidrofílico de la PLG, es necesario hacer la modificación con un agente orgánico esto para poder generar compatibilidad al momento de sintetizar la poliurea alrededor de esta arcilla.

También en el sistema habrá un retardante a la flama conocido como polifosfato de amonio (APP) es una molécula la cual está compuesta de ácido polifosfórico y amoníaco en las cadenas, se ha reportado que actúa principalmente en la fase condensada para promover la formación de carbono con catálisis ácida; pero también en algunos casos diluye los productos de descomposición inflamables con la liberación de dióxido de carbono no inflamable en la fase gaseosa [8]. Esta molécula también se encapsulará con poliurea para ofrecerle una mejor dispersión y una mayor protección contra la humedad del ambiente.

Actualmente no hay un trabajo que sea parecido como al que se propone en este trabajo de tesis, en donde se haga una modificación de una arcilla para después recubrir con poliurea tanto la PLG como el APP y después incorporarlos a una matriz polimérica de PLA/EVA, se evaluará el desempeño de este sistema tanto en propiedades mecánicas como en propiedades de retardancia a la flama.

2. Antecedentes

2.1 Generalidades del poli-ácido láctico (PLA)

Actualmente México se encuentra en los primeros 20 países que producen plástico, ubicándose en el 11° lugar, para el 2017 se produjeron en el país 6.72 millones de toneladas de productos plásticos y se consumieron 8.4 millones de toneladas [9]. Debido a estas cifras lo que se busca es usar plásticos que provengan de fuentes renovables y ya no procedente de restos fósiles.

Una alternativa actual es el uso de materiales que provengan de fuentes de desecho o materiales que provengan de alguna fuente renovable y que a su vez cuando se desechen, este pueda degradarse debido a condiciones del ambiente, una opción que ha surgido durante estos años es el uso del poli-ácido láctico (PLA) [10]. El monómero del PLA proviene de una molécula llamada ácido láctico, la primera vez que se sintetizó este polímero fue en 1932 por Carothers, el cual lo obtuvo mediante calentamiento del ácido láctico bajo presión [10], en la Figura 2.1, se muestra el monómero del PLA, el cual mantiene la estructura de un ácido carboxílico y el grupo alquilo.

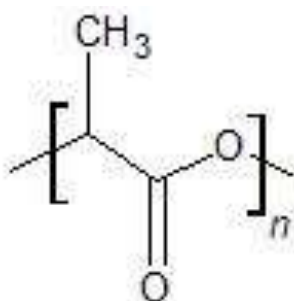


Figura 2.1 Monómero del poli-ácido láctico.

El PLA es un polímero termoplástico, alifático, poliéster semicristalino con una velocidad de cristalización lenta, este material tiene alta resistencia y alto módulo, debido a esto lo hace adecuado para algunas aplicaciones como botellas, utensilios de oficina, tazas y bandejas [11]. A este polímero se le ha adjudicado buena biodegradabilidad, biocompatibilidad y transparencia, sin embargo, su aplicación en otras áreas está limitada por su fragilidad, poca resistencia al impacto, falta de grupos reactivos a los lados de la cadena, hidrofóbico, entre otros [10,12].

Actualmente se le han realizado modificaciones al PLA como el añadir plastificantes, retardantes a la flama o incluso mezclarlo con otro polímero lo que hace posible que se pueda ampliar las áreas de uso de este material que cada año va ganado popularidad tanto en el mercado nacional como extranjero [11,13].

Una de las opciones que se han visto viables es el mejorar la tenacidad del PLA mediante la adición de materiales poliméricos que contengan ciertas características, una opción que se presenta en este trabajo es el añadir el copolímero EVA.

2.2 Generalidades del copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA)

El copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA), es un copolímero termoplástico transparente compuesto de monómeros de etileno y vinil-acetato (VA) como se observa en la Figura 2.2, estas unidades son distribuidas al azar y algunas propiedades del copolímero dependen generalmente de la concentración de VA en la formulación [14, 15]. Algunas propiedades como la cristalinidad, punto de fusión, tenacidad y polaridad del EVA son determinadas por la concentración de VA, como dato adicional si se aumenta la concentración de VA, la cristalinidad y la temperatura de fusión disminuye, convirtiendo al EVA en un copolímero suave y completamente amorfo [15].

Algunos nombres comerciales con los que se conoce al EVA son: Elvax, Escorene, Ultrathene. Dependiendo del porcentaje en peso de VA en el copolímero, se puede utilizar para diferentes aplicaciones, por ejemplo: copolímeros que contienen del 2 al 18 % en VA son usados en empaques de carnes y alimentos

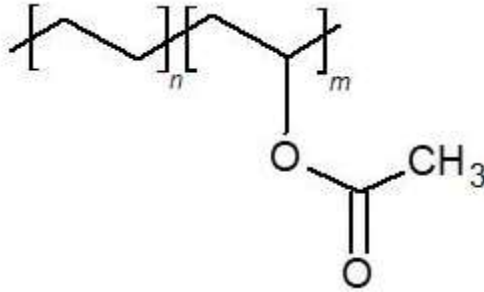


Figura 2.2 Monómeros del copolímero de etileno acetato de vinilo.

congelados, películas y bolsas. Los copolímeros que contienen entre un 20 al 30 % de VA son resistentes a algunos aceites y también se utiliza para mezclas con algunos materiales, por ejemplo, al mezclarse con parafinas se obtiene algunos respaldos de alfombras [14,16]. Una de las características del EVA es que se percibe como una goma que posee varias propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas y eléctricas sobresalientes, es por eso que se han utilizado en la industria del cable y también por ser un producto económico y disponible [13, 17].

Lo que se busca en este trabajo es el elaborar una mezcla la cual sume las propiedades del PLA y EVA y así generar un nuevo material con características propias y poderlo aplicar a cualquier otra área en la industria. Para esto es importante conocer las ventajas de poder realizar mezclas y los estudios previos que se han hecho sobre estas.

2.3 ¿Por qué es importante la realización de mezclas?

El mezclado de polímeros actualmente ha ganado interés en la investigación y aplicación en industria, pues es una opción factible, ya que ha sido rentable realizar mezclas y se ha tenido ventaja sobre sus propiedades finales, algunos estudios han concluido que para poder generar mezclas compatibilizadas es importante que en el sistema haya un copolímero de bloque o de injerto [18].

La fase dispersa es esférica típicamente y hay una separación entre esas gotas y la matriz circundante. Algunos beneficios de realizar el mezclado son los siguientes: suministrar materiales con el conjunto completo de propiedades deseadas a precios accesibles, ampliación del rendimiento de algunas resinas de ingeniería, mejora de propiedades específicas como resistencia al impacto o resistencia a los disolventes y ofrecer una alternativa para el reciclaje de residuos plásticos ya sean industriales o municipales [19].

El elaborar mezclas también beneficia al fabricante, pues el producto final puede ofrecer: procesabilidad mejorada, uniformidad del producto y reducción de desechos, cambios rápidos de formulación, reciclabilidad, entre otros [19]. En este trabajo se propone una mezcla en la cual se obtenga mejora en ciertas propiedades, esta mezcla PLA/EVA ha sido ampliamente estudiada y es de lo que se discutirá más adelante.

2.4 Generalidades de las mezclas de PLA/EVA

Un antecedente a esta mezcla PLA/EVA es el PLA/PVAc, en la cual se estudió que el PLA es miscible con PVAc, si se varían los porcentajes de VA en el PVAc obtendremos materiales con diferentes características, que van desde que sean frágiles (porcentajes de entre 10% y 40%) hasta mostrar una fuerte interacción de fase (50% de VA en PVA) [20].

Actualmente lo que se busca con la mezcla de PLA/EVA es mejorar ciertas propiedades que los materiales no poseen por sí solos, una propuesta para mejorar las propiedades de impacto del PLA es la adición de polímeros con bajo módulo y alta tenacidad, como copolímeros, una alternativa es el uso del copolímero de vinil acetato [22, 20].

La interacción entre el PLA y EVA muchas veces va a depender de la variación del contenido de VA, por lo tanto, la compatibilidad entre PLA y EVA se puede lograr ajustando el contenido de VA sin necesidad de compatibilizador adicional [21]. La adición de materiales tipo goma a polímeros para mejorar la tenacidad de este, es una técnica muy conocida, también se conoce que el agregar caucho se podrá disipar la energía que se le aplica al sistema debido a la pronunciada deformación plástica bajo tensión [22].

Hasta este momento se han implementado dos mejoras al sistema, las cuales son: obtener un material que sea biodegradable y mejorar la tenacidad de este al mezclarlo con EVA, obteniendo así un material que se podría aplicar a cualquier área donde se necesite que una pieza sea rígida.

Otra característica que se le puede mejorar a este sistema es la retardancia a la flama, es bien conocido que los polímeros son inflamables y por eso no se pueden aplicar a otras áreas en las cuales se requiera que los materiales no propaguen el fuego o se incendien con facilidad. Por eso es importante conocer primero cómo se genera el fuego y los componentes que forman parte de este fenómeno.

2.5 ¿Qué es el fuego? Y ¿Qué es la combustión de polímeros?

El fuego es una reacción química de oxidación rápida de los materiales combustibles, en esta reacción se desprende luz y calor que genera gases y humo. Para que el fuego se dé o pueda existir, se debe a la combinación de tres elementos: oxígeno, combustible y calor, si falta uno de ellos, el fuego se extingue. La definición de una reacción química, es un proceso en el que una o más sustancias se transforman en reactivos diferentes, mientras que la combustión es el proceso en el que la oxidación de un determinado objeto ocurre de forma rápida con un aumento de calor y luz. Este fenómeno se origina gracias a tres factores que conforman algo llamado “triángulo del fuego”, como se ve en la Figura 2.3, que a continuación se nombrarán y explicarán.

Combustible: Es una sustancia que puede arder con facilidad, algunos ejemplos son el carbón, la madera, la celulosa y el petróleo, materiales de uso común entre las industrias. Una característica de los combustibles es que pueden ser sólidos, líquidos o gases, pero los gases de combustión que despiden son los que arden con facilidad.

Comburente: También conocido como agente oxidante, es el elemento que activa la combustión al permitir una reacción, generalmente es el oxígeno del aire, debido a que, en casi todos los siniestros, el aire es el agente que alimenta al fuego.

Calor o energía de activación: Se trata de la energía necesaria para que comience una reacción, o bien, el calor suficiente para aumentar la temperatura de inflamación de una zona de la masa que tiene el combustible.



Figura 2.3 El triángulo del fuego que se compone de combustible, comburente y calor.

Es importante recordar que cuando el fuego se propaga de una forma la cual no es controlada durante un tiempo determinado se conoce como incendio. En este trabajo lo que se espera es que cuando el material se encuentre en un incendio este no se prenda tan fácil.

En polímeros, la cantidad de energía requerida para iniciar la combustión va a variar en función de las características físicas y composición del material, generando así dos mecanismos de descomposición dependiendo de la debilidad de enlace covalente y de la ausencia de oxígeno en la fase sólida y gaseosa, por lo general la descomposición térmica es el resultado de una combinación de efectos del calor y oxígeno. A continuación, se describen los mecanismos de degradación térmica no oxidante y degradación térmica oxidante [23].

La degradación térmica no oxidante es iniciada por escisiones de cadena debido al efecto de la temperatura (pirólisis). Esta escisión hace que el material pierda varios componentes de su cadena. La escisión inicial depende de algunos factores: La presencia de átomos de oxígeno en la cadena y residuos de catalizador, antiguos residuos de oxidación, defectos químicos en las cadenas poliméricas, entre otros que pueden iniciar reacciones de descompresión [23].

La degradación térmica oxidante, el polímero va a reaccionar con el oxígeno del aire y generara una variedad de productos de bajo peso molecular como: ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, aldehídos, etc. En esta degradación se liberan muchas especies reactivas tales como H^+ y OH^- , esto en las poliolefinas. En este proceso se pueden generar algunas reticulaciones debido a las reacciones de recombinación, pero la escisión del enlace por lo general sigue siendo la reacción dominante [23].

Es importante recordar que la mezcla de PLA/EVA es inflamable, y si esta se encuentra en un incendio será muy fácil que se propague la llama en ella, a lo que se sugiere que se le agregue otro componente, en este caso se agregara un sistema de paligorskita con polifosfato de amonio (PLG-APP) el cual es descrito a continuación.

2.6 Retardante a la flama

Los retardantes a la flama van actuar dependiendo de su composición química, ya que habrá unos que actúen en la fase gaseosa y otros en la fase condensada mediante interacciones físicas o químicas, a continuación, se explica cada una de las fases.

2.6.1 Fase gaseosa

La acción gaseosa de algunas sustancias retardantes a la flama puede llevarse a cabo mediante mecanismos químicos o físicos por ejemplo el mecanismo químico, su acción es mediante la formación de radicales libres que interfieren químicamente en el proceso de combustión, esto permite disminuir o detener los procesos exotérmicos, dando como resultado el enfriamiento del sistema y una reducción en el suministro de gases inflamables. Este proceso lo llevan a cabo algunos compuestos halogenados. Mientras que el mecanismo físico lo presentan retardantes a la flama que generan grandes cantidades de gases no combustibles, que diluyen los gases inflamables, a veces se disocian endotérmicamente, disminuyendo la temperatura al absorber el calor, lo que provoca que el proceso de combustión se vuelva más lento hasta extinguir la llama [24].

2.6.2 Fase condensada

La descomposición térmica de un polímero puede presentarse por cuatro diferentes mecanismos [24]:

- Escisión de la cadena al azar, en la que la cadena principal del polímero se divide aleatoriamente en fragmentos más pequeños.
- Escisión del extremo de la cadena, en la que el polímero se pierde unidades de monómero u oligómeros por los extremos
- Eliminación de grupos colgantes, sin romper la cadena principal
- Reticulación

El efecto que ocasiona la formación de una fase condensada mediante el empleo de los agentes retardantes a la flama es la de [24]:

- Promover el rompimiento de la cadena.
- Formar una capa de carbón en la superficie del polímero resultado de la ciclación y la reticulación, esto ocurre, a través de la acción deshidratante del retardante a la flama, generando dobles enlaces en el polímero.
- Absorción de calor a través de materiales como el hidróxido de aluminio que tiene una alta capacidad calorífica.

Al tener la combinación de agentes retardantes a la flama intumescentes con polímero, hay una interacción entre ellos al estar en presencia de una fuente de calor directa, se descomponen formando una capa carbonosa o una red (incremento de volumen del sustrato), que proporciona una ventaja como barrera al oxígeno, impidiéndole el ingreso hacia el combustible, cortando la combustión, además de que otra de su función es impedir el paso del polímero fundido a la flama y como barrera al calor de esta [24].

2.7 Tipo de agentes retardantes a la flama

Existe una amplia gama de retardantes a la flama que se han usado en el mercado, con distintos mecanismos de acción, entre los que se encuentran: retardante a la flama halogenado, hidróxidos metálicos, base fósforo, entre otros.

Halogenados: en el mercado son los más abundantes y los más baratos, además de ser los más efectivos, sin embargo, la toxicidad y el posible daño al ambiente que se podría generar si se utilizan de manera indiscriminada, ha generado ciertas preocupaciones, las cuales han llevado a prohibir algunos productos de halógeno y modificar algunos otros [25].

La eficacia de los retardantes a la flama halogenados depende del tipo de halógeno que se utilice, por ejemplo: los compuestos con flúor y yodo no son opción debido a que no interfieren en el proceso de combustión del polímero, esto es porque los compuesto fluorados son térmicamente estables y no liberan radicales halogenados. El yodo por otro lado es menos estable térmicamente lo que ocasiona que se liberen especies halogenadas durante el procesamiento [23].

Mientras tanto el cloro y el bromo, debido a su energía de enlace con los átomos de carbono, pueden liberarse fácilmente y participar en el proceso de combustión, estos radicales tienen participación en la fase gaseosa, el propósito de estos halógenos es reaccionar con los radicales libres de H^* y OH^* que se generan durante la descomposición térmica del polímero, estabilizando los radicales que hacen que el fuego se siga generando, los compuestos típicos son el TBBPA, HBCD, penta-BDE, octa-BDE y deca-BDE [23,25].

Hidróxidos metálicos: Algunos compuestos que son usados son el hidróxido de trihidrato de alúmina (ATH) y el hidróxido de magnesio (MH), esto es porque se descomponen endotérmicamente y liberan agua para disminuir la temperatura de la zona de pirólisis, por

ejemplo el ATH tiene que llegar a una temperatura de 180 – 200 °C para presentar una descomposición endotérmica, liberando agua y formando alúmina, esta reacción presenta algunos efectos sobre la combustión del polímero como son: que absorbe 1050 KJ/Kg, es decir enfría el material polimérico, la alumina forma una capa protectora termoaislante y por último el vapor de agua liberado, diluye los gases combustibles y forma una capa protectora de gas [23].

Sin embargo, para poder ver estas propiedades de retardancia a la flama en el material polimérico, el ATH debe de estar presente en cantidades de alrededor de un 25% en peso y sucede lo mismo con el dihidróxido de magnesio, solo que la temperatura debe de ser mayor a 300°C para que ocurra la degradación endotérmica, es importante conocer a qué temperatura los compuestos o rellenos que fungirán como retardantes a la flama se comienzan a descomponer, esto es para que el polímero no se vea modificado mientras se está realizando un proceso de extrusión o inyección [23].

Compuestos basados en fósforo: estos compuestos son ampliamente usados, incluidos los fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, óxidos de fosfina, fosfatos y fósforo rojo, estos compuestos se pueden adicionar durante el proceso de modificación o agregarlos a la cadena polimérica cuando se están sintetizando los polímeros y son conocidos por presentar actividad en la fase condensada y/o en la fase vapor [23,25].

En la fase condensada, los retardantes a la flama basados en fósforo son muy efectivos con polímeros que contienen oxígeno en su estructura (poliesteres, poliamidas, celulosa, entre otros.), pues al descomponerse térmicamente, se podrá producir ácido fosfórico, el cual condensa rápidamente para producir estructuras de pirofosfato y libera agua [23].

A altas temperaturas, los ácidos orto y pirofosfóricos se convierten en ácido metafosfórico y sus correspondientes polímeros. Los aniones de fosfato (piro y polifosfato) entonces tienen participación en los residuos carbonosos, en la formación de la capa carbonosa, esta capa aísla y protege el polímero de la flama y: limita la volatilización de combustible y previene la formación de nuevos radicales libres, otra acción que hace esta capa es que limita la difusión del oxígeno, por lo cual reduce la combustión y por último aísla el polímero que se encuentra debajo del calor. Para que sea más efectivo el uso de estos aditivos retardantes a la

flama, se recomienda que el polímero contenga átomos de oxígeno y nitrógeno para poder contribuir a la formación de la capa carbonosa [23].

Nanopartículas: Actualmente se ha investigado el uso de las nanopartícula como *fillers* para poder mejorar propiedades mecánicas, no obstante, estos pueden tener otras funciones entre las que se han estudiado es su comportamiento como retardantes a la flama, algunos de estos *fillers* utilizados se han denominado como amigables con el ambiente, en la actualidad se han estudiado algunas partículas y todas con diferentes características químicas y estructurales, a continuación se presenta un resumen de las partículas que más se han estudiado y sus características dimensionales que poseen [23,25]:

- Materiales en capas, como nanoarcillas (por ejemplo, montmorillonita (MMT)), que se caracteriza por una dimensión nanométrica, denominadas nanopartículas 2 D;
- Materiales fibrosos, como los nanotubos de carbono y la sepiolita, que se caracterizan por estructuras alargadas con dos dimensiones nanométricas y denominadas nanopartículas 1D;
- Materiales particulados, como oligosilsesquioxano poliédrico (POSS) y nanopartículas de sílice esféricas, que se caracterizan por tener tres dimensiones nanométricas y a veces se les denomina como nanopartículas 0D.

Camino y colaboradores estudiaron el comportamiento de las mezclas de EVA con MMT, la carga de la arcilla no excedía del 5% en peso, logrando obtener así una propuesta de mecanismo de lo que estaba sucediendo cuando el sistema se estaba incendiando y no solo eso, sino que también estudió los sistemas durante tratamientos térmicos en atmósfera inerte y de oxidación, en otras investigaciones se ha observado como la presencia de las nanoarcillas han logrado disminuir la tasa de liberación de calor (HRR por sus siglas en inglés *heat release rate*) desde un 10% hasta 70% dependiendo del tipo de arcilla que se agregue [23].

Algunos otros materiales que se han usado son los nanotubos de carbono, esto debido a que con cargas muy bajas en porcentaje en peso (alrededor de 3%) en la matriz polimérica se pueden mejorar algunas propiedades como las mecánicas, reológicas y de retardancia a la flama, una de las ventajas de usar este tipo de materiales es la disminución del HRR, esto se demostró en un experimento donde se agregaron nanotubos de una sola pared en PMMA, donde se hicieron varias formulaciones con 0.1%, 0.2% y 0.5 % en peso demostraron que a bajas

concentraciones (0.1 %) no había algún cambio en su curva de HRR con respecto a la curva de PMMA sin relleno, mientras que de 0.2 % a 0.5% disminuyó considerablemente la curva de HRR de un 25 % de reducción hasta un 50% [23].

Otro material que se ha usado para lograr que un polímero sea retardante a la flama es el Silsesquioxano (POSS), que lo describen como una nanojaula similar a la sílice inorgánica, rodeada por ocho grupos orgánicos ubicados en las esquinas, lo cual hacen que mejore su compatibilidad con algunos polímeros. En la combustión de un compuesto polimérico donde se encuentre el POSS, éste actuara como un precursor que forma materiales cerámicos térmicamente estables a alta temperatura, estas nanojaulas también se denominan compuestos precerámicos, en algunos estudios demostraron que con la adición de porcentaje en peso del 1% de POSS en polipropileno puede mejorar notablemente el rendimiento de la capa carbonosa [23].

La mayoría de estos materiales han sido sintetizados, lo que se busca en este trabajo es utilizar los materiales que están disponibles en la naturaleza, por lo tanto, se creará un sistema con la arcilla conocida como paligorskita (PLG) procedente de un yacimiento de Mérida en conjunto con polifosfato de amonio (APP), este último ha mostrado que los gases que se liberan del APP son incombustibles, los cuales pueden inhibir la reacción de combustión en fase gaseosa, sin embargo para poder dispersar este sistema, se propone encapsularlo en poliurea. A continuación, se habla de las características de la paligorskita, por qué modificarla con silano, seguido de las características del polifosfato de amonio, terminando así con las ventajas que ofrece encapsular este sistema.

2.8 ¿Qué es la paligorskita?

Esta arcilla también se conoce como atapulgita, esto debido a que en 1935 un erudito de *Lapparent* encontró este mineral en las rocas sedimentarias de *Attapulugus* en los Estados Unidos y *Molmore* en Francia, de ahí su nombre [26]. Es un material que se encuentra en grandes cantidades en la península de Yucatán y a su vez en recientes investigaciones se ha visto involucrada en el azul maya de los murales de Bonampak (Zona arqueológica de Mérida, Yucatán) [27].

Esta arcilla se compone por nanorodillos con poros a nanoescala y grupos superficiales activos, los elementos que se encuentran mayormente son el Si, Mg y Al, tiene una estructura 2:1, esto quiere decir que el arreglo de la arcilla es de una lámina de hidróxido octaedral entre dos láminas de silicatos tetraedrales, así como se muestra en la Figura 2.4, donde se observa que el arreglo 2:1 tiene forma de sándwich [26].

Si hacemos una proyección del arreglo que hay dentro de la paligorskita hacia las 3 dimensiones, obtenemos que su estructura interna asemeja lo que serían listones, los cuales están conectados entre sí debido a la inversión de tetraedros de SiO_4 a través de enlaces Si-O-Si, que forman canales [26]. En la Figura 2.5 se muestra la estructura cristalina que corresponde a la dirección [001].

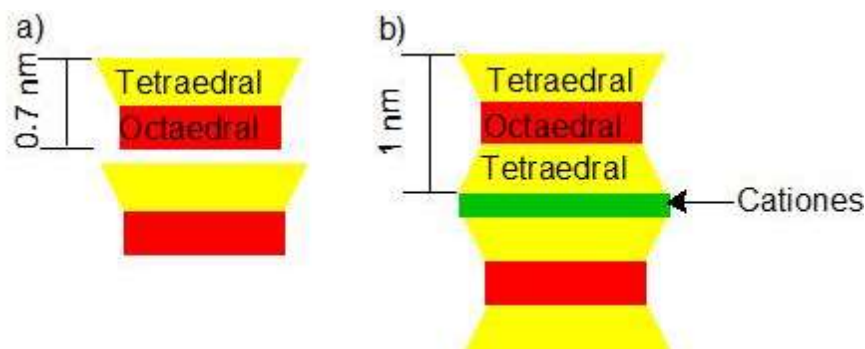


Figura 2.4 Representación esquemática del arreglo de las arcillas, a) arreglo 1:1 donde se observa una lámina de silicato tetraedral y una lámina de hidróxido octaedral, este arreglo pertenece a la kaolinita, mientras que en b) el arreglo 2:1 consiste en una lámina octaedral entre dos lamina tetraedrales como un sándwich, este arreglo pertenece a la paligorskita.

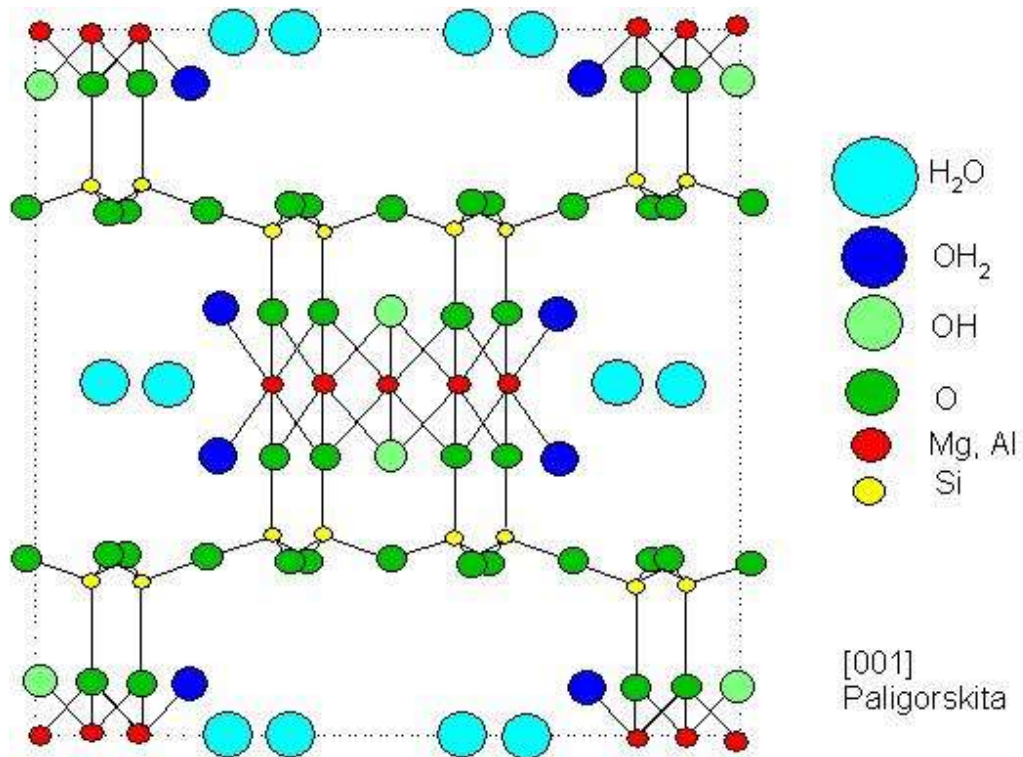


Figura 2.5 Estructura de la paligorskita en la dirección [001].

En esta figura se puede comprobar que la mayoría del magnesio y aluminio que conforman la PLG existe en forma de hidróxidos ($Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$), los cuales son típicos retardantes a la flama de tipo hidróxido de metal inorgánico, por lo tanto, este material podría inhibir la combustión al descomponerse en capas de aislamiento de vapor de agua y óxido inorgánico (MgO y AlO_3) durante la combustión [28,29].

Es importante recordar que la paligorskita es un nanomaterial unidimensional, esto quiere decir, que su estructura en esa escala nano es de tipo rodillo, lo cual hace que esté dentro de esta clasificación, y debido a esta característica morfológica, es muy común usarla como relleno en polímeros para poder mejorar el rendimiento de estos [30].

La PLG ha demostrado también que con 2% de esta en polipropileno logró mejorar las propiedades mecánicas de este [31], al igual que con cargas no mayores a 4% en la poliamida alcanzaron el máximo en la resistencia al impacto y a la tracción [32]. Por otro lado, varios autores encontraron que el añadir una carga mínima, como las mencionadas anteriormente de

PLG al polímero no solamente habrá una mejora en las propiedades mecánicas del material, sino que también mejorará su estabilidad térmica [33].

También es importante recordar que la PLG tiene poca compatibilidad con la matriz polimérica, esto debido a su naturaleza hidrofílica, para poder hacer compatible la PLG se ha propuesto su modificación orgánica para poder resolver este problema [30]. Por lo cual se modifica la PLG con un agente para que este le permita la interacción en una matriz polimérica, algunos agentes de acoplamiento que se han utilizado son los silanos, de los cuales se hablará a continuación.

2.9 ¿Qué es un agente de acoplamiento?

Es un agente interfacial compuesto por una molécula que posee dos o más grupos funcionales, cada uno de los cuales presenta interacciones preferenciales con los diversos tipos de dominio de la fase en un compuesto (definición de la IUPAC).

Existen algunos agentes de acoplamiento como los surfactantes y silanos, los cuales se han utilizado para poder mejorar la compatibilidad de la paligorskita con la matriz polimérica, a continuación, se detallará por qué el uso de los silanos.

2.9.1 Silanos

Son agentes de acoplamiento que juegan un papel importante en la preparación de compuestos de polímeros y rellenos inorgánicos como fibra de vidrio, minerales y metales, estos poseen una estructura característica la cual es: $(RO)_3-Si-R'-X$ [34].

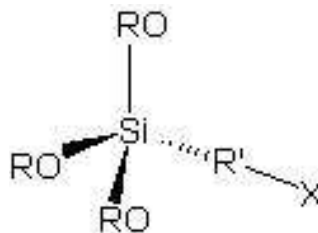


Figura 2.6 Estructura general de un organosilano en 3D.

Donde X es un grupo funcional, R' es un enlace de alquilo pequeño y RO es un grupo hidrolizable como un grupo alcoxi, a continuación, en la Figura 2.6 se muestra como se encuentra un organosilano en 3D, unas de las ventajas de estos agentes de acoplamiento son [35]:

1. Mejora la estabilidad dimensional
2. Modifica la superficie (hidrofobicidad)
3. Disminuye la transmisión de vapor de agua
4. Controlan las propiedades reológicas
5. Mejoran la dispersión de las cargas o rellenos
6. Mejoran las propiedades eléctricas

Lo que se quiere lograr con esta modificación superficial es que los rellenos inorgánicos puedan interactuar con la matriz polimérica debido al grupo funcional que se encuentra en la molécula de los organosilanos. Hasta aquí se ha propuesto trabajar con PLG modificada para mejorar la compatibilidad con la capa de poliurea que se pretende sintetizar alrededor de esta, ahora se describirá el retardante a la flama que se usará en conjunto para evaluar su comportamiento en este trabajo.

2.10 Polifosfato de amonio

El polifosfato de amonio es una sal inorgánica de ácido polifosfórico y amoniaco que contiene ambas cadenas y posiblemente ramificaciones. Las propiedades del polifosfato de amonio dependen de la cantidad de monómeros en cada molécula y la frecuencia en la que hace ramificaciones [36].

Las cadenas más cortas ($n < 100$) son más sensibles al agua y menos térmicamente estables que las cadenas más largas ($n > 1,000$), por lo tanto, las cadenas cortas son más solubles y su solubilidad va disminuyendo conforme aumenta la longitud de la cadena.

El polifosfato de amonio (APP) se utiliza como retardante a la flama en algunas pinturas y revestimientos, y en una variedad de polímeros, los más importantes son las poliolefinas y en particular, el polipropileno, donde este material

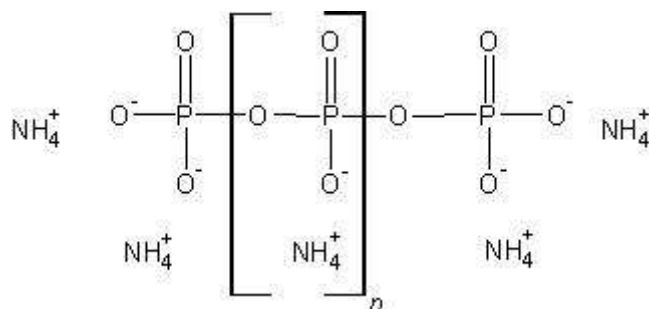


Figura 2.7 Estructura general del polifosfato de amonio (APP).

debido a su fuente ácida forma parte de los sistemas intumescentes. El APP comienza a descomponerse a 240°C para formar amoníaco y ácido fosfórico. El ácido fosfórico actúa como catalizador en la deshidratación de polialcoholes basados en carbono, como la celulosa de la madera. El ácido fosfórico reacciona con grupos de alcohol para formar ésteres de fosfato inestables al calor y estos a su vez se descomponen para liberar dióxido de carbono y regenerar el catalizador de ácido fosfórico. En la fase gaseosa, la liberación de dióxido de carbono no inflamable ayuda a diluir el oxígeno del aire y los productos de descomposición inflamables del material que se está quemando. En la fase condensada, se genera una capa protectora que ayuda a proteger el polímero subyacente del ataque del oxígeno y el calor radiante, evitando así la pirolisis del polímero [36].

El uso como intumescente se logra cuando se combina con polialcoholes como el pentaeritritol y la melamina, debido a su perfil toxicológico y ambiental no crítico, el polifosfato de amonio tiene el potencial de sustituir ampliamente a los retardantes a la flama que contienen halógenos en una serie de aplicaciones como: espumas flexibles, espumas rígidas y los termoplásticos. También lo hacen el candidato preferible debido a que con porcentajes bajos en peso (de 10 % a 25 %) pueden hacer que el polímero presente cierta retardancia a la llama. La Figura 2.7 representa cómo está compuesto el polifosfato de amonio, se pueden observar los grupos NH₄ que se encuentran anclados al oxígeno que a su vez se encuentra anclado al fósforo [36,37,38].

2.11 ¿Por qué microencapsular el sistema de retardancia a la flama?

La mayoría de los retardantes a la flama tienen problemas como una débil resistencia al agua, poca compatibilidad con la matriz polimérica, toxicidad, entre otras, para poder solucionar estos problemas, a veces se recurría a procesamientos ultrafinos o modificaciones superficiales, pero en los años recientes, se descubrió que la microencapsulación es un método eficaz para poder mejorar los inconvenientes que se mencionaron al inicio de este párrafo, es importante recordar que las microcápsulas se componen por un núcleo y una coraza, las formas de estas microcápsulas varía dependiendo del proceso de síntesis, y se clasifican en mono y polinuclear o pueden ser divididas por su tipo, microcápsulas para la liberación lenta, sensibles a la presión, tipo térmico, microcápsulas fotosensibles, entre otras [39].

Algunas de las ventajas de la microencapsulación de los retardantes a la flama es que se reduce la solubilidad en el agua, cuando los compósitos son expuestos a una atmósfera de alta humedad, debido a la poca resistencia al agua de los retardantes a la flama, estos se disuelven fácilmente o migran a la superficie de los compuestos, como resultado las propiedades mecánicas y de retardancia a la flama disminuyen [39].

La microencapsulación aumenta la compatibilidad entre el retardante a la flama y la matriz polimérica, esto debido a que hay diferente polaridad entre el polímero y el retardante a la flama, por lo general este último tiene muy poca compatibilidad y es difícil estar bien disperso en la matriz, lo que ocasiona una disminución de las propiedades físico-mecánicas de estos compósitos, si se usa un polímero adecuado como cubierta para recubrir el retardante a la flama, se puede mejorar la compatibilidad de este, algunas otras ventajas serían que cambia la apariencia y el estado físico de los retardantes a la flama, aumenta la temperatura de pirólisis del retardante a la flama y previene la liberación de gases tóxicos [39].

2.12 Trabajos previos

1. Zhu y colaboradores realizaron una modificación de la paja de arroz con paligorskita, esto para mejorar la compatibilidad con la matriz polimérica de PLA y a su vez modificó la resistencia a la tracción del PLA, esto debido al mejoramiento de la adhesión interfacial entre la paja de arroz y la matriz de PLA [40].
2. He y colaboradores desarrollaron un sistema retardante a la flama con APP y montmorillonita (MMT) en el cual compararon los efectos que genera la MMT exfoliada con APP (generando nanocompuestos) y la MMT con APP en mezcla física, concluyendo que la MMT exfoliada con APP presenta mejores propiedades de retardancia a la flama, esto debido a que en la exfoliación el APP y la MMT se encuentran pre-activados para generar una reacción que rápidamente pueda ayudar a la formación de una capa protectora sobre el material [61].
3. Huang y colaboradores estudiaron el APP recubierto por una coraza de resina de melamina formaldehído y concluyeron que pudieron microencapsular el APP mediante una polimerización in-situ de la resina y que, por el alto contenido de nitrógeno en la coraza, el sistema retardante presentó el efecto de intumescente y las microcápsulas tuvieron poco efecto sobre las propiedades mecánicas [62]

Hipótesis

Se espera que se pueda encapsular con poliurea tanto el polifosfato de amonio como a la nanoarcilla (paligorskita) por separado, esto para poder mejorar las propiedades de retardancia a la flama de los compuestos a base de PLA/EVA, así como mejorar la dispersión de estas partículas en la matriz polimérica, obteniendo mejoras en las propiedades mecánicas.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el efecto de usar el polifosfato de amonio y la paligorskita, ambos recubiertos con poliurea, en una matriz de PLA/EVA analizando su efecto en propiedades físico-mecánicas y de retardancia a la flama.

Objetivos particulares

1. Recubrir la paligorskita y el polifosfato de amonio con poliurea.
2. Determinar el efecto del sistema retardante a la flama recubierto con poliurea sobre las propiedades mecánicas y de retardancia a la flama.
3. Proponer las posibles interacciones entre los componentes: paligorskita, polifosfato de amonio y poliurea.

3. Metodología

3.1 Materiales

3.1.1 Poli-ácido láctico (PLA)

Fue proporcionado por PromaPLast, en forma de pellets color beige, sin olor. Es una resina termoplástica derivada de fuentes renovables. Algunas de las propiedades se pueden observar en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Propiedades del poli-ácido láctico.

Propiedad	Valores nominales	Método de Prueba
Índice de fluidez	6 g/10 min	ASTM 1238
Resistencia la tracción a la rotura	7,700 psi	ASTM D882
Alargamiento a la tracción	6%	ASTM D882
Temperatura de distorsión térmica	55 °C	ASTM E2092
Temperatura de fusión para el procesamiento	210 °C	

3.1.2 Copolímero de Etileno Acetato de Vinilo (EVA)

Fue proporcionado por Dupont en forma de pellets color blanco, sin olor. Este copolímero contiene 25% en peso en contenido del copolímero de acetato de vinilo (VA). Algunas de las propiedades se pueden observar en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Propiedades del copolímero de etileno acetato de vinilo.

Propiedad	Valores nominales	Método de Prueba
Índice de	2 g/10 min	
Densidad	0.948 g/cm ³	ASTM D792
Contenido de Vinil Acetato	25 %	
Punto de fusión	78°C	ASTM D3418
Temperatura de fusión máxima para el proceso	235°C	

3.1.3 Polifosfato de amonio (APP)

El cual fue proporcionado por HangZhou JLS Flame Retardants Chemical, con código JLS-APP 104MF, es un polvo de color blanco y muy volátil, hay que tener cierto cuidado al momento de su manipulación. Algunas de las propiedades se pueden observar en la Tabla 3.3

Tabla 3.3 Propiedades del copolímero de etileno acetato de vinilo.

Propiedad	Valores nominales
Porcentaje de fósforo	29-31 %
Solubilidad en el agua a 25 °C	≤ 0.04
PH	4.0 – 7.0
Tamaño de partícula promedio	≈ 18 μm
Grado de polimerización	n>1000

3.1.4 Paligorskita (PLG)

Se utilizó la paligorskita (PLG), la cual se obtuvo de una beta de Chapab, municipio del estado de Yucatán, compuesta por un 50.86% de oxígeno, 23.17% de silicio y 11.24% de carbono y Mg, Al, Ca y Fe en menor proporción, esto debido a que el material no se encuentra purificado y por lo tanto hay presencia de elementos que hay que remover para poder realizar la modificación superficial. Después de la purificación de esta se trabajó con un tamaño de partícula de 0.105 mm.

Otros materiales que se usaron:

3-(Glicidiloxipropil) trimetoxisilano

Acetona

Agua destilada

Agua desionizada

Ácido Clorhídrico

Difenilmetano 4,4- diisocianato

Etanol

Melamina

Tolueno

Diagrama de proceso general para la obtención del sistema retardante a la flama

La preparación de los compuestos de PLA/EVA con el sistema retardante a la flama fue de acuerdo con la Figura 3.1, después se describirá cada parte del proceso para detallar lo que se realizó en cada etapa.

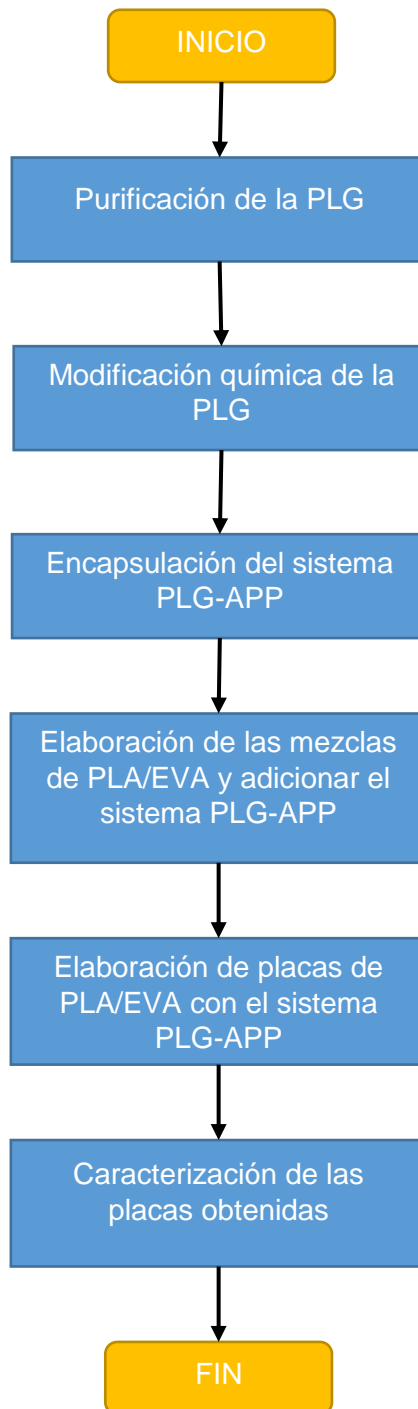


Figura 3.1 Diagrama de flujo de proceso para la obtención de las placas de PLA/EVA con el sistema retardante a la flama de PLG-APP.

3.2 Purificación de la paligorskita (PLG)

La arcilla denominada paligorskita (PLG) fue proporcionada por el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), como se encontraba en tipo roca, se procedió a realizar la molienda en un molino de cuchillas marca BRABENDER tipo S 10/9. Una vez reducida la PLG se tamizó a malla 70 en un agitador RO-TAP modelo RX-29, durante 2 minutos se agitó la malla, para poder trabajar con un tamaño de partícula uniforme y poder así realizar los lavados [41].

Primero se lavó con agua destilada con agitación constante, aproximadamente se usaron 25 L de esta agua, esto debido a la cantidad que era de PLG molida, que fue alrededor de 1.5 kg, después de este proceso se filtró a vacío [40]. Después se preparó una solución de HCl 1N en un volumen de 10 L aproximadamente, esto debido a que se quiso eliminar el mayor número de sales que contenía la PLG, el lavado procedió con agitación constante y al terminar se filtró a vacío [41].

Para terminar la etapa de lavado se lavó con agua destilada para retirar residuos de HCl y algunas otras sales, se monitoreó el pH de la solución pues con cada lavado este fue aumentando, al estar en solución ácida se tuvo un pH de 1 y al estar en el último lavado se tuvo un pH cercano a 7, seguido a eso se secó la PLG [41].

En la Figura 3.2 se muestra una parte del proceso de purificación dónde se observa una coloración café cuando la palgorskita se encuentra en el agua. Una vez que el pH fue cercano a 7, la PLG se filtró a vacío y se puso a secar durante un periodo largo de tiempo (2 semanas aproximadamente), en un horno de secado Luzeren a 100°C, una vez seca se procedió a la molienda en el molino de cuchillas marca BRABENDER tipo S 10/9 y se tamizó a malla 70 en un agitador RO-TAP modelo RX-29, durante 2 minutos se agitó la malla [41]. Después de este proceso de purificación se procedió a modificar la paligorskita con silano como se describe a continuación.



Figura 3.2 Fotografía del proceso de lavado y filtrado de la paligorskita.

3.3 Modificación química de la paligorskita con silano

Teniendo la PLG tamizada a partículas menores de 0.105 mm, se pesaron 100 gramos de esta para modificarla.

En un matraz de 3 bocas de 3000 ml se añadió tolueno y 100 gramos de PLG purificada y esta se dispersó mediante agitación durante 10 minutos. Posteriormente se agregó gota a gota el 3-(Glicidiloxipropil) trimetoxisilano –GPTMS-, se puede observar su estructura química en la Figura 3.3, manteniendo una agitación vigorosa en el sistema [41].

El sistema de reacción se cambió a un baño de ultrasonido, la mezcla se sonicó durante 1 hora manteniendo una temperatura de 40°C, luego la suspensión se filtró y lavó 4 veces con etanol para remover el GPTMS que no reaccionó [41].

Después la muestra se secó a 90°C por 24 horas en un horno de secado Luzeren. Por último, la muestra seca se llevó al molino de cuchillas marca BRABENDER tipo S 10/9 y se tamizó a malla 144 en un agitador RO-TAP modelo RX-29, durante 2 minutos se agitó la malla [41].

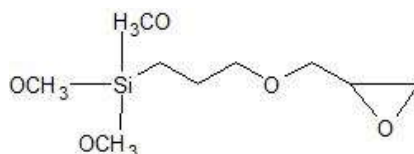


Figura 3.3 Estructura química del GPTMS.

En la Figura 3.3 se observa una representación de la molécula de GPTMS que será anclada a la superficie de la PLG, para poder realizar la encapsulación del sistema retardante a la flama se diseñó un sistema de análisis el cual será descrito a continuación.

3.4 Diseño de experimentos para el sistema retardante a la flama (SRF).

Una vez que se modificó la PLG se realizó el siguiente diseño de experimentos para poder proceder a la encapsulación por formulaciones, se va a realizar la comparación entre la PLG que fue modificada y que será encapsulada con la metodología que se describe después de este apartado, contra el lote de PLG que no fue modificado y que también se le llevará a cabo el proceso de encapsulación. Es importante el conocer si la modificación de la PLG hace que la encapsulación se lleve a cabo o que tal vez no era necesaria hacer la modificación. Obteniendo así la siguiente Tabla 3.4, donde se detallan los porcentajes en peso de los materiales a utilizar junto con la nomenclatura de cada formulación.

Tabla 3.4 Composición porcentual en peso de las formulaciones.

		Formulación	% en peso de PLA/EVA (80/20)	% en peso de PLG	% en peso de APP
Encapsulado	Blanco	PLA/EVA	100	0	0
	PLG Modificada	[6plgM&3APP]E	91	6	3
		[6plgM&0APP]E	94	6	0
		[9plgM&4APP]E	87	9	4
		[9plgM&0APP]E	91	9	0
	PLG Sin Modificar	[6plgS&3APP]E	91	6	3
		[6plgS&0APP]E	94	6	0
		[9plgS&4APP]E	87	9	4
		[9plgS&0APP]E	91	9	0

3.5 Encapsulación del sistema retardante a la flama

Como se detalló en la Tabla 3.4, se diseñaron formulaciones las cuales van a ser encapsuladas con sus respectivas composiciones de porcentaje en peso de PLG y APP con la siguiente metodología, el sistema de encapsulación estuvo compuesto por un matraz de 3 bocas, un condensador de reflujo, termómetro y dos vasos de precipitado [42].

Dentro del matraz había acetona, la cual se puso en agitación para agregar el sistema PLG/APP, se mantuvo agitado durante 10 minutos para lograr la dispersión de las partículas, pasado ese tiempo se procedió a subir la temperatura lentamente hasta llegar a 55°C [42].

Cuando se alcanzó la temperatura se agregó la solución de difenilmetano 4,4-diisocianato (MDI), la solución se preparó previamente mediante agitación mecánica, ya que el MDI se disuelve fácilmente en la acetona. La solución se agregó gota a gota [42].

Después se agregó la melamina (MEL), la solución se preparó con acetona y agitación mecánica, generando así una suspensión. La suspensión se agregó gota a gota. La reacción continuó a 55°C durante 4 horas, cuando pasó ese tiempo, el producto fue filtrado en un sistema vacío. Por último, fue lavado con agua desionizada a 60°C y acetona tres veces, para terminar, el producto húmedo se secó a 80°C por 24 horas y subsecuentemente se trituro el material seco en un mortero. En la Figura 3.4, se muestra el sistema de reacción que fue montado para llevar a cabo la encapsulación [42].



Figura 3.4 Sistema de reacción en el cual se llevó a cabo la encapsulación del sistema retardante a la flama (SRF) de PLG-APP.

3.6 Metodología para la elaboración de las mezclas.

Una vez que se obtuvieron las diferentes formulaciones para mezclar con PLA/EVA (80/20) se procedió a la elaboración de las placas, siguiendo la siguiente metodología: Se usó la cámara de mezclado brabender equipada con rotores tipo roller, programada a 60 RPM y una temperatura de 170°C.

Una vez que la temperatura fue constante se adicionaron primero los pellets de PLA, pasados 3 minutos se agregaron los pellets de EVA y se mezcló durante 3 minutos, pasado ese tiempo se agregó el sistema retardante a la flama (SRF) y se mezcló durante 5 minutos.

Pasado ese tiempo se recuperó el material de la cámara de mezclado, la masa que se obtuvo se redujo en dimensiones y se dejó enfriar y por último se trituró en un molino de cuchillas marca BRABENDER tipo S 10/9 para obtener material triturado que se usó en la siguiente metodología.

3.7 Metodología para la elaboración de las placas.

Para la elaboración de placas se prosiguió con la siguiente metodología: se pesaron 77.5 gramos de pellet de mezcla por lote, los cuales fueron secados durante 1 hora, esto transcurría mientras se programó la prensa PHI para llegar a la temperatura de 170°C.

Una vez que la prensa alcanzó la temperatura se colocó el molde y se esperó a que se estabilizara la temperatura, después se procedió a retirar el molde y limpiarlo para así colocar acetatos y posteriormente se vertió el material triturado.

Se colocó el molde en la prensa caliente durante 2 minutos a presión de 1 o 2 toneladas y pasando ese tiempo se aumentó la presión a 5 toneladas durante 3 minutos, pasando ese tiempo se cambió el molde a una prensa en frío donde se le aplicó una presión de aproximadamente 25 toneladas durante 10 minutos, pasado este tiempo se desmoldó la placa obtenida. Este procedimiento se realizó tres veces por cada formulación que se diseñó. En la Figura 3.5, se muestra el esquema de cómo se elaboró la metodología para la obtención de placas.

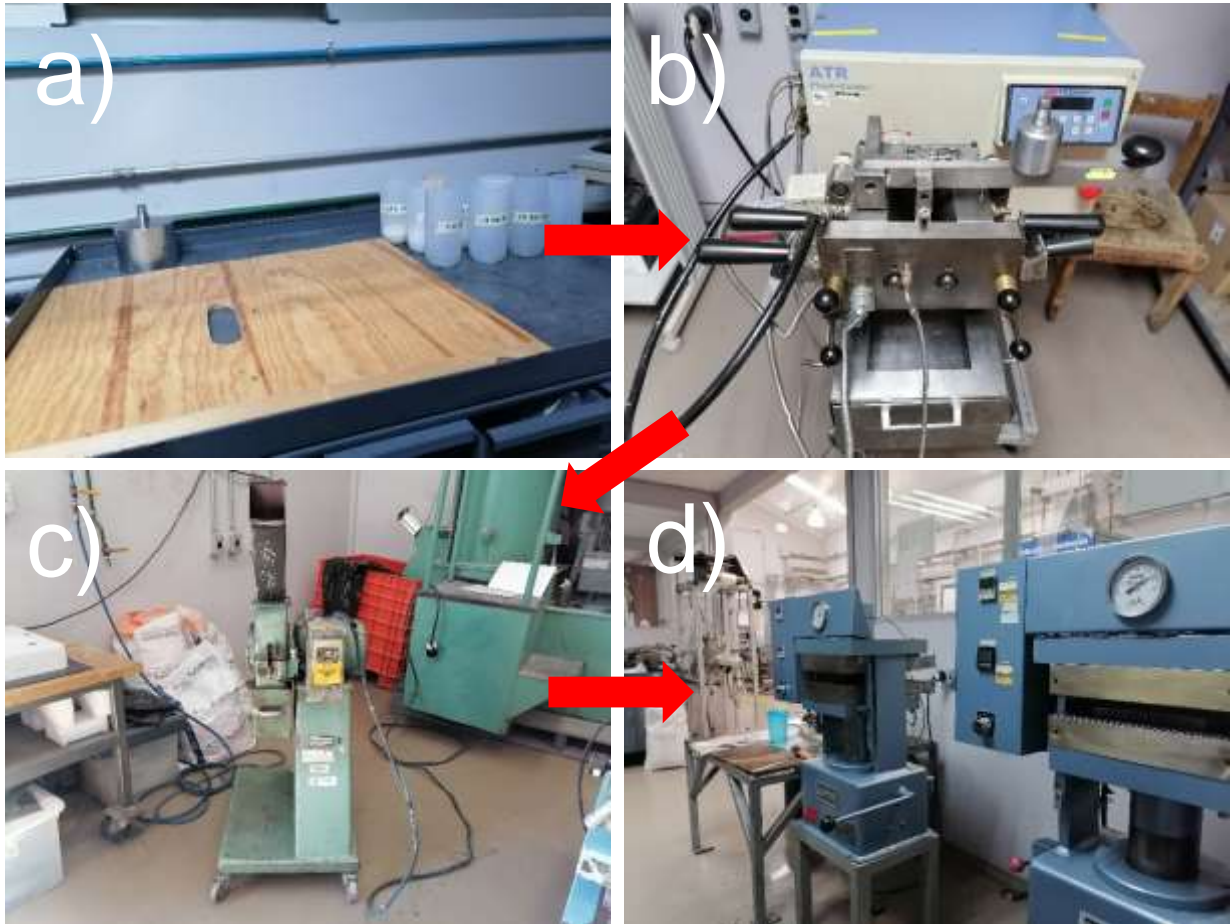


Figura 3.5 Donde a) primero se pesó las cantidades a mezclar del PLA, EVA y SRF, después b) se mezcló en la cámara brabender y se recuperó la mezcla, seguido de la reducción de la masa para, c) disminuir la masa a material triturado y finalizar d) elaborando 3 placas por lote.

3.8 Métodos de caracterización.

En esta sección se explicará el principio de funcionamiento de cada método ocupado y las condiciones para analizar el sistema de retardancia a la flama y las placas obtenidas.

3.8.1 Caracterización térmica.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) mide la masa de una muestra mientras esta se calienta o se enfría en una atmósfera definida. El TGA se usa principalmente para poder saber la composición de los materiales [43].

Es por ello que esta caracterización se llevó a cabo para cada uno de los lotes que se obtuvieron, esto para poder corroborar la formación de la capa de poliurea en el sistema retardante a la flama (PLG-APP). Esto se llevó a cabo en un equipo TGA DISCOVERY SERIES 5500 TA Instruments con velocidad de calentamiento 10°C/min con flujo de nitrógeno uap de 50 ml/min.

3.8.2 Caracterización fisicoquímica

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La técnica de FTIR proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, con lo que es posible realizar una identificación de los materiales [44], siendo así que permite observar si la PLG se ha podido modificar químicamente y si hubo la formación de la poliurea en el SRF. Se utilizó el espectrofotómetro FTIR-NEXUS 470 con cristal de diamante de 4000 – 500 cm⁻¹.

3.8.3 Caracterización morfológica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta microscopia es conocida como SEM debido a su nombre que en inglés es *Scanning Electron Microscopy* y este microscopio utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, como se muestra en la Figura 3.6. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez en un a gran parte de la muestra [45].

También produce imágenes de alta resolución, que significa que algunas características particulares pueden ser examinadas a altas magnificaciones. Una característica de la muestra es que debe de ser conductora o tener un recubrimiento conductor para poder obtener la imagen [45], los polvos se analizaron con electrones secundarios con un voltaje de aceleración de 5.0 Kv, con una distancia de trabajo de 6 mm, mientras que a las placas se les hizo un corte criogénico y se recubrieron con oro-paladio para ser analizadas con electrones LEI a una distancia de trabajo de 8mm, esto se realizó en un microscopio JEOL JSM-7401F.

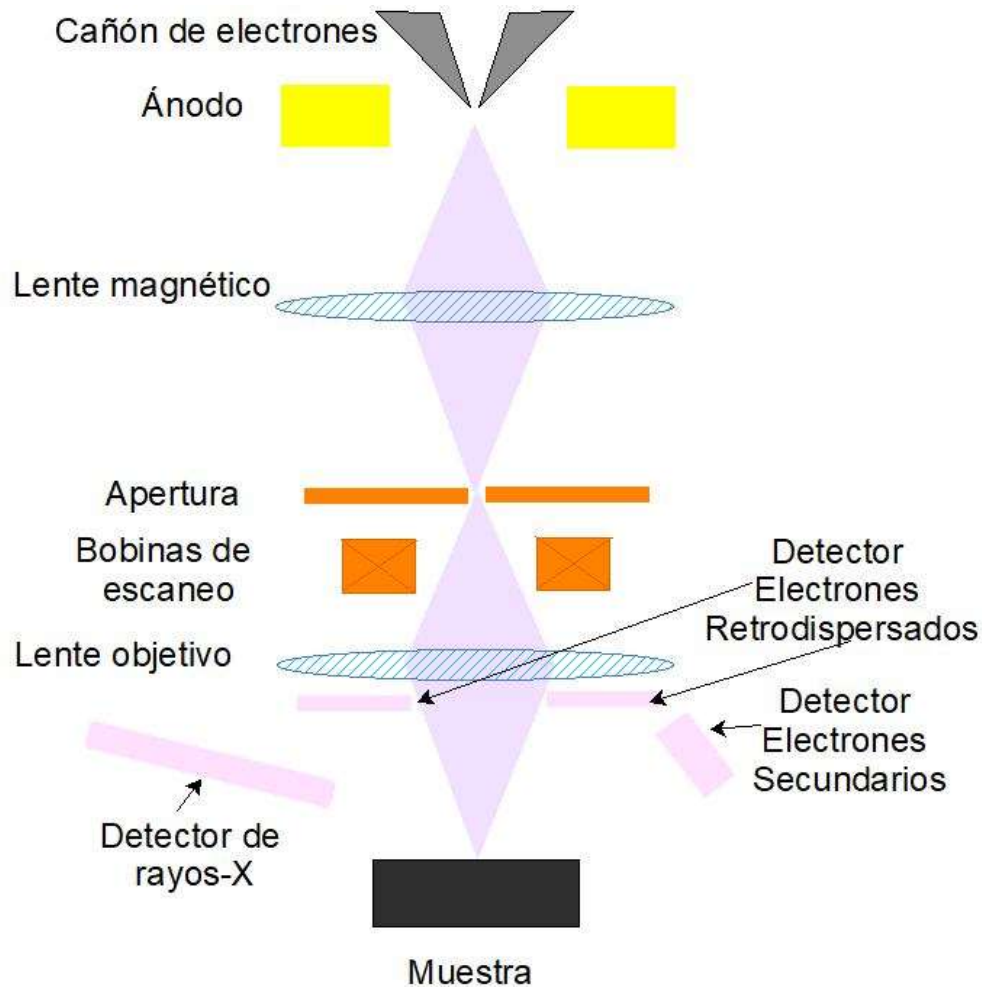


Figura 3.6 Partes de un microscopio electrónico de barrido (SEM) con sus aditamentos para la detección de electrones retrodispersados, secundarios y rayos-X.

3.8.4 Caracterización mecánica

Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

Es una técnica que se utiliza para medir las propiedades mecánicas y viscoelásticas de materiales como los termoplásticos, termoestables, elastómeros entre otros. En esta técnica la muestra se somete a una tensión periódica en uno de los distintos modos de deformación. (Flexión, tensión, cizallamiento y compresión) [46].

Se miden el módulo elástico y de pérdida. Las muestras fueron cortadas con las siguientes dimensiones 35 x 12 x 3 mm, las pruebas fueron llevadas a cabo en un equipo DMA Q800 y las condiciones fueron de 30°C a 110°C a una velocidad de 5°C/min, con una frecuencia

de 0.1 Hz y una amplitud de 0.3 a 0.5 mm y las muestras fueron analizadas en modo cantiléver simple.

Ensayo de tensión

La resistencia a la tensión se determinó en una maquina universal MTS Centurion Model 43. Las probetas que fueron usadas para este análisis fueron tipo I con espesor de 3 mm, maquinadas bajo la norma ASTM D638.

3.8.5 Caracterización antinflama.

Cono calorimétrico.

Es una prueba la cual evalúa la respuesta de un material o producto que es expuesto al calor, este método se usa para determinar la inflamabilidad, la velocidad de liberación de calor, entre otros datos que se puede obtener al realizar este ensayo, el espécimen se encuentra expuesto a flujos de calor de 0 a 100 Kw/m² y este se encuentra en posición horizontal.

La radiación que se emite dentro del equipo va a calentar a la muestra ocasionando que se generen vapores, los cuales son encendidos por una chispa, desde ese momento se inicia el conteo del tiempo y con un analizador de oxígeno se obtiene la fracción medida de O₂ en el aire que escapa de la ignición, obteniendo así la relación de la velocidad de liberación de calor en kW/m².

Las dimensiones específicas para este trabajo que debe de poseer la muestra para poder ser evaluada bajo la norma ASTM 1354 son: 100 x 100 mm x 3mm, para polímeros se usa una radiación con flujo de calor entre 15 y 35 kW/m², debido a que esta radiación es capaz de encender la mayoría de los materiales orgánicos combustibles, la idea de esta prueba es poder simular las condiciones de un incendio y monitorear la respuesta del material ante este fenómeno, en la figura 15 se muestra un esquema sencillo de cómo es un cono calorimétrico. Esta prueba se llevó a cabo en el equipo *Dual Cone Calorimeter*.

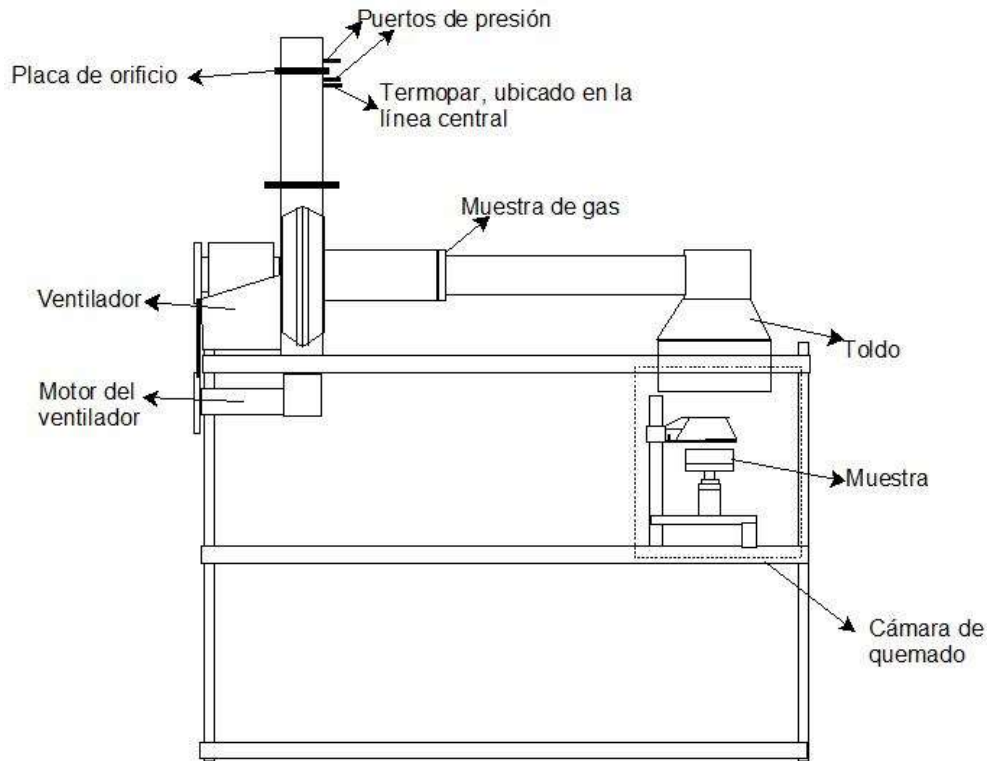


Figura 3.7 Esquema del cono calorimétrico.

UL-94

Esta prueba de respuesta al fuego cubre un procedimiento de evaluación de laboratorio a pequeña escala para comprobar la velocidad lineal relativa de combustión, en probetas en forma de barras, ya sea en posición horizontal o vertical, este método se desarrolló para materiales poliméricos utilizados en piezas de dispositivos y electrodomésticos.

Los resultados pueden servir como una indicación preliminar, esto quiere decir si se acepta o se rechaza ese material con respecto a su inflamabilidad para una aplicación en particular. Esta norma solo se utiliza para medir y describir la respuesta de los materiales al calor y las llamas en condiciones controladas.

UL-94 (HB)

Para este ensayo las probetas fueron cortadas con dimensiones de 125 mm x 13 mm y \approx 3 mm de espesor, se hicieron 2 marcas de referencia a las probetas una a 25 mm y otra a 100 mm, y se sujeta la probeta del extremo donde se ubica la marca de 100 mm, del lado de la marca

a 25 mm se colocó el mechero encendido con una inclinación de 45° y con altura de flama de 20 mm, estas pruebas se realizaron en una cámara de flamabilidad.



Figura 3.8 Fotografía donde se muestra una probeta de PLA/EVA siendo evaluada bajo las condiciones del ensayo UL-94 HB.

4

4. Resultados y discusión

En este capítulo se abordará el efecto que otorga la paligorskita y el polifosfato de amonio, ambos recubiertos de poliurea. Primero se analizará si hubo incorporación del agente GPTMS a la paligorskita, seguido a eso se realizará el análisis para corroborar que se logró la encapsulación del sistema PLG-APP (SRF), para después analizar el efecto del sistema retardante a la flama en la mezcla polimérica.

4.1 Efecto del agente compatibilizante

4.1.1 Caracterización fisicoquímica

Caracterización FTIR

En la Figura 4.1, se muestra el espectro de infrarrojo de la PLG y la PLG modificada con GPTMS, en el primer espectro se observan las bandas características de la paligorskita, las señales predominantes alrededor de $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ son asignadas a la vibración de estiramiento de los grupos $-\text{OH}$. Específicamente, el pico a 3614 cm^{-1} se atribuye al enlace O-H como la vibración de estiramiento dentro de $-\text{OH}$ en la coordinación dioctahedral. Las señales a 3542 cm^{-1} y 3538 cm^{-1} son asignadas a moléculas de agua coordinadas en los canales dentro de la arcilla [47].

En la Figura 4.2, se enfoca a valores de número de onda de $500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ esto para encontrar señales características tanto en PLG sin modificar y PLG modificada, en la PLG sin modificar se observa que la banda a 1656 cm^{-1} corresponde a la flexión en los enlaces OH del agua coordinada, absorbida y

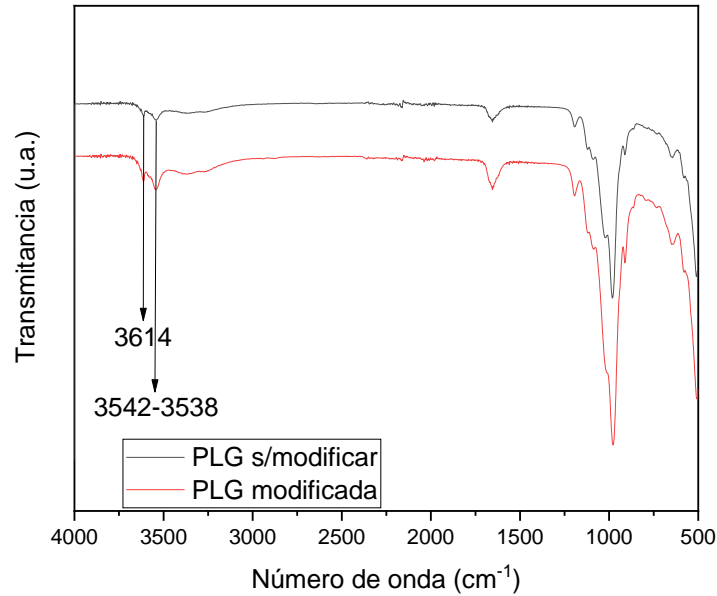


Figura 4.1 Comparación de espectros de FTIR entre la PLG sin modificar y PLG modificada.

zeolítica. Las señales a 1022 cm^{-1} y 1194 cm^{-1} corresponden a enlaces de estiramiento asimétrico Si-O-Si. La banda de 981 cm^{-1} se debe al estiramiento perpendicular al plano de enlaces Si-O. La banda de 912 cm^{-1} se le atribuye a la flexión en enlaces Al-Al-OH y la de 644 cm^{-1}

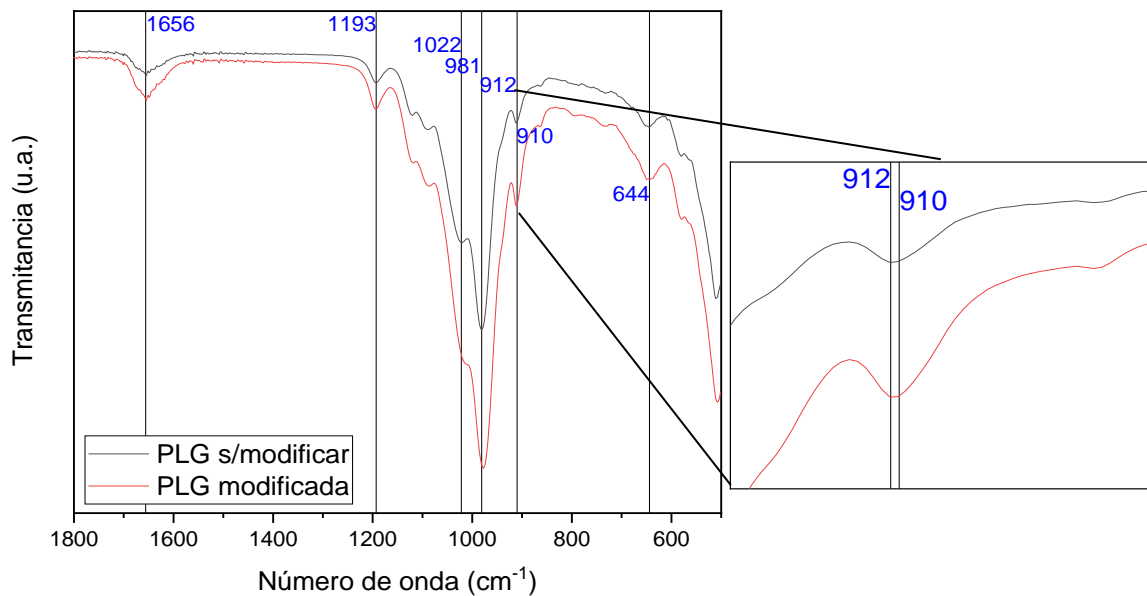


Figura 4.2 Comparación de espectros de PLG sin modificar y PLG modificada en longitudes de onda de $700\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$.

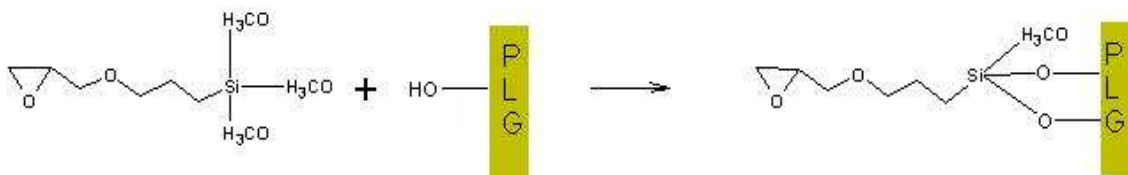


Figura 4.3 Diagrama de lo que se propone sucedió después de modificar la PLG con GPTMS.

corresponde a enlaces de estiramiento del agua coordinada con Mg [41,48], la PLG se modificó con una molécula llamada GPTMS, la cual posee el grupo oxirano que se puede identificar en la banda de 910 cm^{-1} [50,51], esto provocó un traslape de señales que se emiten por la PLG sin modificar y la PLG modificada en esa banda.

Lo que se puede diferenciar entre estos dos espectros, es que aumentó la intensidad de la banda de 910 cm^{-1} asociada a dicho grupo y de acuerdo con trabajos anteriores, se confirma que la molécula de GPTMS quedó anclada en la superficie debido a la presencia de moléculas de hidroxilo de la PLG, siendo los posibles sitios de adsorción de las moléculas de silano, como se ve en la Figura 4.3 [48,49]. Una vez que se corroboró que la PLG había sido modificada, se procede a encapsular el material modificado y el que no está modificado superficialmente, esto para poder tener comparaciones entre los sistemas propuestos anteriormente en el diseño de experimentos.

4.2 Caracterización del sistema retardante a la flama

4.2.1 Caracterización fisicoquímica

Caracterización FTIR

En la Figura 4.4 se muestra la comparación entre PLG modificada y APP (plgM&APP) contra las formulaciones propuestas en el diseño de experimentos, en plgM&APP se señala la banda del oxirano a 910 cm^{-1} correspondiente al GPTMS, señales de los enlaces Si-O-Si en $981 - 1193\text{ cm}^{-1}$ que se encuentran en la PLG modificada, añadiendo solamente los valores de número de onda de una banda pronunciada de NH_4^+ que va desde $3030 - 3400\text{ cm}^{-1}$, 1243 cm^{-1} y 1425 cm^{-1} que corresponden a la vibración de tensión del P-O y 796 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del P-O-P y las cuales corresponden al polifosfato de amonio (APP) [51]. Una vez identificadas las bandas características de este sistema retardante a la flama se compara contra las formulaciones para este bloque y se observó la presencia de las bandas características

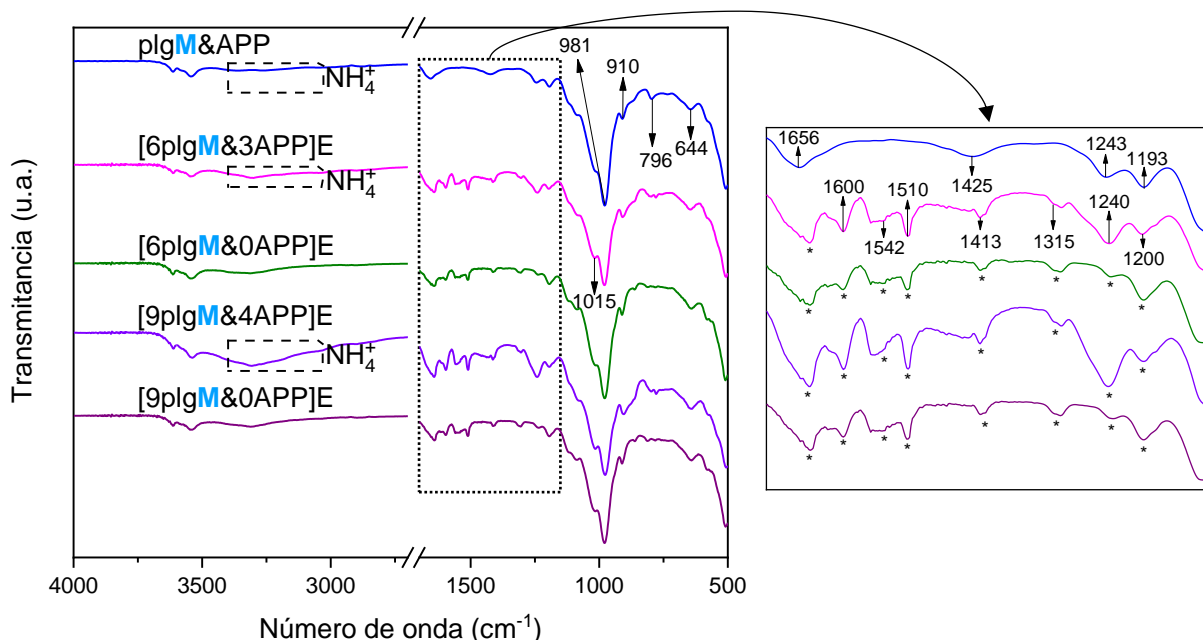


Figura 4.4 Comparación de espectros de PLG modificada con APP sin encapsular contra las demás formulaciones que se les realizó la metodología de encapsulación.

de la poliurea, las cuales corresponde a 1510 y 1600 cm^{-1} que son características del anillo benceno, mientras que los valores de 1240 , 1315 y 1542 cm^{-1} corresponden al heterociclo con átomos de carbono y nitrógeno de la molécula de melamina [42]. Se puede observar que aparecen algunas longitudes de onda en comparación con pIgM&APP, esto puede dar un indicio de que se realizó la encapsulación de este sistema tal como reporta Liu *et al* en su trabajo [17].

En la Figura 4.5 se compara el sistema de retardancia a la flama compuesto por PLG sin modificar con APP (pIgS&APP) ambos sin encapsular, contra las formulaciones propuestas para este bloque, se observan similitudes entre estos 8 espectros con diferentes formulaciones, sugiriendo que probablemente hubo encapsulación. Para la Figura 4.4 se observa que hay dos bandas cuyos valores son 1200 y 1015 cm^{-1} , que indican la presencia del enlace C-N, esto quiere decir que, según lo reportado por Mesa Rueda, hubo apertura del anillo de oxirano esto debido a la amina presente en los anillos de la melamina, corroborando la idea de que, al crearse esos enlaces, se favorece a la formación del recubrimiento superficial de la PLG.

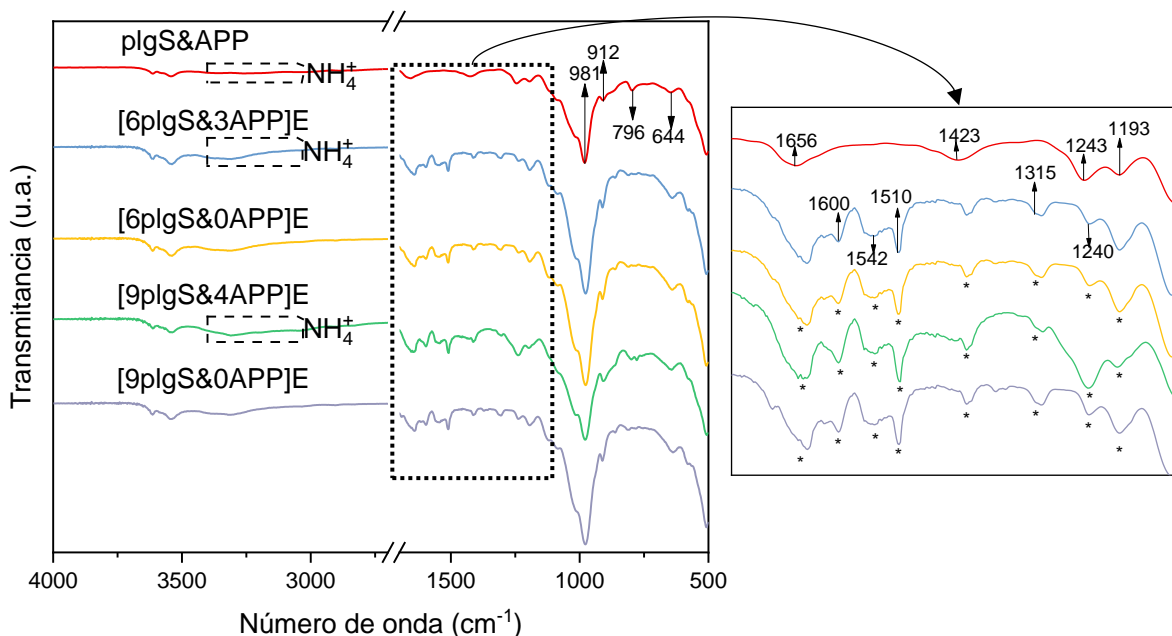


Figura 4.5 Comparación de espectros de PLG sin modificar con APP sin encapsular contra las demás formulaciones que se les realizó la metodología de encapsulación.

4.2.3 Caracterización térmica

Análisis termogravimétrico

Siguiendo lo reportado por Liu *et al*, se procedió a realizar un análisis termogravimétrico para corroborar la presencia de la poliurea en el sistema de retardancia a la flama, por lo cual se obtuvo la derivada de la pérdida de peso como se muestra en la Figura 4.6 donde se ha marcado, primero la pérdida de agua coordinada que está presente en la PLG, a una temperatura de 184°C.

En el intervalo de 214°C a 270°C, algunos autores lo relacionan con la pérdida de moléculas de agua presentes en el APP [58] y la descomposición de moléculas de silano presentes en PLG modificada [41]. Mientras que el valor de la temperatura a la cual se degrada la poliurea, es alrededor de los 280°C [42], corroborando que hay presencia de esta en las formulaciones que se van a utilizar.

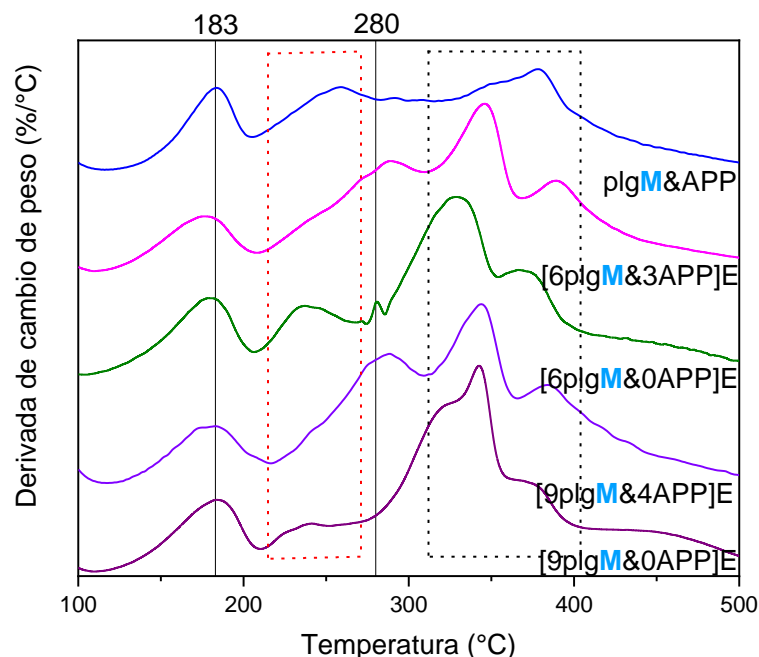


Figura 4.6 Uso de la derivada de cambio de peso para ubicar la temperatura de degradación de la poliurea según Liu.

Por último, se muestran señales de pérdida de masa en un intervalo de 312°C a 403°C y esto hace referencia a que el polifosfato se deshidrata aún más y se entrecruza para formar ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico y productos de entrecruzamiento de P_2O_5 [59], el mecanismo antes mencionado se ha reportado en trabajos anteriores.

4.2.4 Propuesta de reacción

Como se puede comprobar con los espectros de infrarrojo y las derivadas de cambio de peso, hay presencia de la capa de poliurea que recubre a la PLG y al APP, se propone que lo que está sucediendo es que el GPTMS que se ha anclado en los hidroxilos de la PLG ayuda a la interacción con la poliurea, por la composición química del APP no fue necesaria su modificación química.

En la Figura 4.7 se ilustra la posible interacción del grupo oxirano, presente en la superficie de la PLG, en presencia de: cadenas ya formadas de poliurea, anillos de melamina y con otros grupos oxirano, esto debido a que ese tipo de anillo es muy reactivo debido a que el átomo de C se encuentra tensionado, lo que hace que busque la estabilidad reaccionando con las aminas primarias que se encuentren en el sistema, obteniendo así interacción con las cadenas de

poliurea, generando un recubrimiento alrededor de la PLG. También se observan posibles interacciones del APP con las cadenas de polímero o con los anillos de melamina, de acuerdo con Liu se puede obtener un recubrimiento de poliurea que va a co-microencapsular al sistema si se realiza su metodología para encapsular, pero también se puede observar que, las posibles interacciones entre moléculas generen un entre cruzamiento y que tal vez no sea posible la co-microencapsulación de la PLG y APP por separado.

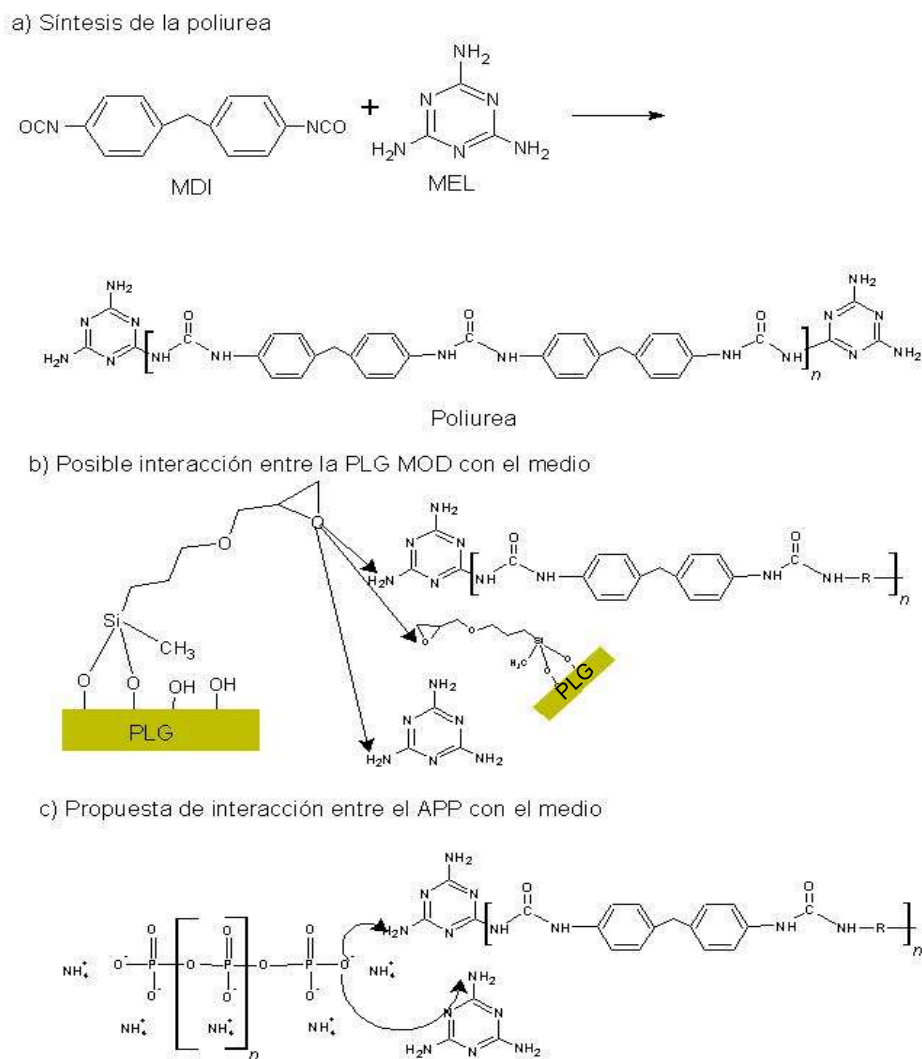


Figura 4.7 a) reacción de polimerización por condensación de la poliurea, b) las posibles interacciones de la PLG MOD con la poliurea y c) las posibles interacciones del APP con la poliurea.

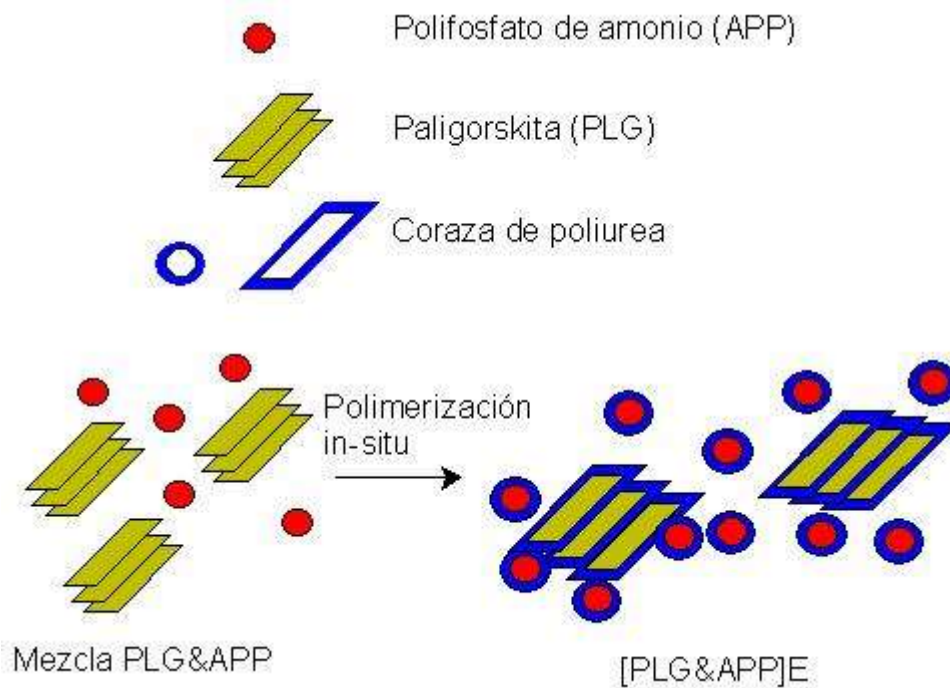


Figura 4.8 Esquema propuesto para la microencapsulación del SRF.

En la Figura 4.8 se ilustra cómo se recubriría al APP y PLG, se puede ver que debido a las posibles interacciones propuestas en la Figura 4.7 se puede ocasionar un aglomerado donde el núcleo pueda contener PLG y APP, ambas recubiertas con poliurea, dicha formación de la poliurea que recubre el sistema y los posibles aglomerados que se formen se pueden comprobar mediante la microscopía electrónica de barrido.

4.2.5 Caracterización morfológica

Microscopía electrónica de barrido

Una vez que se ha demostrado la presencia de la poliurea mediante FTIR y DTG, se procedió a realizar caracterización morfológica, esto mediante la microscopía electrónica de barrido en la cual se pudo observar que en 4.9 a) se muestran las estructuras fibrosas por las cuales está compuesta la PLG [52], se observan algunas puntas de las fibras definidas y que se encuentran aglomeradas, en 4.9 b) se observa que como tal no hay fibras, esto se debe a que hay una capa de poliurea que las recubre, modificando así su morfología, se observan algunas fibras pero son mínimas comparadas contra 4.9 a), y esto corrobora lo que también observó Liu en su

trabajo y que fue la metodología que se utilizó para crear el recubrimiento tipo *core-shell* en el SRF.

Para la imagen 4.9 c) se puede observar que son las fibras de la PLG en presencia con APP sin presencia del agente modificador GPTMS, se puede observar que hay más aglomerados de estas fibras, lo que tal vez da una idea de que el agente hace que disminuyan los aglomerados de PLG generando así fibras mucho más delgadas, también se pueden observar que hay algunas puntas de fibras definidas. Mientras tanto en 4.9 d) se puede observar que hay zonas en donde se aprecia que hay recubrimiento de poliurea, esto porque se pierde la definición de las puntas de las fibras de PLG, pero también se pueden observar como hay zonas donde se pueden definir estas fibras. Lo que se puede concluir es que la presencia del agente GPTMS, ayuda a que la PLG no se aglomere demasiado, como se puede observar comparando 4.9 a) y 4.9 c), en la primera se observan fibras más delgadas a comparación con la segunda, lo que ayuda que cuando se hace la polimerización in situ de la poliurea pueda abarcar mayor área de contacto y poder cubrir mejor a la PLG, como se observa comparando las imágenes 4.9 b) y 4.9 d).

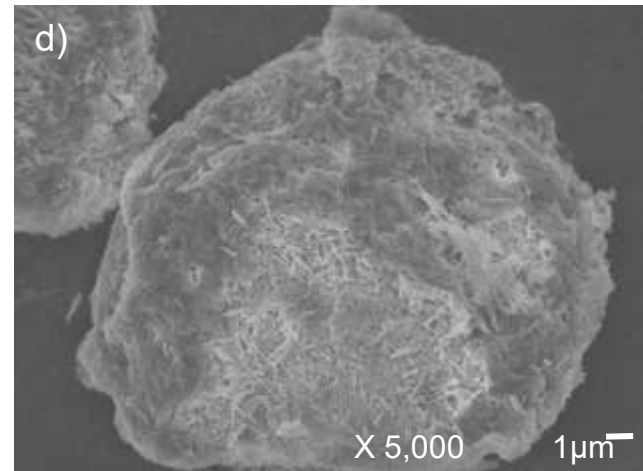
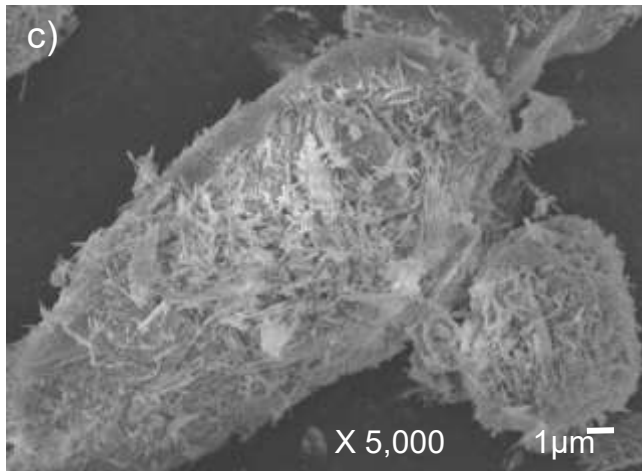
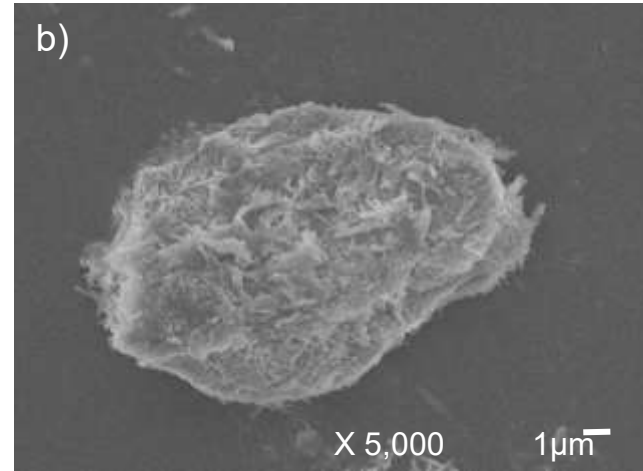
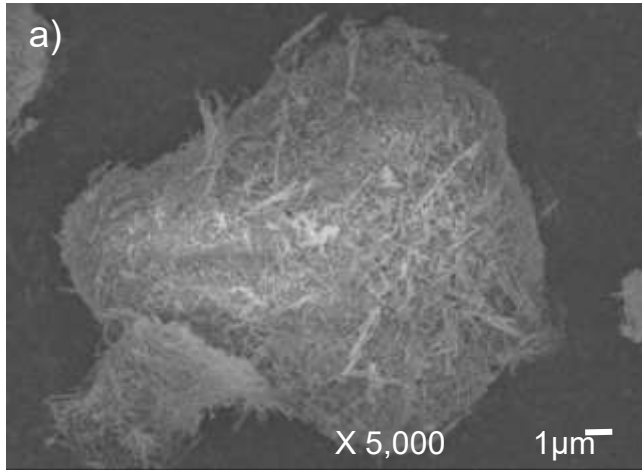


Figura 4.9 Imágenes de SEM de a) paligorskita modificada con silano con APP, b) paligorskita modificada con silano con APP y recubiertos de poliurea, c) paligorskita sin modificar con APP, d) paligorskita sin modificar con APP y presencia de poliurea.

4.3 Caracterización de los compuestos: PLA/EVA/Sistema retardante a la flama.

4.3.1 Observación de superficie.

Una vez que se logró encapsular el sistema retardante a la flama con poliurea, se procedió a la elaboración de placas de las formulaciones propuestas en el diseño de experimentos, donde se observa que entre formulaciones hay variación de color, el tono que tienen algunas van desde café claro hasta café oscuro, las placas que presentan tonos de color más oscuro son las placas que corresponden a las formulaciones de plgS&APP, las formulaciones de plgM&APP presentan un color claro. A continuación, en la Figura 4.10 se pueden apreciar los cambios de tono que presentaron las placas.



Figura 4.10 Diferencia de color entre las formulaciones, en la imagen se observan las placas que fueron identificadas como L0 a L8 para su mejor manejo.

4.3.2 Caracterización morfológica

Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.11 se observan las micrografías de las formulaciones, estas imágenes fueron obtenidas después de realizar corte criogénico a las placas. Se seleccionaron las formulaciones que tienen mayor carga de SRF las cuales se van a comparar contra PLA/EVA, en 4.11 a) se observa la morfología de la mezcla PLA/EVA, en la cual el EVA que es el que se encuentra en menor proporción genera esferas que se encuentran embebidas en PLA. Este comportamiento del EVA se debe a que coalesce con él mismo generando una mezcla no miscible, obteniendo así dos fases, que a su vez presentan buena dispersión del EVA, esto porque hay esferas dispersas de este material en PLA [54,55].

Para la Figura 4.11 b) que corresponde a la formulación [9plgS&4APP]E donde se observa la morfología del PLA/EVA, aglomerados y estructuras que parecen fibras rígidas, se recurre al mapeo de elementos (Figura 4.11 c), para ver si hubo dispersión del SRF en la matriz polimérica, obteniendo lo siguiente, hubo áreas donde se concentró el color amarillo, este color indica la presencia de nitrógeno (N), el color rojo también se concentró en la misma zona, este color se utilizó para identificar la presencia de fósforo (P), estos dos elementos están presentes en el polifosfato de amonio, otras áreas tuvieron concentración de color rosa, el cual indica la presencia de silicio (Si), no se observa una dispersión de colores homogénea sobre la imagen lo que se concluye que en esa formulación hubo formación de aglomerados del SRF. Para la Figura 4.11 d) corresponde a la micrografía de la formulación [9plgM&4APP]E y se observa que hay una capa de superficie rugosa sobre la matriz polimérica, al realizar el mapeo de elementos (Figura 4.11 e)) sobre esa área se encontró que esa capa corresponde a la PLG debido a que apareció el color rosa, que hace referencia al Si, observado que fue una mayor área la que abarcó esta capa, también se observa ligeramente el color rojo y amarillo, que hacen referencia al P y N respectivamente, también más disperso que en la formulación anterior, lo que se puede confirmar que hubo cierta dispersión del SRF debido a la presencia de la poliurea.

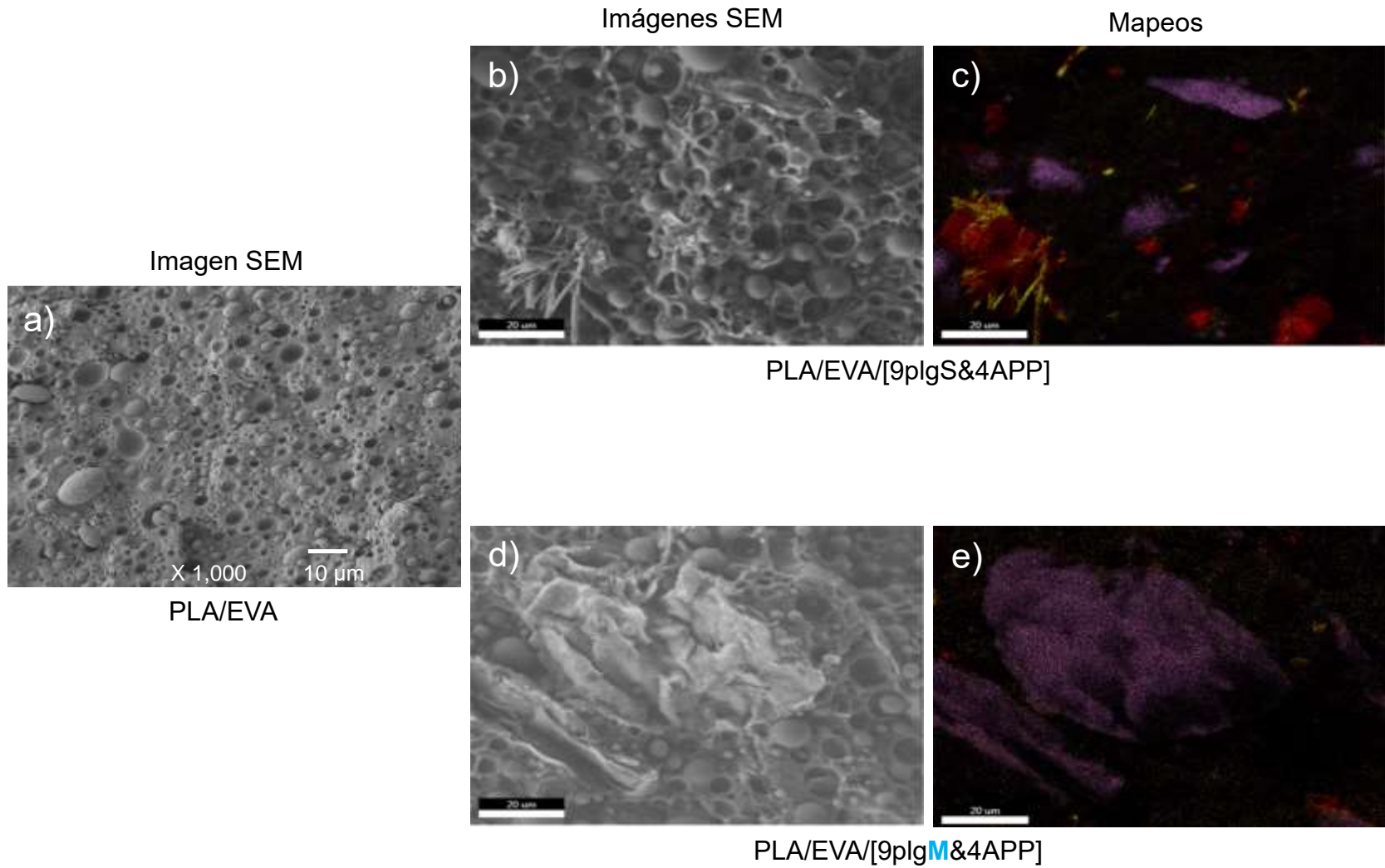


Figura 4.11 Diferencias en las micrografías de PLA/EVA a), PLA/EVA/[9plgS&4APP] b) y PLA/EVA/[9plgM&4APP] d) y comparación de los mapeos de PLA/EVA/[9plgS&4APP] c) y PLA/EVA/[9plgM&4APP] e)

4.3.3 Propiedades mecánicas.

Análisis Mecánico Dinámico.

Esta técnica se usa para estudiar el comportamiento viscoelástico en función de la temperatura, frecuencia de oscilación y del tiempo. En este trabajo se analizó el efecto que tiene cuando se agrega el SRF a la mezcla, comparando el módulo de almacenamiento (E') el cual se relaciona con la rigidez del material.

En la Figura 4.12, donde se compara la mezcla PLA/EVA contra las otras formulaciones, se observa que el E' y la curva de DMA tanto para PLA/EVA y [6plgM&3APP]E muestra el mismo comportamiento. El E' de las formulaciones [6plgM&0APP]E y [9plgM&0APP]E disminuyeron considerablemente, sin embargo, la formulación de [9plgM&4APP]E, presenta un E' mayor que PLA/EVA.

El comportamiento que se presentó en las primeras 3 formulaciones descritas se le puede atribuir que al agregar más del 4% en peso de PLG en las formulaciones, se obtendrá una modificación en sus propiedades mecánicas disminuyendo el módulo [32], en este caso la

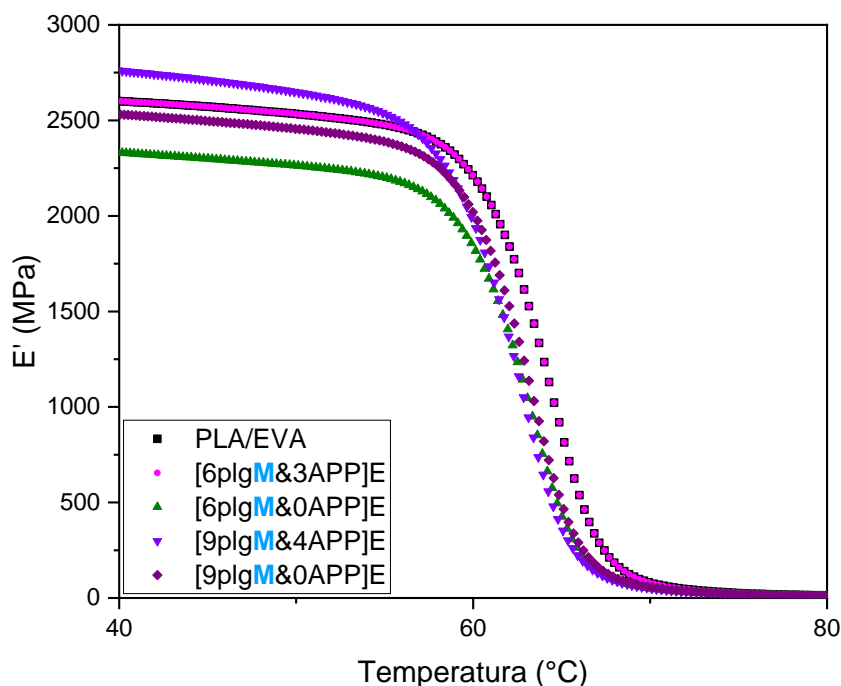


Figura 4.12 Comparación del módulo de almacenamiento entre PLA/EVA y las diferentes formulaciones de [plgM&APP]E.

poliurea no generó una interacción interfacial con la matriz polimérica para poder dispersar el SRF homogéneamente, lo que ocasionó aglomerados como se observa en SEM, pero para la formulación [9plgM&4APP]E la cual contiene 4% en peso de APP y un mayor módulo, se le atribuye al APP esto porque con trabajos anteriores se ha demostrado que cuando este se encuentra en porcentajes en peso de 4 a 10 % y modificado con alguna molécula ayuda a mejorar el módulo de almacenamiento debido a la interacción que se genera. [56,57].

En la Figura 4.13 se realiza la comparación entre PLA/EVA contra las formulaciones de [plgS&APP]E se observa un mismo comportamiento en estas formulaciones comparadas con las de la Figura 4.12, en donde se observa que no hay un aumento del módulo de almacenamiento por parte de las formulaciones que no poseen APP, confirmando el comportamiento reportado por Pan y colaboradores, y que el APP en 4% en peso sigue teniendo un aporte significativo en el aumento del módulo en la mezcla del PLA/EVA.

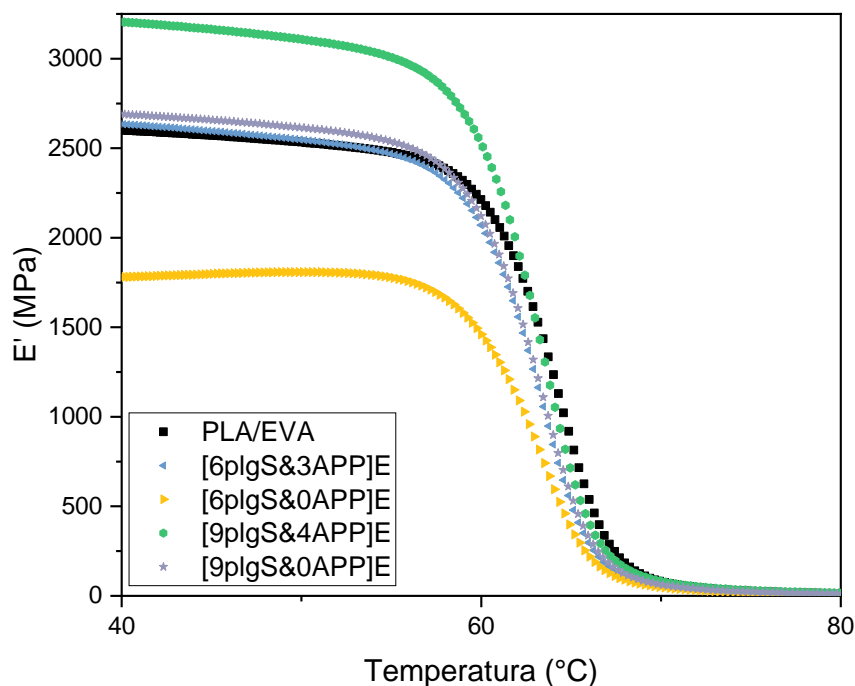


Figura 4.13 Comparación del módulo de almacenamiento entre PLA/EVA y las diferentes formulaciones de [plgS&APP]E.

Tabla 4.1 Concentrado de módulo elástico.

Formulación	E' (MPa)
PLA/EVA	2630
[6plgS&3APP]E	2664
[6plgS&0APP]E	1767
[9plgS&4APP]E	3240
[9plgS&0APP]E	2711
[6plgM&3APP]E	2630
[6plgM&0APP]E	2363
[9plgM&4APP]E	2804
[9plgM&0APP]E	2559

Comparando finalmente los módulos de almacenamiento se obtiene la Tabla 4.1, donde se puede observar que los módulos de [9plgM&4APP]E y [9plgS&4APP]E son mayores en un 6.6% y 23.1% respectivamente, comparados con el módulo de PLA/EVA, esto quiere decir que, a pesar de no tener una buena dispersión, el APP ayudo al aumento del módulo de almacenamiento, obteniendo una mayor rigidez en esas formulaciones.

Tensión-Elongación.

En la Figura 4.14 se compara el módulo de Young de las 8 formulaciones contra PLA/EVA, esto para corroborar si al añadir el sistema retardante a la flama tuvo algún efecto en este módulo. Se puede observar que las formulaciones que tienen mayor contenido de PLG y APP presentan un mayor módulo comparado contra PLA/EVA, lo que se puede concluir que esos porcentajes de SRF, entre 9% y 14%, hicieron más rígida la mezcla de PLA/EVA, esto se le puede atribuir a dos fenómenos, la primera es debido a la interacción que hay entre la PLG recubierta con poliurea y la matriz de PLA, así disipando mejor la fuerza a la cual fue sometida la probeta y la otra interacción es de la poliurea con el EVA, ya que Liu reportó que al cubrir el SRF con poliurea y mezclarlo con EVA, iba a ser más difícil que partículas se desprendan de la matriz al fracturarse la pieza.

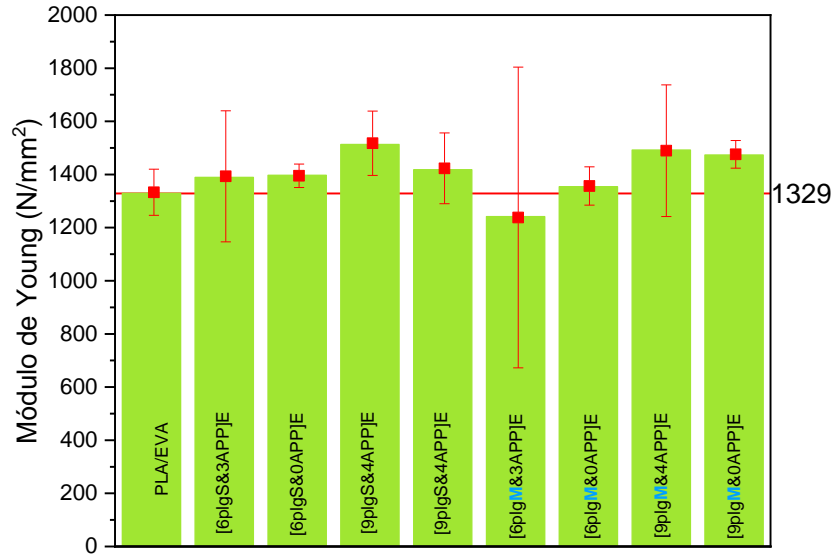


Figura 4.14 Comparación del módulo de Young entre formulaciones para poder observar el efecto del sistema retardante a la flama.

En la Tabla 4.2 se muestra la elongación a la ruptura en la cual se observa que la adición del EVA al PLA hace que incremente la elongación de la ruptura del PLA [13], también se puede observar que a mayor cantidad de SRF, entre un 9 % y 14 % de este, modificará la elongación, a valores por debajo del valor para la mezcla de PLA/EVA, esto debido a lo reportado Niu y colaboradores y comprobando lo que se concluyó en DMA, que el añadir más de 4% en peso de arcilla puede modificar las propiedades mecánicas del polímero [60].

Tabla 4.2 Elongación de las diferentes formulaciones comparado con PLA/EVA

Formulación	% Elongación a la ruptura
PLA	3.1 ± 1.25 [13]
PLA/EVA	4.1 ± 0.04
[6plgS&3APP]E	3.5 ± 0.82
[6plgS&0APP]E	3.6 ± 0.06
[9plgS&4APP]E	2.8 ± 0.14
[9plgS&0APP]E	3.2 ± 0.34
[6plgM&3APP]E	3.6 ± 0.84
[6plgM&0APP]E	4.1 ± 0.24
[9plgM&4APP]E	1.6 ± 0.08
[9plgM&0APP]E	3.2 ± 1.52

4.3.4 Propiedades de retardancia a la flama.

Prueba UL-94.

En la Tabla 4.3, se muestra el comportamiento de las formulaciones en la prueba UL-94HB, donde [9plgM&4APP]E no presentó velocidad de quemado, las probetas no permitían la propagación de la flama, las demás probetas presentaron un comportamiento en el cual al someterlas a la flama y una vez que esta comenzaba su recorrido por toda la probeta el material goteaba, esta fue una de las razones por las cuales no se realizó la prueba UL-94V.

El comportamiento que se observó de [9plgM&4APP]E fue el siguiente: se colocó la probeta ante la flama, durante los primeros 30 segundos, se pudo incendiar, pero una vez que se retira la flama, esta se extingue debido a que gotea material fundido y esa gota se lleva la flama presente en la probeta, lo que hace imposible que la flama avance hacia la primera marca para poder comenzar a cronometrar el tiempo que le tomaría a la flama recorrer esa distancia, a diferencia de lo que sucedió en las otras probetas donde al gotear, la flama se seguía manteniendo, y por consecuencia avanzando hasta la marca final.

Mientras se realizaba la prueba, se observó un comportamiento característico de estas probetas, donde se apreció que, en todas las formulaciones hay formación de una capa carbonosa y un rastro que dejó el goteo de la muestra, la coloración más oscura de la capa se puede observar que lo presenta la formulación [9plgM&4APP]E marcada como “no clasifica”, esto se puede observar en la Figura 4.16 donde a) son las probetas de la formulación de PLA/EVA y b) son las de la formulación [9plgM&4APP]E.

Tabla 4.3 Clasificación de las probetas según prueba UL 94HB

Formulación	UL 94HB velocidad de quemado mm/min
PLA/EVA	22.7
[6plgS&3APP]E	20.64
[6plgS&0APP]E	28.81
[9plgS&4APP]E	15.87
[9plgS&0APP]E	26.80
[6plgM&3APP]E	19.47
[6plgM&0APP]E	24.74
[9plgM&4APP]E	No clasifica
[9plgM&0APP]E	24.42

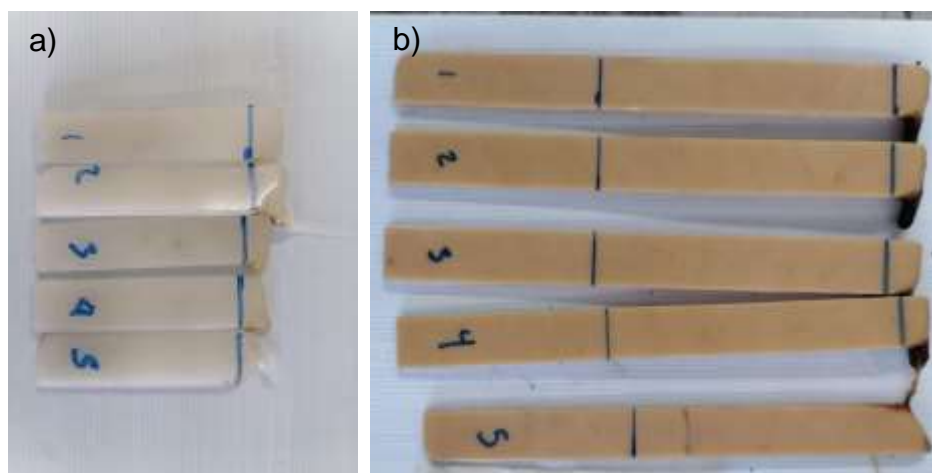


Figura 4.15 Comparación del comportamiento de las probetas en la prueba UL94 HB donde a) es PLA/EVA y b) es [9plgM&4APP]E.

Calorimetría de cono.

La prueba de calorimetría de cono permite medir parámetros como la velocidad de liberación de calor (HRR), el pico HRR (pHRR) es considerado el parámetro más importante para caracterizar la flamabilidad de materiales. En la Figura 4.16, se muestran los resultados obtenidos para las formulaciones [plgM&APP]E comparando contra PLA/EVA. La formulación [6plgM&3APP]E que tiene un valor de pHRR de 680.75 (KJ/s)/m², se observa que es más alto que PLA/EVA cuyo valor de pHRR es 622.6 (KJ/s)/m², se propone que se obtiene un valor más alto debido a que el SRF no se encuentra disperso por todo el material. Comparando las demás formulaciones se obtiene que [6plgM&0APP]E tiene un valor de pHRR de 593 (KJ/s)/m² disminuyendo un 4.7 %, mientras que [9plgM&4APP]E tiene un pHRR de 396.59 (KJ/s)/m², indicando que se disminuyó el pHRR un 36.30% y por último el pHRR de [9plgM&0APP]E de 473.54 (KJ/s)/m² donde se observó una disminución del 29.3%. Esta disminución de los pHRR se le puede atribuir a la formación de la capa carbonosa durante el proceso de quemado esto debido a que la poliurea fungió como agente intumescente y el APP como fuente ácida que promovió la deshidratación del agente carbonizante (poliurea y matriz polimérica) por su composición química.

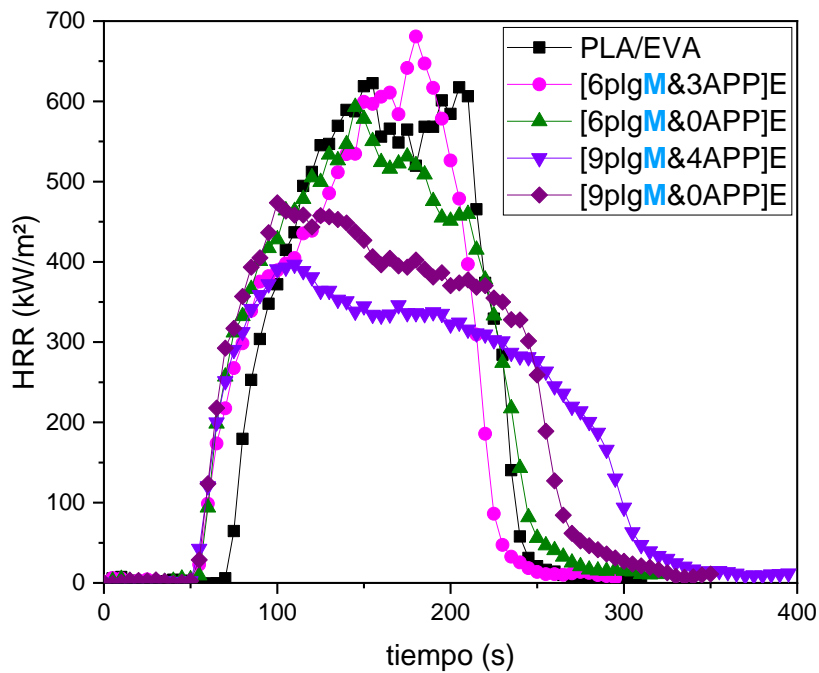


Figura 4.16 HRR de las formulaciones de [plgM&APP]E contra PLA/EVA.

Ahora se procede a analizar las formulaciones de [plgS&APP]E contra PLA/EVA, en la Figura 4.17, se observa que la formulación [6plgS&3APP]E, tiene el mismo comportamiento que [6plgM&3APP]E, el valor del pHRR es mayor que el de PLA/EVA, mientras que [6plgS&0APP]E tiene un valor de 580.76 (KJ/s)/m² disminuyendo un 6.72% el valor del pHRR, mientras que [9plgS&4APP]E tiene un valor de 495.83 (KJ/s)/m² donde se observa una disminución del 20.36% del valor de pHRR y por último [9plgS&0APP]E con un valor de pHRR de 445.43 (KJ/s)/m² que presenta un 28.45% de disminución del pHRR.

Se observó que la placa de PLA/EVA presenta dos picos, esto debido a que uno hace referencia al PLA y otro a EVA, también se observa que en [9plgM&4APP]E disminuye el valor de pHRR, se puede asegurar que la presencia de la poliurea ayuda a la formación de la capa carbonosa, mientras que el dióxido de carbono no inflamable que es liberado debido a reacciones del APP con la matriz polimérica ayuda en la fase gaseosa donde neutraliza gases de combustión.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de pHRR y THR, para poder comparar entre las formulaciones propuestas y ver como se modificó la liberación total de calor, se observó que para [9plgM&4APP]E disminuyo ligeramente la

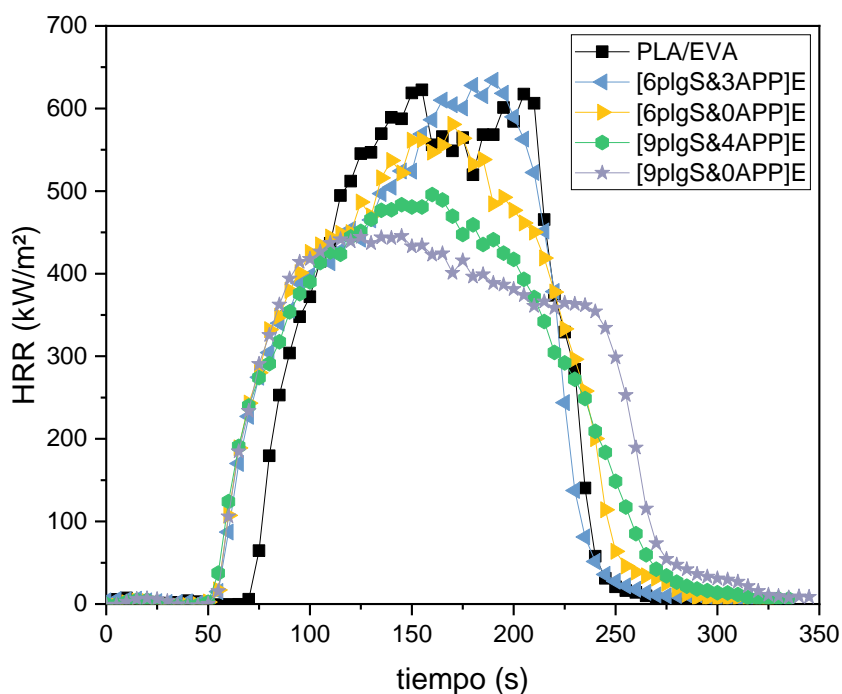


Figura 4.17 HRR de las formulaciones de [plgS&APP]E contra PLA/EVA.

Tabla 4.4 Parámetros de flamabilidad de las formulaciones en pruebas de cono calorimétrico.

Formulación	Liberación total de calor (MJ/m ²)	Pico HRR ((KJ/s)/m ²)
PLA/EVA	73.84	622.60
[6plgS&3APP]E	77.60	633.98
[6plgS&0APP]E	76.98	580.76
[9plgS&4APP]E	72.62	495.83
[9plgS&0APP]E	74.24	445.43
[6plgM&3APP]E	72.42	680.75
[6plgM&0APP]E	77.49	593.08
[9plgM&4APP]E	73.46	396.59
[9plgM&0APP]E	76.23	473.54

liberación de calor, mientras que [9plgS&4APP]E disminuyó aún más el valor, esto se podría atribuir a que en el SRF hay poliurea que no reaccionó con el APP ni con la PLG, lo que hizo que fuera una fuente rica en átomos de nitrógeno, lo que ayudó a la generación de un efecto intumescente, generando así una barrera de mayor espesor lo cual disminuyó la difusión de los gases que podrían reaccionar para continuar con la llama.

El comportamiento de las curvas de HRR donde se observa que la mezcla de PLA/EVA comienza a liberar calor después de las formulaciones se debe a que en ese sistema en ese tiempo comienza a incendiarse estrepitosamente y por ende alcanza su máxima liberación de calor en menos tiempo, comparado con las formulaciones que contienen SRF donde comienzan a menor tiempo a liberar calor, pero no lo hacen violentamente, sino que lo hacen de forma paulatina.

A continuación, en la Figura 4.18, se muestran fotografías de las charolas con los residuos carbonosos de las 8 formulaciones que se analizaron, observando así las diferencias de residuos que se generaron. Como se puede observar la charola PLA/EVA no hay residuos, a diferencia con las demás formulaciones, [6plgM&3APP]E no presenta una capa uniforme de residuo, [6plgM&0APP]E presenta zonas uniformes, pero con grietas prominentes,

[9plgM&4APP]E presenta una capa uniforme, aunque se observan grietas, pero no prominentes y [9plgM&0APP]E presenta varias grietas, algunas zonas uniformes, pero algo porosas.

En [6plgS&3APP]E se observa porosidad en la capa carbonosa, se observan más grietas y más huecos, en [6plgS&0APP]E se observan más grietas y las zonas que no presentan grietas la superficie muestra pequeños poros, [9plgS&4APP]E presenta muchas grietas en la superficie carbonosa y huecos, en [9plgS&0APP]E se observan menos grietas, pero abarcan más longitud y las zonas uniformes presentan porosidad. Esta inspección visual ayudó para poder concluir que [9plgM&4APP]E tiene la composición adecuada para generar una capa de residuos carbonosos uniformes, evitando así que por un instante el calor del área de la llama pueda ingresar al área interna del compuesto y que los gases que propician la combustión no escapen fácilmente y así no se proporcione combustible para las llamas.



Figura 4.18 Fotografías de los residuos de las 8 formulaciones diseñadas comparándolas contra PLA/EVA sin SRF.

En la Figura 4.19 se representa esquemáticamente la formación de la capa carbonosa de estas formulaciones, se propone que una vez que el material se expone a una fuente de calor, se comienza a descomponer el polifosfato de amonio, formando amoníaco y ácido polifosfórico, haciendo que el amoníaco y CO_2 salga a la superficie, participando en la fase gaseosa inhibiendo gases que son comburentes, mientras que en la fase condensada el ácido comenzará a interactuar con la poliurea, que también se encuentra degradándose, debido a su contenido en nitrógeno, catalizando la reacción de deshidratación de ese sistema y promoviendo la formación de la capa carbonosa debido a los entrecruzamientos que resultan de esa reacción.

Por el otro lado la PLG estará impidiendo la difusión de los gases que se puedan generar en el polímero hacia la fase gaseosa del sistema, esto para evitar seguir alimentando el fuego, la PLG podría llegar a la superficie y ser partícipe de la capa carbonosa debido a la convección gracias a las burbujas de gas procedentes de las reacciones de descomposición del APP, poliurea y cadenas poliméricas.

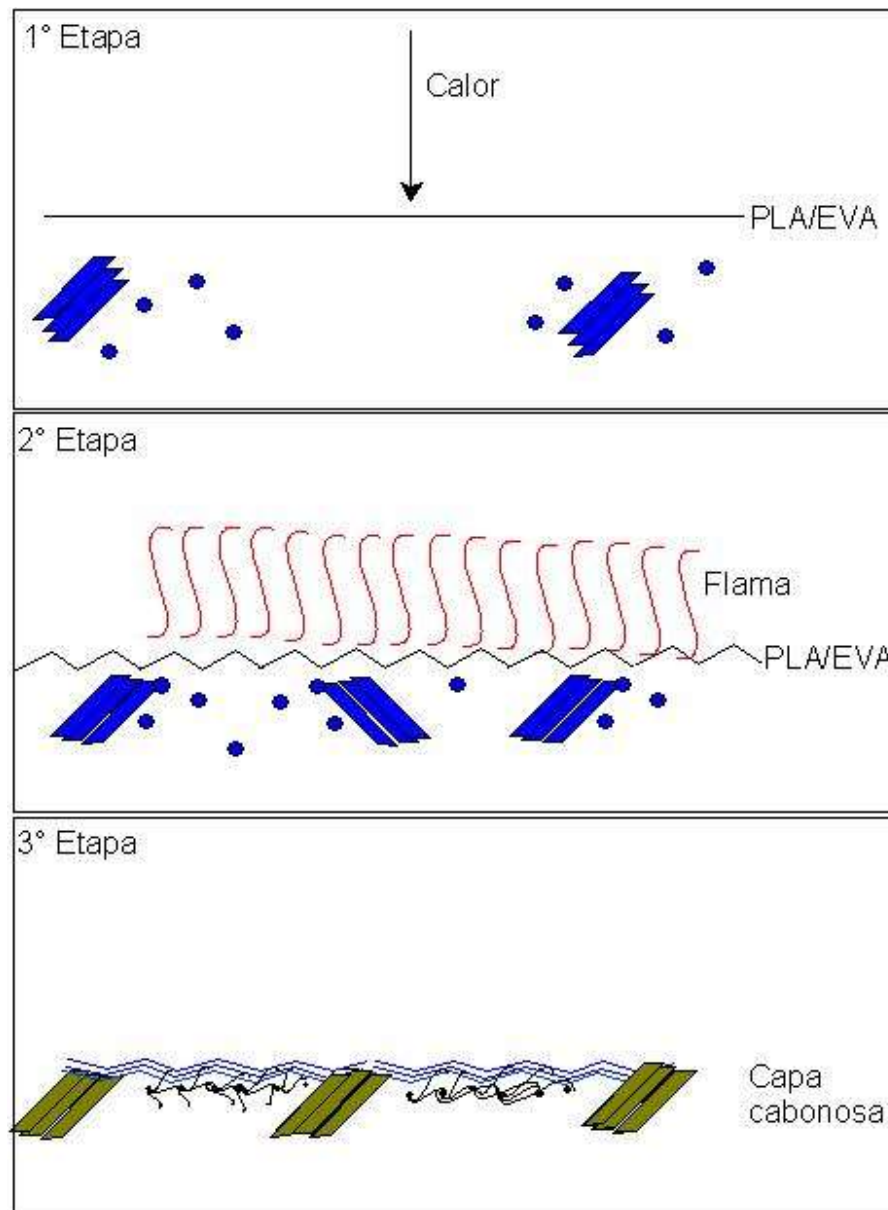


Figura 4.19 Esquema propuesto para la formación de la capa carbonosa del material compuesto.

4.3.5 Caracterización termogravimétrica

En la Figura 4.20 se muestra la pérdida de materia de las formulaciones (las que tuvieron mejor desempeño para UL94 HB y como calorimétrico), donde se observa que en la temperatura de 260°C ya hay una diferencia de pesos entre las formulaciones [9plgM&4APP]E y [9plgS&4APP]E contra PLA/EVA, esto debido a la presencia de agua que contiene la estructura de la PLG, a la temperatura de 385°C, se observa que el PLA/EVA presenta casi un 80% de degradación, mientras que las otras dos formulaciones presentan un ligero corrimiento de temperatura hacia valores más altos (aproximadamente 390°C), y ambas formulaciones a esa temperatura presentan un 75% de degradación.

En la Figura 4.21, se observa la derivada de cambio de peso de las tres formulaciones mencionadas anteriormente, donde se puede comprobar que hay señales a 286°C, esto indica que la temperatura a la cual la poliurea se degrada se vio aumentada, también se observa que después de esas señales se presenta el pico de degradación de PLA/EVA a 373°C, pero para ambas formulaciones hubo un corrimiento hacia valores más altos de temperatura 380.4 °C y 380.6 °C, indicando así que la estabilidad térmica de la mezcla PLA/EVA fue modificada.

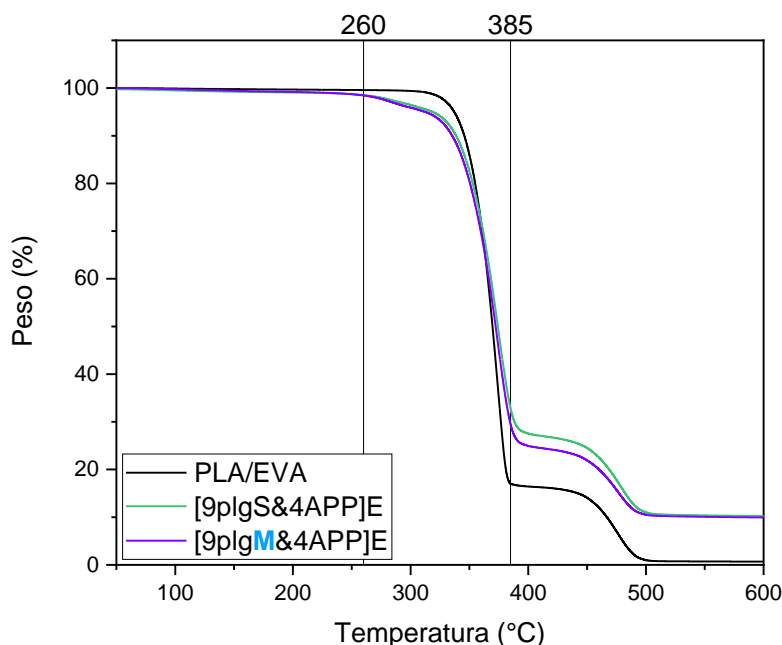


Figura 4.20 Análisis de TGA a las muestras que presentaron buen desempeño durante prueba UL94 HB y como calorimétrico.

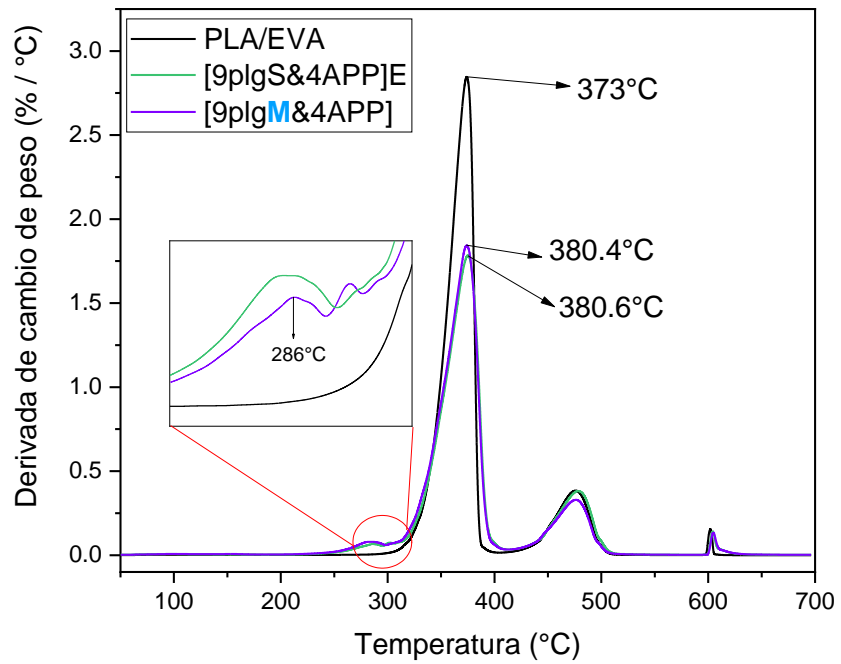


Figura 4.21 Derivada de cambio de peso de las muestras que presentaron buen desempeño durante prueba UL94 HB y como calorimétrico.

5. Conclusiones

Las conclusiones finales a las que se pudo llegar después de esta investigación son las siguientes:

- Se pudo realizar la modificación superficial de la paligorskita (PLG) con silano (GPTMS).
- Se propuso un mecanismo de interacción entre la PLG y la molécula de GPTMS
- Se logró encapsular la PLG y el APP con poliurea en una estructura núcleo coraza y se confirmó la formación del recubrimiento de poliurea en la coraza.
- Se propuso un mecanismo de interacción entre el núcleo de PLG y APP con la coraza de poliurea.
- Se pudieron obtener mejoras en propiedades mecánicas con esta nueva estructura núcleo-coraza principalmente en la rigidez del sistema.
- Se propone que la presencia de la poliurea, ayuda a la interacción de la PLG y APP con la matriz polimérica(PLA/EVA).
- Las formulaciones con PLG y APP encapsuladas con poliurea presentan un mejor comportamiento ante la disminución del pHRR permitiendo obtener clasificación de sin velocidad de quemado, con mejores propiedades de retardancia a la flama lo que se puede atribuir a que la poliurea actúa como agente intumescente debido a las moléculas con nitrógeno de este material y el APP tiene participación en la fase condensada donde promovió a la formación de la capa carbonosa debido a la deshidratación de la poliurea y en la fase gaseosa liberando CO₂ no reactivo.
- Se observó que [9plgM&4APP] presentan una capa muy uniforme en los residuos de carbón obtenidos después de la prueba de combustión, observándose menos grietas, lo que se le atribuye al recubrimiento de poliurea.
- Se concluye que el sistema retardante a la flama, a base de PLG y APP (9% y 4%), recubierto con poliurea presenta el mejor comportamiento anti flama.

Bibliografía

- [1] He, W., Song, P., Yu, B., Fang, Z., & Wang, H. (2020). Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. *Progress in Materials Science*, 114, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>
- [2] Pack, S., Bobo, E., Muir, N., Yang, K., Swaraj, S., Ade, H., Cao, C., Korach, C. S., Kashiwagi, T., & Rafailovich, M. H. (2012). Engineering biodegradable polymer blends containing flame retardant-coated starch/nanoparticles. *Polymer*, 53(21), 4787–4799. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.007>
- [3] Rajczak, E., Arrigo, R., & Malucelli, G. (2020). Thermal stability and flame retardance of EVA containing DNA-modified clays. *Thermochimica Acta*, 686, 178546. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178546>
- [4] Kugimoto, D., Kouda, S., & Yamaguchi, M. (2020). Modification of Poly(Lactic Acid) Rheological Properties Using Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(1), 121–129. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01856-y>
- [5] He, W., Song, P., Yu, B., Fang, Z., & Wang, H. (2020). Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. *Progress in Materials Science*, 114, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>
- [6] Ho, C. H., Wang, C. H., Lin, C. I., & Lee, Y. D. (2008). Synthesis and characterization of TPO–PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends. *Polymer*, 49(18), 3902–3910. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.054>

- [7] Chi-Hui Tsou, Guo, J., Lei, J. A., de Guzman, M. R., & Suen, M. C. (2020). Characterizing Attapulgite-Reinforced Nanocomposites of Poly(lactic acid). *Polymer Science, Series A*, 62(6), 732–743. <https://doi.org/10.1134/s0965545x20330068>
- [8] Yang, X., & Zhang, W. (2019). Flame Retardancy of Wood-Polymeric Composites. *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications*, 285–317. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815067-2.00011-1>
- [9] Stiftung, H. B. (2020). Atlas del plástico, datos y cifras sobre el mundo de los polímeros sintéticos (1.a ed., Vol. 1). Fundación Heinrich Böll.
- [10] Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- [11] Tábi, T. (2019). The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly(lactic acid) (PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(2), 1287–1297. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08184-x>
- [12] Sangeetha, V. H., Varghese, T. O., & Nayak, S. K. (2019). Value Addition of Waste Cotton: Effect of Nanofibrillated Cellulose on EVA/EVOH Toughened Polylactic Acid System. *Waste and Biomass Valorization*, 11(8), 4119–4128. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00738-2>
- [13] Moradi, S., & Yeganeh, J. K. (2020). Highly toughened poly(lactic acid) (PLA) prepared through melt blending with ethylene-co-vinyl acetate (EVA) copolymer and simultaneous addition of hydrophilic silica nanoparticles and block copolymer

- compatibilizer. *Polymer Testing*, 91, 106735.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106735>
- [14] Khankruea, R., Pongpanit, T., Paneetjit, P., Boonmark, R., Seadan, M., & Suttiruengwong, S. (2019). Development of PLA/EVA Reactive Blends for Heat-Shrinkable Film. *Polymers*, 11(12), 1925. <https://doi.org/10.3390/polym11121925>
- [15] Schneider, C., Langer, R., Loveday, D., & Hair, D. (2017). Applications of ethylene vinyl acetate copolymers (EVA) in drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 262, 284–295. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.08.004>
- [16] Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization* [Libro electrónico]. Wiley.
- [17] Liu, J., He, Y., Chang, H., Guo, Y., Li, H., & Pan, B. (2020). Simultaneously improving flame retardancy, water and acid resistance of ethylene vinyl acetate copolymer by introducing magnesium hydroxide/red phosphorus co-microcapsule and carbon nanotube. *Polymer Degradation and Stability*, 171, 109051. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109051>
- [18] Ferri, J. M., Garcia-Garcia, D., Rayón, E., Samper, M. D., & Balart, R. (2020). Compatibilization and Characterization of Polylactide and Biopolyethylene Binary Blends by Non-Reactive and Reactive Compatibilization Approaches. *Polymers*, 12(6), 1344. <https://doi.org/10.3390/polym12061344>
- [19] Utracki, L. A. (2002). *Polymer Blends Handbook*. Kluwer.
- [20] Tábi, T. (2019). The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly(lactic acid) (PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(2), 1287–1297. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08184-x>

- [21] Sangeetha, V. H., Varghese, T. O., & Nayak, S. K. (2019). Value Addition of Waste Cotton: Effect of Nanofibrillated Cellulose on EVA/EVOH Toughened Polylactic Acid System. *Waste and Biomass Valorization*, 11(8), 4119–4128. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00738-2>
- [22] Kugimoto, D., Kouda, S., & Yamaguchi, M. (2019). Improvement of mechanical toughness of poly(lactic acid) by addition of ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Testing*, 80, 106021. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106021>
- [23] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), 100–125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>
- [24] Buezas Sierra, N. (2010, diciembre). Guía: Plásticos y fuego (N.o 1). AIMPLAS instituto Tecnológico del Plástico. https://www.observatorioplastico.com/ficheros/publicaciones/126155543Guia_plasticos_fuego_2010_encrip.pdf
- [25] Chen, J., Wang, J., Chen, H., Ni, A., & Ding, A. (2020). Synergistic effect of intumescent flame retardant and attapulgite on mechanical properties and flame retardancy of glass fibre reinforced polyethylene composites. *Composite Structures*, 246, 112404. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112404>
- [26] Wang, W., & Wang, A. (2019). Palygorskite Nanomaterials: Structure, Properties, and Functional Applications. *Nanomaterials from Clay Minerals*, 21–133. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814533-3.00002-8>
- [27] Los pigmentos mayas. (2017, 26 mayo). *Arqueología Mexicana*. Recuperado 9 de junio de 2022, de <https://arqueologiamexicana.mx/mexico-antiguo/los-pigmentos-mayas>

- [28] Zhao, G., Pan, X., Zhang, Z., Liu, Y., & Lu, Y. (2020). A thin-felt Pd–MgO–Al₂O₃/Al-fiber catalyst for catalytic combustion of methane with resistance to water-vapor poisoning. *Journal of Catalysis*, 384, 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.013>
- [29] Rotheron, R., & Hornsby, P. (2014). Fire Retardant Fillers for Polymers. *Polymer Green Flame Retardants*, 289–321. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53808-6.00009-3>
- [30] Chen, J., Wang, J., Chen, H., Ni, A., & Ding, A. (2020). Synergistic effect of intumescent flame retardant and attapulgite on mechanical properties and flame retardancy of glass fibre reinforced polyethylene composites. *Composite Structures*, 246, 112404. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112404>
- [31] Wang, L., & Sheng, J. (2005). Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nanocomposites. *Polymer*, 46(16), 6243–6249. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.067>
- [32] Pan, B., Yue, Q., Ren, J., Wang, H., Jian, L., Zhang, J., & Yang, S. (2006). A study on attapulgite reinforced PA6 composites. *Polymer Testing*, 25(3), 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.11.012>
- [33] Wang, C. H., Auad, M. L., Marcovich, N. E., & Nutt, S. (2008). Synthesis and characterization of organically modified attapulgite/polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(4), 2562–2570. <https://doi.org/10.1002/app.28254>
- [34] Buschow, K. H. J., Cahn, R., Flemings, M. C., Mahajan, S., Ileschner, B., Kramer, E. J., & Veyssiere, P. (2001). *Encyclopedia of Materials*. Elsevier Gezondheidszorg.
- [35] Amador, J. V. (2018). Estudio del óxido de grafeno funcionalizado con un agente de acoplamiento tipo silano para analizar el grado de dispersión, propiedades mecánicas y

antiflama de nanocompuestos híbridos de polipropileno con vermiculita o hidróxido de Magnesio. (1.a ed., Vol. 1). CIQA.

- [36] Team, E. W. (s. f.). ammonium polyphosphate (CHEBI:147408). EMBL-EBI. Recuperado 1 de julio de 2022, de <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do;jsessionid=3203E3E91CFE1C2E3C2B582783DC4D49?chebiId=CHEBI:147408>
- [37] Sun, Q., Wang, J., Meng, X., Zhang, J., H. Yan. (2022). A novel high-efficient P/N/Si-containing APP-based flame retardant with a silane coupling agent in its molecular structure for epoxy resin, Chinese Journal of Chemical Engineering doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.06.004>
- [38] Spieß, B., Metzsch-Zilligen, E., & Pfaendner, R. (2021). Mechanistic evaluation of flame retardants during UL94 standard testing via IR-camera. *Polymer Testing*, 103, 107320. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.10732>
- [39] Wang, B., Sheng, H., Shi, Y., Hu, W., Hong, N., Zeng, W., Ge, H., Yu, X., Song, L., & Hu, Y. (2015). Recent advances for microencapsulation of flame retardant. *Polymer Degradation and Stability*, 113, 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.008>
- [40] Zhu, L., Qiu, J., Liu, W. & Sakai, E. (2019, junio). Mechanical and thermal properties of rice Straw/PLA modified by nano Attapulgite/PLA interfacial layer. *Composites Communications*, 13, 18-21. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.02.001>
- [41] Cisneros Rosado, D. E. (2017). Estudio de la dispersión de paligorskita en matrices poliméricas de poliamida 6 y polipropileno mediante mezclado en fundido (1.a ed., Vol. 1). Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.

- [42] Liu, J., He, Y., Chang, H., Guo, Y., Li, H., & Pan, B. (2020). Simultaneously improving flame retardancy, water and acid resistance of ethylene vinyl acetate copolymer by introducing magnesium hydroxide/red phosphorus co-microcapsule and carbon nanotube. *Polymer Degradation and Stability*, 171, 109051. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109051>
- [43] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2022, 24 marzo). Análisis termogravimétrico (TGA). Recuperado 24 de mayo de 2022, de https://www.mt.com/mx/es/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric_Analysis.html
- [44] De Cv, A. S. I. Y. S. A. (2018, 29 agosto). Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). ISASA Latam. Recuperado 24 de mayo de 2022, de <https://isasalatam.com/molecular/espectrometria-infrarroja-con-transformada-de-fourier-ftir/>
- [45] Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | Universidad de Burgos. (2020, 4 marzo). Universidad de Burgos. Recuperado 24 de mayo de 2022, de <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
- [46] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2022b, abril 28). Analizador dinámico mecánico (DMA). Recuperado 8 de junio de 2022, de https://www.mt.com/mx/es/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DMA.html?cmp=sea_06400318&SE=GOOGLE&Campaign=MT_ANA-TA_ES_MX_Mobile&Adgroup=DMA+-+Dynamic+Mechanical+Analysis&bookedkeyword= analisis%20mecanico%20dinamico&matchtype=p&adtext=569458492753&placement=&network=g&kclid=_k_CjwK

CAjwkYGVbHArEiwA4sZLuFsCO03DUcq20upsuFh12zABW5000aGqiNVQA1Qkp
kCYEJt3tevjERoC_MoQAvD_BwE_k_&cq_src=google_ads&cq_cmp=15563527369
&cq_con=134669395561&cq_term=analis%20mecanico%20dinamico&cq_med=&c
q_plac=&cq_net=g&cq_pos=&cq_plt=gp&gclid=CjwKCAjwkYGVbHArEiwA4sZLu
FsCO03DUcq20upsuFh12zABW5000aGqiNVQA1QkpCkCYEJt3tevjERoC_MoQAvD
_BwE

- [47] Liu, J., Zhong, J., Chen, Z., Mao, J., Liu, J., Zhang, Z., Li, X., & Ren, S. (2021). Preparation, Characterization, Application and Structure Evolution of Attapulgit: From Nanorods to Nanosheets. *Applied Surface Science*, 565, 150398. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150398>
- [48] Gordillo Rubio, J.L. (2010). Obtención de nanopartículas de fuentes regionales para su uso como refuerzo de materiales compuestos termoplásticos [Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.]. Repositorio Institucional-Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
- [49] Balgude, D., Konge, K., & Sabnis, A. (2013). Synthesis and characterization of sol-gel derived CNSL based hybrid anti-corrosive coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69(1), 155–165. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3198-z>
- [50] Ma, S., Liu, W., Wei, Z., & LI, H. (2010). Mechanical and Thermal Properties and Morphology of Epoxy Resins Modified by a Silicon Compound. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 47(11), 1084–1090. <https://doi.org/10.1080/10601325.2010.511522>
- [51] Chen, W., Wang, L., & Liu, G. (2012). Synthesis of ammonium polyphosphate with crystalline form V (APP-V) from melamine polyphosphate (MPP). *Polymer*

Degradation and Stability, 97(12), 2567–2570.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.007>

- [52] Mesa Rueda, F. A., Cuéllar Burgos, A., Vargas Hernández, C., & Perilla Perilla, J. E. (2010). Cinética y mecanismo de entrecruzamiento de diglicidil éter de bisfenol-a con trimetilen glicol di-p-aminobenzoat. *Dyna*, 162, 21–29.
- [53] Wang, W., Zhao, F., Zhang, J., Myshkin, N. K., & Zhang, G. (2022). Significant friction and wear-reduction role of attapulgite nanofibers compounded in PEEK-Based materials. *Composites Science and Technology*, 109449. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109449>
- [54] Johar, M., Zarkasi, K. Z., Hashim, F., & Rusli, A. (2022, 9 abril). Thermal, mechanical, rheological and morphological properties of compatible poly(lactic acid)/ethylene vinyl acetate blends. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 38(2), 172-187. <https://doi.org/10.1177/14777606221085988>
- [55] Kugimoto, D., Kouda, S., & Yamaguchi, M. (2019b, diciembre). Improvement of mechanical toughness of poly(lactic acid) by addition of ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Testing*, 80, 106021. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106021>
- [56] Ma, Z. L., Tsou, C. H., Cui, X., Wu, J., Lin, L., Wen, H., De Guzman, M. R., Wang, C. Y., Liu, H., Xiong, Q. & Liao, B. (2022). Barrier properties of nanocomposites from high-density polyethylene reinforced with natural attapulgite. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100314. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100314>
- [57] Wang, P., Wang, Z., Yan, T., Yang, L., Yang, L., Ling, J., Feng, S., Xu, P. & Ding, Y. (2022). Mechanically robust and flame-retardant poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites based on carbon nanotubes and ammonium polyphosphate.

International Journal of Biological Macromolecules, 221, 573-584.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.033>

- [58] Fan, S., Sun, Y., Wang, X., Yu, J., Wu, D. & Li, F. (2020, 9 julio). A novel organic-inorganic flame retardant of ammonium polyphosphate chemically coated by Schiff base-containing branched polysiloxane for polyamide 6. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(11), 2763-2774. <https://doi.org/10.1002/pat.5003>
- [59] Xue, B., Yang, S., Qin, R., Deng, S., Niu, M. & Zhang, L. (2022, noviembre). Effect of a graphene-APP composite aerogel coating on the polyester fabric for outstanding flammability. *Progress in Organic Coatings*, 172, 107130. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107130>
- [60] Niu, M., Zhang, Z., Wei, Z. & Wang, W. (2020). Effect of a Novel Flame Retardant on the Mechanical, Thermal and Combustion Properties of Poly(Lactic Acid). *Polymers*, 12(10), 2407. <https://doi.org/10.3390/polym12102407>
- [61] He, X., Zhang, W., Yi, D. & Yang, R. (2016). Flame retardancy of ammonium polyphosphate–montmorillonite nanocompounds on epoxy resin. *Journal of Fire Sciences*, 34(3), 212-225. <https://doi.org/10.1177/0734904116637213>
- [62] Huang, Z., Ruan, B., Wu, J., Ma, N., Jiang, T. & Tsai, F. (2020). High-efficiency ammonium polyphosphate intumescent encapsulated polypropylene flame retardant. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(20), 50413. <https://doi.org/10.1002/app.50413>