

Propiedades de la Estructura Reticular de un Nanocompuesto de Epóxico Curados con Diferentes Porcentajes de Amina

María Gabriela Saglimbeni Jarrín⁽¹⁾, Jorge Francisco Silva León⁽²⁾, Andrés Francisco Rigail Cedeño, M. Sc.⁽³⁾

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción^{(1), (2), (3)}

Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)

Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 vía Perimetral

Apartado 09-01-5863. Guayaquil-Ecuador

M. Sc. Materials Science, especialización en Polímeros,

University of Connecticut, 2003, Profesor de la ESPOL desde 2003⁽³⁾

magasagl@espol.edu.ec⁽¹⁾, jfsilva@espol.edu.ec⁽²⁾, arigail@espol.edu.ec⁽³⁾

Resumen

Estudios indican que una forma de mejorar las propiedades de los materiales es la adición de organoarcillas para desarrollar nanocompuestos de polímeros. La presente investigación tiene como objetivo encontrar la estructura óptima de la red formada por la combinación de epóxico a diferentes rangos de los curados de aminas incorporando una cantidad fija de inhibidores de corrosión de carboxilato de amina en organoarcillas (Cloisite Na o Cloisite 20A). Mediante la evaluación de propiedades de hinchamiento, módulo de elasticidad y temperatura de transición vítrea se analizará el punto óptimo para su futura implementación en la composición de pinturas anticorrosivas. Los resultados mostraron que existe una correlación entre el hinchamiento y el módulo de Young. Para phr mayores que el óptimo se encuentra que hay un aumento en la absorción y una disminución módulo de Young. Además la relación de hinchamiento, Q , en un medio polar (etanol) y no polar (xileno), se mostró menor para la cloisite 20A, lo cual es deseable en los recubrimientos anticorrosivos ya que es un indicio de que provee mejores propiedades de barrera.

Palabras Claves: *Organoarcilla, Cloisite Na, Cloisite 20A, hinchamiento, módulo de Young, temperatura de transición vítrea, phr.*

Abstract

Previous work shows that a way to enhance materials' properties is through the addition of organoclays to develop polymer nanocomposites. This research's objective is to determine the optimal network structure from the combination of an epoxy at different ranges of curing with an amine, incorporating a fixed amount of a corrosion inhibitor to the organoclays (Cloisite Na or Cloisite 20A). Through the evaluation of properties such as swelling, elasticity modulus and glass transition temperature, an optimal composition shall be analyzed for its future implementation on anticorrosive paints. Results show an existing correlation between swelling behavior and Young's modulus. Also the swelling relationship, Q , with the polar (ethanol) and non polar (xylene) substances was lower for Cloisite 20A, which is a desirable property on anticorrosive coatings because it is a proof of its better barrier properties.

Keywords: *Organoclay, Cloisite Na, Cloisite 20A, swelling, Young modulus, glass transition temperature, phr.*

1. Introducción

En la actualidad la industria busca mejorar las propiedades de las pinturas y recubrimientos anticorrosivos para lo cual se realizan investigaciones incorporando la nanotecnología en este campo. La tendencia en los estudios indica que una forma de mejorar las propiedades de los materiales es la adición de organoarcillas para desarrollar nanocompuestos de polímeros.

En la presente investigación se incorporan una clase de organoarcillas incluyendo inhibidores volátiles de corrosión. Preliminares investigaciones

indicaron que los inhibidores de corrosión se pudieron intercalar entre la capas en las arcillas comerciales Cloisite Na y Cloisite 20A logrando un aumento en el espacio basal de sus capas interlaminares, lo cual mejora la compatibilidad y distribución de las arcillas con los epóxicos.

Al final de los estudios se determinará la red de epóxico-amina que permita las mejores propiedades mecánicas, absorción y difusión de esta estructura reticular que posee organoarcillas e inhibidor de corrosión de carboxilato de amina para su futura aplicación en pinturas anticorrosivas.

2. Materiales y Equipos

- Cloisite® Na⁺
- Cloisite® 20A
- Resina Epon 828
- Carboxilato de amino (RM-210)
- Jeffamine D-230
- Etanol al 98%
- Xileno

3. Procedimiento Experimental

Una vez obtenidos todos los materiales, reactivos, equipos y accesorios antes nombrados se procede a fabricar los nanocompuestos basados en la resina epóxica y las nanoarcillas siguiendo los procedimientos descritos en la literatura obtenida.

Se procedió a fabricar dos tipos de films nanocompuestos conteniendo nanoarcillas tipo Cloisite Na y Cloisite 20A con el agente de curado (amina) en diferentes porcentajes, a lo que se denomina “phr” (phr = partes de amina/partes de epóxico). Para este estudio se realizaron cuatro proporciones: 22, 32, 42 y 52 phr.

Adicionalmente se elaboraron probetas de referencia de cada arcilla sin inhibidor, sin arcilla y con inhibidor, finalmente sólo resina epóxica con amina con las proporciones que mostraron los mejores resultados permitiendo comparar el efecto de la adición de las arcillas e inhibidor.

Posteriormente se realizaron ensayos de tensión bajo la norma ASTM D882, pruebas de hinchamiento en diferentes medios (etanol y xileno) y Análisis Termogravimétricos (TGA) y Calorimetría Diferencial (DSC).

4. Resultados

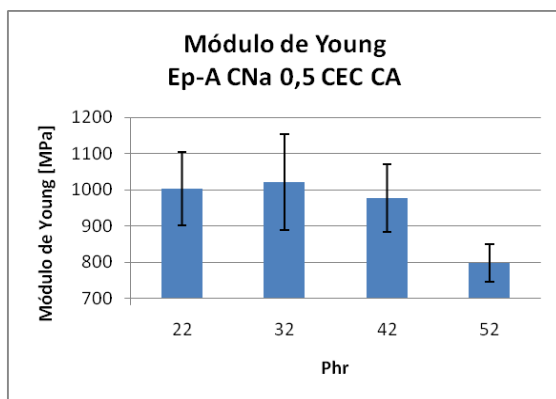


Figura 1. Módulo de young, ep-a cna 0,5 cec ca

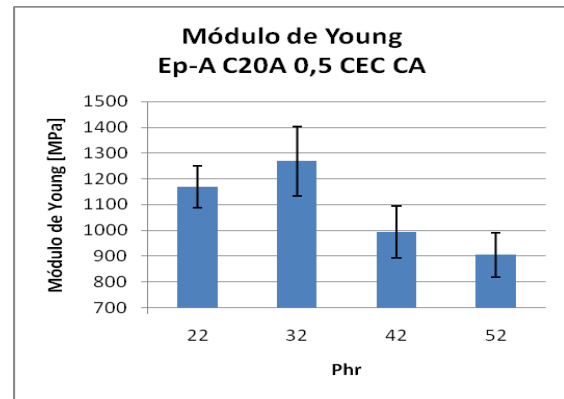


Figura 2. Módulo de young, ep-a c20a 0,5 cec ca

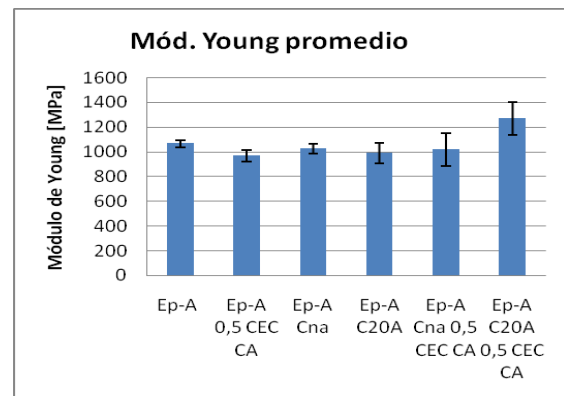


Figura 3. Módulo de young, muestras phr 32

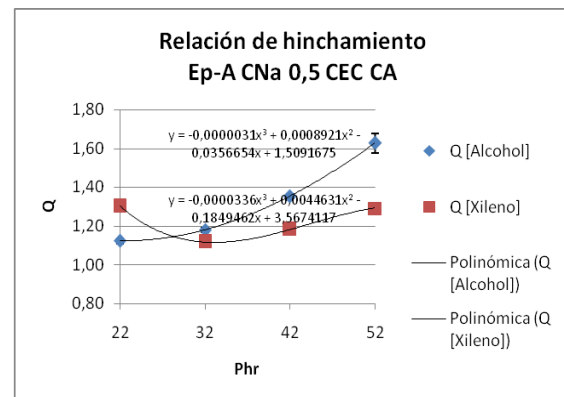


Figura 4. Relación de hinchamiento, ep-a cna 0,5 cec ca

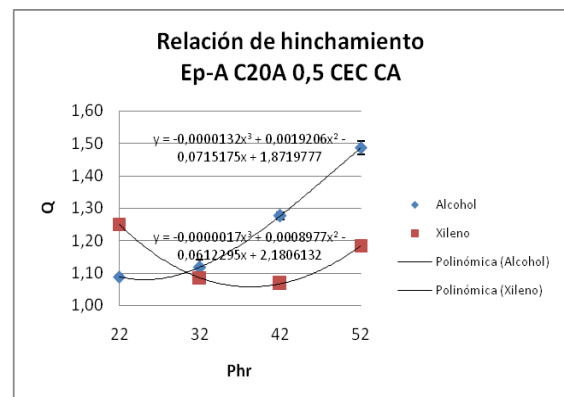


Figura 5. Relación de hinchamiento ep-a c20a 0,5 cec ca

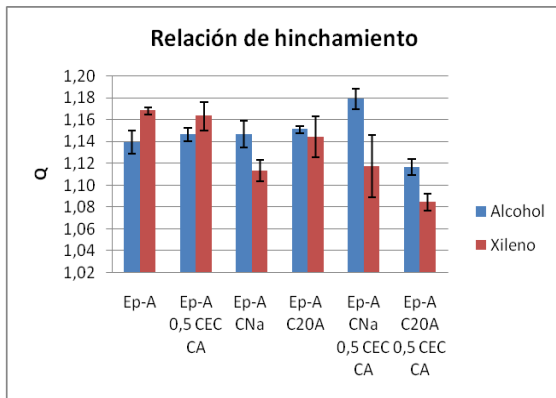


Figura 6. Relación de hinchamiento, muestras phr 32

Tabla 1. Resumen para sistema epóxico-amina, muestras phr 32

| | E (MPa) | σ (MPa) | ϵ (%) | T _g (°C) |
|---------------------|---------|----------------|----------------|---------------------|
| Ep-A | 1065,80 | 41,77 | 3,88 | 76,65 |
| Ep-A 0,5 CEC CA | 970,29 | 49,29 | 5,05 | 78,26 |
| Ep-A CNa | 1027,06 | 50,95 | 4,95 | 76,21 |
| Ep-A CNa 0,5 CEC CA | 1020,84 | 37,03 | 3,63 | 77,46 |
| Ep-A C20A | 991,89 | 23,91 | 2,40 | 76,66 |
| Ep-A 20A-0,5 CEC CA | 1269,61 | 58,05 | 3,25 | 76,22 |

Tabla 2. Resumen para Arcillas Na y 20A: phr óptimo

| | Phr | Q | D (cm ² / s) |
|--------------|-------|------|-------------------------|
| Cloiste NA | 28,4 | 1,14 | |
| | 27 | | 5,09 E-09 |
| Cloisite 20A | 30,36 | 1,1 | |
| | 28,16 | | 6,41 E-09 |

5. Análisis de Resultados

Si se analizan los resultados de la Ep-A C20A 0,5 CEC CA, 1269,61± 134,47 MPa y Ep-A C20A, 991,89 ± 82,94 MPa, se encontrará que sí hay una mejora en las propiedades cuando se incluye el inhibidor de corrosión en la mezcla, efecto que refleja que la arcilla estaba exfoliada y el inhibidor logró ingresar en la galería formando una red más estable y densa. Se debe considerar también que el inhibidor tiene mayor compatibilidad con la cloisite 20A debido a su origen orgánico.

Al comparar los resultados de la mezcla Ep-A CNa 0,5 CEC CA para los diferentes porcentajes de curado podemos observar que el módulo es ligeramente superior para una relación de phr 32.

Mientras que para Ep-A C20A 0,5 CEC CA phr 32 el módulo de Young es notoriamente superior respecto a las demás relaciones de curado. Siendo la variabilidad de los datos de un 13%.

En los resultados de hinchamiento para la Ep-A CNa 0,5 CEC CA se pudo ver que hay un punto de equilibrio entre los dos tipos de medios, polares y no

polares, alrededor de 32 phr. Mientras que para Ep-A C20A 0,5 CEC CA también hay un punto de equilibrio cerca de 32 phr, reflejando una condición óptima en este punto para ambos casos.

Se obtuvo los puntos de intersección, para CNa es (Phr 28,41 Q 1,14) y para C20A es (Phr 30,36 Q 1,10).

En la gráfica 4,8 se puede observar que existe una tendencia al aumentar el phr, el porcentaje de aumento de masa decae llegando a ser incluso, para Ep-A CNa 0,5 CEC CA negativo para 52 phr. Se puede apreciar que esta condición existe para un phr mayor a 32. Esta expresión negativa indica un decremento de masa respecto a la masa original, situación que sugiere que el exceso de amina tiende a formar enlaces con el fluido en el que se sumerge. Esto se sustenta al revisar las propiedades de la amina Jeffamine D-230 en la ficha técnica y ver que es miscible, es decir que al estar en exceso, estas moléculas no enlazadas se unen al fluido formando otro compuesto.

Respecto a la relación de hinchamiento en sí, la muestra que menor Q presenta es la Ep-A C20A 0,5 CEC CA para un phr de 32, siendo 1,12±0,02 para el alcohol y 1,08±0,01 para el xileno.

6. Conclusiones

- Los ensayos demostraron que existe una variación de las propiedades mecánicas, de barrera y de red de los films al incluir las nanoarcillas. En general la inclusión de arcillas afectó la relación de hinchamiento y coeficiente de difusión para solventes polares y no polares, el módulo de Young, esfuerzo de tensión, elongación.
- Para el módulo de Young Ep-A C20A 0,5 CEC CA aumentó en un 28% y 19% con respecto a la muestra Ep-A C20A y Ep-A, respectivamente; Ep-A CNa 0,5 CEC CA disminuyó ligeramente en 0,6% y 4,2% con respecto a la muestra Ep-A CNa y Ep-A, respectivamente. La organoarcilla 20A tratada con CA tiene un mayor efecto que la CNa en incrementar el módulo de Young.
- Uno de los parámetros medidos para analizar las propiedades de barrera del film fue la capacidad de hinchamiento, la cual debería ser mínima para indicar un bloqueo satisfactorio a agentes externos. Sistemas epóxicos con C20A absorben menos una sustancia polar y no polar que los sistemas que contienen sólo epóxicos. El Ep-A C20A 0,5 CEC CA absorbió un 2,6% y 1,8% menos que el Ep-A C20A y Ep-A, respectivamente. Y para un medio no polar, el Ep-A C20A 0,5 CEC CA absorbió 5,3% y 7,7% menos que el Ep-A C20A y Ep-A. Mientras que los sistemas que contienen CNa

se comportan diferente en un medio polar y no polar, el Ep-A CNa 0,5 CEC CA absorbió en un medio polar un 2,6% y 3,5% más que el Ep-A CNa y Ep-A, respectivamente. Y en un medio no polar, el Ep-A CNa 0,5 CEC CA absorbió un 0,9% más que el sistema Ep-A CNa y disminuyó en un 4,3% respecto al sistema Ep-A. Esto implica que el tratamiento de la arcilla influyó en la capacidad de hinchamiento; la presencia del inhibidor en este compuesto tiene un efecto positivo, el inhibidor de corrosión ocupa espacio dentro de la galería dejando menos espacio libre para absorción de agentes externos.

4. La relación de hinchamiento, Q, en un medio polar y no polar, se mostró menor para la cloisite 20A. Esto sucede debido a que esta arcilla previamente fue tratada con sales de alquilamonio, las cuales son cadenas largas que se encargan de hacerla compatible con sustancias orgánicas. Los modificadores orgánicos, como la sal de alkimonio (cadena larga) cubren la superficie de la arcilla 20A de un lado al estar exfoliada y del lado se encuentra el carboxilato de amino que también es orgánico pero polar, haciendo la superficie compatible con la resina y la amina. Luego fue mezclada con el carboxilato de amino, que al no encontrar iones intercambiables, mantiene su estructura ingresando en los espacios que quedaron entre las cadenas de la sal de alquilamonio. Al estar cubierta en su superficie por sustancias orgánicas, la resina epóxica y la amina encuentran un ambiente propicio para enlazarse. Estos films entonces tienen ocupado gran espacio de la galería, dejando así limitado el espacio para que ingresen agentes externos tanto polares como no polares.
5. La CNa absorbe más xileno que la C20A no por efecto de arcilla sino por efecto de intercalación ya que no está bien mezclado. Por otro lado, el camino tortuoso es mayor en la C20A. En general ambos sistemas epóxicos, los que contienen Na y 20A, en un medio polar absorben más que en un medio no polar. Esto sucede porque los dos sistemas tienen al menos el carboxilato de amino, que tienen un OH en su composición, que la hace polar y tiende a absorber a sus semejantes. El tipo de arcilla influye en la absorción en un medio polar. Entre ambos sistemas epóxicos, el que contiene CNa absorbe más en un medio polar que un sistema que contiene C20A, puesto que la CNa es hidrofílica mientras que la C20A es hidrofóbica, aunque el inhibidor de corrosión disminuye su incompatibilidad.
6. En un medio polar, el coeficiente de difusión para el Ep-A C20A 0,5 CEC CA aumentó en un 51,6% y 8,8% comparado con Ep-A C20A y Ep-A, respectivamente. Y para un medio no polar, el Ep-A C20A 0,5 CEC CA disminuyó en un 66% y 98,2% comparado con Ep-A C20A y Ep-A. Mientras que en los sistemas que contienen CNa en un medio polar el coeficiente de difusión para Ep-A CNa 0,5 CEC CA disminuyó en un 60% comparado con Ep-A CNa y aumentó en un 6,6% comparado con Ep-A, respectivamente. Y en un medio no polar, el Ep-A CNa 0,5 CEC CA disminuyó en un 91,2% y 87,2% comparado con los sistemas Ep-A CNa y Ep-A, respectivamente.
7. El menor coeficiente de difusión se obtuvo para la muestra Ep-A C20A 0,5 CEC CA en xileno, resultado que se esperaba puesto que, aunque es la red más exfoliada es también la más ocupada, con moléculas de cadena larga (sal de alquilomonio) y moléculas de cadena corta compatibles (carboxilato de amino). Y para el alcohol el menor valor lo tuvo Ep-A CNa resultado que sorprende puesto que la cloisite Na es compatible con sustancias polares y el film tiene más espacio en su estructura, lo que sería indicativo de un coeficiente de difusión mayor. Los sistemas epóxicos conteniendo C20A, tienen más exfoliación que los sistemas con Na. Por lo tanto implica mayor dispersión y un incremento en el camino tortuoso.
8. Los ensayos de difusión e hinchamiento nos permitieron encontrar que para la cloisite Na el valor óptimo de trabajo entre medios polares y no polares se encuentra en 28 phr y para la cloisite 20A se encuentra en 29 phr.
9. La temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición son propiedades térmicas que no demuestran el efecto de la inclusión de nanoarcillas e inhibidor de corrosión. Debido a que el aumento o disminución en los datos obtenidos no es considerable para ningún caso.
10. Analizando las gráficas de hinchamiento y módulo de Young, encontramos que existe una correlación entre estas variables. Para phr mayores que el óptimo se encuentra que hay un aumento en la absorción y una disminución módulo de Young. Esto se debe a que hay una mayor cantidad de aminas libres, que favorecen la absorción debido su polaridad. Mientras que a phr menores al óptimo se produce un ligero cambio en el

módulo de Young y un aumento en la relación de hinchamiento.

11. El ranking de importancia en las propiedades analizadas es como sigue, primero es la relación de hinchamiento, el tipo de arcilla, el tratamiento de la arcilla y el efecto del inhibidor.

7. Agradecimientos

Al personal del LEMAT por su valiosa ayuda. A las empresas: Pinturas Unidas y Plástigómez S.A. las cuales nos ofrecieron facilidades de provisión de materiales y sus instalaciones para realizar ensayos.

Al M.Sc. Andrés Rigail, a quien agradecemos especialmente por su valiosa colaboración, paciencia, y confianza depositada para realizar este trabajo.

8. Referencias

- [1] Yang, G.; Fu S.Y.; Yang J.P.; *Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines*; Science Direct: Polymer, 2007, 48, 302-310.
- [2] Ceden A.R; Sung C.S.P., Polymer, 2005, 46.
- [3] Ilavsky M., Bubenikova Z.; Bouchal K; Bouchal K.; Nedbal J.; Fahrlich J. Polymer Bull, 1999, 42, 465.
- [4] De Nograro FF, Llaro-Ponte R; Mondragón I., Polymer, 1996, 37, 1589.
- [5] Abeiga P.; Pérez J.; Tapia A.; *Investigación de Organoarcillas a base de mezcla de aminas*, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador, 2011.
- [6] Balakrishnan S.; Start P.R.; Raghvan D.; Hudson S.D.; *The Influence of Clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites*, Polymer, 2005, 46, 11255-11262.
- [7] Quarmley J.; Rossi A.; *Nanoclays: opportunities in Polymer compounds*, Revista: Industrial Minerals, 2001, 400, 47-49, 52-53
- [8] Kojima Y.; Usuki A.; Kawasumi M.; Journal of applied polymer science, 1993, 49, 1259
- [9] Kornmann X.; Berglund L.; Giannelis E. P.; Polymer Engineering & Science, 1998, Vol. 38, 8, 1351.
- [10] Aguilar E., *Evaluación de pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas*, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2006.
- [11] Rausell- Colom. J.A; Serratosa. J.M, *Reactions of clays with organic sustances*, In: Newmanm A.C.D. (Ed.), chemistry of Clays and Clay Minerals, Logman Scientific & Technical, Essex, 1987, 371-422.
- [12] Glosario de términos para ensayos mecánicos. Última actualización 2011. Disponible en <http://www.instron.com.ar/wa/glossary.aspx>
- [13] Caracterización de materiales. Última actualización 2011. Disponible en ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/practicas_de_DSC.pdf
- [14] Juanico, J.A., *Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Carbono para su Aplicación en la Adsorción de Gases Tóxicos*; Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, 2004
- [15] Shen Ch, Springer GS, *Moisture absorption and desorption of composite materials*, J Compas Mater, 1976, 10, 2-20.
- [16] Pinzón N; Espinosa A.; Perilla J.; Hernández E.; Katime I.; *Modelamiento del hinchamiento y Difusión de Solutos en Hidrogeles*, Revista Iberoamericana de Polímeros, 2002, Vol. 3, 2.

Andrés Rigail Cedeño, M. Sc.
Visto Bueno del Director de Tesis
Fecha:

María Gabriela Saglimbeni Jarrín.
Tesis FIMCP

Jorge Francisco Silva León
Tesis FIMCP