



**Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C.
Posgrado en Materiales Poliméricos**

**“Efecto de un aditivo mineral en la flamabilidad de materiales
compuestos a base de Polipropileno y Polietileno”**

Tesis que presenta

I.Q. CARLOS ALBERTO NAVARRO FLORES

**En opción al título de
MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México

Junio de 2015

DECLARACION DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asigno para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán, México: a 19 de Junio de 2015



Carlos Alberto Navarro Flores



**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

Efecto de un aditivo mineral en la flamabilidad de materiales compuestos a base de Polipropileno y Polietileno

Perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis.

Atentamente,

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Índice.

AGRADECIMIENTOS.....	vi
RESUMEN	11
OBJETIVOS	13
▪ OBJETIVO GENERAL.	13
▪ OBJETIVOS PARTICULARES.	13
CAPÍTULO I.	14
ANTECEDENTES.	14
1. INTRODUCCIÓN.	14
1.1 COMBUSTIÓN DE MATERIALES.	16
A) MECANISMOS DE COMBUSTIÓN.....	17
B) QUÍMICA Y COMPORTAMIENTO DEL FUEGO.....	20
C) COMBUSTIÓN DE LOS POLÍMEROS.	22
1.2 MATERIALES RETARDANTES A LA FLAMA.	23
A) CLASIFICACIÓN.	24
B) ACCIÓN DE LOS RETARDANTES.	27
1.3 METODOS DE EVALUACIÓN DE RETARDANTES A LA FLAMA.	28
1.3.1 CALORIMETRÍA DE CONO.....	28
CAPÍTULO II	30
MATERIALES Y METODOS.....	30
2. MATERIALES	30
A) CARGA MINERAL.	30
B) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).	30
C) POLIPROPILENO (PP).	32
2.1 EQUIPOS.	33
2.1.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	33
2.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	34
2.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	35
2.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	36

2.2 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.....	37
2.2.1 ELABORACIÓN DE LAMINAS.....	39
2.2.2 ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS PARA PRUEBAS MECÁNICAS	40
A) PROBETAS DE TENSIÓN.....	40
B) PROBETAS DE FLEXIÓN.....	42
C) PROBETAS PARA LAS PRUEBAS CALORIMÉTRICAS.....	43
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.....	45
2.3.1 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.	45
A) PRUEBA DE TENSIÓN.....	45
B) PRUEBA DE FLEXIÓN.....	46
C) CARACTERIZACIÓN POR EMISIÓN ACÚSTICA.....	47
2.3.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPORTAMIENTO CALORIMÉTRICO.	49
CAPÍTULO III	50
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	50
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	50
3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX).	50
3.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MINERAL.....	52
3.1.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	53
3.1.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	54
3.1.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).	57
4.1 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.	60
4.1.1. ESFUERZOS A TENSIÓN.....	60
A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).	60
B) POLIPROPILENO (PP).	62
4.1.2 ANÁLISIS MECÁNICO A FLEXIÓN EN 3 PUNTOS.....	63
A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).	63
B) POLIPROPILENO (PP).	65
4.1.3 ANÁLISIS DE LAS SEÑALES ACÚSTICAS EN PRUEBA DE TENSIÓN.	67
A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).	67
B) POLIPROPILENO (PP).	70
4.1.4 ANÁLISIS DE LAS SEÑALES ACÚSTICAS EN PRUEBA DE FLEXIÓN.....	72
A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).	72

B) POLIPROPILENO (PP).	73
4.2 MECANISMO DE FRACTURA POPUESTO.	74
4.3 ANÁLISIS DE LA PRUEBA DE CALORIMETRÍA DE CONO.	76
4.3.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)	77
4.3.2 MUESTRAS DE POLIPROPILENO.	82
CAPITULO IV	86
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	86
9. REFERENCIAS.....	89

Índice de figuras.

Figura 1. Termograma de la prueba de tasa de liberación de calor (HRR).	16
Figura 2. El ciclo de la combustión.....	18
Figura 3. Zonas de actividad de un polímero una vez iniciada la combustión del mismo.	19
Figura 4. Triángulo de Fuego.....	21
Figura 5. Proceso de Combustión de los materiales.	22
Figura 6. Acción de un retardante inorgánico.....	25
Figura 7. Acción de un retardante en base de fósforo.....	26
Figura 8. Montaje experimental para la medición de calorimetría de cono.	28
Figura 9. Muestra de la carga mineral.	30
Figura 10. Muestra del Polietileno de alta densidad comercial.....	31
Figura 11. Muestra del Polipropileno comercial.	32
Figura 12. Imágenes tomadas durante el procedimiento de análisis.	33
Figura 13. Equipo de TGA utilizado.	34
Figura 14. Equipo utilizado para las pruebas del SEM-EDX.....	35
Figura 15. Equipo de infrarrojo utilizado.	36
Figura 16. Equipo de infrarrojo utilizado.	37
Figura 17. Proceso de la mezcla para obtener el material compuesto.....	38
Figura 18. Prensa Carver y placas del material compuesto.	39
Figura 19. Diseño de las probetas utilizadas para los ensayos a tensión.....	40
Figura 20. Router, Molde tipo IV y probetas de tensión.....	41
Figura 21. Probetas de tensión de las diferentes formulaciones y los parametros del ensayo.....	41
Figura 22. Diseño de las probetas utilizadas para los ensayos a flexión.....	42

Figura 23. Probetas de flexión de las diferentes formulaciones y los parametros del ensayo.....	43
Figura 24. Diseño de las probetas utilizadas para el ensayo de calorimetria.	44
Figura 25. Probetas para la prueba de calorimetria de las diferentes formulaciones.....	44
Figura 26. Máquina shimadzu adaptada con emisión acústica para las pruebas de tensión.	46
Figura 27. Máquina shimadzu adaptada para el ensayo a flexión en 3 puntos.....	47
Figura 28. Esquema del ensayo mecánico a tensión asistido con E.A.	48
Figura 29. Calorimetro de Cono FTT Dual.	49
Figura 30. Micrografía electrónica de barrido de la carga mineral.....	50
Figura 31. Micrografía del EDX realizado a la muestra mineral.	51
Figura 32. Distribución de tamaño de partícula de la carga mineral.	53
Figura 33. Espectro de FTIR de la carga mineral.	54
Figura 34. Espectro FTIR de CaCO ₃ obtenido de (Keum et al., 2003).....	55
Figura 35. Espectro FTIR del polietileno de alta densidad.	56
Figura 36. Espectro de FTIR del polipropileno.	57
Figura 37. Descomposición térmica y derivada de la pérdida de peso del HDPE.....	58
Figura 38. Descomposición térmica y derivada de la pérdida de peso del PP.....	59
Figura 39. Curva de descomposición térmica TGA de la carga mineral.....	59
Figura 40. Gráficas a tensión de HDPE/ CaCO ₃	61
Figura 41. Gráficas a tensión de PP/ CaCO ₃	62
Figura 42. Gráficas a flexion en 3 puntos de HDPE/ CaCO ₃	64
Figura 43. Gráficas a flexión en 3 puntos de PP/ CaCO ₃	66
Figura 44. Representación del proceso de detección de señales de E.A.	67
Figura 45. Curvas esfuerzo-deformación, asociado a los eventos acústicos del material compuesto HDPE/CaCO ₃	69
Figura 46. Gráficas Esfuerzo versus Deformación, asociado a los eventos acústicos del material compuesto PP/CaCO ₃	71
Figura 47. Gráfica Esfuerzo versus Deformación asociado a los eventos acústicos del material compuesto HDPE/CaCO ₃	72
Figura 48. Gráfica Esfuerzo versus Deformación asociado a los eventos acústicos del material compuesto PP/CaCO ₃	73
Figura 49. Propuesta de mecanismo de falla matriz/carga mineral.	75
Figura 50. Muestras de ambos materiales compuestos que se enviaron para el estudio.....	76
Figura 50. HDPE/ CaCO ₃ después de la prueba de calorimetría de cono.....	78

Figura 51. Curvas de liberación de calor-tiempo para HDPE/ CaCO ₃	81
Figura 51. PP/ CaCO ₃ después de la prueba de calorimetría de cono.	83
Figura 52. Curvas de liberación de calor-tiempo para PP/CaCO ₃	85

Índice de tablas.

Tabla 1. Antecedentes de minerales usados como retardantes a la flama.	15
Tabla 2. Propiedades de HDPE comercial.	31
Tabla 3. Propiedades de HDPE comercial.	32
Tabla 4. Formulaciones de las mezclas.	37
Tabla 5. Velocidad de alimentación de la matriz polimérica y el mineral.....	38
Tabla 6. Características físico-químicas del mineral.	52
Tabla 7. Promedio de los parámetros a tensión de la formulación HDPE/CaCO ₃	61
Tabla 8. Promedio de los parámetros a tensión de la formulación PP/CaCO ₃	63
Tabla 9. Parámetros a flexión en 3 puntos de la formulación HDPE/CaCO ₃	65
Tabla 10. Parámetros a flexión en 3 puntos de la formulación PP/CaCO ₃	66
Tabla 11. Parámetros de la prueba de calorimetría de cono para el material compuesto HDPE/CaCO ₃	80

AGRADECIMIENTOS.

A **CONACYT** por la beca otorgada para realizar el presente proyecto.

A mi asesor, **Dr. CARLOS ROLANDO RIOS SOBERANIS**, por la oportunidad de permitirme trabajar junto a él y su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis, por su orientación y atención a mis consultas. Debo agradecer también su amabilidad, disponibilidad y amistad brindadas.

A mi comite tutorial, **Dr. Emilio Perez Pacheco** y **Dr. Gonzálo Carrillo Baeza**, por sus valiosos comentarios.

Al **Dr. Jose Manuel Cervantes Uc**, por sus comentarios, apoyo otorgado y ayuda incondicional durante la realización de este proyecto

Al **Q.I. Santiago Duarte Aranda** y **M.C. Jose Rodriguez Laviada**, por su ayuda técnica en los diferentes equipos utilizados en el CICY.

Al **LCQ. Luis Enrique Reyes Vielma** del Centro de Investigación en Química Aplicada (**CIQA**), por su valiosa colaboración en los análisis del cono calorimétrico y sus excelentes comentarios.

A **Mis Padres Gloria Y Carlos**, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis padres, por su sabiduría y apoyo a lo largo de estos años de la carrera y oportunos consejos que me permitieron cumplir con las exigencias de esta importante etapa. Así también por sus esfuerzos realizados para darme la oportunidad de poder estudiar una carrera profesional.

A mi novia **Jessica Aguilar Benítez**, por su compañía, amor y paciencia durante estos años que ha caminado junto a mí y por las palabras de aliento en momentos difíciles. Llegaste en el mejor momento a mi vida y sé que las cosas no hubieran sucedido así, si tú no hubieses estado a mi lado. Te amo.

RESUMEN

Las primeras estrategias llevadas a cabo para dotar a los materiales de propiedades retardantes a la llama datan del siglo V a.c. En esa época los egipcios impregnaban la madera y otros materiales de construcción con sulfato de aluminio y potasio con la finalidad de reducir su inflamabilidad. No fue hasta el desarrollo de los polímeros sintéticos durante la Segunda Guerra Mundial cuando se estimuló la producción de una amplia variedad de retardantes a la llama, así como la diversidad de estrategias de las que actualmente se dispone.

El uso de retardantes a la llama para reducir la combustibilidad de los polímeros, y el humo o la producción de humos tóxicos, por lo tanto, se convierte en una parte fundamental del desarrollo y la aplicación de nuevos materiales. Evaluar mediante la técnica de calorimetría de cono, la liberación de calor y la evolución del material compuesto con carga mineral con matriz polimérica de polietileno y otra con polipropileno ante la presencia de la llama.

Tradicionalmente, la incorporación de compuestos basados en halógenos comprendía una ruta económica para la mejora de la resistencia a la llama de los polímeros sin renunciar a la calidad del producto. Sin embargo, las preocupaciones reguladoras sobre la contaminación humana y del medio ambiente causado por las dioxinas y los furanos, que se desprenden durante la combustión de halógenos, han impulsado a la tendencia del mercado de retardadores de llama libres de halógenos.

Para este proyecto se utilizan 3 materiales como son el carbonato de calcio (CaCO_3) y 2 de los polímeros más usados a nivel industrial, el polietileno de alta densidad (HDPE) y polipropileno (PP). Se fabricaran mezclas a 5 concentraciones diferentes de polipropileno y carbonato de calcio, así como de igual manera de polietileno de alta densidad y carbonato de calcio.

Posteriormente se evaluarán sus propiedades mecánicas mediante ensayos de resistencia a la tracción y flexión en 3 puntos, ambas pruebas asistidas por el equipo de emisión acústica y finalmente se evaluarán sus propiedades térmicas mediante un análisis de calorimetría de cono. Con este proyecto, se espera optimizar el rendimiento en el uso de estos compuestos, la reducción de la inflamabilidad de estos materiales ante la exposición de la llama, reducción de costos de fabricación y como una propuesta para las industrias plásticas del país.

OBJETIVOS

▪ OBJETIVO GENERAL.

Evaluar mediante la técnica de calorimetría de cono, la liberación de calor, la evolución y estabilidad térmica de materiales compuestos de matriz polimérica de polietileno y polipropileno con carga mineral ante la presencia de llama. Estudiar sus propiedades mecánicas empleando la técnica de la emisión acústica.

▪ OBJETIVOS PARTICULARES.

- ✓ Caracterización fisicoquímica de la carga mineral empleando técnicas calorimétricas tales como DSC y TGA, así como también realizarle pruebas de FTIR.
- ✓ Análisis de dispersión de tamaño de partícula.
- ✓ Evaluación de las diferentes formulaciones de la carga mineral y su efecto en la retardación a la llama.
- ✓ Estudio del comportamiento mecánico de los materiales compuestos en relación con la fracción volumétrica de la carga bajo monitoreo en tiempo real con la técnica de emisión acústica para obtener información sobre los mecanismos de falla.
- ✓ Identificación de los mecanismos de degradación térmica así como determinar la contribución de la carga mineral en el retardamiento a la combustión.

CAPITULO I.

ANTECEDENTES.

1. INTRODUCCIÓN.

Las primeras estrategias llevadas a cabo para dotar a los materiales de propiedades retardantes a la llama datan del siglo V a.c. En esa época los egipcios impregnaban la madera y otros materiales de construcción con sulfato de aluminio y potasio con la finalidad de reducir su inflamabilidad; Todos los métodos posteriores se basaron en estrategias similares de impregnación o recubrimiento de materiales naturales [21].

A finales del siglo XVIII y principios del XIX, se realizaron estudios de retardantes a la llama a materiales textiles tratándolos con fosfato de amonio, cloruro de amonio y bórax, productos que aún hoy en día se aplican a materiales celulósicos [13]. Aunque los mecanismos de retardación a la llama estaban establecidos desde principios del siglo XX, no fue hasta el desarrollo de los polímeros sintéticos durante la Segunda Guerra Mundial cuando se estimuló la producción de una amplia variedad de retardantes a la llama, así como la diversidad de estrategias de las que actualmente se dispone [14].

La incorporación de compuestos basados en halógenos comprendía una ruta económica para la mejora de la resistencia a la llama de los polímeros sin renunciar a la calidad del producto. Sin embargo, las preocupaciones reguladoras sobre la contaminación humana y del medio ambiente causado por las dioxinas y los furanos, que se desprenden durante la combustión de halógenos, han impulsado a la tendencia del mercado de retardadores de llama libres de halógenos. Por otro lado, los sistemas intumescentes son relativamente caros para ser aplicada para la producción a gran escala de materiales combustibles a bajo costo [15].

En trabajos anteriores con retardantes a la flama de origen mineral se alcanzaron excelentes resultados en la estrategia por disminuir la flamabilidad de algunos polímeros mediante la incorporación de partículas de ciertos tipos de minerales; como se exhibe en la tabla 1.

Tabla 1. Antecedentes de minerales usados como retardantes a la flama.

MATERIA PRIMA	MINERAL	TAMAÑO DE PARTICULA	QUE SE OBTUVO	REFERENCIA
LDPE (suministrado por ExxonMobil)	MgCO₃ (suministrado por Nuova Sima)	3 µm	Los resultados muestran que no hay diferencia notable entre las curvas de HRR de (LDPE / CaCO ₃) y de (LDPE / MgCO ₃) en las condiciones del calorímetro de pérdida de masa.	
LDPE (suministrado por ExxonMobil)	CaCO₃ (suministrado por Imeris)	3.3 µm 6.6 µm	La comparación entre el talco y CaCO ₃ , se observó que la forma de la partícula es un factor importante en la obtención de una reducción significativa HRR	Séverine Patricia; Tavad, Piechaczyk, A. 04/2011, Volumen 35, Número 3, pp. 183-192.
LDPE (suministrado por ExxonMobil)	10M2 TALCO (suministrado por Riotinto Minerals)	3 µm		
PP (suministrado por Guangzhou Petrochemical Works)	Al (OH)₃ (suministrado por Foshan Jinge materiales)	3 µm	Los resultados muestran que la ductilidad del polímero PP mejora con la incorporación de retardantes minerales a la flama.	J. Z. Liang, Springer-Verlag 2011.
PP (suministrado por Guangzhou Petrochemical Works)	Mg(HO)₂ (suministrado por Foshan Jinge materiales)	3 µm		

Los resultados reportados por Séverine et al. (2011) [16], presentan algunos termogramas obtenidos del equipo de calorimetría de cono del material compuesto que obtuvieron al usar como matriz al polietileno de baja densidad (LDPE) y como rellenos las partículas de carbonato de calcio (CaCO₃), carbonato de magnesio (MgCO₃) y Talco (Si₄O₁₀) Mg₃ (OH)₂ una clase de silicato.

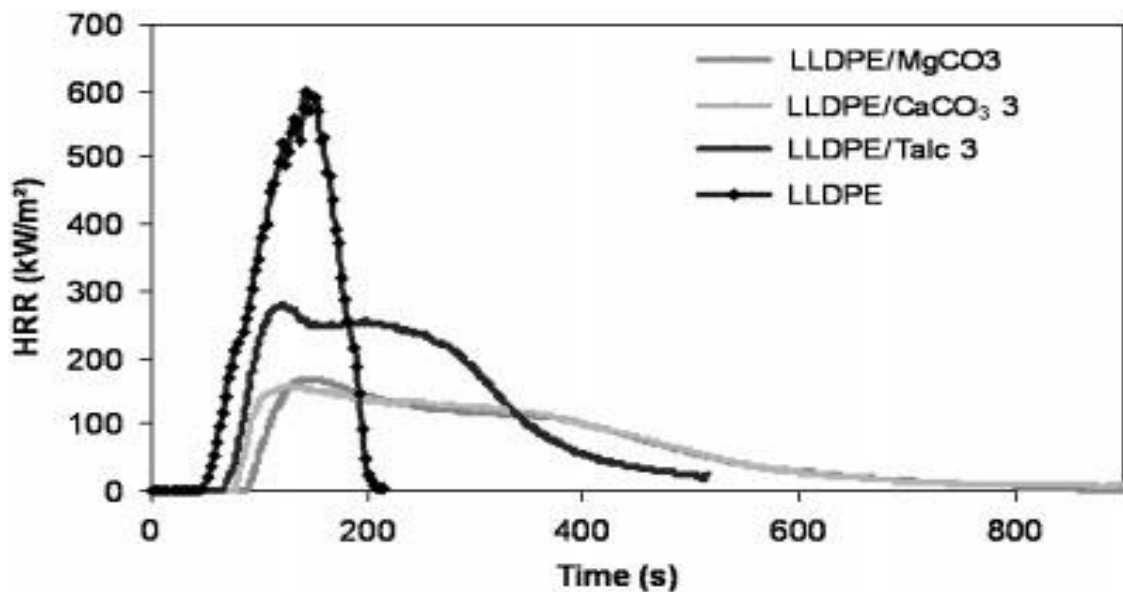


Figura 1. Termograma de la prueba de tasa de liberación de calor (HRR).

En el termograma (Figura 1) se observa que el polietileno de baja densidad (LDPE) virgen tiene una alta iniciación de reacción ante la flama y como consecuencia una elevada tasa de liberación de calor; por otro lado las incorporaciones minerales a la matriz polimérica no solo disminuyen la tasa de calor liberado sino que también prolongan el tiempo de combustión del material.

1.1 COMBUSTIÓN DE MATERIALES.

El proceso de combustión es el más importante en ingeniería porque todavía hoy, aunque tiende a disminuir (96% en 1995, 90% en 2005 y 40% en 2010), la mayor parte de la producción mundial de energía se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural. No sólo es importante el estudio de la combustión controlada de los recursos primarios usados en la producción de trabajo y calor, sino que también es preciso estudiar los procesos de combustión incontrolada (fuegos) para tratar de prevenirlos y luchar contra ellos. Además, cada vez va siendo más importante analizar la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental [1].

La combustión (quemar algo) es un proceso tan fácil de realizar porque genera mucha entropía y por tanto su viabilidad (tendencia a reaccionar) es muy alta; mucha energía ordenada en los enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica (desordenada) de las partículas producidas. De hecho, el mundo que nos rodea está integrado por mezclas reactivas (el mobiliario o la vestimenta y el oxígeno del aire ambiente) en equilibrio metastable, y a veces basta con forzar localmente la reacción (chispa) para que se autopropague, normalmente formando un frente luminoso (llama) [22].

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un vasto soporte de ciencias básicas:

La termodinámica: enseña si el proceso es viable y predice la composición final, la energía liberada y la temperatura alcanzada en el equilibrio.

La cinética química: trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc [33].

La transmisión de calor y de masa: enseña cómo se difunden la energía térmica y las especies.

La mecánica de fluidos: que con los datos de las anteriores, enseña a establecer los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema [2].

A) MECANISMOS DE COMBUSTIÓN.

El proceso de combustión a la llama de materiales sólidos incluye diferentes etapas siendo cada una de ellas susceptible de eliminación por medio de retardantes al fuego como se muestra en la (Figura 2).

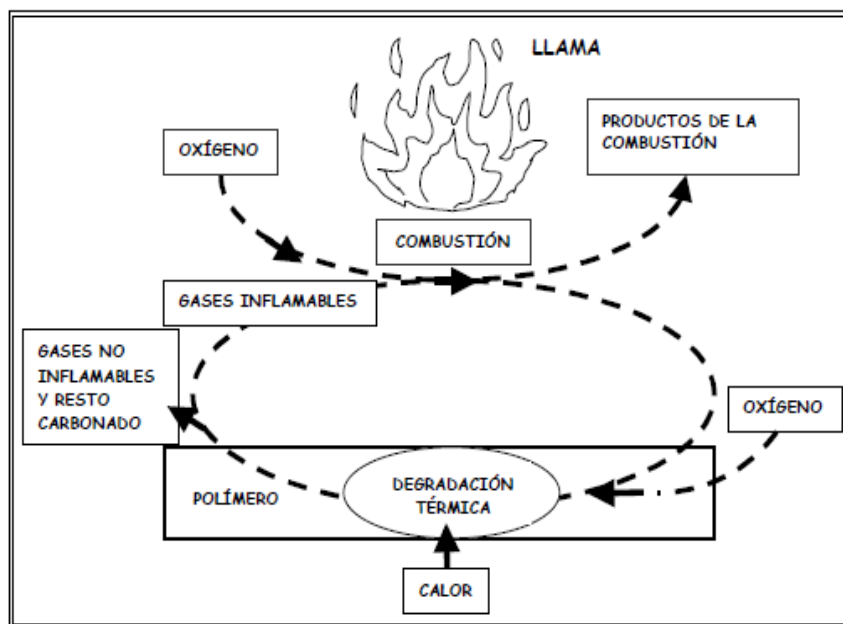


Figura 2. El ciclo de la combustión.

- *En la primera etapa:*

El calor, proveniente de una fuente externa o de la combustión del propio material, provoca su descomposición dando lugar a fragmentos volátiles e inflamables.

- *En una segunda etapa:*

Estos volátiles se oxidan en fase gas por efecto del oxígeno y del calor, y forman los productos de combustión: humo, gases y calor. También puede producirse una combustión lenta cuando la segunda etapa supone una oxidación en estado sólido del resto carbonado producido en la descomposición [23].

Las reacciones específicas que constituyen el proceso global, dependen de la naturaleza de los gases y del medio ambiente de la combustión, de las cuales, las reacciones mediante radicales libres son las más críticas para la propagación de la llama. Los retardantes a la llama interfieren en el proceso de combustión actuando física o químicamente en las fases sólida o gaseosa durante una o más etapas de la combustión [3].

Un retardante puede presentar más de un modo de actuación y estos pueden variar de acuerdo a la naturaleza química del material, por lo que generalmente es difícil asegurar su forma de operar.

La combustión de los materiales poliméricos es una combinación compleja de fenómenos que tiene lugar tanto en la fase condensada como en la fase gaseosa (Figura 3).

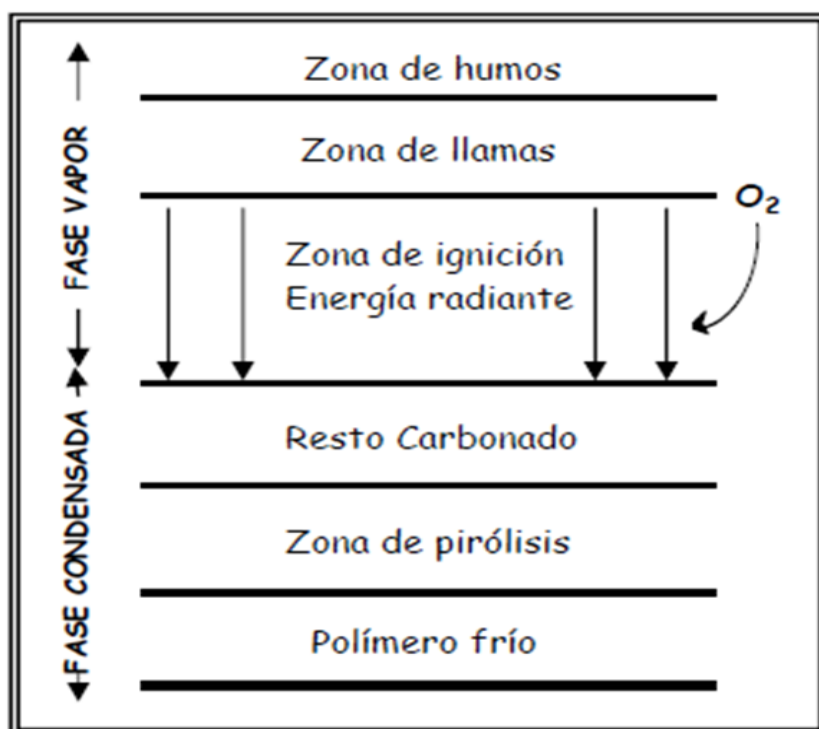


Figura 3. Zonas de actividad de un polímero una vez iniciada la combustión del mismo.

Las reacciones químicas más significativas que interfieren con el proceso de combustión tienen lugar en las fases de gas y condensados:

La reacción en fase condensada: Dos tipos de reacción puede tener lugar. En primer lugar, la ruptura del polímero puede ser acelerada por el retardante de llama causando flujo pronunciado del polímero y, por lo tanto, su retirada de la esfera de influencia de la llama que rompe. En segundo lugar, el retardante de llama puede causar una capa de carbono (carbonización), una estructura de cerámica-similares y/o un tipo de protección puede ser formada en la superficie [34].

La reacción en fase gaseosa: El mecanismo de radicales del proceso de combustión que lleva a cabo en la fase de gas es interrumpido por el retardante de llama o sus productos de degradación. Los procesos exotérmicos que se producen en la llama se detienen y el sistema se enfría, y el suministro de gases inflamables se reduce y eventualmente completamente suprimidas [4].

Los retardantes a la llama pueden intervenir para reducir la ignición y la propagación asociada a la llama mediante o facilitando, la formación de restos carbonados o inhibiendo las reacciones de tipo autooxidante que pueden tener lugar en la zona de ignición. El resto carbonado actúa como una barrera física capaz, no sólo de disminuir la masa de volátiles, sino también de obstruir el flujo de gases combustibles e impedir el acceso del oxígeno a la superficie del polímero. Además, su baja conductividad térmica hace que actúe como aislante térmico, absorbiendo el calor generado y protegiendo al polímero de la degradación térmica [5].

B) QUÍMICA Y COMPORTAMIENTO DEL FUEGO.

Para entender los retardantes de llama, es necesario comprender el fuego; siendo este una reacción química autoalimentada y exotérmica que se produce entre una sustancia combustible sólida, líquida o gaseosa y el oxígeno, la que una vez comenzada a través de una energía de iniciación, se mantiene a sí misma hasta la consumición de alguno de los substratos intervinientes, usualmente el combustible. Como resultado de esta reacción se obtiene luz, calor y humo (este último formado por partículas de hollín, restos de gases combustibles no quemados, gases tóxicos e irritantes dependientes del tipo de material que se combustiona y las temperaturas alcanzadas, monóxido y dióxido de carbono y vapor de agua) [24].

Por otro lado y como cualquier reacción química, está expuesta a la acción de catalizadores e inhibidores. Las primeras son sustancias que presentes, aún en pequeñas cantidades, aumentan la velocidad e intensidad de la reacción. Las segundas, adicionadas a la reacción o a los reactivos, disminuyen su intensidad y velocidad o aumentan la cantidad de energía necesaria para iniciarla [35].

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se puede decir que el fuego está representado por un triángulo, por lo tanto cada lado de éste es un componente indispensable del proceso: CALOR, COMBUSTIBLE y COMBURENTE (OXIGENO). Llamado triángulo del fuego, como se observa en la (Figura 4).

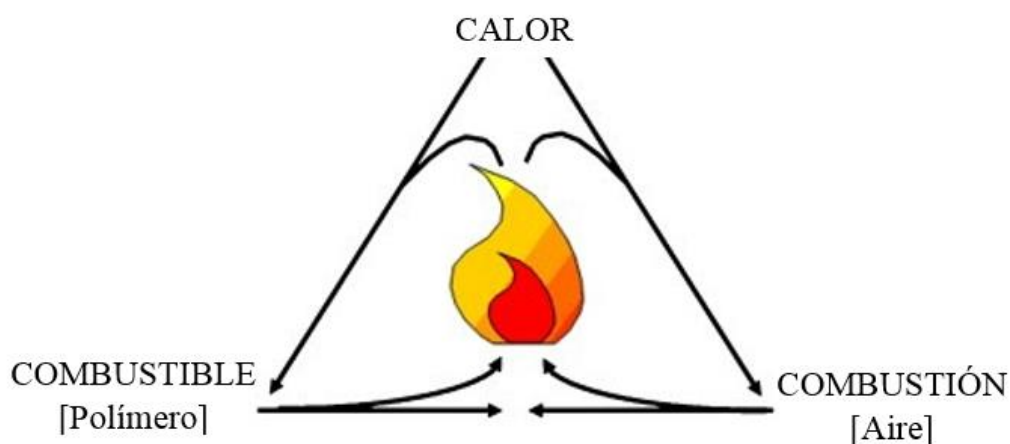


Figura 4. Triángulo de Fuego.

Lo anterior se puede definir de la siguiente manera:

Combustible: Es cualquier sustancia capaz de arder en determinadas condiciones. Cualquier materia que pueda arder o sufrir una rápida oxidación.

Comburente: Es el elemento en cuya presencia el combustible puede arder (normalmente oxígeno). Sustancia que oxida al combustible en las reacciones de combustión.

El oxígeno es el agente oxidante más común. Por ello, el aire, que contiene aproximadamente un 21 % en volumen de oxígeno, comburente más habitual en todos los fuegos e incendios [6].

C) COMBUSTIÓN DE LOS POLÍMEROS.

Debido a su estructura química, compuesto principalmente de carbono e hidrógeno, los polímeros son altamente combustible (Figura 5). La reacción de combustión consiste en dos factores: uno o más combustibles (agentes reductores) y un (agente oxidante) comburente. El comburente es generalmente el oxígeno en el aire. Todo el proceso se inicia por lo general con un aumento en la temperatura del material polimérico debido a una fuente de calor, en una medida tal que induce escisiones de las cadenas de los polímeros. La fracción volátil de los fragmentos de polímero resultantes se difunde en el aire y crea una mezcla gaseosa combustible (también llamado de combustible) [25].

Esta mezcla gaseosa se inflama cuando se alcanza la temperatura de auto-ignición (que se define como la temperatura a la que se alcanza la energía de activación de la reacción de combustión), liberando calor. Alternativamente, el combustible también puede encender a una temperatura inferior (llamado, punto de inflamación) tras la reacción con una fuente externa de energía intensa (chispa, llama, etc).

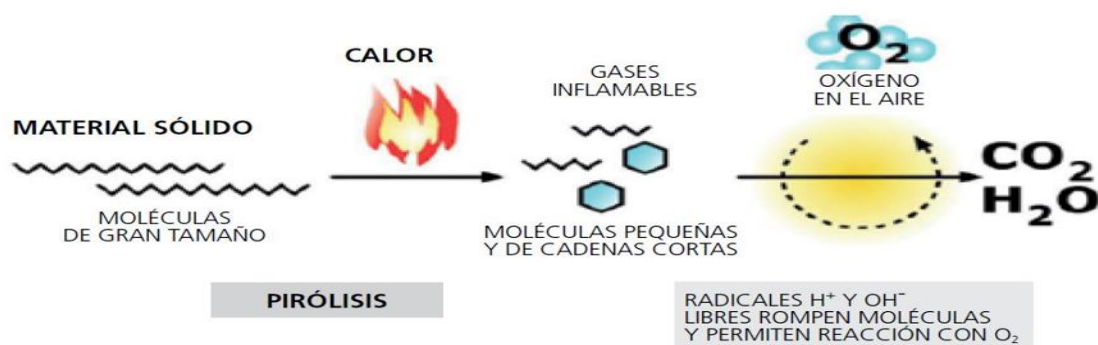


Figura 5. Proceso de Combustión de los materiales.

La duración de la vida del ciclo de combustión depende de la cantidad de calor liberado durante la combustión del combustible. Cuando la cantidad de calor liberada alcanza un cierto nivel, las nuevas reacciones de descomposición se inducen en la fase sólida y se producen por lo tanto, más combustibles [7].

En los polímeros, la cantidad de energía requerida para iniciar la combustión varía en función de las características físicas del material. Por ejemplo, durante el calentamiento de los termoplásticos polímeros semicristalinos, el polímero se ablanda, se funde y gotea. La energía almacenada por el polímero durante estos procesos depende tanto de su capacidad de almacenamiento de calor y su temperatura de fusión y el grado de cristalinidad [36]. Por lo tanto, el aumento de la temperatura del polímero y la tasa relacionada, dependen principalmente del flujo de calor, la diferencia en la temperatura debido a la energía exotérmica producida de las reacciones implicadas, y el calor específico y la conductividad térmica del material termoplástico semicristalinos. En contraste, en el caso de los polímeros amorfos y la mayoría de los termoestables, debido a la ausencia de un punto de fusión, la etapa de calentamiento conduce directamente a la descomposición del polímero [8]

1.2 MATERIALES RETARDANTES A LA FLAMA.

Los retardantes a la flama son sustancias químicas que se añaden a los plásticos y otras sustancias potencialmente inflamables para mejorar sus propiedades de resistencia al fuego. Un retardante de llama debería inhibir o suprimir el proceso de combustión [9]. También los retardantes a la flama pueden ser compuestos líquidos, sólidos o gaseosos que tienden a inhibir la combustión cuando se aplican, ya sea mezclados, combinados o sobre materiales combustibles. El concepto Retardante de Fuego (*Fire Retardant*) alude a químicos, tratamientos y pinturas (barnices) empleados para reducir la combustibilidad de los materiales de construcción y otros [26].

La American Society for Testing and Material (ASTM) sugiere que Retardante de Fuego se emplee sólo en el marco de términos compuestos como “barrera retardante”, “químico retardante”, “pintura retardante” o “tratamiento retardante”. Así mismo, las clasificaciones de propagación de llama se establecen a partir de resultados obtenidos bajo algún ensayo en Estados Unidos se utiliza NFPA 255 o ASTM E84.

Los conceptos de retardante de llama y resistente a las llamas se aplican indistintamente en materiales decorativos que, debido a tratamientos químicos o sus propiedades inherentes, no se encienden o propagan llamas fácilmente, bajo condiciones de baja o moderada exposición al fuego. Pinturas usadas para el tratamiento de materiales decorativos, incluyendo telas, árboles de navidad y materiales similares usados en decoraciones o muebles [27].

Por otra parte, los conceptos relacionados a tratamientos retardantes de fuego y retardantes de llamas frecuentemente se emplean mal. Por ejemplo, es falso que todos los tratamientos retardantes de fuego entreguen resistencia al fuego. Mientras algunos recubrimientos proporcionan mejoras en resistencia al fuego, otros tratamientos son sólo efectivos en el retardo del encendido, disminución de la velocidad de quemado y la tasa de liberación de material combustible desde los elementos tratados. Esta acción, sin embargo, reduce la intensidad del fuego de algunos materiales que de otra manera tendrían una alta velocidad de encendido. La tasa de quemado es medida y denominada como Tasa de Liberación de Calor [10].

A) CLASIFICACIÓN.

Existen diversos retardantes (inorgánicos en base a compuestos halogenados, fósforo, trióxido de antimonio, y nitrógeno; e intumescentes, entre otros) que actúan de distintas formas. Su acción es directa o como catalizador, incrementando el efecto de otros retardantes.

Los Retardantes Halogenados: (contienen átomos de cloro o bromo): actúan removiendo los radicales H^+ y OH^- en la fase gaseosa de la llama. Esto disminuye la velocidad e incluso previene el proceso de quemado. Así, se reduce la generación de calor y la producción de gases inflamables.

El Trióxido de Antimonio: (Sb_2O_3) Carece de propiedades retardantes propias, pero es un efectivo catalizador para retardantes halogenados facilitando su descomposición química a moléculas activas.

Los retardantes inorgánicos: (trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio y compuestos con boro, borato de zinc, zinc y estaño) interfieren con el quemado a través de procesos físicos como liberación de agua o gases no inflamables que diluyen a los que alimentan el fuego, absorción de calor desde las reacciones que liberan gas (enfriamiento) y producción de una capa no inflamable y resistente en la superficie del material (Figura 6) [28].

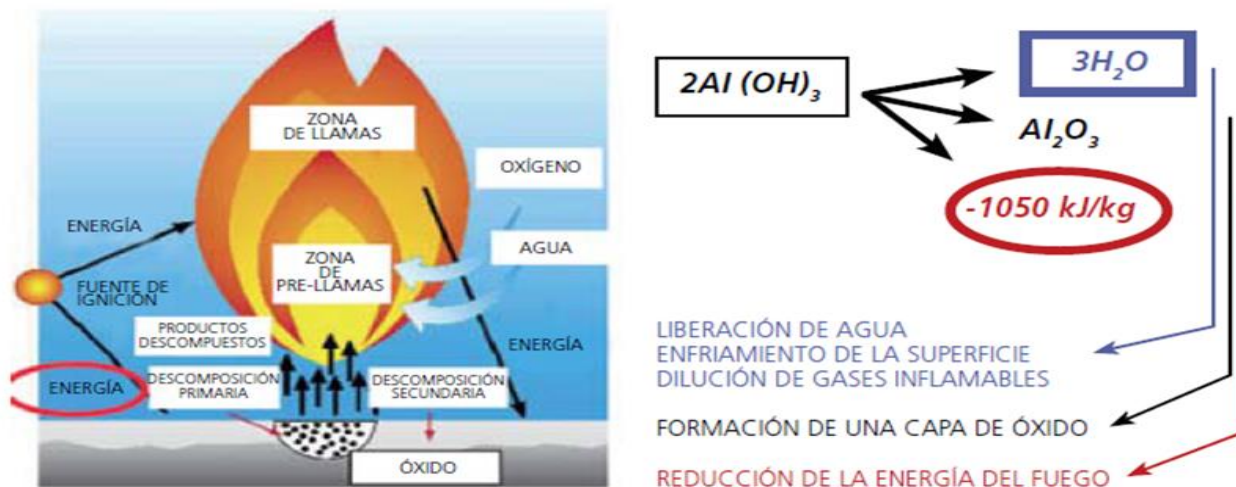


Figura 6. Acción de un retardante inorgánico.

- 9 31 1 9 1

- **Fuente de ácido o compuestos de carbono:** Durante el calentamiento, libera ácido fosfórico, bórico o sulfúrico, que queman los compuestos de carbono (mecanismo descrito para el caso de los retardantes con fósforo), causando que la capa de burbujas se endurezca produciendo una barrera resistente al fuego [11].

B) ACCIÓN DE LOS RETARDANTES.

Con base a estos antecedentes, existen cuatro teorías para explicar el comportamiento de los retardantes, son mencionadas a continuación:

Efecto Térmico: Los retardantes reducen la acumulación de calor por:

- Aumento de la conductividad térmica para disipar el calor de combustión.
- Aumento de la absorción térmica o bien reducción de la cantidad de calor disponible.
- Provisión de aislamiento térmico para disminuir el flujo de calor hacia el sustrato.

Efecto de recubrimiento: formación de una capa aislante sobre las fibras del material protegido, la que actúa excluyendo oxígeno e inhibiendo el escape de gases combustibles [38].

Efecto de dilución de gases: liberación de gases no inflamables, como vapor de agua, amoníaco y CO₂, que diluyen a los gases combustibles.

Efecto químico: Asociado a productos celulósicos, como la madera. Durante la etapa de ignición, la combustión de las mezclas gaseosas inflamables formadas durante el proceso de pirólisis se hace visible a través de llamas. Los químicos retardantes intervienen las reacciones de pirólisis, disminuyendo la temperatura de descomposición térmica, seguida directamente por la formación de una capa carbonizada y de agua, en vez de la formación de gases inflamables

1.3 METODOS DE EVALUACIÓN DE RETARDANTES A LA FLAMA.

1.3.1 CALORIMETRÍA DE CONO.

Calorimetría de cono es una de las pruebas más eficaces del comportamiento ante el fuego de los polímeros de tamaño medio. El principio de los experimentos de calorimetría de cono se basa en la medición de la disminución de la concentración de oxígeno en los gases de combustión de una muestra sometida a un flujo de calor dada (en general de 10 a 100 kW/m²).

La figura 8, ilustra el montaje experimental de un calorímetro de cono. Estandarizado en los Estados Unidos (ASTM E 1354), la prueba de calorímetro de cono es también objeto de una norma internacional (ISO 5660). La muestra ($100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$) se coloca en una célula de carga con el fin de evaluar la evolución de la pérdida de masa durante el experimento. Un calentador eléctrico cónico irradia uniformemente la muestra desde arriba. La combustión se activa por una chispa eléctrica.

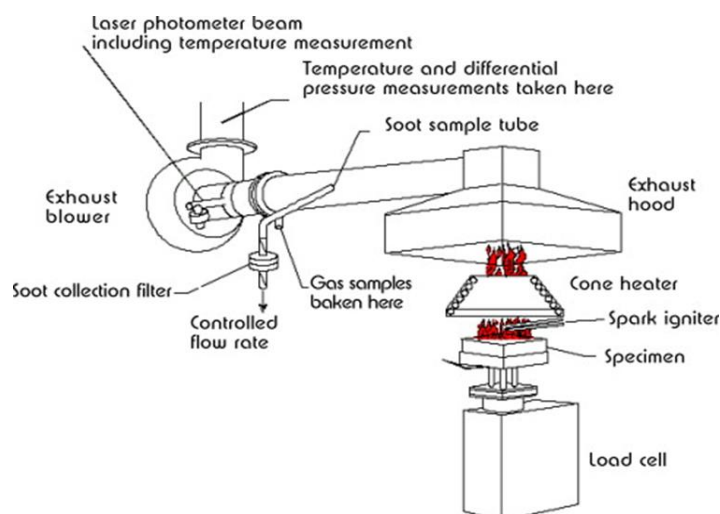


Figura 8. Montaje experimental para la medición de calorimetría de cono.

Los gases de combustión producidos pasan a través del cono de calefacción y son capturadas por medio de un sistema de conductos de escape con un ventilador centrífugo y una capucha. El flujo de gas, oxígeno, CO y CO₂ concentración y densidad de humo se miden en el conducto de escape.

Las mediciones del flujo de gas y la concentración de oxígeno se utilizan para calcular la cantidad de calor liberado por unidad de tiempo y área de superficie: HRR (tasa de liberación de calor) expresada en kW/m².

La evolución de la HRR con el tiempo, en particular, el valor de su pico y / o máxima (PHRR o HRRmax), se toma en cuenta con el fin de evaluar las propiedades del fuego. El cálculo se basa en la observación de que los materiales más orgánicos liberan una cantidad de calor prácticamente proporcional a la cantidad de oxígeno consumido durante la grabación.

El factor de proporcionalidad es constante a partir de un material a otro y es igual a 13.1 kJ/g de oxígeno consumido. Integración de la HRR vs curva de tiempo da calor total (THR), expresada en kJ/m².

Además, la prueba de calorímetro de cono también permite la caracterización del tiempo hasta la ignición (TTI), el tiempo de la combustión o la extinción (TOF), la pérdida de masa durante la combustión, las cantidades de CO y CO₂, y el humo total liberada (TSR) [12].

CAPÍTULO II

MATERIALES Y METODOS

2. MATERIALES

A) CARGA MINERAL.

La carga mineral (Figura 9) que se utilizó como retardante a la flama en las matrices poliméricas es de origen cerámico y se obtiene de cantera de roca caliza, de la región de Campeche.



Figura 9. Muestra de la carga mineral.

B) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).

El polietileno de alta densidad (Figura 10) fue adquirido en la empresa FPC-USA en forma de pellets.



Figura 10. Muestra del Polietileno de alta densidad comercial.

Algunas propiedades del polímero (HDPE) como fue adquirido se pueden observar en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de HDPE comercial.

PROPIEDAD	MÉTODO DE PRUEBA (ASTM)	INGLES		SI	
		Valor	Unidad	Valor	Unidad
Densidad	D1550	g/cc	0.955	g/cc	0.955
Índice de fusión, condición E, 190° C/2.16 Kg	D1238	g/10min.	0.35	g/10min.	0.35
Al agrietamiento por tensión Ambiental Resistencia (DESC)					
Condición A, F50 (100% de Igepal)	D1693	h	45	h	45
Tracción limite elástico, 2" (50 mm) por minuto.	D638 Tipo IV	psi	4000	MPa	28
Alargamiento de rotura, 2" (50 mm) por minuto.	D638 Tipo IV	%	> 600	%	> 600
La fragilidad de temperatura	D746	°F	< -180	°C	> -118
Módulo de flexión	D790	psi	200,000	MPa	1378

C) POLIPROPILENO (PP).

Este fue adquirido en la empresa PROMALENE en forma de pellets (Figura 11).



Figura 11. Muestra del Polipropileno comercial.

Algunas propiedades del polímero (PP) como fue adquirido se pueden observar en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de HDPE comercial.

PROPIEDAD	MÉTODO	UNIDADES	VALOR
Fluidez 230°C/2.16 kg	D1238	g/10 min	3.5
Densidad	D1505	g/cm ³	0.900
Esfuerzo a tensión	D638	MPa	35.9
Elongación	D638	%	10
Módulo de flexión	D790A	Psi	1.655
Resistencia al impacto izod a 23°C	D256	J/m	37

2.1 EQUIPOS.

2.1.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

El método de análisis que se utiliza para medir la distribución de tamaño de partícula se realizó usando un analizador laser de tamaño de partícula Coulter (Modelo LS100 Q) (Figura 12). Para esta caracterización, el equipo Coulter utiliza dos fuentes de luz las cuales cuentan con un diodo de laser de 5Mw que emiten energía de longitud de onda de 750 nm.



Figura 12. Imágenes tomadas durante el procedimiento de análisis.

Para esta prueba se realiza primeramente una corrida del blanco consistente en agua destilada. Posteriormente se prepara la muestra del material particulado (polvo) en proporción (1:50), es decir, 1gr del polvo con 50 ml de agua destilada con el objeto que el equipo Coulter registre entre un 8 y 12% de la muestra, intervalo que indica una adecuada representación de valores con respecto al material analizado.

2.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica calorimétrica en la cual se mide el cambio del peso de una muestra en función del tiempo y la temperatura. Las medidas proporcionan la información básica sobre la estabilidad térmica de un material y su composición. El TGA es una de las técnicas de análisis térmicos más comunes y utilizados para caracterizar los materiales orgánicos e inorgánicos, incluyendo los polímeros. Los análisis se realizan típicamente en muestras del orden de miligramos con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperaturas que van desde 20 hasta los 1000°C en aire o en atmosfera inerte (He, Ar, o N_2).



Figura 13. Equipo de TGA utilizado.

Las pruebas se realizaron en un analizador termogravimétrico (TGA Perkin Elmer 7/DX) (Figura 13), bajo flujo de nitrógeno seco de $50\text{ ml}/\text{min}$. Las muestras se colocaron sobre la canasta de aluminio para un proceso de incremento térmico de 50°C a 650°C , con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este procedimiento se realizó para las todas las diferentes muestras del proyecto.

2.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (Figura 14), conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores, se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.



Figura 14. Equipo utilizado para las pruebas del SEM-EDX.

Las partículas de la carga mineral se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6360LV operado a 10KV. Las mencionadas partículas se esparcieron sobre una cinta conductora de carbón, montado sobre un disco de aluminio y posteriormente se recubrieron con oro para obtener la conductividad electrónica. Las imágenes que se tomaron fueron capturadas a una magnificación de 1000X, 5000X y 20,000X.

2.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Para esta técnica se utilizó un equipo de espectro-fotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet 8700 (Figura 15), con longitud de onda entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Para el análisis de la carga mineral y de los polímeros HDPE y PP se utilizó la técnica de la pastilla de KBr (Bromuro de potasio).



Figura 15. Equipo de infrarrojo utilizado.

2.2 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.

El proceso de mezclado de los materiales se llevó a cabo con la cámara de mezclado tipo Brabender (Figura 16), con capacidad de 60 cc con dos alabes de giro opuesto.



Figura 16. Camara de mezclado.

Para ambos polímeros se mezcla en sus diferentes concentraciones, teniendo un peso total de 50 gr para cada una de las diferentes formulaciones las cuales se indican en la tabla 4.

Tabla 4. Formulaciones de las mezclas.

Matriz Polimérica (%)	Mineral (%)
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50

El proceso de mezclado se lleva a cabo a una temperatura de 180°C y con una velocidad alimentación de HDPE y el mineral de 50 rpm con un tiempo total de 8 minutos. Se realizó el mezclado para el PP y el mineral a una temperatura de 195°C como se indica en la tabla 5.

Tabla 5. Velocidad de alimentación de la matriz polimérica y el mineral.

Material	Tiempo (minutos)	Velocidad (rpm)
Matriz polimérica	1	10
Mineral	2	20
Matriz polimérica	3	30
Mineral	4	40
	5-8	50

La cantidad total de HDPE y PP por formulación se alimenta en dos partes iguales en el minuto 1 y 3 respectivamente, la carga mineral en el minuto 2 y 4, para cada una de las formulaciones.

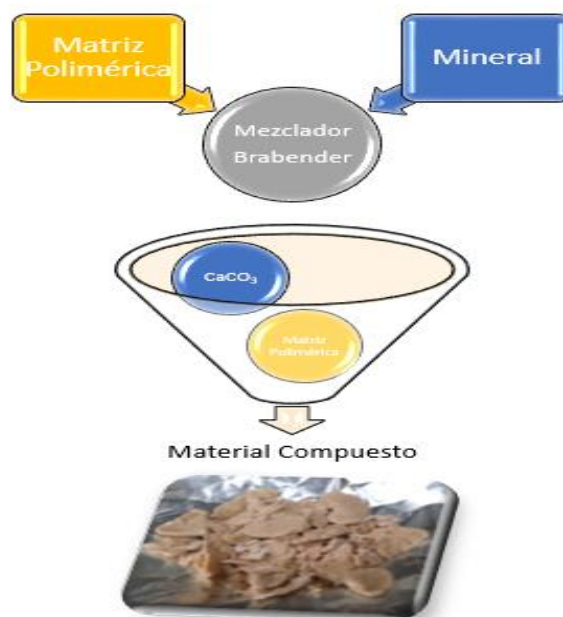


Figura 17. Proceso de la mezcla para obtener el material compuesto.

2.2.1 ELABORACIÓN DE LÁMINAS.

Las placas de las diferentes formulaciones tanto para las matrices de HDPE y PP con la carga mineral se obtuvieron por compresión en la prensa Carver manual con ayuda de un molde para laminar de 3mm. El proceso se lleva a cabo a una temperatura de 180°C para el material compuesto con matriz de HDPE y 195°C para el material compuesto de PP, durante 8 minutos a una presión total de 3113.75 N.

Como primer paso para empezar el proceso de moldeo es necesario pesar 60 gr de la mezcla requerida, la cual se coloca en el molde previamente forrado con papel aluminio para evitar que el material se adhiera al molde. Teniendo el molde con la mezcla se coloca dentro de la prensa cuando está alcance la temperatura requerida (Figura 18).

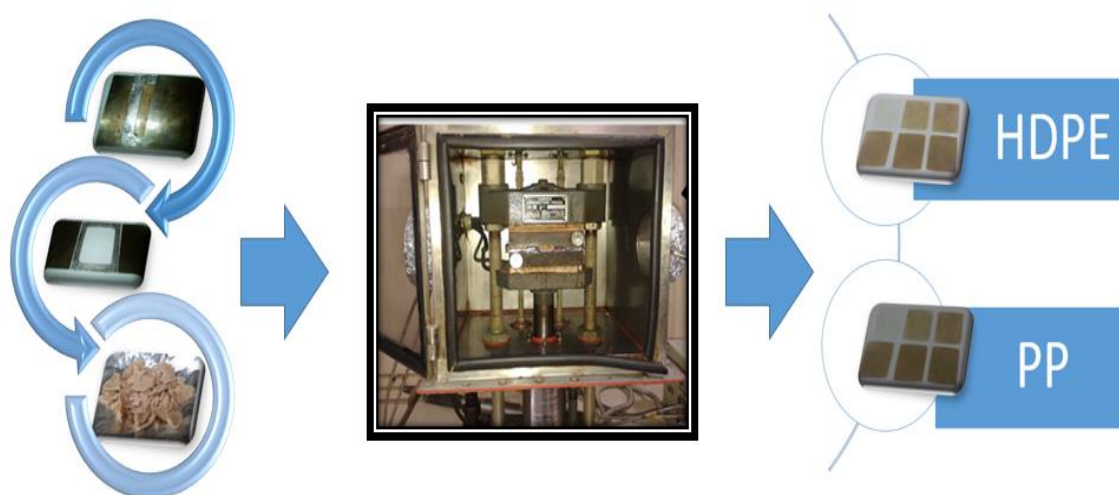


Figura 18. Prensa Carver y placas del material compuesto.

El tiempo total de moldeo es de 8 minutos, el cual inicia a partir que el molde que contiene la mezcla entra en contacto con la placa superior de la prensa. En este momento la prensa comienza a ejercer presión aumentando hasta alcanzar una presión total de 3113.75 N. hasta los 8 minutos. Una vez realizado el moldeo de la mezcla, el molde se enfría reduciendo de esta manera la temperatura de la prensa hasta 25°C. Para agilizar este proceso el enfriamiento de las placas es accionado.

2.2.2 ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS PARA PRUEBAS MECÁNICAS

Se elaboraron diferentes tipos de probetas, en forma y tamaño a partir de los requerimientos de la norma para las diferentes pruebas mecánicas, las cuales fueron: tensión, norma utilizada (ASTM: D638M) y flexión norma utilizada (ASTM: D790).

A) PROBETAS DE Tensión.

Las placas previamente moldeadas con la prensa fueron marcadas con el objeto de cortarlas con las siguientes medidas: 25.4 mm de ancho con una separación entre ellas de 2 mm y a lo largo la altura de la placa (Figura 19). Posteriormente con ayuda de un molde para probetas tipo IV se fueron pasando a través de un cortador tipo router para darle la forma final a la probeta (Figura 20).

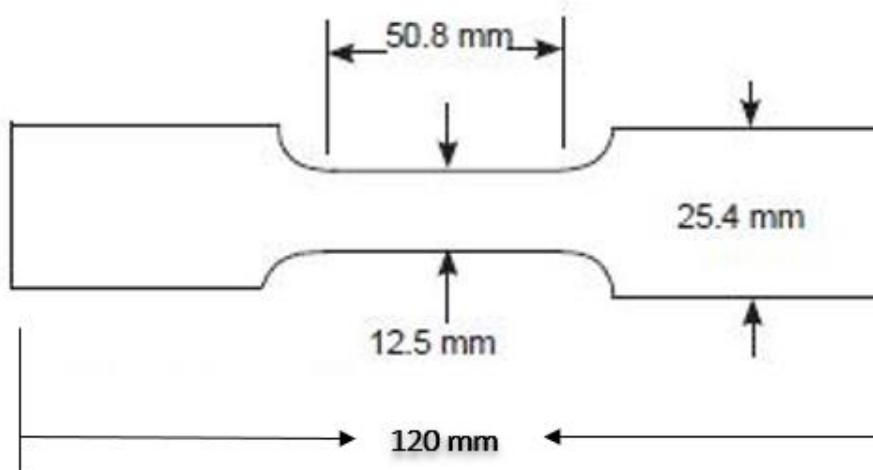


Figura 19. Diseño de las probetas utilizadas para los ensayos a tensión.

Después de obtener la probeta se mide el ancho y el espesor de la probeta con un vernier digital para obtener las medidas de la sección transversal que se usarán en la prueba y posteriormente realizarles las pruebas mecánicas (Figura 21).



Figura 20. Router, Molde tipo IV y probetas de tensión.

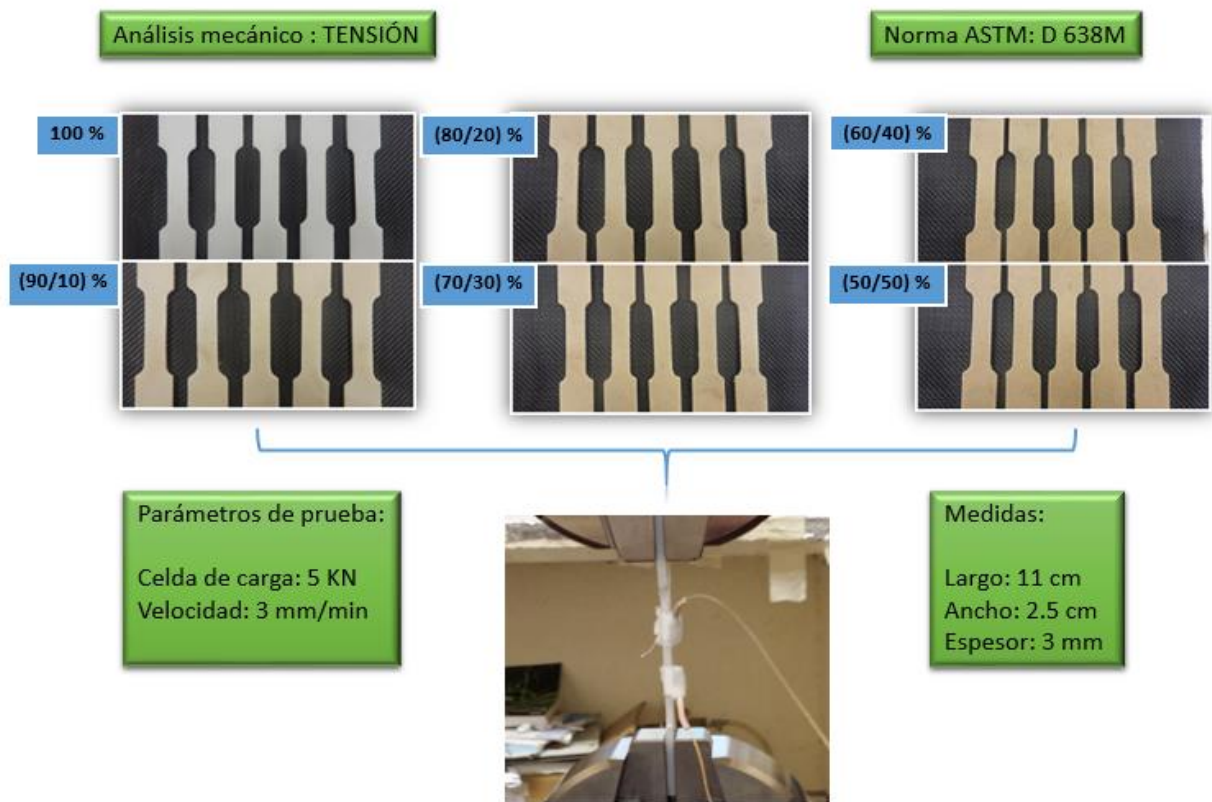


Figura 21. Probetas de tensión de las diferentes formulaciones y los parametros del ensayo.

B) PROBETAS DE FLEXIÓN.

Las probetas de flexión tienen forma y medidas diferentes, estas se marcaron y posteriormente se cortan con las siguientes dimensiones: 25 mm de ancho con una separación entre ellas de 2 mm para poder cortarlas y una altura de 80 mm tal y como se exhibe en la figura 22.

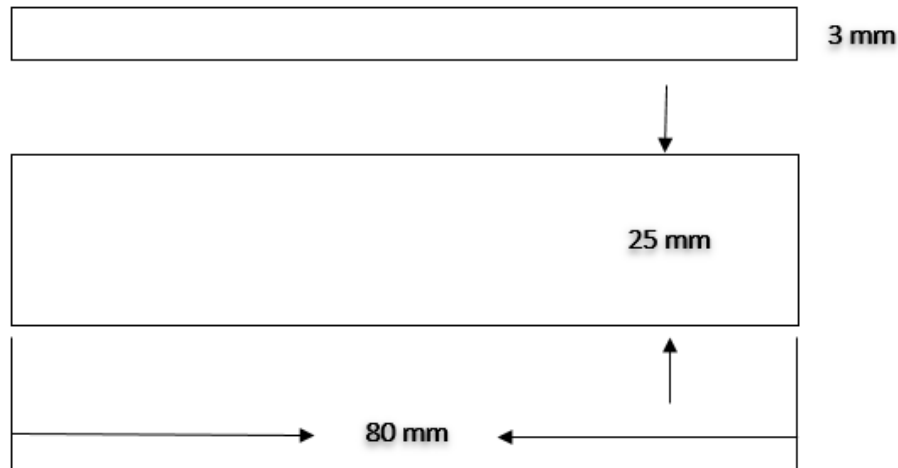


Figura 22. Diseño de las probetas utilizadas para los ensayos a flexión.

Después de obtener la probeta se mide el ancho y el espesor de la probeta con un vernier digital para obtener las medidas exactas que se usarán en la prueba. Posteriormente se lijan los extremos y los lados con el objeto de disminuir la superficie rugosa y prevenir de esta manera la aparición de sitios concentradores de esfuerzos que pudieran iniciar una falla. Finalmente con ayuda del Vernier digital se mide el ancho y el espesor de la probeta para obtener las medidas que se usarán en la prueba para el cálculo de los parámetros mecánicos (Figura 23).



Figura 23. Probetas de flexión de las diferentes formulaciones y los parametros del ensayo.

C) PROBETAS PARA LAS PRUEBAS CALORIMETRÍCAS.

La elaboración de las probetas de exposición a la flama se realiza para la prueba de calorimetría de cono con la norma ASTM E-1354/ISO 5660. Las probetas se miden y marcan para después cortarlas con las siguientes medidas: 100 mm de ancho por 100 mm de alto y un espesor de la placa de 3 mm (Figura 24).

Estos cortes se realizaron a las diferentes formulaciones obteniendo 3 placas por formulación del material compuesto HDPE con el mineral y para el PP con el mineral con esas medidas mencionadas (Figura 25).

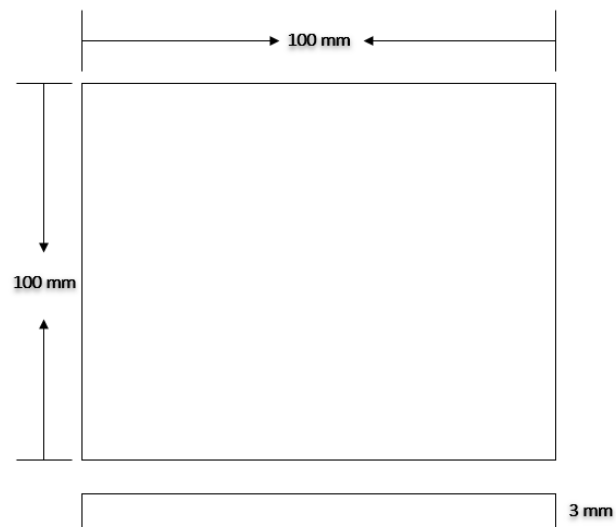


Figura 24. Diseño de las probetas utilizadas para el ensayo de calorimetria.



Figura 25. Probetas para la prueba de calorimetria de las diferentes formulaciones.

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.

2.3.1 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

A) PRUEBA DE Tensión.

Una vez obtenidas las probetas del material compuesto de las diferentes formulaciones (6 probetas mínimas por cada formulación) y teniendo las medidas exactas de cada probeta se realizan las pruebas de tensión en la máquina universal para pruebas mecánicas SHIMADZU junto con el equipo de emisión acústica (Figura 26), las pruebas se realizan usando la celda de carga de 5KN, a una velocidad de 1 mm/min y se determinaron los siguientes parámetros:

- Módulo elástico
- Deformación máxima
- Esfuerzo máximo a la ruptura

Se coloca la probeta en las mordazas, de las cuales una está fija a la base del equipo y la otra está sujeta a la celda de carga de 5KN, ambas mordazas se cierran manualmente, la prueba consiste en el alargamiento de la probeta hasta su fractura y con la colocación de sensores en puntos específicos del centro de la probeta con lo indica la norma, esto se lleva a cabo cuando la mordaza que está sujeta a la celda de carga se va desplazando hacia arriba a una velocidad de 1mm/min. Los parámetros medidos (módulo elástico, deformación máxima, esfuerzo máximo a la ruptura) se registran en una gráfica la determina el esfuerzo (eje X) y desplazamiento (eje Y).



Figura 26. Máquina shimadzu adaptada con emisión acústica para las pruebas de tensión.

B) PRUEBA DE FLEXIÓN.

Una vez obtenidas las probetas del material compuesto de las diferentes formulaciones (6 probetas mínimas por cada formulación) y con las medida de cada probetas se realizan las pruebas de flexión en la máquina universal para pruebas mecánicas SHIMADZU y con la máquina de emisión acústica. Las pruebas se realizan usando la celda de carga de 5 KN, a una velocidad de 1 mm/min y se determinaron los siguientes parámetros:

- Módulo elástico
- Deformación máxima
- Esfuerzo máximo a la ruptura

Esta prueba de flexión se realiza en tres puntos de la probeta, la probeta se coloca de manera horizontal sobre una base que se coloca encima de la máquina, la cual sostiene a la probeta en los extremos (2 puntos), por otra parte en parte superior de la máquina se encuentra un brazo el cual está sujeta a la celda de carga y el cual se coloca encima de la probeta exactamente en medio (punto 3) presentado en la figura 27.



Figura 27. Máquina shimadzu adaptada para el ensayo a flexión en 3 puntos.

C) CARACTERIZACIÓN POR EMISIÓN ACÚSTICA.

La técnica E.A tiene por objeto detectar y analizar las ondas sonoras que emergen en el material con el fin de localizar su origen con la mayor precisión posible. Para este propósito, un sensor que funciona como detector en la gama de ultrasonidos se fija en la superficie del material a evaluar durante la prueba cuando se encuentra sujeto a la carga externa.

Las señales acústicas grabadas se amplifican y se procesan con sistemas electrónicos y, a continuación, se analizan con el software adecuado en un equipo. Cuando un material se somete a un proceso de carga hasta rotura, ocurren en su interior una serie de dislocaciones de micro estructura que puede detectarse acústicamente. Estas dislocaciones van acompañadas de una liberación de energía potencial que, en parte, se transforma en calor, quedando una pequeña fracción que, al radiarse en forma de energía vibratoria, puede ser recogida en la superficie del sólido.

Para la detección de señales acústicas se utilizaron dos transductores piezoeléctricos pequeños (sensores 1 y 2). Los sensores fueron fijados usando cinta adhesiva termoplástico a aproximadamente 12.5 mm uno del otro; como acoplante acústico entre la superficie del material y el sensor, con el objeto de permitir la transmisión de las ondas elásticas, se utilizó vaselina.

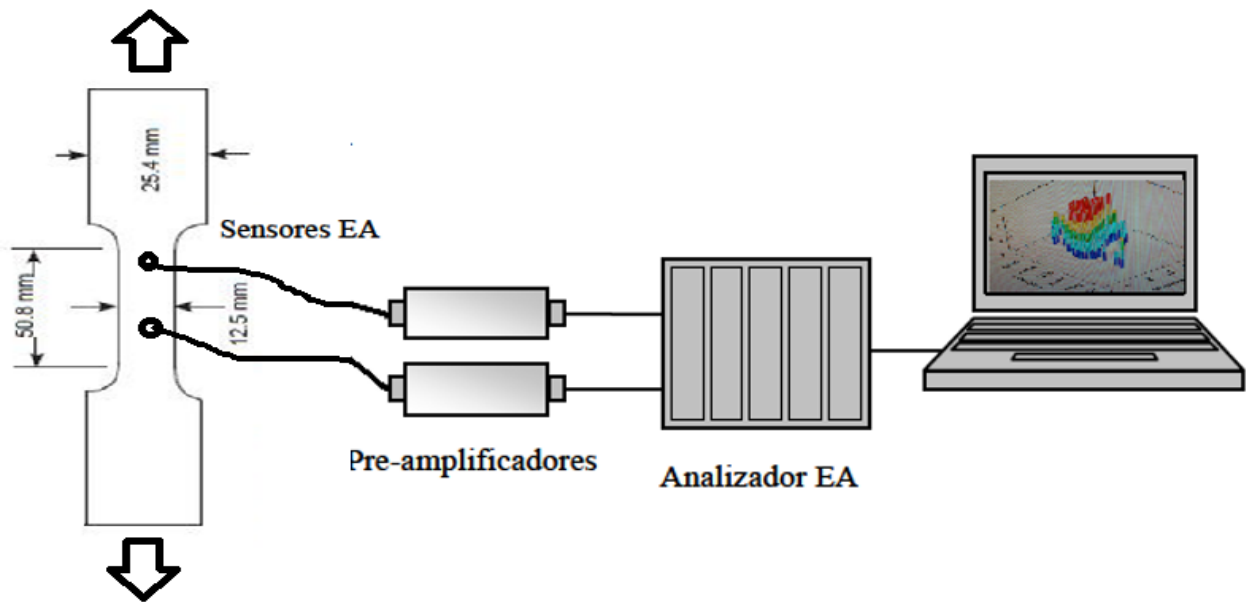


Figura 28. Esquema del ensayo mecánico a tensión asistido con E.A.

Después de varias evaluaciones preliminares en el material tales como instalación de sensores y ruido externo, se fijó el umbral (*threshold*) a 30 dB, con la intención de observar las señales acústicas derivadas de los mecanismos de falla del material compuesto y eliminar las ondas mecánicas provenientes del ruido externo. Las señales de E.A fueron procesadas por el sistema de emisión acústica MICRO 11 PCI-2, como se representa en la figura 28.

2.3.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPORTAMIENTO CALORIMETRICO.

Las muestras de ambos materiales compuestos se realizaron tal como se enviaron (sin acondicionamiento de las probetas). Los experimentos de calorimetría de cono se llevaron a cabo en un doble cono FTT Calorímetro (Figura 29) en un flujo de calor de (35 kW/m^2) con un flujo de escape de 24 L/s usando el cono normalizado como procedimiento de norma ASTM E 1354 -12. Las muestras fueron envueltas en papel de aluminio en un sólo lado según la norma ASTM E1354. No se utilizó marco o rejilla. Los datos obtenidos de todas las muestras mantienen un margen de error experimental de $\pm 10\%$ para cada corrida por triplicado y fueron calculados utilizando un área superficial de 100 cm^2 por espécimen.

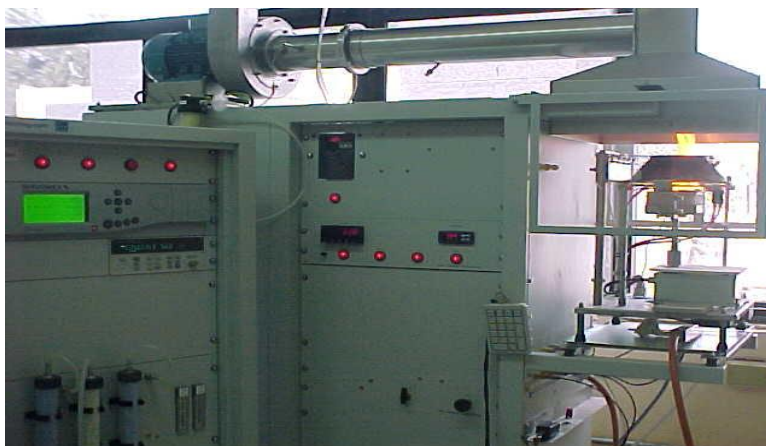


Figura 29. Calorímetro de Cono FTT Dual.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX).

En la figura 30 se observan las imágenes de las partículas de la carga mineral (polvo); en las cuales se aprecia una geometría muy diversa ya que no predominaba una forma en particular de las partículas estudiadas; sin embargo, aparentemente la geometría romboide es común en la mayoría de los gránulos.

Los tamaños de las partículas de la carga mineral, se pueden observar que tienen dimensiones muy variadas, como resultado de su morfología estructural.

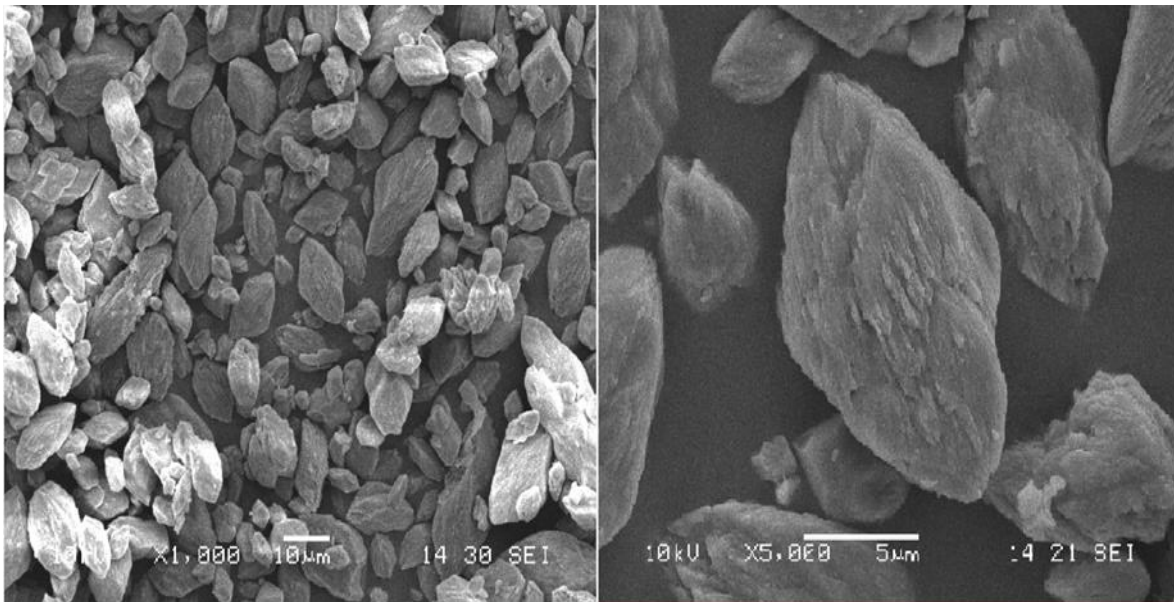


Figura 30. Micrografía electrónica de barrido de la carga mineral.

La figura 31 exhibe las imágenes obtenidas del análisis del EDX que se aplicó a la carga mineral en estudio; fue posible identificar cierta composición elemental de la cual está químicamente conformada la muestra, dando como resultado un alto contenido de porcentaje en peso de los siguientes elementos: 15.70 % de Carbono (C), 29.84 % de Calcio (Ca) y 53.32 % de Oxígeno (O).

Basándose en estos resultados de composición elemental, es posible asumir la probabilidad de un compuesto a base de carbonatos y, debido a la zona geográfica de donde el polvo fue extraído, se tratarían de Carbonatos de Calcio (CaCO_3), un tipo de mineral que predomina en la zona topográfica del sureste del país.

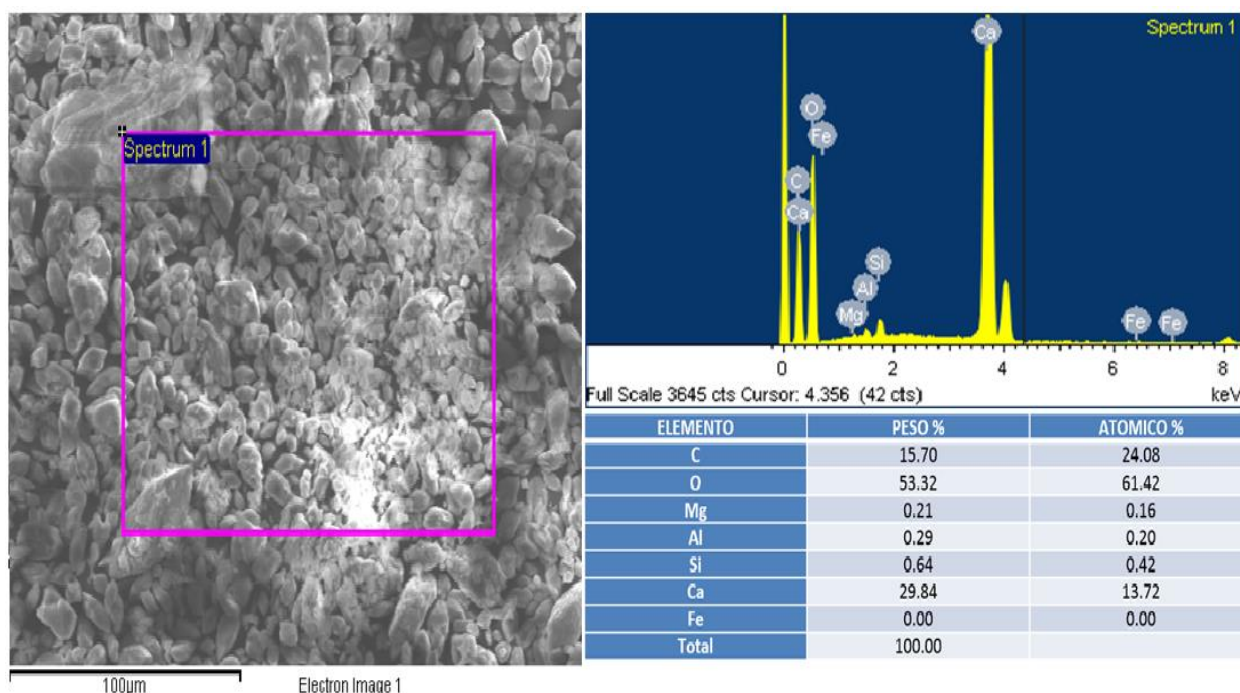


Figura 31. Micrografía del EDX realizado a la muestra mineral.

3.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MINERAL.

El polvo fino originalmente fue obtenido de cantera en un sitio del estado de Campeche, el origen de su composición química era desconocida por lo que se procedió a realizar un examen analítico preliminar para obtener información de la naturaleza de la carga mineral a utilizar en el material compuesto. Los datos preliminares acerca de algunas propiedades físico-químicas del mineral se presentan en la tabla 6 arrojando como resultado un mineral compuesto principalmente de Carbonatos de Calcio (CaCO_3).

Tabla 6. Características físico-químicas del mineral.

IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O PREPARADO	
Nombre Comercial	Carbonato de Calcio
Sinónimos	Carbonato Cálcico, ácido carbónico, sal de calcio, calcita, piedra caliza.
Formula Química	CaCO_3
Uso	Manufactura de pintura, caucho, plástico, adhesivos, papel, dentífricos, cemento, cerámica, cosméticos, pesticidas, insecticidas, antibióticos, agente neutralizante, aditivo de alimentos.
ESPECIFICACIONES GENERALES	
Presentación	Polvo color beige
Punto de Fusión	825°C
Solubilidad	0,0013g por cada 100g de agua
Peso Especifico	2.7 - 2.9 gr/cc

3.1.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

En los resultados de esta prueba se puede observar en la figura 32, que el tamaño de distribución de partícula de la carga mineral analizada, son diversos como se distinguió previamente en el análisis del SEM.

Se obtuvo una cantidad de partículas de mayores dimensiones en el intervalo de $3\mu\text{m}$ - $24\mu\text{m}$ con una media de $10.51\mu\text{m}$, y de igual forma se observó una cantidad considerada de partículas de menor tamaño en el intervalo de $30\mu\text{m}$ - $46\mu\text{m}$ con una media de $30.12\mu\text{m}$.

Estos parámetros son importantes debido a que el tamaño de las partículas será un constituyente clave al momento de conformar al material compuesto ya que este factor afecta, debido al área superficial, la dispersión y distribución de las partículas en la matriz polimérica, lo cual es importante para lograr un material homogéneo.

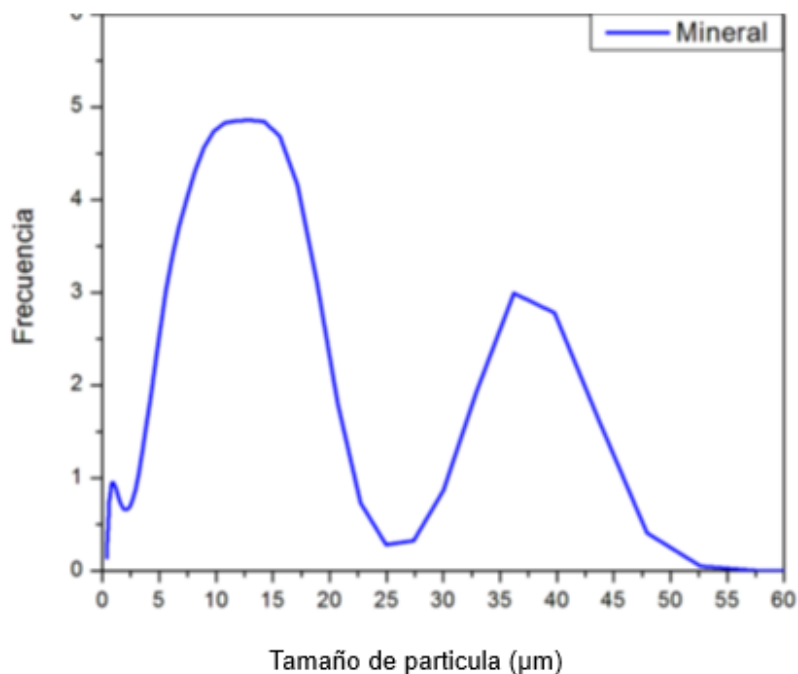


Figura 32. Distribución de tamaño de partícula de la carga mineral.

3.1.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

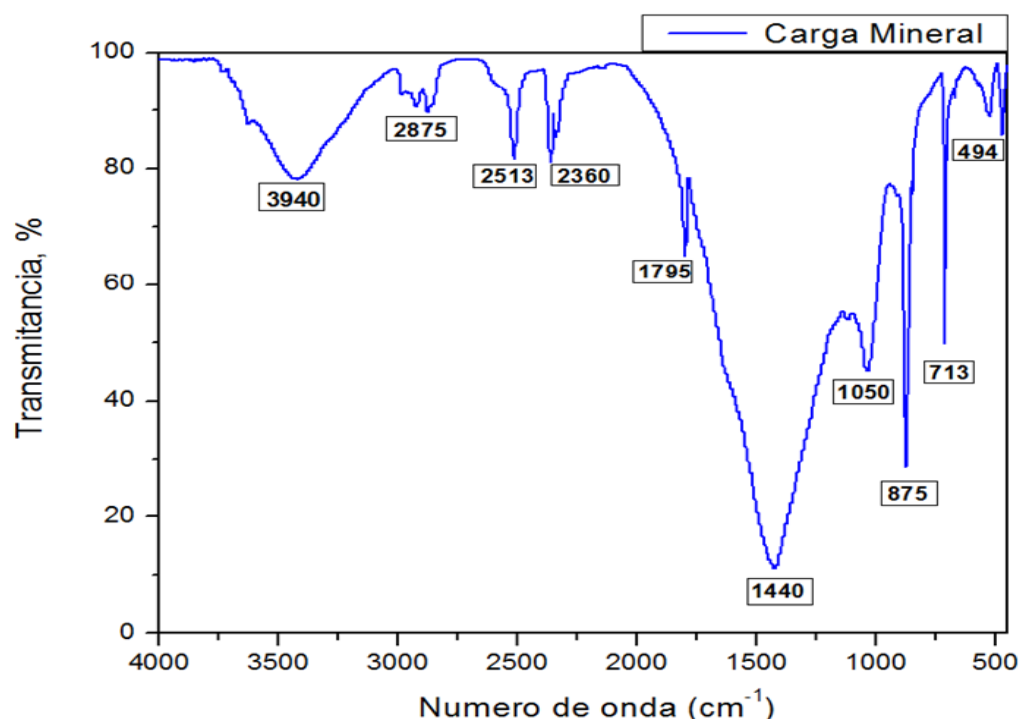


Figura 33. Espectro de FTIR de la carga mineral.

En la figura 33 se puede observar el espectro FTIR correspondiente a la carga mineral, en la cual se destaca que las bandas de 1440, 875 y 713 cm⁻¹ corresponden a los tres modos diferentes de vibración del enlace C=O contenido en el ion carbonato. Las bandas 2980, 2875, 2513 y 794 cm⁻¹ atañen a vibraciones armónicas de estos modos de elongación similares a la reportadas por Bin Li et al. 2014 [19].

La banda intensa en 1795 cm⁻¹ está asociada con el enlace C-O del ion carbonato. La banda más intensa y ancha del espectro en 1440 cm⁻¹ brinda evidencia de los iones carbonatos. Las bandas a 1105, 1018 y 790 cm⁻¹ están relacionadas con SiO₂ (cuarzo), confirmado en una pequeña porción por los análisis EDX ya discutidos. La banda a 713 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones del enlace Ca-O mientras que la señal a 875 cm⁻¹ está relacionada al ion CO₃.

En la figura 34 se analiza el espectro con las bandas detectadas ya reportadas del CaCO_3 obtenido por Keum et al., 2003 [20], y se puede observar una similitud con el espectro obtenido de la carga mineral utilizada para este proyecto. Por lo tanto es posible confirmar que el material que se utilizará como retardante a la llama se trata de CaCO_3 .

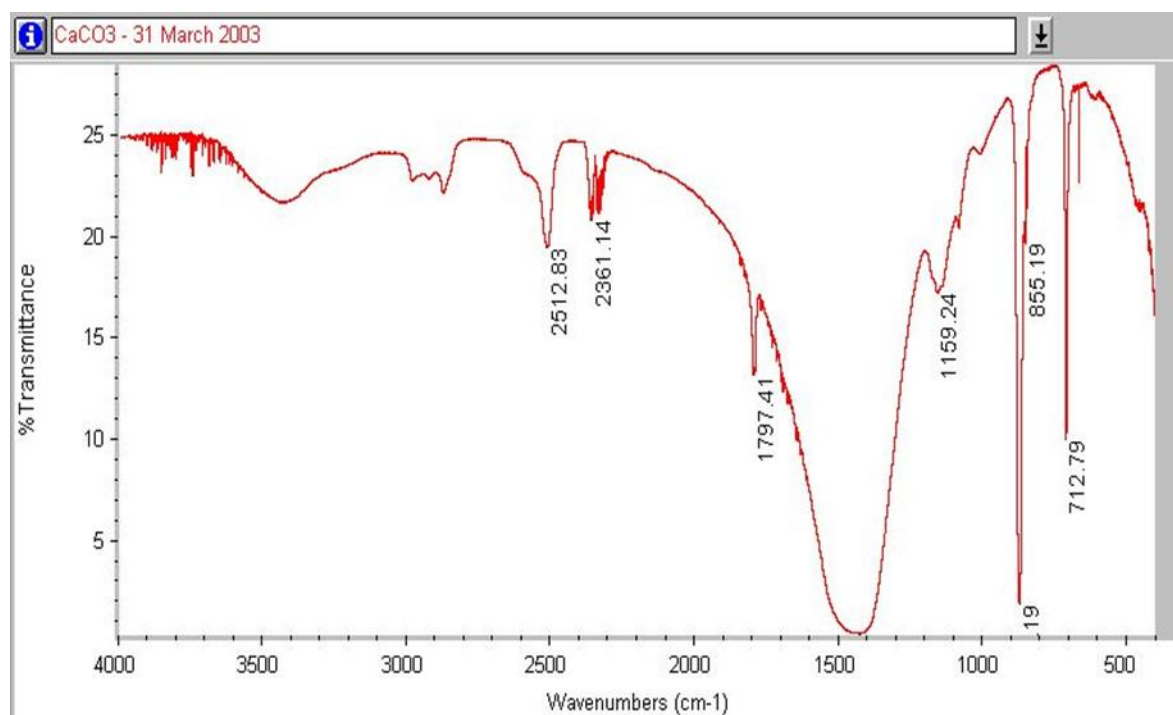


Figura 34. Espectro FTIR de CaCO_3 obtenido de (Keum et al., 2003).

Así mismo, se realizaron análisis FTIR a las matrices poliméricas utilizadas en el material compuesto con la finalidad de garantizar la identificación de las mismas. La figura 35 exhibe el espectro FTIR del polietileno de alta densidad, donde se observan las bandas características para este polímero entre 2916 y 2855 cm^{-1} corresponde a la vibración de alargamiento del hidrógeno con respecto a los enlaces C-H. La banda que se encuentra en el intervalo 1500- 1480 cm^{-1} atañe a la vibración a flexión de los enlaces C-H de la cadena de este polímero.

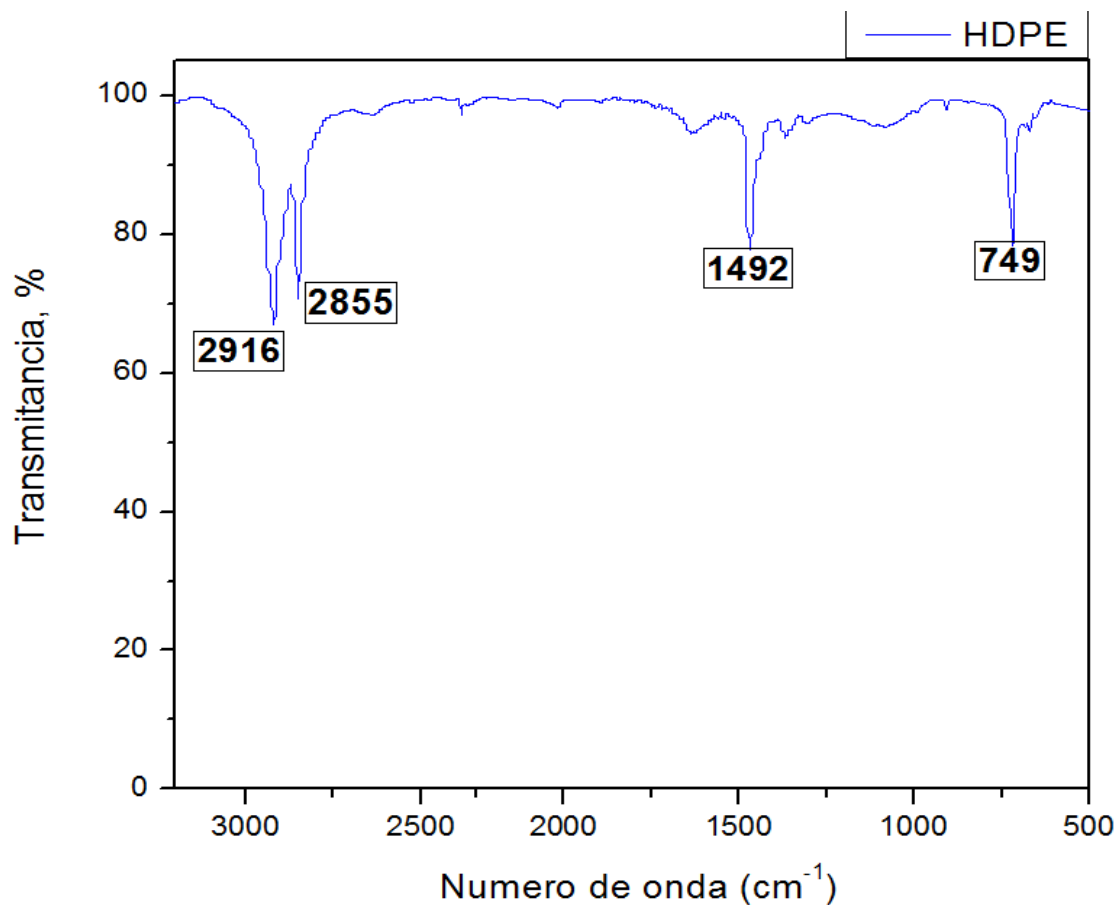


Figura 35. Espectro FTIR del polietileno de alta densidad.

La figura 36 corresponde al espectro FTIR del polipropileno en el cual se observa la presencia de una banda fuerte cerca 2950 cm^{-1} correspondiente a la vibración a tensión del enlace C-H alquilo. La banda a 1360 y 1480 cm^{-1} pertenece a la vibración a flexión simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H del CH_3 del grupo lateral.

La banda a 1480 cm^{-1} coincide con la banda de la vibración a flexión del enlace C-H del CH_2 alquilo de la cadena principal. También se observa una banda de intensidad media cerca de 1155 cm^{-1} de la vibración a tensión del enlace C-C alquilo de la cadena principal.

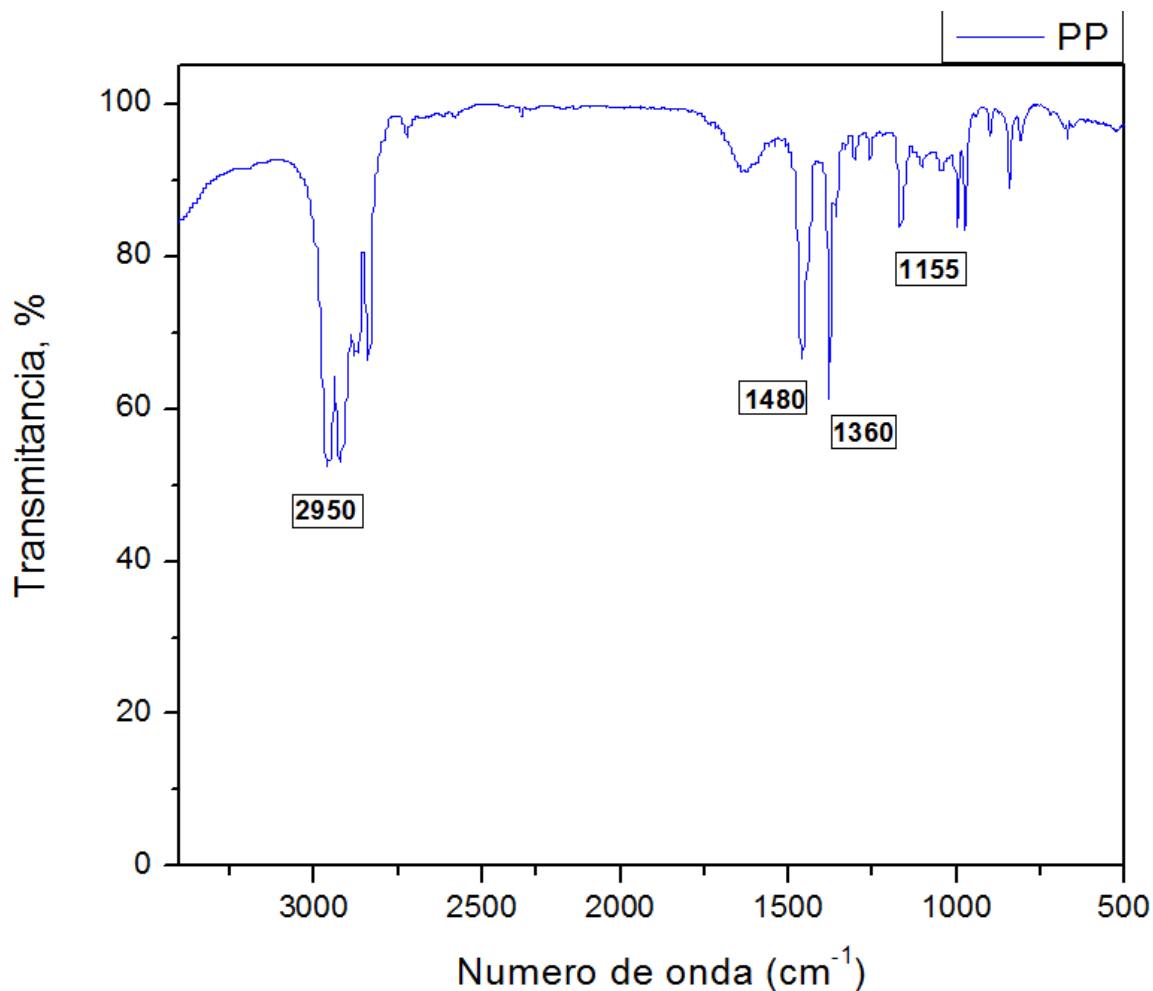


Figura 36. Espectro de FTIR del polipropileno.

3.1.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

La figura 37 presenta la gráfica de los análisis termogravimétricos de la muestra de HDPE utilizada la cual presentó una buena estabilidad térmica entre 390-400°C y una tasa de pérdida de masa por cada grado de aumento en la temperatura entre 0.06-0,1 %/°C. A partir de los 400°C, el termoplástico sufre una degradación acelerada hasta alcanzar su temperatura máxima de degradación de sus cadenas poliméricas alrededor de los 487°C. El comportamiento térmico del HDPE, es comparable a los resultados obtenidos por Kim et al. (2004) [29].

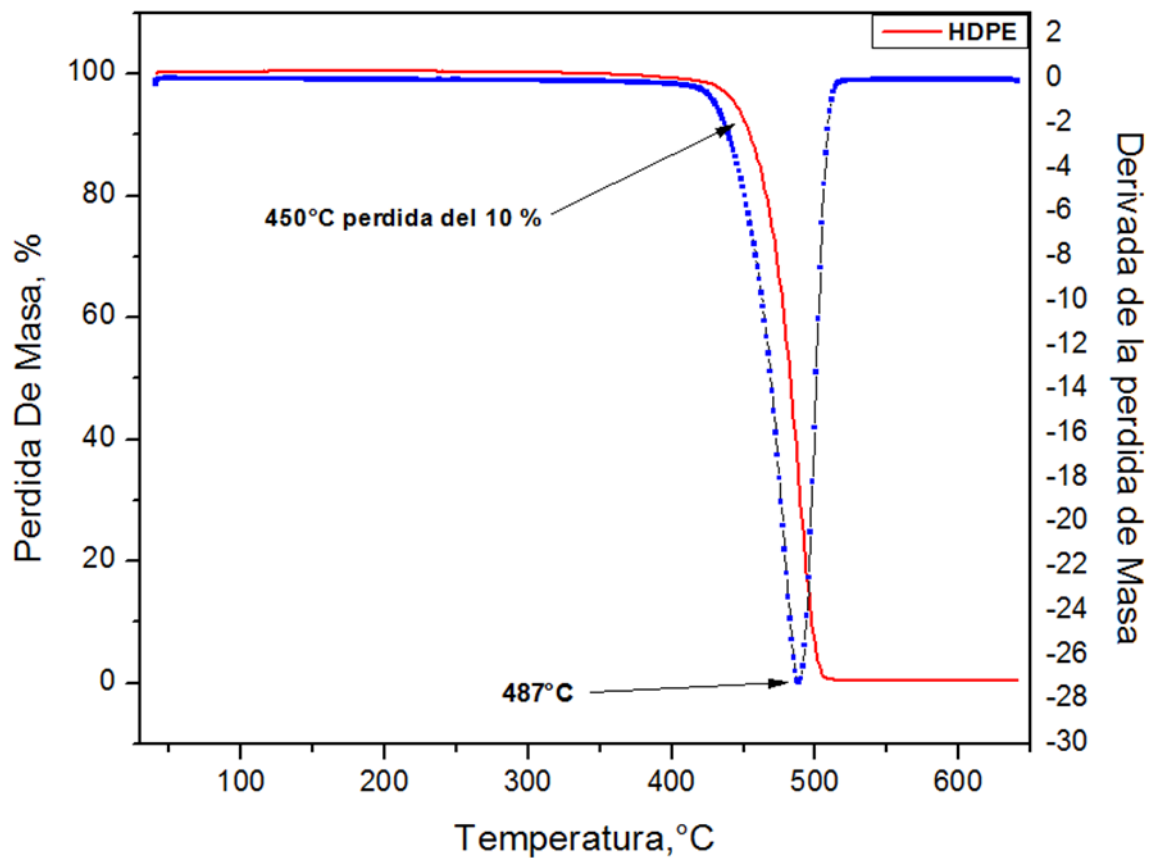


Figura 37. Descomposición térmica y derivada de la pérdida de peso del HDPE.

En la figura 38 se observa el termograma realizado a la muestra del PP, en el cual se observa el comportamiento térmico, el cual indica que su temperatura de inicio de descomposición es alrededor de 411.5°C y una temperatura final de 510.5°C. El intervalo de temperatura durante el cual se produce su degradación abarca poco más de 60°C, valores similares a los reportados por Velasco et al. (1998) [30].

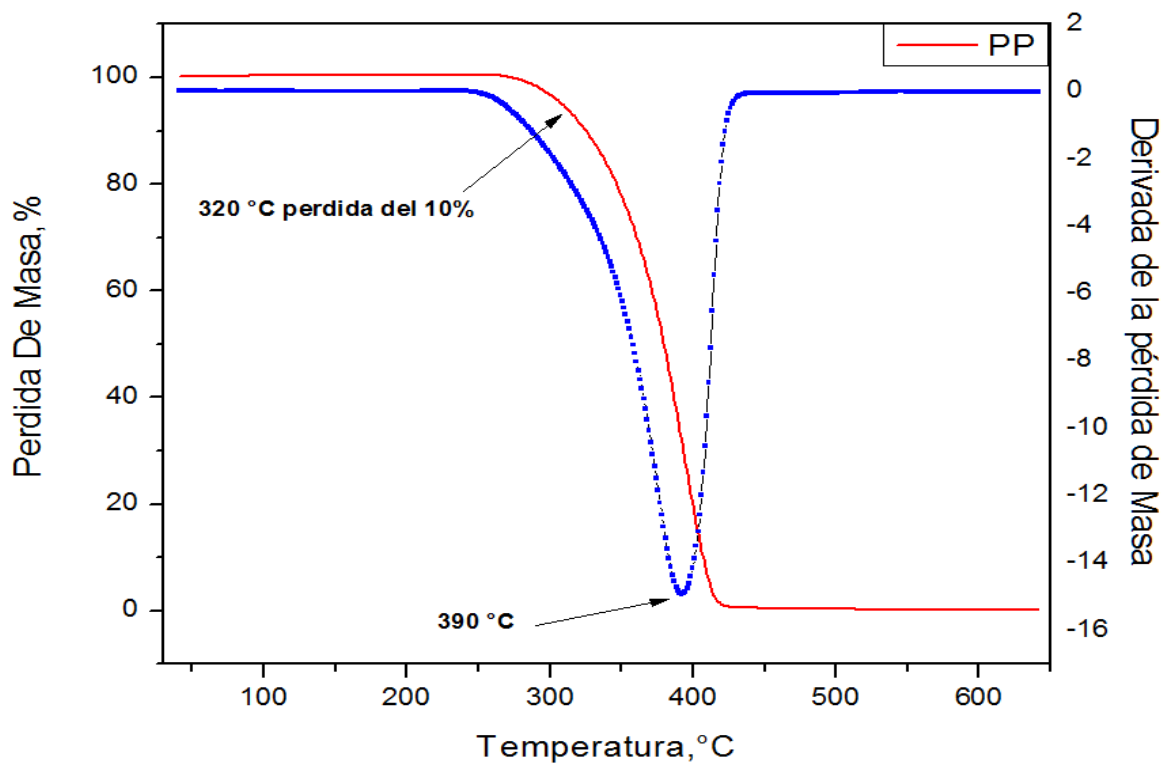


Figura 38. Descomposición térmica y derivada de la pérdida de peso del PP.

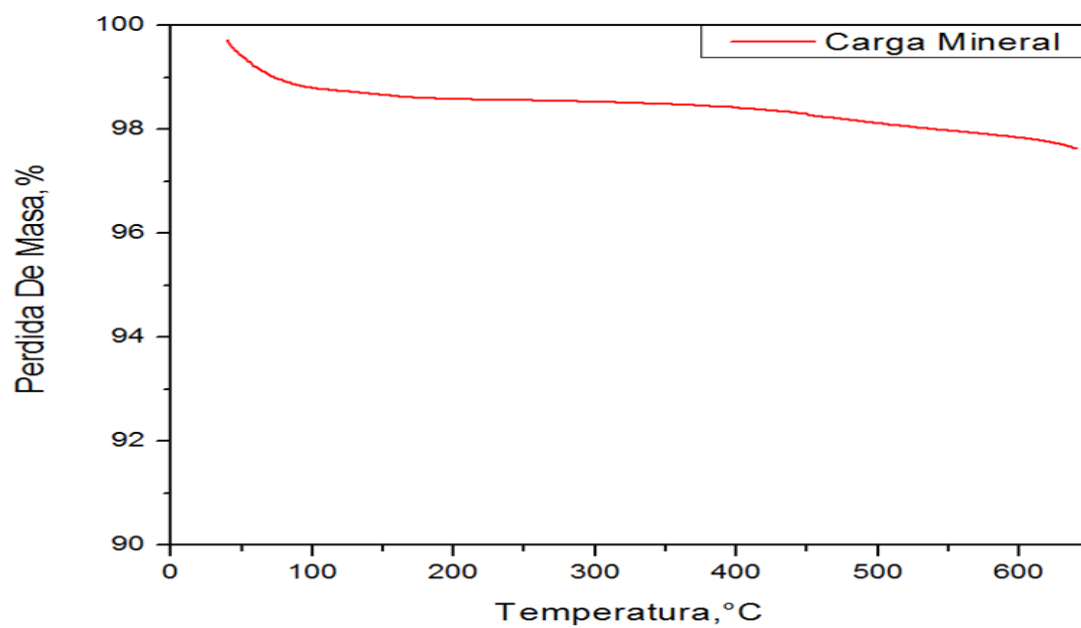


Figura 39. Curva de descomposición térmica TGA de la carga mineral.

La figura 39 muestra el termograma de la pérdida de peso de la carga mineral analizada, donde se observa una ligera caída entre el 2% y 3 % en la curva, donde la pérdida de peso es mínima, debido a restos de compuestos orgánicos contenidos y cierto porcentaje de humedad que pudo tener la muestra analizada [32].

4.1 ENSAYOS DE CARACTERIZACION MECANICA.

Los ensayos a tensión y flexión se realizan a los materiales compuestos en diferentes concentraciones de carga mineral con las siguientes fracciones volumétricas en porcentaje matriz/carga por el proceso de mezclado: (100/00) %, (90/10) %, (80/20) %, (70/30) %, (60/40) % y (50/50) % respectivamente.

4.1.1. ESFUERZOS A TENSION

A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).

En la figura 40 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación de la prueba a tensión para el compuesto HDPE/ CaCO_3 . Es posible notar un dominio de la matriz polimérica donde la concentración de la carga mineral es baja, presentando una elongación considerable de aproximadamente 25% y valores de resistencia de 2 MPa. Conforme la fracción volumétrica de la carga aumenta, se observa un incremento en su resistencia a la tensión (17-20 MPa) y una disminución en la deformación (8-10%). En las últimas formulaciones la carga mineral domina el sistema mecánico obteniéndose un material relativamente rígido.

El promedio general de todas las muestras utilizadas se exhibe en la tabla 7 donde se observa en resumen el efecto del incremento de la concentración de la carga mineral en la matriz de HDPE. La carga mineral disminuye la capacidad de deformación plástica del material compuesto, esto se debe a que aumenta la rigidez del material compuesto, como consecuencia del aumento del módulo elástico.

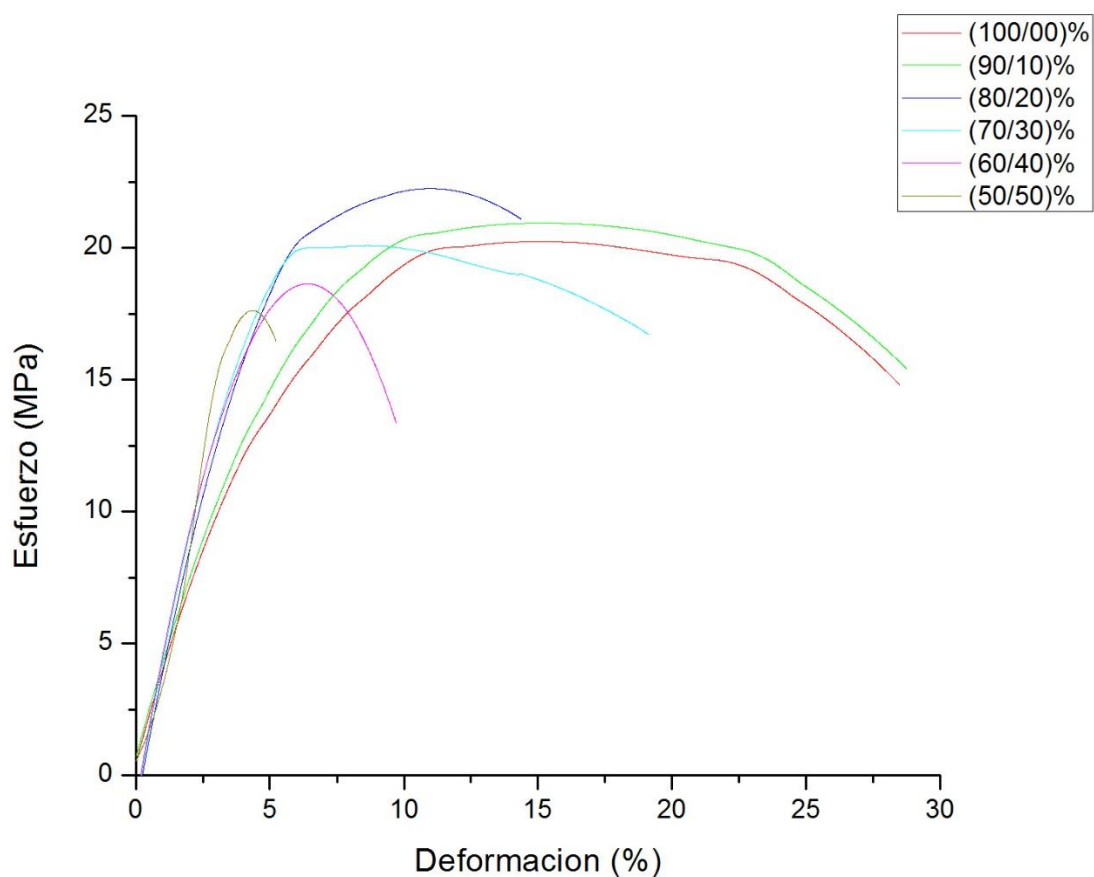


Figura 40. Gráficas a tensión de HDPE/ CaCO₃.

Tabla 7. Promedio de los parámetros a tensión de la formulación HDPE/CaCO₃.

Formulación (p/p)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación Máxima (%)	Módulo Elástico (MPa)
(100/00)	20.31 ± 0.24	26.73 ± 4,27	1138.5 ± 1.09
(90/10)	21.97 ± 0.24	26.93 ± 1.42	1256.2 ± 1.07
(80/20)	22.74 ± 0.38	29.49 ± 0.58	1328.4 ± 1.05
(70/30)	20.74 ± 0.33	14.98 ± 3.55	1463.8 ± 1.07
(60/40)	18.82 ± 0.47	8.06 ± 1.90	1567.6 ± 1.09
(50/50)	17.70 ± 0.77	5.17 ± 1.13	1813.7 ± 1.08

B) POLIPROPILENO (PP).

En la figura 41 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación de la prueba a tensión para el compuesto PP/ CaCO_3 . La secuencia gráfica exhibe un dominio de la matriz polimérica en cargas hasta de 40% donde no se encuentran diferencias significativas en la deformación y el esfuerzo último. El material compuesto elaborado con 50% de carga mineral exhibe, por lo contrario, una rigidez del material observable en una disminución de la deformación y un aumento en su módulo elástico.

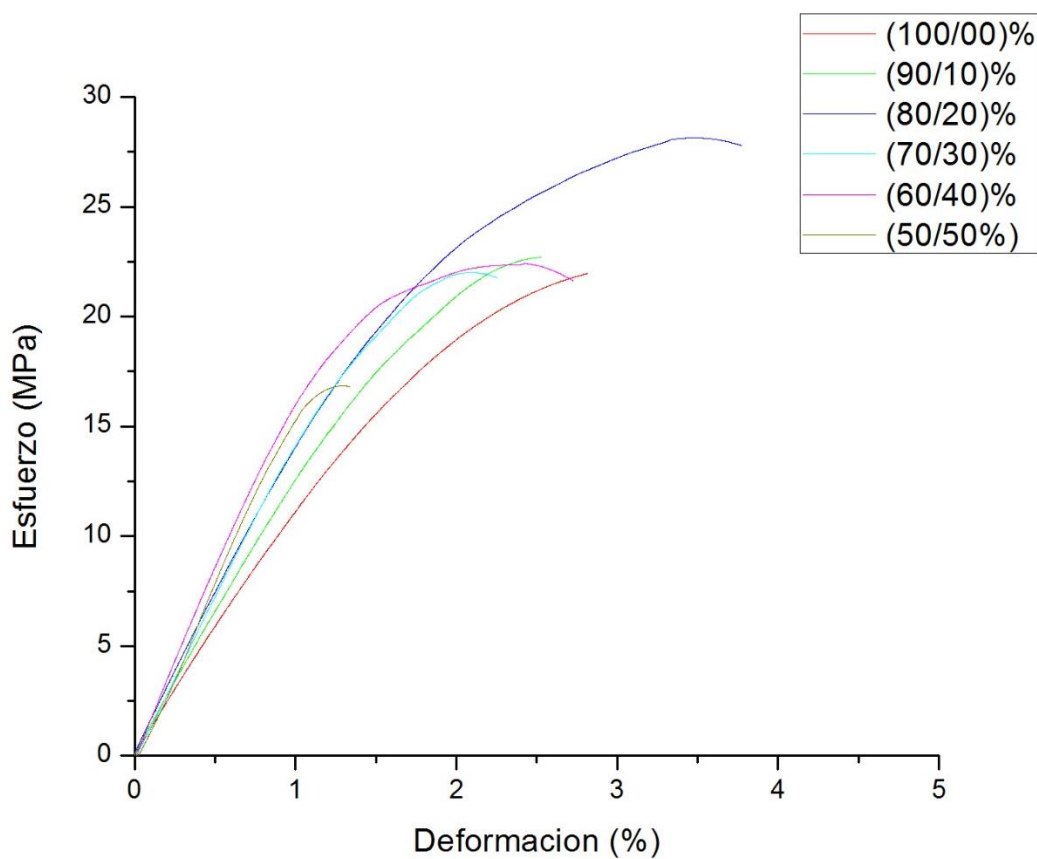


Figura 41. Gráficas a tensión de PP/ CaCO_3 .

Con el incremento de la fracción volumétrica de partículas del CaCO_3 a la matriz polimérica, los valores del esfuerzo máximo y deformación máxima alcanzada van disminuyendo gradualmente, por otra parte el valor del módulo elástico se va incrementado, esto se puede atribuir a que las partículas del CaCO_3 rigidizan al material compuesto, originando que la deformación plástica disminuya. El promedio general de todas las muestras utilizadas se exhibe en la tabla 8, donde se puede analizar con los parámetros obtenidos la tendencia del comportamiento del material compuesto PP/ CaCO_3 .

Tabla 8. Promedio de los parámetros a tensión de la formulación PP/ CaCO_3 .

Formulación (p/p)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación Máxima (%)	Módulo Elástico (MPa)
(100/00)	19.50 ± 3.02	2.07 ± 0.59	1274.5 ± 51.65
(90/10)	22.59 ± 1.06	2.07 ± 0.33	1365.1 ± 61.26
(80/20)	26.78 ± 2.05	3.40 ± 0.48	1549.9 ± 140.19
(70/30)	20.21 ± 0.02	2.14 ± 0.01	1347.8 ± 0.91
(60/40)	20.15 ± 0.87	2.22 ± 0.69	1709.2 ± 282.81
(50/50)	14.77 ± 2.17	1.04 ± 0.22	1629.5 ± 64.90

4.1.2 ANÁLISIS MECÁNICO A FLEXION EN 3 PUNTOS.

A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).

En la figura 42 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación de la prueba a flexión en 3 puntos para el compuesto HDPE/ CaCO_3 .

Las curvas de las primeras formulaciones presentan un comportamiento similar entre sí, a pesar de tener una pequeña cantidad de porcentaje de partículas de CaCO_3 , esto significa que la cantidad de la carga mineral para esta formulación no es factor para afectar las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto originado cuando se encuentra bajo esfuerzos de flexión. Sin embargo, a cargas elevadas de partículas de CaCO_3 existe una disminución de valores mecánicos.

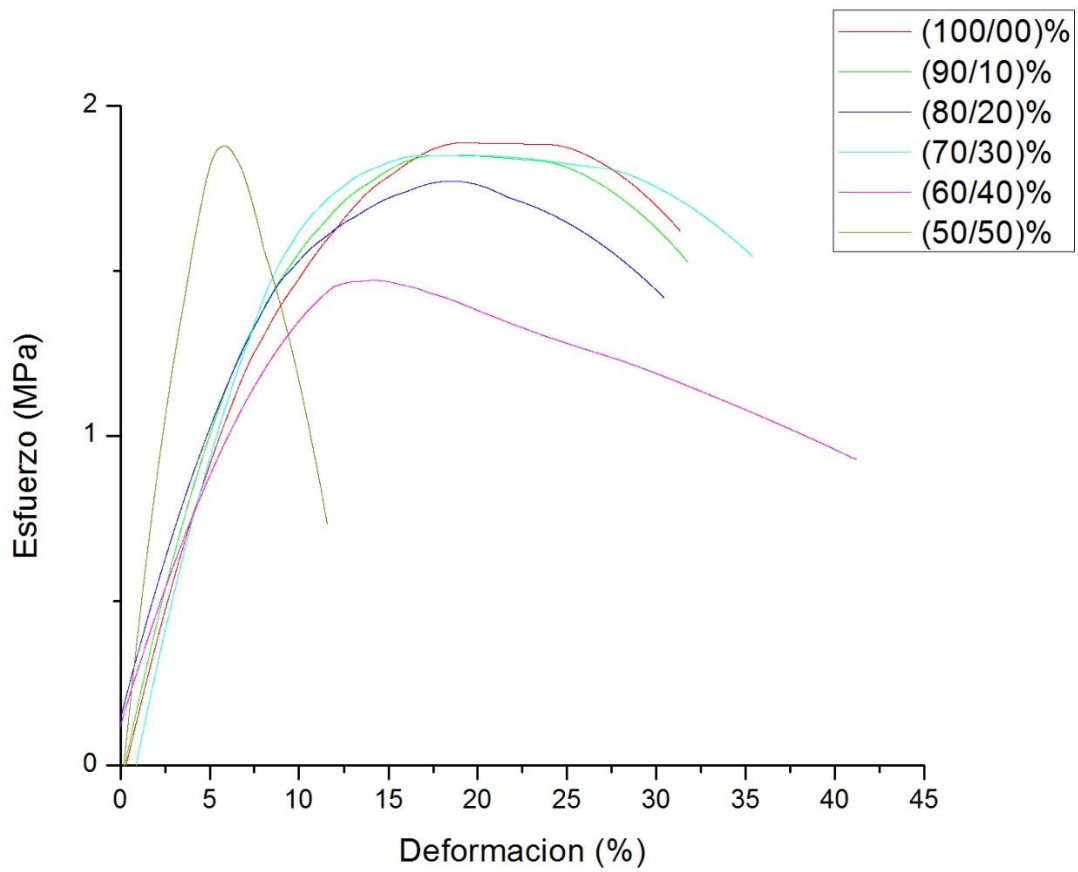


Figura 42. Gráficas a flexion en 3 puntos de HDPE/ CaCO₃.

En la tabla 9 se presentan los valores promedio de las curvas, donde se puede apreciar la misma tendencia de una disminución de los valores de esfuerzo a la resistencia, como un incremento en el módulo elástico, resultado de que el material compuesto es más rígido con el porcentaje de carga utilizado.

Tabla 9. Parámetros a flexión en 3 puntos de la formulacion HDPE/CaCO₃.

Formulación (p/p)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación Máxima (%)	Módulo Elástico (MPa)
(100/00)	1.64 ± 0.18	29.73 ± 5.17	4325.3 ± 34.25
(90/10)	1.74 ± 0.09	32.59 ± 2.43	5382.7 ± 45.96
(80/20)	1.76 ± 0.01	30.97 ± 1,89	6285.4 ± 4.01
(70/30)	1.82 ± 0.07	36.23 ± 2.12	7144.4 ± 12.04
(60/40)	1.44 ± 0.06	40.95 ± 4,49	8612.5 ± 323.79
(50/50)	1.98 ± 0.18	11.17 ± 1.78	9209.6 ± 1277.71

B) POLIPROPILENO (PP).

En la figura 43 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación de la prueba a tensión para el compuesto PP/ CaCO₃.

En las muestras de esta formulación se produce un incremento en los valores obtenidos a la resistencia de fractura con un valor de 2.02 MPa, de igual manera para la deformación máxima sus valores aumentaron alcanzando un promedio de 15.22 %, por otro lado el valor del módulo elástico se incrementó, debido a que la presencia de las partículas agregadas a la matriz polimérica, vuelve más rígido al material compuesto originado. Se mantiene el mismo comportamiento con respecto a la resistencia de la fractura, y no para la deformación máxima que tiene una disminución considerable alcanzando valores de 11.22 %, esto se puede atribuir a que las partículas de CaCO₃ aumentan la resistencia a la fatiga pero disminuyen la deformación plástica del material compuesto.

Este comportamiento se puede evidenciar en la tabla 10, de los valores obtenidos de esta prueba mecánica a flexión.

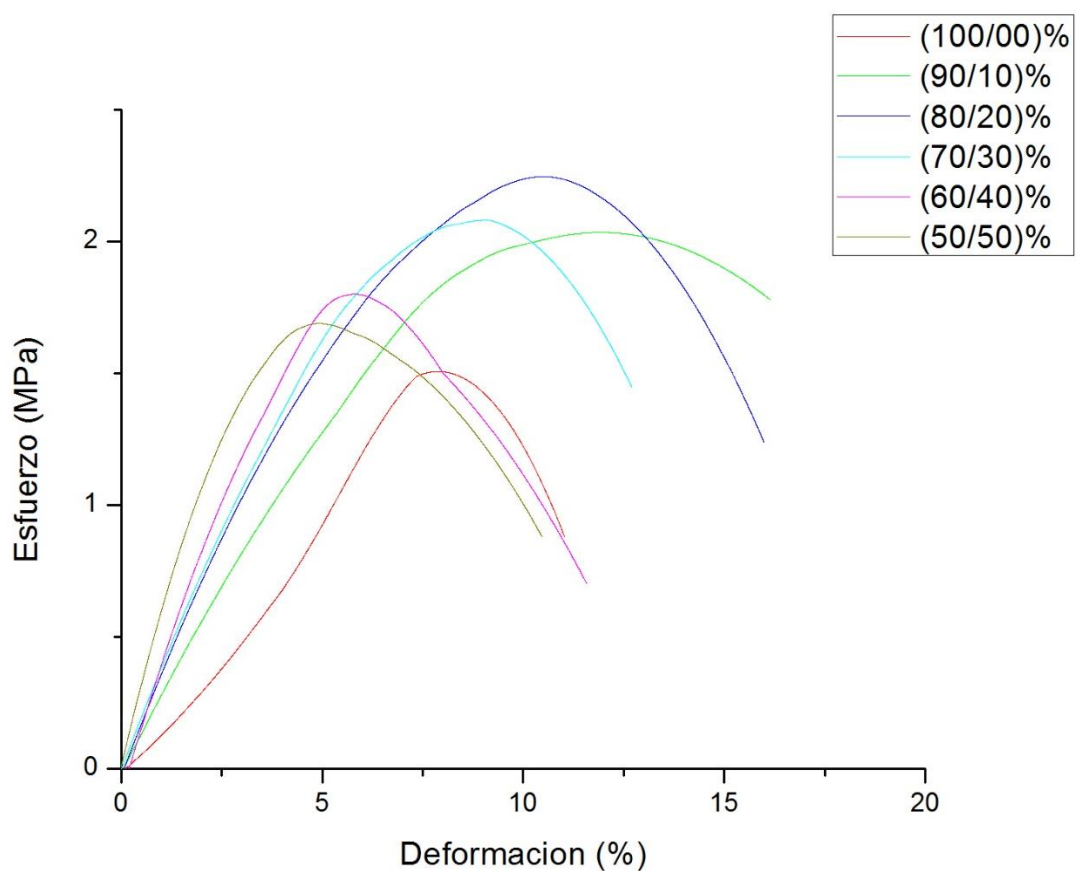


Figura 43. Gráficas a flexión en 3 puntos de PP/ CaCO₃.

Tabla 10. Parámetros a flexión en 3 puntos de la formulacion PP/CaCO₃.

Formulación (p/p)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación Máxima (%)	Módulo Elástico (MPa)
(100/00)	1.50 ± 0.31	8.01 ± 1.24	9549.9 ± 0.63
(90/10)	2.02 ± 0.10	16.02 ± 4.04	11256.7 ± 1055.27
(80/20)	2.17 ± 0.11	14.19 ± 2.99	12852.8 ± 1151.64
(70/30)	2.03 ± 0.06	11.02 ± 2.35	11386.3 ± 325.55
(60/40)	1.95 ± 0.24	11.65 ± 1.69	14120.3 ± 3380.47
(50/50)	1.89 ± 0.24	10.65 ± 1.83	16058.4 ± 532.45

4.1.3 ANÁLISIS DE LAS SEÑALES ACÚSTICAS EN PRUEBA DE Tensión.

La técnica de caracterización no destructiva de Emisión Acústica; consiste en la detección de las ondas elásticas transitorias por la liberación de energía de fuentes localizadas en el campo de esfuerzos creados en el interior del material compuesto durante la creación y propagación de fisuras (Figura 44).

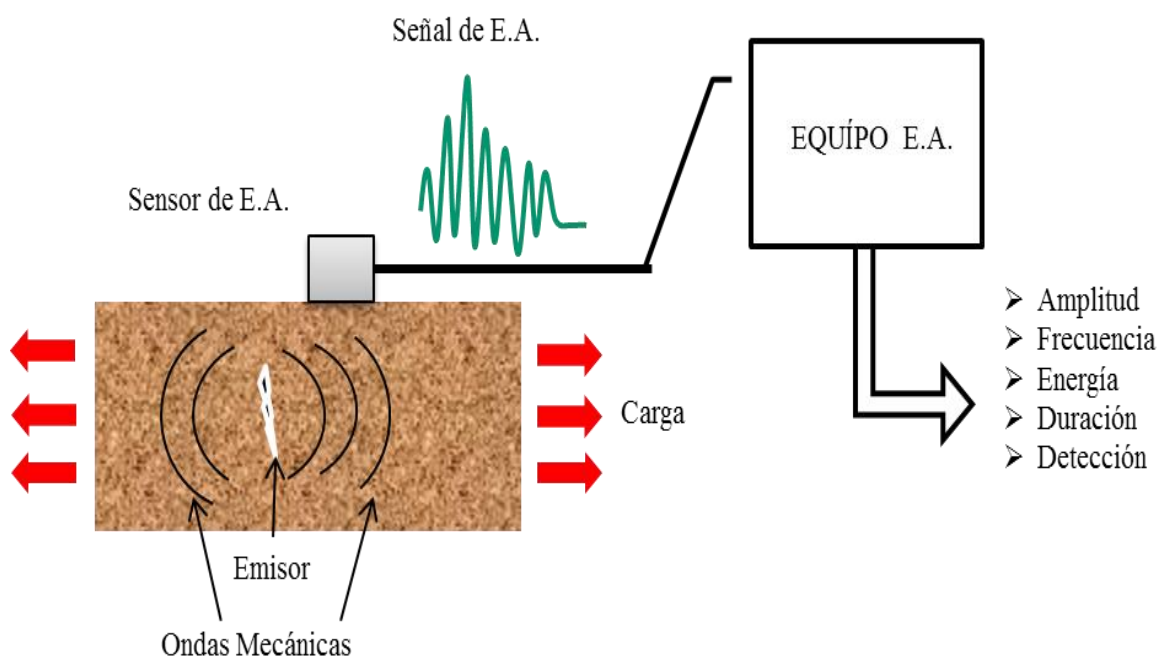


Figura 44. Representación del proceso de detección de señales de E.A.

A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).

Las pruebas de eventos acústicos registrados durante el ensayo a tensión para el material compuesto HDPE/CaCO₃, complementando con un equipo de medición de emisión acústica, se presenta una serie de gráficas en la figura 45, la cual exhibe el comportamiento mecánico del esfuerzo a tensión para los materiales que se han mencionado en las diferentes formulaciones utilizadas.

En cada ensayo se fijó un umbral de 30 dB es aplicado generalmente en la mayoría de los compuestos, manejar este nivel de umbral es idóneo porque si se utiliza un umbral demasiado bajo es más sensible de detectar ruidos externos, y en contraparte un umbral demasiado alto se pierden señales que bien pueden corresponder a microfisuras.

Los resultados obtenidos por Emisión Acústica determinan la influencia de los parámetros estructurales del comportamiento elástico, el daño y la falla de los materiales. Las curvas de esfuerzo deformación exhiben una primera fase lineal elástica en la que no se observan señales acústica indicando que no existe un inicio de falla significativo.

Aparece una segunda fase no lineal relacionada con el inicio de un daño mecánico el cual genera los primeros eventos de emisión acústica los que a su vez son detectados por los sensores y correlacionados con la curva de esfuerzo-deformación. La tercera fase por una discontinuidad en la curva de esfuerzo-deformación; este cambio viene acompañado por señales de alta energía de emisión acústica.

La aparición de señal observado a 90/10% son de baja energía relacionado con falla interfacial, mientras que con el aumento de la fracción volumétrica y el dominio de la carga mineral, el material reduce su capacidad de deformación y de absorber energía, y por lo tanto se observan señales de alta energía correlacionado con la fractura total del material sin que se detectaran señales al inicio de la curva.

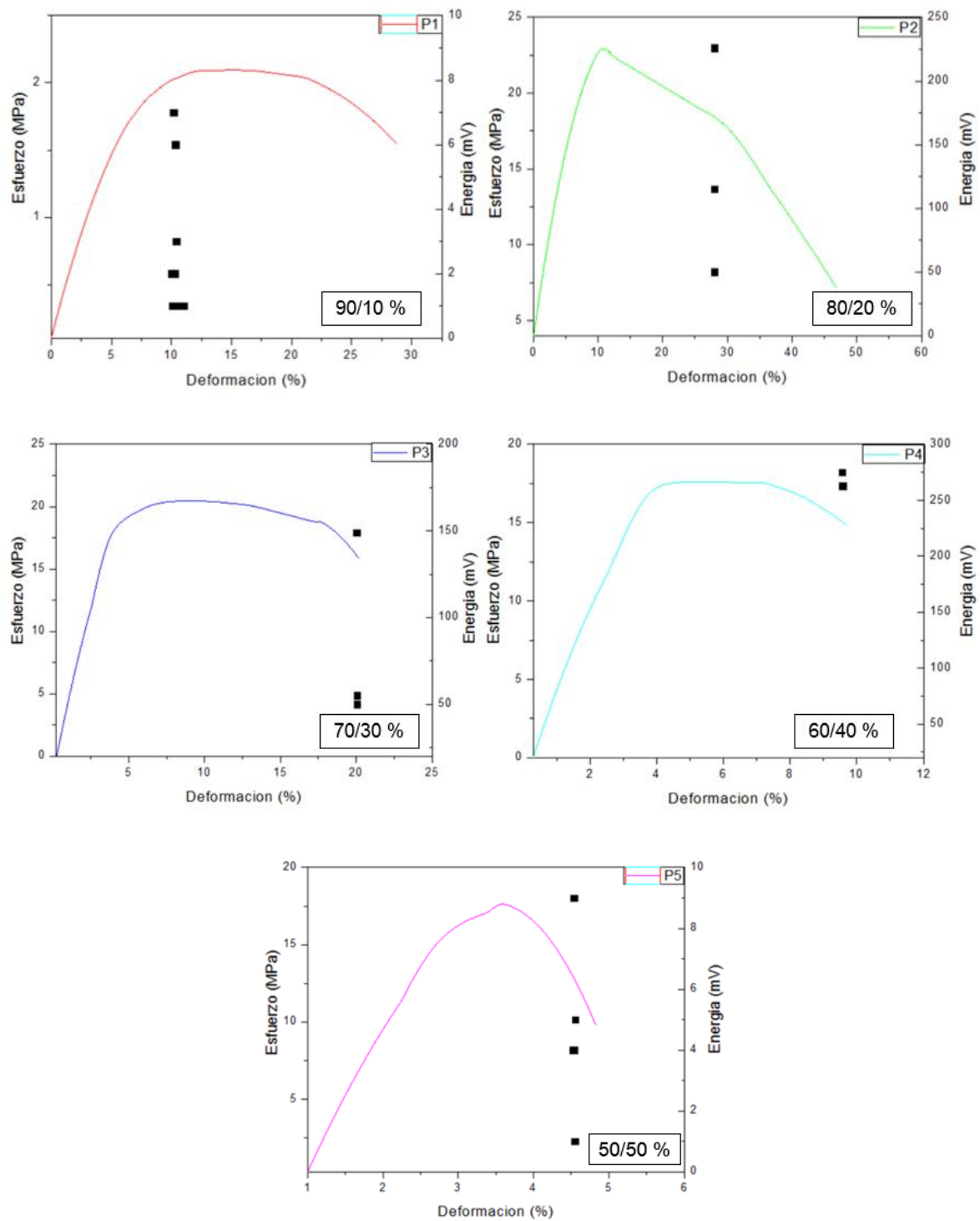


Figura 45. Curvas esfuerzo-deformación, asociado a los eventos acústicos del material compuesto HDPE/CaCO₃.

B) POLIPROPILENO (PP).

La figura 46 presenta las curvas de esfuerzo-deformación para materiales compuesto PP/CaCO₃ en conjunto con los eventos acústicos generados durante el ensayo correspondiente a la liberación de energía durante el proceso de inicio y propagación de micro-fisuras, desprendimiento del material, e inicio y propagación de macro-fisuras en el compuesto.

Las curvas de esfuerzo-deformación ejemplifican como el comportamiento de la matriz, muestra una mayor elongación, esto parece ser un efecto atribuido a la incorporación de partículas de CaCO₃ al polímero. En lo que respecta a los eventos acústicos solamente son detectados aquellos eventos generados por la liberación de una alta cantidad de energía relacionados con la fractura catastrófica del material.

En el caso de las últimas 2 formulaciones utilizadas que se presentan (60/40% y 50/50%), el comportamiento de estas muestras indican una disminución en el esfuerzo máximo así como también para la deformación máxima, se puede atribuir que el aumento de la fracción volumétrica de las partículas de CaCO₃ origina a su vez un aumento de la rigidez del material compuesto. Así mismo, las señales de energía para estas curvas disminuyeron, esto se atribuye a que cuentan con mayor cantidad de partículas de CaCO₃ originando un material compuesto más rígido y menos resistente a la fractura.

Finalmente la correlación entre las señales detectadas de emisión acústica y las curvas de esfuerzo-deformación permiten relacionar el proceso del mecanismo de falla durante el inicio, desarrollo y la propagación de las grietas en el material compuesto hasta la fractura.

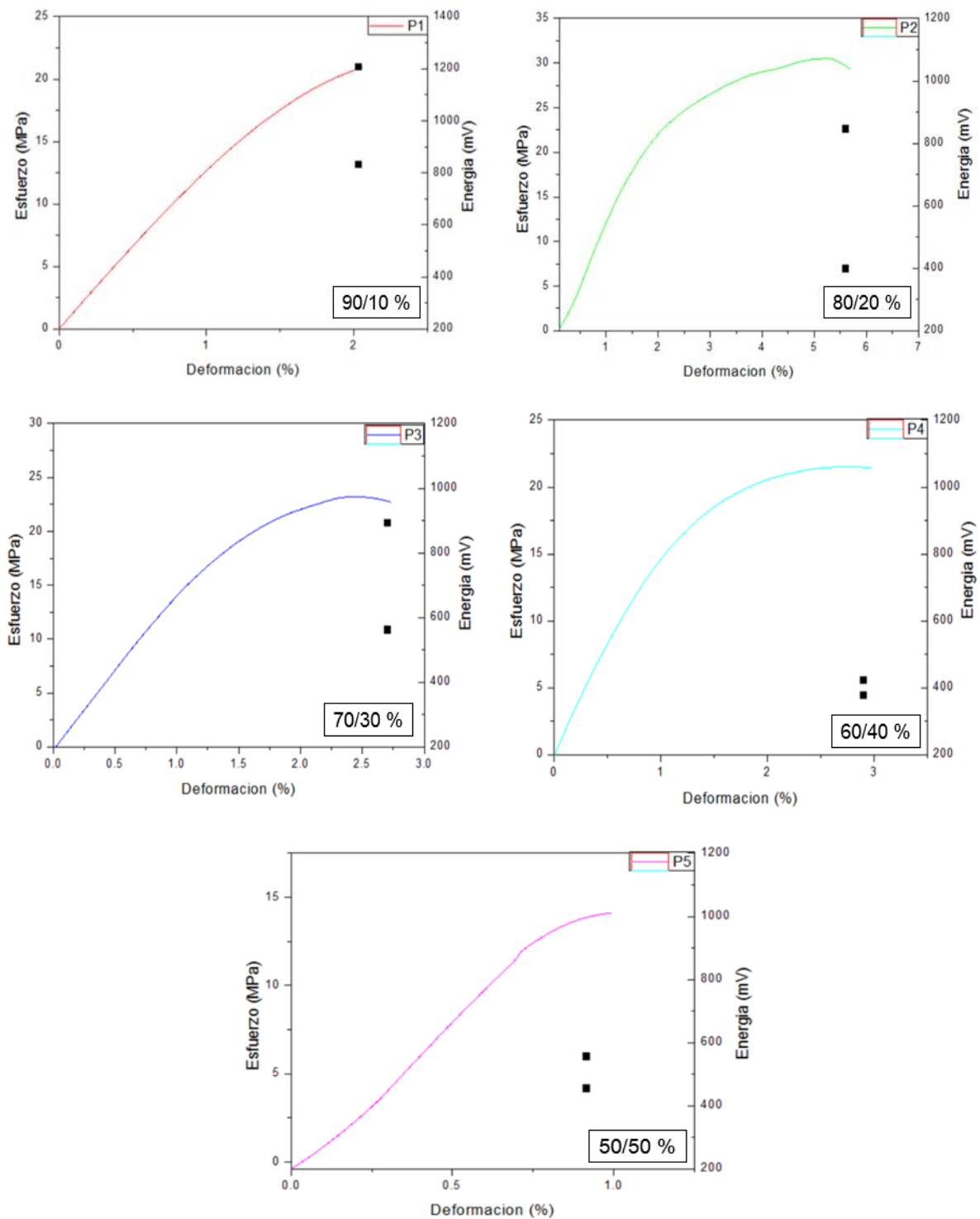


Figura 46. Gráficas Esfuerzo versus Deformación, asociado a los eventos acústicos del material compuesto PP/CaCO₃.

4.1.4 ANÁLISIS DE LAS SEÑALES ACÚSTICAS EN PRUEBA DE FLEXIÓN.

A) POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE).

Para los materiales compuestos con formulaciones de (100/00) %, (90/10) %, (80/20) % y (70/30) % del material compuesto HDPE/CaCO₃ no se registraron eventos acústicos, esto se atribuye a que el dominio de la matriz polimerica en la prueba debido a su plasticidad y a la baja velocidad de la prueba le permite al material absorber energia sin generar indicios de falla significativa que liberen cantidades de energia necesarias para ser detectada por los sensores.

En las curvas presentadas en la figura 47 se detalla el comportamiento del material con los porcentajes más altos de partículas de CaCO₃ utilizadas para este estudio y, se puede observar que los eventos acústicos registrados para estas formulaciones se encuentran en el rango de 4 a 10 mV, es decir, en valores de energia muy baja los cuales pueden ser correlacionados con la falla interfacial matriz/partícula.

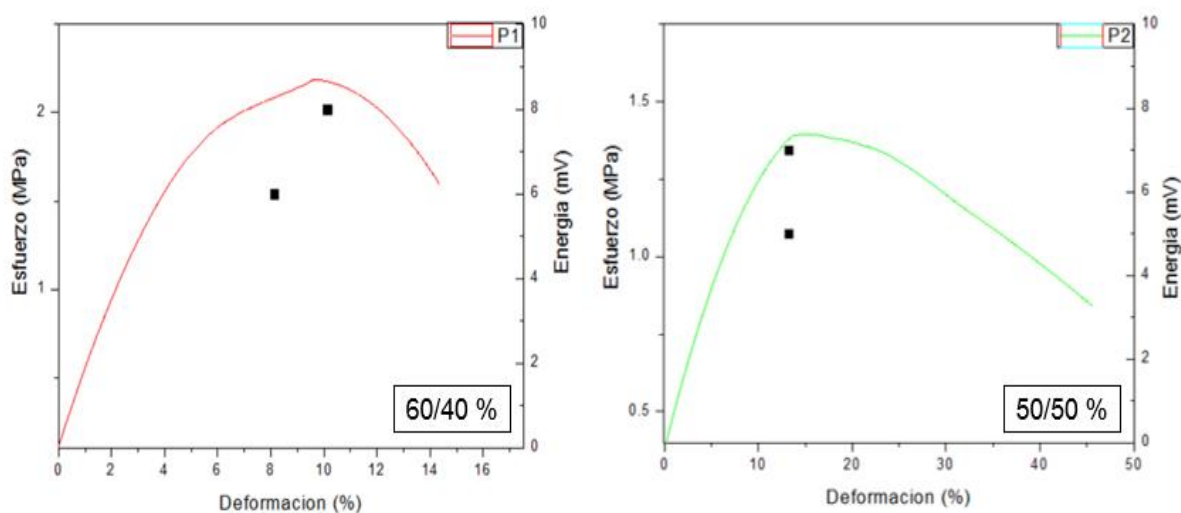


Figura 47. Gráfica Esfuerzo versus Deformación asociado a los eventos acústicos del material compuesto HDPE/CaCO₃.

B) POLIPROPILENO (PP).

En los ensayos a flexión para el material compuesto PP/CaCO₃, (Figura 48), la tendencia fue muy similar a lo observado en las muestras de HDPE/CaCO₃. El comportamiento mecánico para los materiales con formulaciones de (100/00) % y (90/10) % no registraron eventos acústicos.

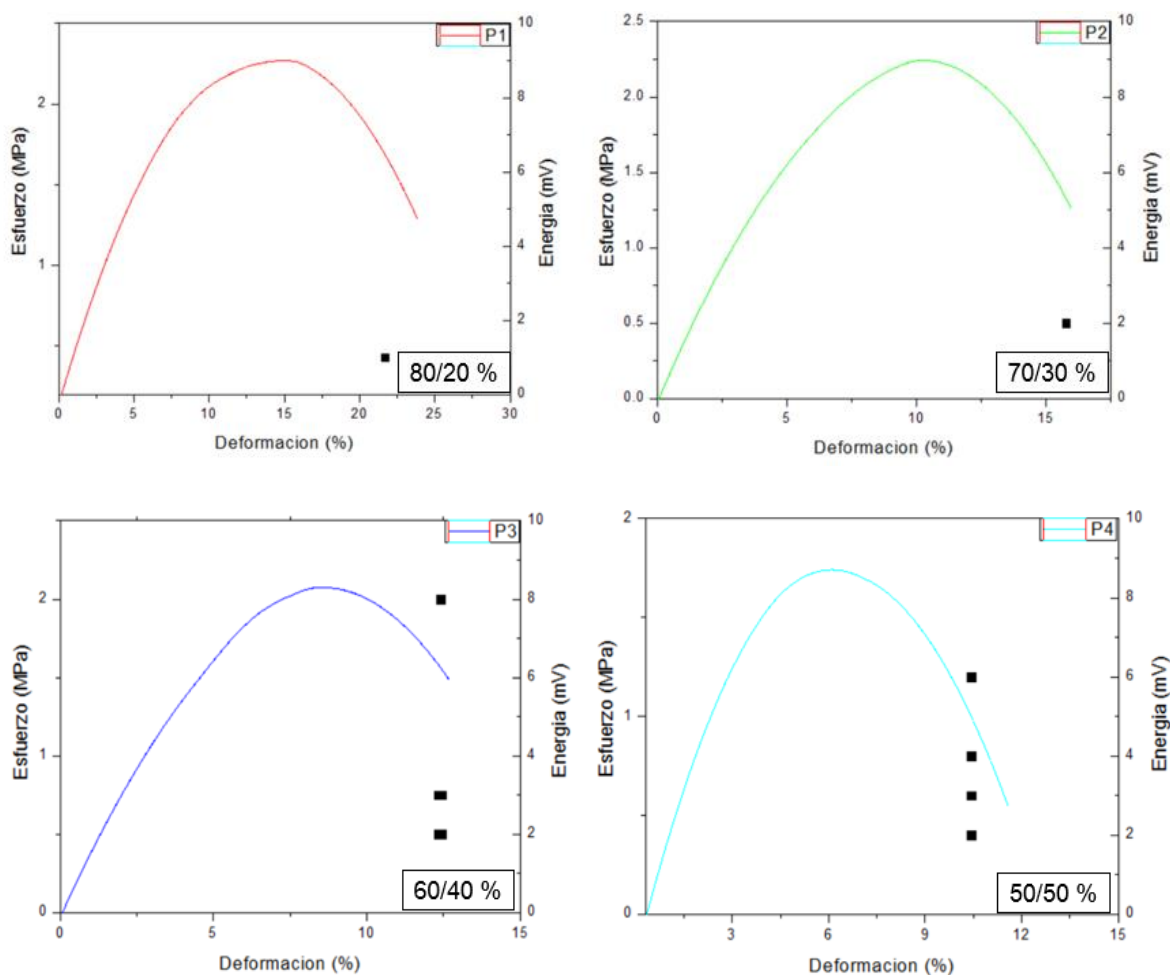


Figura 48. Gráfica Esfuerzo versus Deformación asociado a los eventos acústicos del material compuesto PP/CaCO₃.

En las curvas exhibidas en la figura 48 es posible observar que los eventos acústicos generados se visualizan al final de la prueba cuando ya es evidente un daño significativo que conlleva al fallo de la muestra lo cual sucede con energías bajas de señales E.A que se encuentran en el rango de 2 a 10 mV. Estas fallas se encuentran relacionadas con daño interfacial.

4.2 MECANISMO DE FRACTURA POPUESTO.

Correlacionando la información de E.A con el comportamiento mecánico observado en la curva de esfuerzo deformación es posible proponer una secuencia de mecanismo de fractura de los materiales polímero/ CaCO_3 . Primeramente se generan sitios de concentración de esfuerzos en la interface matriz/partícula que eventualmente son sitios de formación de microgrietas que a su vez generan energías de baja intensidad. Luego, las microfallas coalescen generando grietas de daño significativo que finalmente conllevan a la fractura total del material compuesto originando señales de E.A de alta energía (Figura 49).

Los eventos de falla mecánica que se generan durante las pruebas de tensión y flexión pueden ser explicados y correlacionados a través de las señales E.A y las curvas de esfuerzo-deformación y de esta manera identificar los parámetros acústicos involucrados tales como energía y amplitud de las ondas elásticas producidas durante la disrupción de un daño en el material.

Las señales acústicas generalmente son atenuadas por la naturaleza de un material termoplastico el cual absorbe la energia del esfuerzo aplicado a bajas velocidades lo que permite una relajación en el polímero. Es por esto que a flexión no se detectaron señales acústicas en materiales de bajo contenido de carga.

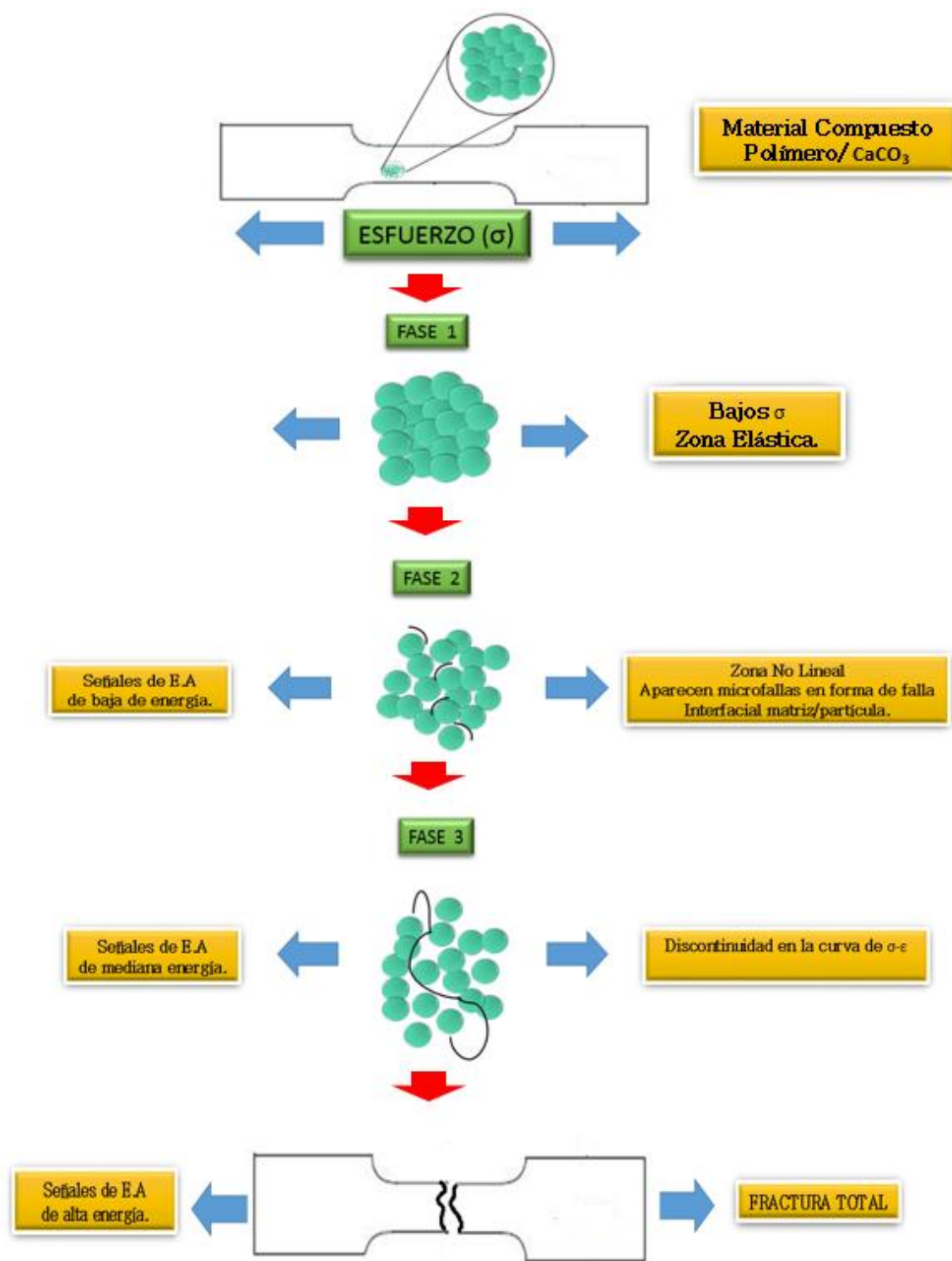


Figura 49. Propuesta de mecanismo de falla matriz/carga mineral.

4.3 ANÁLISIS DE LA PRUEBA DE CALORIMETRÍA DE CONO.

El calorímetro de cono es una técnica de comportamiento de un material a la flama el cual cuantitativamente mide la inflamabilidad inherente de un material a través del uso de oxígeno en consumo calorimétrico. Esta técnica esta estandarizada bajo el nombre ASTM E-1354/ISO 5660. Esta técnica fue inicialmente diseñada como herramienta de seguridad ingenieril pero has ido de gran utilidad como herramienta científica para el entendimiento del comportamiento de un material bajo fuego.

Para el estudio de estas pruebas de calorimétricas, se contó con el apoyo del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), donde fueron enviadas 3 probetas de cada formulación de ambos materiales compuestos HDPE/ CaCO_3 y PP/ CaCO_3 .



Figura 50. Muestras de ambos materiales compuestos que se enviaron para el estudio.

Hay una diversa información obtenida de la prueba en cono calorimétrico. Este dispositivo está equipado con sensores de oxígeno para medir el consumo de O_2 , y una celda para medir la pérdida en masa de la muestra por pirólisis durante la exposición al calor. Empleando esas fuentes de datos, varias medidas son colectadas durante cada prueba las cuales pueden revelar información científica acerca del comportamiento a la inflamabilidad. Para los propósitos de entender la inflamabilidad y el comportamiento en calor de los polímeros, sólo algunos parámetros son discutidos en este trabajo.

4.3.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)

La figura 50 exhibe las fotografías de los materiales compuestos HDPE/ $CaCO_3$ en sus diversas formulaciones después de ser sometida a las pruebas de exposición a la flama de calorimetría de cono.

En esta secuencia de residuos carbonizados, es posible observar el efecto inherente del aumento de la fracción volumétrica de la carga mineral de $CaCO_3$.

Las muestras de (100/00) % de HDPE se volatilizaron casi por completo (96%) al estar constituidos de estructura orgánica. Con el aumento de la carga en el polímero se visualiza una mayor cantidad de residuo que a concentraciones mayores exhibe una superficie rugosa pero sin observarse pérdida efectiva de masa.

Los parámetros calorimétricos se presentan en la tabla 11 donde es posible observar los efectos en el comportamiento a la flama de los materiales. Entre estos valores, el tiempo de ignición, medido en segundos, asume que a tiempos menores significa que la muestra es más fácil de prenderse bajo un flujo de calor particular.

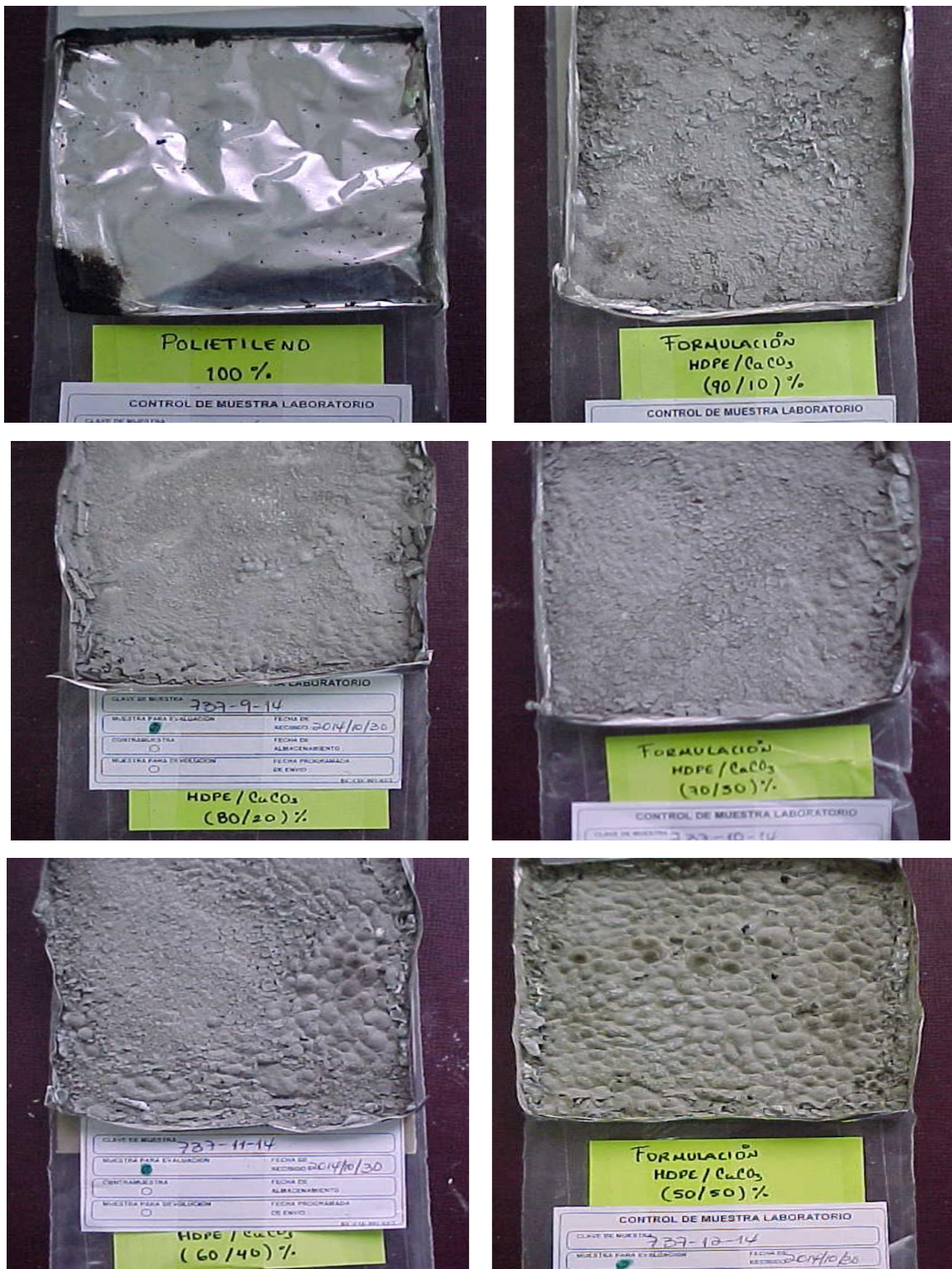


Figura 50. HDPE/ CaCO₃ después de la prueba de calorimetría de cono.

Siendo la muestra (50/50) % la de menos tiempo de ignición, se tomaría como la más rápida en prenderse. Sin embargo, los valores arrojados en los parámetros de pico máximo (KW/m^2) y liberación total de calor (MJ/m^2) indican un comportamiento de mayor resistencia a la flama. Un valor de gran importancia es el valor de la razón de expansión de llama (*Fire Growth Rate*, FIGRA) el cual es un parámetro de ingeniería de seguridad determinado con la división del tiempo del pico (*Time to Peak*, *HRR*) el cual es tiempo que toma para alcanzar el máximo calor de liberación entre el tiempo del pico (*Time to peak*, *HRR*) dado en KW/m^2 por segundo. FIGRA representa la tasa de expansión del fuego en un material una vez expuesto al calor. Por lo tanto un valor elevado de FIGRA sugiere que la llama se expande y puede llegar a prender los objetos cercanos.

Los valores FIGRA para las muestras (50/50) % y (60/40) % fueron los más bajos indicando que son los materiales que presentan las mejores propiedades para su posible aplicación en estructuras donde se pretenda emplear materiales resistentes al fuego y que retarden su expansión.

Tabla 11. Parámetros de la prueba de calorimetría de cono para el material compuesto HDPE/CaCO₃.

Descripción de la muestra	Espesor de la muestra	Tiempo de ignición	Pico de la tasa de liberación de calor (HRR)	Tiempo de tasa máxima de calor (HRR)	Tiempo de encendido (HRR-Tíg)	Valor promedio de la tasa de liberación de calor (HRR)	Masa inicial	Perdida de masa total	Peso perdido	liberación de calor total	Promedio efectivo de calor de combustión	MARHE	FIGRA
	(mm)	(s)	(kW/m ²)	(s)	(s)	(kW/m ²)	(g)	(g)	%	(MJ/m ²)	(MJ/kg)	(kW/m ²)	(kW/m ²)
737-7-14 100% POLIETILENO	2.80	99	2138.7	200	101	897.7	26.351	25.2252	95.73	134.70	52.96	569.3	10.69
737-8-14 PE/CaCO₃ (90/10)	2.68	83	1492.7	205	122	605.5	29.039	25.9287	89.3	135.63	52.20	482.8	7.28
737-9-14 PE/CaCO₃ (80/20)	2.87	62	1607.4	190	128	635.9	31.0318	24.8343	80.03	130.5	52.52	533.2	8.46
737-10-14 PE/CaCO₃ (70/30)	2.76	64	981.4	165	101	427.9	33.302	23.2002	69.67	111.31	48.62	422.5	5.94
737-11-14 PE/CaCO₃ (60/40)	2.89	58	948.6	200	142	518.1	37.8419	22.4160	59.24	103.7	47.47	429.54	4.74
737-12-14 PE/CaCO₃ (50/50)	2.83	71	776.1	195	124	428.7	38.7650	18.7928	48.50	90.12	-----	340.18	3.98
	2.81	66	796.9	195	129	427	37.0989	18.6336	50.23	87.64	47.63	344.27	4.09

Descripción de la muestra	Tiempo de inicio de Ignición (s)	Tiempo de apagado (s)
737-7-14 100% POLIETILENO	99	235
737-8-14 PE/CaCO₃ (90/10)	83	307
737-9-14 PE/CaCO₃ (80/20)	62	267
737-10-14 PE/CaCO₃ (70/30)	64	324
737-11-14 PE/CaCO₃ (60/40)	58	259
737-12-14 PE/CaCO₃ (50/50)	71	283

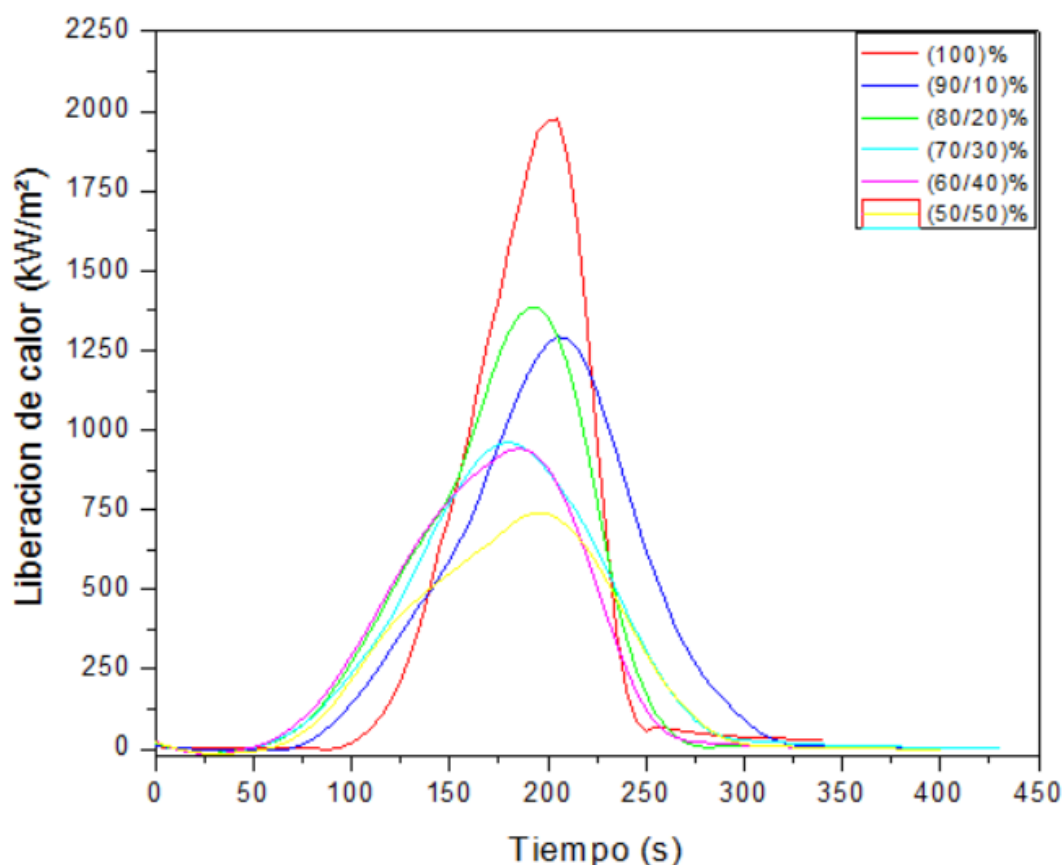


Figura 51. Curvas de liberación de calor-tiempo para HDPE/ CaCO₃.

La figura 51 exhibe las curvas de liberación de calor contra el tiempo de exposición al fuego durante la combustión de la muestra. Mientras el pico obtenido sea mayor el material es más vulnerable a la auto-propagación de la flama en la muestra en la ausencia de una flama externa o fuente de ignición. Así mismo, mientras más alto sea el valor del pico, se estima que es más fácil que el material en llamas pueda causar que objetos cercanos se prendan. Observando la figura 51, es posible comentar que el efecto que conlleva el aumento de la concentración de la carga mineral en la matriz polimérica es evidente. A mayor concentración de carga el valor de KW/m² disminuye. Planteando nuevamente la versatilidad de los materiales a (50/50) % y (60/40) % en aplicaciones de retardamiento a la flama.

4.3.2 MUESTRAS DE POLIPROPILENO.

La figura 52 exhibe las fotografías de los materiales compuestos PP/ CaCO_3 en sus diversas formulaciones después de ser sometida a las pruebas de exposición a la flama de calorimetría de cono. La tendencia del comportamiento calorimétrico en estas muestras es similar a las observadas con las muestras HDPE/ CaCO_3 . La muestra a (100/00) % se elimina en 83% mientras que el residuo va en aumento con la carga mineral añadida al sistema polimérico. En estas muestras se notaron más zonas carbonizadas que en el sistema anterior.

El tiempo de ignición en los materiales ensayados indican un menor tiempo para las muestras a (50/50) % sin presentar una diferencia significativa con el resto de las formulaciones. Los valores arrojados para el tiempo de pico (*Time to Peak HRR*) correlaciona el tiempo para un material alcanzar la salida de calor, valor relacionado con la propagación de la flama y su expansión. Retraso en el tiempo de pico infiere que la difusión de la flama será más lento para esa muestra en particular, por lo contrario, un HRR menor implica que la flama se extenderá rápidamente a lo largo de la superficie de la muestra una vez que se halla encendido. La tabla 12 indica que las muestras de (50/50) % exhibieron valores menores de pico máximo asemejando su tendencia con lo observado para muestras de HDPE/ CaCO_3 .

Los valores obtenidos para la razón de expansión de llama (*Fire Growth Rate*, FIGRA), también favorece los materiales elaborados con concentraciones de (50/50) % y (60/40) %.

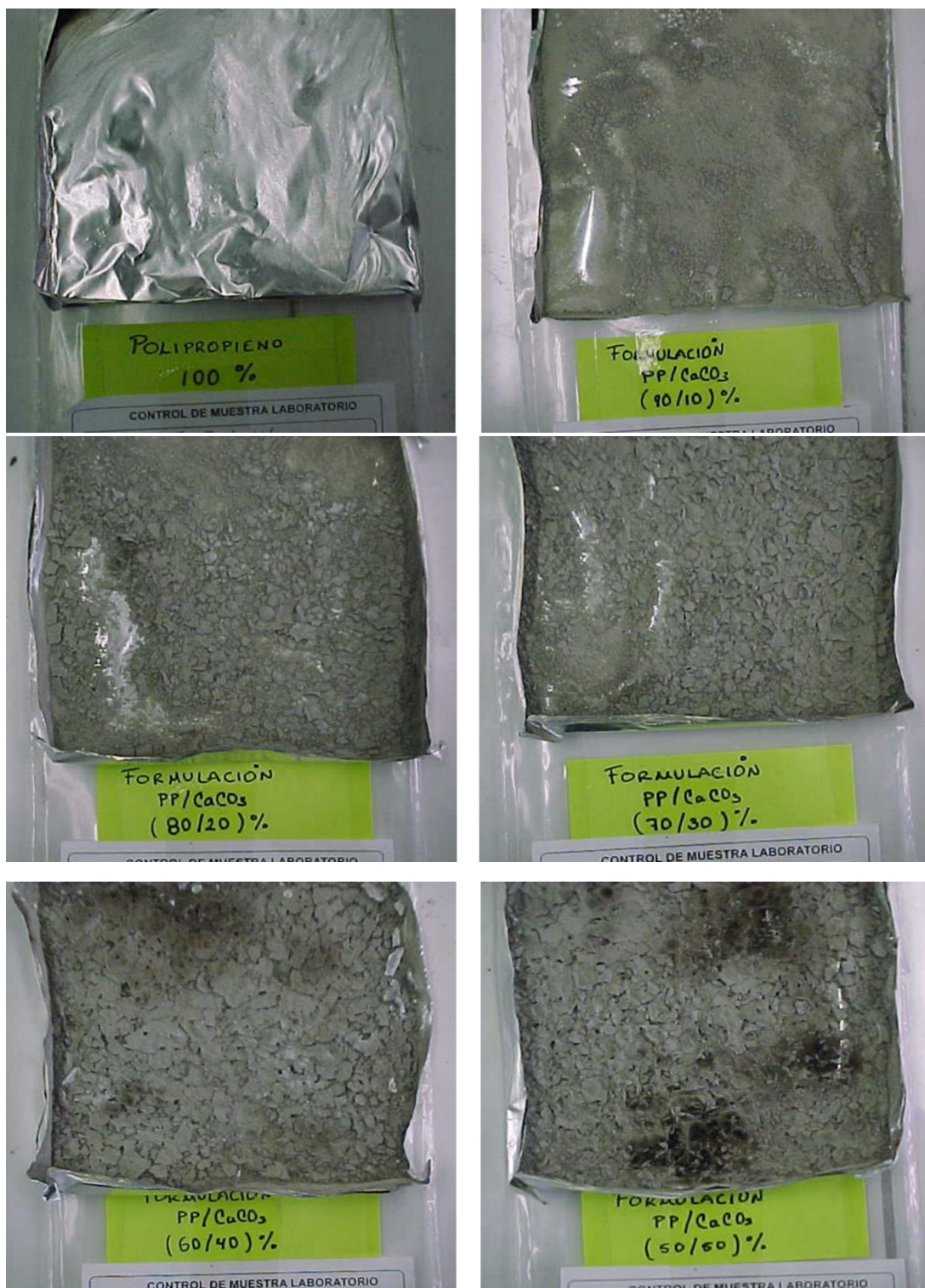


Figura 52. PP/ CaCO₃ después de la prueba de calorimetría de cono.

Tabla 12. Parámetros de la prueba de calorimetría de cono para el material compuesto PP/CaCO₃.

Descripción de la muestra	Espesor de la muestra	Tiempo de ignición	Pico de la tasa de liberación de calor (HRR)	Tiempo de tasa máxima de calor (HRR)	Tiempo de encendido (HRR-Tig)	Valor promedio de la tasa de liberación de calor (HRR)	Masa inicial	Perdida de masa total	Peso perdido	liberación de calor total	Promedio efectivo de calor de combustión	MARHE	FIGRA
	(mm)	(s)	(kW/m ²)	(s)	(s)	(kW/m ²)	(g)	(g)	%	(MJ/m ²)	(MJ/kg)	(kW/m ²)	(kW/m ²)
737-1-14 100% POLIPROPILENO	2.88	41	1691	135	94	543	25.87	21.3794	82.64	92.3	46.28	507.7	12.53
	2.75	44	1117	125	81	558	25.4026	20.5143	80.76	100.4	49.7	481.7	8.94
737-2-14 PP/CaCO₃ (90/10)	2.86	61	523.5	180	119	215	27.5236	----	----	61.4	41.98	195	2.90
	2.94	40	1475.3	165	125	657	27.9806	23.0249	82.29	111.68	49.28	573.47	8.94
737-3-14 PP/CaCO₃ (80/20)	2.58	35	1186	135	100	483	25.2284	21.5018	85.23	70.06	32.45	424.31	8.78
	2.87	36	1171.5	170	134	526	28.9104	----	----	115.74	----	516	6.89
737-4-14 PP/CaCO₃ (70/30)	2.93	37	944.8	150	113	432.7	30.8744	21.7047	70.3	108.25	50.31	451.7	6.30
	2.92	36	1259.8	180	144	452.8	31.7636	----	----	111.02	38.14	500.2	7.00
737-5-14 PP/CaCO₃ (60/40)	3.05	33	581.7	205	172	337	35.8186	21.4519	59.9	99.42	46.29	373	2.83
	3.29	34	531.5	240	206	302.7	38.4732	23.0296	59.86	99.93	44.36	352.7	2.21
737-6-14 PP/CaCO₃ (50/50)	2.67	32	657	160	128	401.1	33.3279	21.1111	63.34	82.26	38.79	388	4.11
	2.81	36	580	150	114	405.7	35.5212	18.0806	50.90	89.32	48.92	373.6	3.87

Descripción de la muestra	Tiempo de inicio de ignición (s)	Tiempo de apagado (s)
737-1-14 100% POLIPROPILENO	41 / 44	212 / 208
737-2-14 PP/CaCO₃ (90/10)	61 / 40	330 / 195
737-3-14 PP/CaCO₃ (80/20)	35 / 36	165 / 257
737-4-14 PP/CaCO₃ (70/30)	37 / 36	289 / 228
737-5-14 PP/CaCO₃ (60/40)	33 / 34	325 / 363
737-6-14 PP/CaCO₃ (50/50)	32 / 36	232 / 257

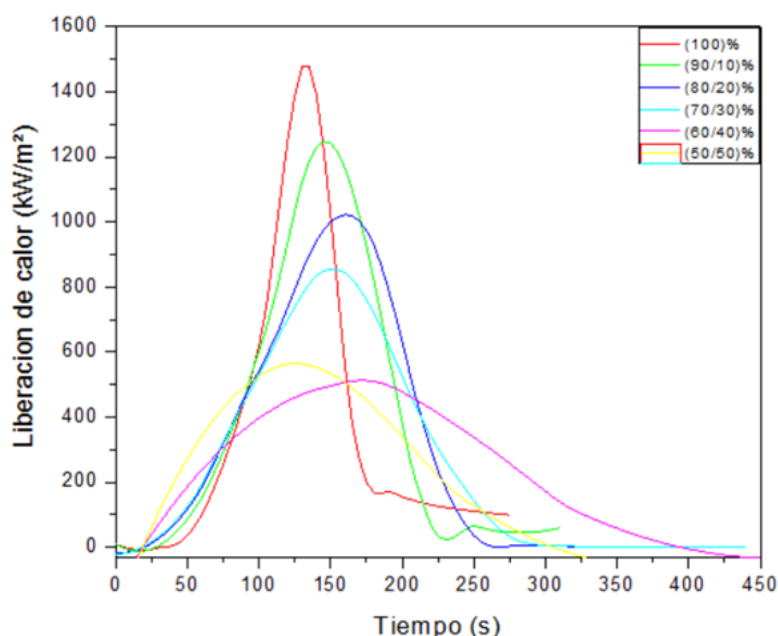


Figura 53. Curvas de liberación de calor-tiempo para PP/CaCO₃.

La figura 53 presenta las curvas de los picos máximo de cada formulación de PP/CaCO₃ donde las muestras de (50/50) % exhibieron valores menores de liberación de calor aunque en un intervalo de tiempo más amplio. Se observa notoriamente el efecto del aumento en la concentración de la carga mineral. A cargas menores los materiales exhiben un pico mayor con áreas de tiempo menores, es decir se consumen rápidamente, mientras que cuando la concentración del contenido de la partícula de CaCO₃ aumenta, el tiempo de consumo se extiende a niveles bajos de liberación de calor.

La tendencia entre ambas matrices poliméricas fue muy semejante, ambas se comportan sin diferencias significativas al entrar en contacto con un flujo constante de energía calorífica en el sistema del equipo del cono calorimétrico. Sin embargo, la adición de la carga mineral de CaCO₃ si es notorio su efecto en el comportamiento al fuego actuando como retardante a la flama minimizando los efectos de expansión de la llama.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La utilización del carbonato de calcio como carga funcional inicialmente proporciona una serie de ventajas en diversas propiedades mecánicas dependiendo de sus posibles aplicaciones así como económica, por la abundancia de este mineral en la zona suroeste del país. La adición de CaCO_3 produce un material cuyas propiedades mecánicas varían por efecto de la fracción volumétrica de la carga con respecto a la matriz polimérica.

Se demuestra que el uso de la técnica de Emisión Acústica es una herramienta de caracterización del comportamiento micromecánico de materiales bajo diversos esfuerzo externos. De esta manera se identificaron los diversos eventos de falla que generan ondas elásticas en los materiales ensayados ya a correlacionarlos con la curva de esfuerzo-deformación. Se establece de esta manera que los primeros indicios de daño aparecen como fallas de muy baja energía que suceden en la interface matriz/partícula, mientras que al llegar el material cerca de la fractura total, la energía emitida es mayor.

Las partículas de CaCO_3 incorporadas a las matrices poliméricas utilizadas para esta investigación son diversas en su estructura dimensional, sin embargo mantuvo una excelente dispersión en la matriz polimérica. Su efecto en los ensayos a la flama en el cono calorimétrico permitió establecer parámetros de efectividad como retardante a la flama. Nuevamente la formulación de los materiales fue un factor determinante. Los materiales con concentraciones mayores (50/50) % y (60/40) % exhibieron propiedades que retardan inflamabilidad (condiciones de iniciar una combustión si se le aplica una fuente de calor a suficiente temperatura,) aunque tengan mayor índice de ignición (conjunto de condiciones físicas -presión, temperatura- necesarias para que la sustancia empiece a arder).

Finalmente se ha demostrado que la inflamabilidad de los materiales compuestos a base de polímero continua siendo un problema científico complejo ya que no es posible encontrar una solución simple y directa sobre todo si se toma en cuenta las concentraciones del retardante empleado. Sin embargo con el uso de técnicas como el cono calorimétrico, la investigación de retardantes a la flama se encuentra cada vez menos como una ciencia empírica; conociendo este fenómeno y como aplicarlo permitiendo la selección efectiva de aditivos, carga, etc. para producir polímeros resistentes al fuego.

Se puede afirmar que la adición de cargas de carbonato de calcio sobre poliolefinas representa una alternativa altamente económica en relación de costos de otros materiales de relleno y a su vez aumentar un mejor comportamiento de exposición a la flama, sin disminuir las propiedades requeridas para la elaboración de nuevos productos.

9. REFERENCIAS.

- [1] Adkins, C. (2005). An introduction to thermal physics. Cambridge University Press.
- [2] Boehm, R. (2007). Desing analysis of thermal systems. Jonh Wiley and Sons.
- [3] Barrales., J. (1998). Revista de Plásticos Modernos, 75, 503.
- [4] Bras, S. B. (2003). Fire Retardant Plastics in Flammability Handbook. Munich: Ed. J. Troitzsch, Hanser Verlag Pub.
- [5] Bourbigot, M. L. (1998). Fire retarded intumescent thermoplastics formulations, synergy and synergistic agents. En Fire Retardancy of polymers: The Use of intumescence (págs. 64-75). Cambridge, UK: Ed. M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Camino, S. Duquesne and R. Delobel, Royal Society of Chemistry.
- [6] Troitzsch, J. (1990). Internacional Plastics Flammability Handbook. Hanser Munich: 2a Ed
- [7] E, M. J. (2006). Physical Properties of Polymers Handbook . American Institute of Physics.
- [8] L. Clerc, L. F.-C. (2005). Polymer Degradation. Puñalada 88.
- [9] Troitzsch, J. (1990). Internacional Plastics Flammability Handbook. Hanser Munich: 2a Ed.
- [10] Shaw, J. R. (2002). Fire- Retardant and Flame-Resistant Treatments of Cellulosic Materials. NFPA Fire Portection Handbook 18 edición.

- [11] Grant, C. (2002). Halon Desing Calculations. En The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (págs. Sección 4- Capítulo 6). Tercera edición.
- [12] C. Huggett Mater fuego., 4 (1980), p. 61.
- [13] T.R. Hull, J. C. (2000). Polymer Int.
- [14] Markstein, G. (1986). Proc Combustion Inst.
- [15] P. Blomqvist, A. L. (2001). Fire Mater.
- [16] Bellayer S, Tavard E, Duquesne S, Piechaczyk A, Bourbigot S. Mechanism of intumescence of a polyethylene/calcium carbonate/stearic acid system. Polymer Degradation and Stability 2009; 94(5):797–803.
- [17] D.J. Irvine, J.A. McCluskey, I.M. Robinson Fire hazards and some common polymers Polym Degrad Stab, 67 (3) (2000), pp. 383–396.
- [18] EA Woycheshin, I. Sobolev J. Fuego. Retardante. Chem, 2 (1975), p. 224.
- [19] Bin Li, Song-Mei Li, Jian-Hua Liu, Mei Yu. “The heat resistance of a polyurethane coating filled with modified nano-CaCO₃.” Prog. Org. Coat., 73 (2014), pp. 232–238.
- [20] Keum, D., Naka, K., and Chujo, Y. (2003). “Unique cristal morphology of hydrophobic CaCO₃ composite by sodium trisilanote in a misture of a wáter-miscible organic solvent and wáter” Journal of Cristal Growth (259), 411-418.
- [21] CSIC. (2007, Volumen I). Ciencia y tecnología de los materiales plásticos. Plásticos modernos.

- [22] Gijsman, M. D. (2009). Polym degrad stab. 67 (3), pp. 383–396
- [23] J. G. Ibanez, A. A.-O.-G. (2008). Polym degrad. 34 (5), pp. 358-360
- [24] K. Lebek, T. H. (2005). Productos de la combustión de la quema de PVC rígido bajo diferentes condiciones de incendio fuego y polímeros: Materiales y conceptos para la preservación de riesgos, ACS. ACS Symposium, (págs. 334-47). N°922 Oxford University Press.
- [25] Dietz, A. G. (2003). Plásticos para arquitectos y constructores. Londres: Reverté. S. A.
- [26] Plástico, E. d. (2000). Poliéster termoplástico-PET. En Instituto Mexicano del Plástico Industrial (págs. 433-453). Segunda edición, Tomo I.
- [27] Serope Kal pakjian, S. R. (2002). Manufacturaa, ingeniería y tecnología.
- [28] CSIC, C. y. (1990). Plásticos Modernos, Vol. I.
- [29] Kim, H.S.; Yang, H.S.; Kim, H.J.; Park, H.J. 2004. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 76: 395-404.
- [30] M. W. Keller, S. R. (2008). Polymer. En White and N.R Sottos (págs. 49, 3136-3145).
- [31] Velasco J, Morhain C, Arencón D, Sánchez M, Martínez A, Evaluación del refuerzo del talco en compuestos inyectados de polipropileno, Revista de Plásticos Modernos, 75, 265 (1998).

- [32] Chi-Ming Chan, Jingshen Wu, Jian-Xiong Li, Ying-Kit Cheung, Polypropylene/calcium carbonatenanocomposites, *Polymer* 43 (2002) 298–2992.
- [33] Kwon HJ, Jar PYB, (2005) *Polymer* ; 46(26): 12480-12492
- [34] William D. Callister Jr (1995) *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Ed. Reverté, S.A.
- [35] Rice JR, *Journal of Applied Mechanics* 1968; 35: 379-389
- [36] Westergaard HM, *Journal of Applied Mechanics* 1939; 6: 49-53.
- [37] McCrum N. G., Buckley C. P. and Bucknall C. B. (1997). “Principles of Polymer engineering,” Oxford Science Publication, 2da edition, Great Britain, pp. 45-60
- [38] Gere-Timoshenck, “Mecánica de Materiales”, segunda edición, grupo. Editorial Ibero.
- 39] A .R. Horrocks, B. K. (Received 15 de September 2003; accepted 1 October 2003, Available online 26 November 2004). Developments in flame retardant textiles- a review. En *Polymer Degradation and Syability* (págs. 3-12). Bolton UK: Center for Materials Research and Innovation, Bolton Institute, Dean Road, Bolton BL3, 5AB, UK.
- [40] Beyer, G. (October 2002). Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymer. *Plastic Aditivies y Compounding*, 22-28.
- [41] Chattopadhyay, D. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 1068-1133.

- [42] Duquesne, S. B. (Received 16th February 2007, Accepted 21st March 2007). Fire retardan polymers: recent developements and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 2283-2300.
- [43] F. Laoutid, L. B.-C. (2008). New prospect in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Material Science and Enginnering R*.
- [44] Hellier, C. J. (2003). *Handbook of nondestructive evaluation* . New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill.
- [45] Sheng Zhang, A. R. (26 of August 2003). A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress In Polymer Science*, 1518-1538.
- [46] Shui-Yu Lu, I. H. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polym*, 1662-1721.
- [47] Bohse, J. (20 of January 2000). Acoustic emission characteristics of micro-failure processes in polymer blends and composites. *Composites science and technology*, 1213-1226.
- [48] D.Betteridge, J. V. (13 de Abril de 1981/revisado el 29 de Mayo de 1981). Acoustic emission and e.s.r studies of polymers under stress. En *ICI Petrochemicals and Plastic Division* (págs. 178-184). Welwyn Garden City, Herts Ucrania (UK): SA2 8PP.
- [49] Vincenzo Busico, R. C. (Reccived 16 de July; accepted 6 December 2000). *Microstructure of Polypropylene*. Naples, Italy: Elsevier Science Ltd.

- [50] S. Hugueta, N. G. (2002). Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyeste. *Composites Science and Technology*, 1434-144.
- [51] Soberanis, R. R. (2011). *Acoustic Emmision Technique, an Overview as a Characterization Tool in Materials Science*. Mérida: Centro de Investigación Científica de Yucatán.
- [52] Kawamoto, S. (s.f.). *Acoustic Emission and Acousto-Ultrasonic Techniques for Wood and Wood-Based Composites*. USDA, 1-10.
- [53] M. Giordano, A. C. (Reccived 19 de September 1977; revised 13 de January 1998; accepted 21 de January 1998). An acoustic-emission characterization of the failure modes in polymer-composite materials. En U. O. Departament of Materials and Production Engineering. Italy: Elsevier.
- [54] Hamstad, M. A. (1986). A Review: Acoustic Emission, a Toll for Composite-Materials Studies. *Experimental Mechanics*, 7-13.