



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN  
DEL TÍTULO DE INGENIERO EN PETROQUÍMICA.**

**TEMA: DESARROLLO DE COMPUESTOS DE  
POLICLORURO DE VINILO (PVC) CON RETARDANTE DE  
LLAMA, PARA SU USO COMO RECUBRIMIENTO DE  
CABLES ELÉCTRICOS EN LA EMPRESA MILLPOLÍMEROS  
S.A. EN LA CIUDAD DE AMBATO-ECUADOR.**

**AUTOR: WILSON FRANCISCO MALAVÉ VACA**

**DIRECTOR: LIC. VIRGINIA VALBUENA, Ph.D.**

**LATACUNGA**

**2018**




**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA  
INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo titulado, **“DESARROLLO DE COMPUESTOS DE POLICLORURO DE VINILO (PVC) CON RETARDANTE DE LLAMA, PARA SU USO COMO RECUBRIMIENTO DE CABLES ELÉCTRICOS EN LA EMPRESA MILLPOLÍMEROS S.A. EN LA CIUDAD DE AMBATO-ECUADOR.”**, realizado por **WILSON FRANCISCO MALAVÉ VACA**, ha sido guiado y revisado periódicamente, el mismo cumple con las normas estatutarias establecidas por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a **WILSON FRANCISCO MALAVÉ VACA** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, marzo de 2018.

  
Lic. Virginia Valbuena Ph.D.  
DIRECTORA





**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, **Wilson Francisco Malavé Vaca**, con cedula de ciudadanía N° 050238715-2 declaro que el presente proyecto de investigación, **“DESARROLLO DE COMPUESTOS DE POLICLORURO DE VINILO (PVC) CON RETARDANTE DE LLAMA, PARA SU USO COMO RECUBRIMIENTO DE CABLES ELÉCTRICOS EN LA EMPRESA MILLPOLÍMEROS S.A. EN LA CIUDAD DE AMBATO-ECUADOR.”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, marzo de 2018.

---

**Wilson Francisco Malavé Vaca**

**C.C.: 0502387152**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN**

Yo, **WILSON FRANCISCO MALAVÉ VACA**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE la publicación, en la biblioteca virtual de la Institución del trabajo **“DESARROLLO DE COMPUESTOS DE POLICLORURO DE VINILO (PVC) CON RETARDANTE DE LLAMA, PARA SU USO COMO RECUBRIMIENTO DE CABLES ELÉCTRICOS EN LA EMPRESA MILLPOLÍMEROS S.A. EN LA CIUDAD DE AMBATO-ECUADOR.”**, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi exclusiva responsabilidad y autoría.

Latacunga, marzo de 2018.

---

**Wilson Francisco Malavé Vaca**

**C.C.: 0502387152**

## **DEDICATORIA**

A Dios, a mis padres y hermanas por su incondicionalidad y amor infinito. A mi tío Antonio por su apoyo y confianza. A mi pequeño Jordy por su cariño fraterno. Y a toda mi familia por su inmenso soporte.

## AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por la salud y la vida,

A mis padres por su incondicional apoyo,

A mis hermanas y mi pequeño Jordy por su complicidad y amor fraterno,

A mi querido tío Antonio por su invaluable ejemplo y aliento en todo momento,

A mi familia y amigos,

A mis profesores y tutora Virginia Valbuena por su inmensa ayuda para llevar a cabo este proyecto.

Al Ing. David Lozano y el personal profesional de los laboratorios de desarrollo y de control de calidad de la empresa MILLPOLIMEROS S.A.

Un agradecimiento especial a la Sra. Victoria Navas, presidente de la empresa MILLPOLIMEROS S.A. por su cordialidad, colaboración y su apertura para realizar este proyecto.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA .....	i
CERTIFICACIÓN.....	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	iii
AUTORIZACIÓN.....	iv
DEDICATORIA .....	v
AGRADECIMIENTO .....	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	vii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT .....	xviii

## CAPÍTULO I

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.	Problemática.....	1
1.2.	Propuesta.....	1
1.3.	Objetivos.....	2
1.3.1.	Objetivo General.....	2

1.3.2.	Objetivos Específicos.....	2
1.4.	Hipótesis.....	3

## **CAPÍTULO II**

<b>2.</b>	<b>FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>4</b>
2.1.	Polímeros. ....	4
2.2.	Combustión de polímeros. ....	4
2.3.	Retardantes de llama. ....	6
2.4.	Cables y alambres. ....	9
2.5.	Material de aislamiento .....	10
2.6.	Técnicas de análisis de polímeros.....	11
2.6.1.	Ensayos para determinación de propiedades físicas y mecánicas.....	12
2.6.2.	Técnicas de análisis térmico.....	14
2.7.	Policloruro de Vinilo (PVC). ....	17
2.8.	Proceso de producción en la empresa MILLPOLÍMEROS S.A.....	19

## **CAPÍTULO III**

<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>20</b>
3.1.	Introducción .....	20
3.2.	Materiales y Equipos.....	20
3.2.1.	Materiales y reactivos: .....	20
3.2.2.	Equipos.....	21
3.3.	Proceso de elaboración de los compuestos .....	22



3.4.	Formulación de compuestos.....	23
3.5.	Caracterización de los compuestos desarrollados.....	25
3.5.1.	Medición de propiedades físicas y mecánicas. ....	26
3.5.2.	Análisis térmico de los compuestos elaborados.....	31

#### **CAPÍTULO IV**

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>34</b>
4.1.	Proceso de elaboración de compuestos.....	34
4.2.	Medición de las propiedades mecánicas de cada compuesto.....	34
4.2.1.	Ensayo de densidad.....	34
4.2.2.	Ensayo de dureza. ....	38
4.2.3.	Ensayo de índice de fluidez.....	41
4.2.4.	Resistencia a la tracción y elongación. ....	44
4.2.5.	Envejecimiento acelerado. ....	48
4.3.	Medición de las propiedades térmicas de cada compuesto.....	54
4.3.1.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	54
4.3.2.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	66

#### **CAPÍTULO V**

<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>79</b>
5.1.	Conclusiones.....	79
5.2.	Recomendaciones.....	80

<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>84</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Tipo de resina por su valor K. ....	18
<b>Tabla 2.</b>	Formulación de compuestos de cables de PVC con retardantes de llama. ....	24
<b>Tabla 3.</b>	Nomenclatura de los compuestos de cable producidos. ....	25
<b>Tabla 4.</b>	Condiciones de operación para el análisis de DSC. ....	32
<b>Tabla 5.</b>	Condiciones de operación del ensayo de TGA. ....	33
<b>Tabla 6.</b>	Valores de densidad de los compuestos de cable elaborados. ....	35
<b>Tabla 7.</b>	Dureza Shore de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama. ....	39
<b>Tabla 8.</b>	Índice de fluidez de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama. ....	42
<b>Tabla 9.</b>	Resistencia a la tracción de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama. ....	45
<b>Tabla 10.</b>	Elongación de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama. ....	46
<b>Tabla 11.</b>	Retención de resistencia a la tracción de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama. ....	49
<b>Tabla 12.</b>	Retención de elongación de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama. ....	50
<b>Tabla 13.</b>	Valores correspondientes a los procesos determinados en el ensayo de DSC de los compuestos formulados. ....	58
<b>Tabla 14.</b>	Valores del proceso de degradación de los compuestos con mejor desempeño en análisis de DSC. ....	64

<b>Tabla 15.</b> Temperaturas al 25 %, 50 % y 75 % de pérdida de masa y porcentaje de residuo de los compuestos de cable desarrollados.....	72
<b>Tabla 16.</b> Velocidad de pérdida de masa correspondiente al proceso de degradación de los compuestos con mejor desempeño de cada tipo de formulación. ....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación esquemática del proceso de combustión de los polímeros. ....	5
<b>Figura 2.</b> Ciclo de combustión de los polímeros y posibles etapas de actuación de los retardantes de llama. ....	8
<b>Figura 3.</b> a) Termograma convencional, b) Termograma diferencial. ....	16
<b>Figura 4.</b> Estructura de la molécula de policloruro de vinilo (PVC). ....	17
<b>Figura 5.</b> Diagrama de la obtención de PVC. ....	17
<b>Figura 6.</b> Diagrama del proceso de elaboración de los compuestos. ....	23
<b>Figura 7.</b> Placas y probetas para efectuar los ensayos: a) compuesto en polvo ( dry blend ), b) compuesto peletizado, c) placa rectangular, d) probetas cilíndricas, e) probetas corbatines, f) cordón de cable. ....	26
<b>Figura 8.</b> Equipo de medición de densidad. ....	27
<b>Figura 9.</b> Equipo de medición de dureza Shore. ....	28
<b>Figura 10.</b> Equipo para ensayo de índice de fluidez. ....	29
<b>Figura 11.</b> Equipo, materiales y dispositivo para ensayo de tracción y elongación. ....	30
<b>Figura 12.</b> Estufa universal UF75. ....	31
<b>Figura 13.</b> Equipo de DSC. ....	32
<b>Figura 14.</b> Equipo de TGA. ....	33
<b>Figura 15.</b> Representación gráfica de la densidad de los compuestos de cable en función de la dosis de $Sb_2O_3$ añadida. ....	36

<b>Figura 16.</b> Representación gráfica de la densidad de los compuestos de cable en función de la dosis de ATH añadida. ....	37
<b>Figura 17.</b> Representación gráfica de la densidad de los compuestos de cable formulados con mezclas de ambos aditivos.....	38
<b>Figura 18.</b> Representación gráfica de dureza Shore de los compuestos de cable con diferentes dosis de $Sb_2O_3$ . ....	40
<b>Figura 19.</b> Representación gráfica de dureza Shore de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.....	40
<b>Figura 20.</b> Representación gráfica de dureza Shore de los compuestos de cable formulados con mezclas de ambos aditivos.....	41
<b>Figura 21.</b> Representación gráfica del índice de fluidez de los compuestos de cable con diferentes dosis de $Sb_2O_3$ . ....	43
<b>Figura 22.</b> Representación gráfica del índice de fluidez de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.....	43
<b>Figura 23.</b> Representación gráfica del índice de fluidez de los compuestos de cable formulados con mezclas de ambos aditivos. ....	44
<b>Figura 24.</b> Representación gráfica de la resistencia a la tracción y elongación de los compuestos de cable con diferentes dosis de $Sb_2O_3$ .....	47
<b>Figura 25.</b> Representación gráfica de la resistencia a la tracción y elongación de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.....	47
<b>Figura 26.</b> Representación gráfica de la resistencia a la tracción y elongación de los compuestos combinados.....	48

<b>Figura 27.</b> Representaciones gráficas de resistencia a la tracción y elongación, inicial y final, de los compuestos de cable con diferentes dosis de $Sb_2O_3$ . .....	51
<b>Figura 28.</b> Representaciones gráficas de resistencia a la tracción y elongación, inicial y final, de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH. ....	52
<b>Figura 29.</b> Representaciones gráficas de resistencia a la tracción y elongación, inicial y final, de los compuestos combinados. ....	53
<b>Figura 30.</b> Termograma característico de la resina de PVC. ....	55
<b>Figura 31.</b> Termograma DSC de los compuestos de cable con diferentes dosis de $Sb_2O_3$ . ....	60
<b>Figura 32.</b> Termograma DSC de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH. ....	61
<b>Figura 33.</b> Termograma de DSC de los compuestos de cable combinados.....	62
<b>Figura 34.</b> Superposición de los Termogramas DSC de las formulaciones con mejor desempeño retardante de llama de los tres tipos de compuestos desarrollados. ....	65
<b>Figura 35.</b> Termograma de TGA convencional y diferencial, característicos del PVC. ....	67
<b>Figura 36.</b> Termograma TGA de los compuestos de cable con diferentes dosis de $Sb_2O_3$ . ....	68
<b>Figura 37.</b> Termograma TGA de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH. ....	69
<b>Figura 38.</b> Termograma de TGA de los compuestos de cable combinados.....	70

<b>Figura 39.</b> Termograma TGA del compuesto de cable con 2 phr Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
<b>Figura 40.</b> Termograma TGA del compuesto de cable con 5 phr de ATH.....	76
<b>Figura 41.</b> Termograma TGA del compuesto de cable con 2 phr de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10 phr de ATH. ....	77



## RESUMEN

Se han analizados los efectos causados por la adición de los aditivos retardantes de llama en las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los compuestos de policloruro de vinilo (PVC) desarrollados en la empresa MILLPOLIMEROS S.A. En primer lugar, se realizaron formulaciones utilizando un solo aditivo retardante de llama utilizando trióxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) e hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Añadiendo 2 phr de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se obtuvo una temperatura de inicio de degradación de 300 °C. Con una dosis de 5 phr de ATH se obtuvo una velocidad de pérdida de masa de 2,15 %/min. Sin embargo, las propiedades mecánicas se vieron afectadas con la adición de estos aditivos, a tal punto que el índice de fluidez disminuyó a 0,99 g/10 min, en el caso de un compuesto con 10 phr de ATH, lo cual representa un 93 % menos que el valor normado para este tipo de compuestos. Se formularon compuestos combinando  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y ATH, obteniéndose propiedades mecánicas desfavorecidas. El índice de fluidez se mantuvo en valores inferiores a 3 g/10 min, en el mejor de los casos. En cuanto a las propiedades térmicas se notó la aparición de un proceso de cristalización previo a la degradación del material. Se determinó que el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tiene un mejor desempeño como aditivo retardante de llama para el PVC.

### PALABRAS CLAVE:

- **POLICLORURO DE VINILO (PVC)**
- **RETARDANTES DE LLAMA**
- **DEGRADACIÓN**

## ABSTRACT

The effects caused by the addition of flame retardant additives in the physical, mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride (PVC) compounds in the MILLPOLIMEROS SA company were analyzed. Firstly, formulations were made using only one flame retardant additive that uses antimony trioxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) and aluminum hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). By adding 2 phr of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a degradation onset temperature of 300 °C was obtained. At a dose of 5 phr of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a mass loss rate of 2.15 %/min was obtained. However, the mechanical properties are affected with the addition of these additives, such a point that the flow index decreased to 0.99 g/10 min, in the case of a compound with 10 phr of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , which represents a 93% less than the normal value for this type of compounds. Combinations were formulated combining  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , obtaining disadvantaged mechanical properties. The flow index remained at values below 3 g/10 min, at the best case. As regards the thermal properties, the appearance of a crystallization process to the degradation of the material was noted. It was determined that  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  has better performance as a flame retardant additive for PVC.

### KEYWORDS:

- **POLYVINYL CHLORIDE (PVC)**
- **FLAME RETARDANTS**
- **DEGRADATION**

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Problemática.

La empresa MILLPOLIMEROS S.A. ubicada en la ciudad de Ambato fundamenta su actividad económica en la fabricación y comercialización de compuestos de PVC de dos tipos: rígidos y flexibles. Sin embargo, debido a la demanda del mercado y los requerimientos de seguridad contra incendios para construcciones e instalaciones públicas, MILLPOLIMEROS S.A. pretende expandir su producción con la fabricación de compuestos para recubrimiento de cables eléctricos, para lo cual se deben desarrollar nuevos compuestos que incluyan aditivos que modifiquen las características físicas, mecánicas y térmicas del material.

### 1.2. Propuesta.

El cambio de matriz productiva que atraviesa actualmente el Ecuador, repercute en actividades de sectores productivos como lo son las industrias de construcción, infraestructuras, telecomunicaciones, etc., que utilizan con frecuencia materiales eléctricos producidos en el país pero que carecen de propiedades retardantes de llama y supresión de humo, lo cual limita sus aplicaciones a altas temperaturas. Para intentar solventar dicho aspecto, existen varias empresas productoras de compuestos poliméricos incursionando en el desarrollo de compuestos de PVC para su uso como material de recubrimiento de cables, como lo es la empresa MILLPOLIMEROS S.A. ubicada en la ciudad de Ambato, que ha impulsado el desarrollo del presente trabajo con la finalidad de ampliar su mercado diversificando el uso del PVC que produce.

En ese sentido, el presente trabajo se planteó con la finalidad de desarrollar compuestos de PVC con retardante de llama a escala de laboratorio, contando con el apoyo técnico-económico de la empresa MILLPOLIMEROS S.A., debido al interés que esta posee en expandir su producción con materiales de recubrimiento de cables eléctricos. La etapa experimental consistió en realizar ensayos de producción variando el tipo y la cantidad de retardante de llama, a fin de encontrar la formulación que le confiriera las mejores propiedades al producto elaborado, lo cual se logró a través de la caracterización fisicoquímica, mecánica y térmica de las muestras obtenidas.

### **1.3. Objetivos.**

#### **1.3.1. Objetivo General.**

Desarrollar compuestos de Policloruro de Vinilo (PVC) con retardante de llama, para su uso como recubrimiento de cables eléctricos, en la empresa MILLPOLIMEROS S.A.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos.**

- Realizar formulaciones para el desarrollo de los compuestos de cable.
- Producir los compuestos formulados a escala de laboratorio.
- Realizar caracterización fisicoquímica y mecánica de la materia prima y los compuestos desarrollados, con la finalidad de verificar si cumplen o no con los parámetros establecidos para su comercialización, así como comprobar la efectividad de la modificación.
- Efectuar un análisis comparativo del desempeño de los compuestos desarrollados para establecer cuál de todas las formulaciones resulta ser la más satisfactoria.

#### **1.4. Hipótesis.**

Los aditivos retardantes de llama confieren, a los compuestos desarrollados, características favorables necesarias para la industria de recubrimientos de cables eléctricos.

## CAPÍTULO II

### **2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE.**

#### **2.1. Polímeros.**

Los polímeros son compuestos de origen natural constituidos por unidades que se repiten a lo largo de la estructura. Se clasifican, de acuerdo al tipo de monómero que lo constituyen, en: homopolímeros, aquellos que presentan un solo tipo de unidad de repetición, copolímeros y terpolímeros, aquellos que se repiten al menos dos y tres unidades distintas respectivamente.

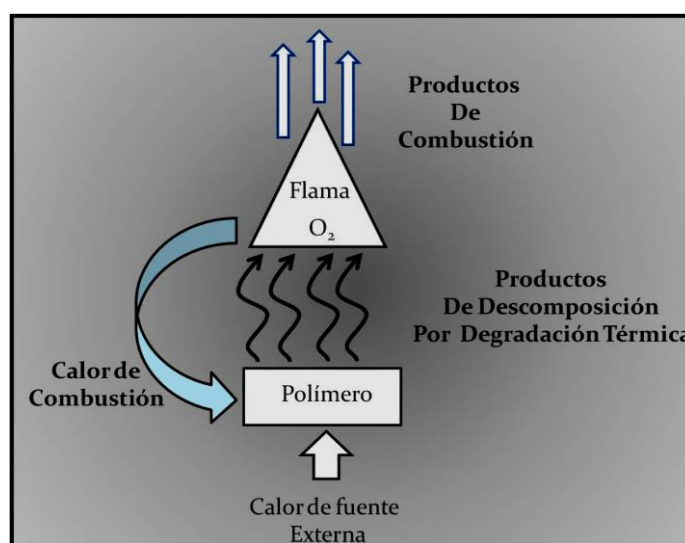
El proceso de polimerización puede llevarse a cabo según dos métodos generales polimerización por reacción en cadena y polimerización por reacción en etapas (Morrison & Boyd, 1998). La polimerización por reacción en cadena consiste de una serie de reacciones, en cada una de las cuales se consumen una partícula reactiva y se produce otra similar, por tal motivo cada reacción individual depende de la anterior. Dichas partículas reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones. Un ejemplo es la polimerización del cloruro de vinilo, en cuyo caso, las partículas propagadoras de la cadena son radicales libres y cada uno de ellos se une a una molécula del monómero para formar un nuevo radical libre de mayor tamaño que puede continuar reaccionando (Morrison & Boyd, 1998).

#### **2.2. Combustión de polímeros.**

Los polímeros, debido a su estructura molecular, formada principalmente por carbono e hidrógeno, son altamente combustibles (Laoutid, Bonnaud, Alexandre, Lopez-cuesta, & Dubois, 2009). El PVC es un polímero altamente inflamable, que en presencia de oxígeno y una fuente de ignición (llama o chispa) se oxida,

sufriendo el conocido proceso de combustión, una reacción de descomposición en la que se libera calor. El calor que liberan los hidrocarburos en su degradación se denomina específicamente calor de combustión (Tovar, 2010).

Cabrera Álvarez (2014) describe el proceso de combustión de los polímeros como un: “acoplamiento complejo de regeneración de energía de una llama a la superficie del polímero con la gasificación del polímero para generar productos combustibles provenientes de su descomposición térmica” (p. 13). Menciona además que cuando la matriz del polímero se calienta hasta su temperatura de degradación térmica, se liberan productos volátiles inflamables los cuales provocan la flama, al combinarse con el oxígeno en la superficie de la matriz y la energía térmica presente. En la Figura 1 se representa el proceso de combustión de los polímeros.



**Figura 1. Representación esquemática del proceso de combustión de los polímeros**

**Fuente:** (Cabrera Álvarez, 2014).

Es necesario conocer el comportamiento y peligrosidad de los polímeros frente al fuego. Al analizar la propagación del fuego de un polímero en un sistema cerrado se pueden presentar las siguientes etapas:

- Ignición: la fuente de combustible (polímero) inflama y mantiene la combustión.
- Crecimiento: el fuego crece y la temperatura aumenta debido a la presencia del oxígeno y material combustible disponible que soporta la reacción. El crecimiento del fuego depende principalmente de la naturaleza del propio combustible. Generalmente para los polímeros, esta etapa se encuentra entre los 350 y 500 °C.
- Combustión súbita: se produce cuando el fuego está totalmente desarrollado, y cualquier material combustible dentro del sistema, contribuye a la reacción de combustión. Por lo general ocurre cuando la temperatura promedio del gas excede los 600 °C.
- Desarrollo total del fuego: sucede cuando la velocidad de liberación de calor y la temperatura del incendio alcanzan un máximo.
- Decaimiento: ocurre cuando la fuente de combustible es consumida causando que la temperatura disminuya hasta extinguirse (Cabrera Álvarez, 2014).

### **2.3. Retardantes de llama.**

Es un compuesto de diversa naturaleza química que se agrega a los polímeros con la finalidad de reducir, inhibir o incluso suprimir el proceso de combustión (Tovar, 2010). Según Álvarez Cabrera (2014), en función de la naturaleza de ciertos minerales, empleados como retardantes de llama, se puede afectar significativamente las características de combustión de un plástico debido a factores como:

- Una simple dilución del polímero reduciendo, de esta manera, la cantidad de combustible disponible para la combustión.

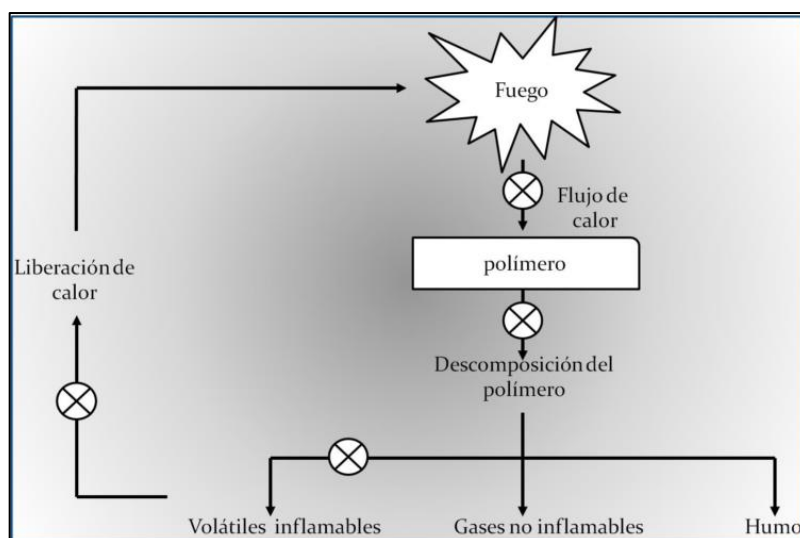


- Variación de la capacidad calorífica y la conductividad térmica del polímero, alterando la velocidad de calentamiento y la distribución de calor, ocasionando un enfriamiento del sistema.
- Disminución de la velocidad de difusión del oxígeno y de los gases de combustión.
- Modificación de las propiedades de flujo del polímero, disminuyendo su tendencia a gotear, evitando la propagación del fuego.
- Inhibición de la transferencia de calor de la llama al polímero debido a la formación de residuos, ocasionando la extinción de la llama debido a la falta de material combustible.

Por otra parte, la incorporación de rellenos actúa principalmente diluyendo el polímero para reducir la concentración de gases de descomposición; existen sustancias, como los hidratos, que liberan gases no inflamables o se descomponen endotérmicamente para enfriar la zona en la superficie de combustión; otras sustancias como los halógenos, el fósforo y el antimonio actúan en la fase de vapor por un mecanismo radicalario con el fin de interrumpir el proceso exotérmico y suprimir la combustión.

Los halógenos, principalmente cloro y bromo, se encuentran en la estructura química de gran parte de aditivos retardantes de llama más efectivos y ampliamente utilizados. Al tratarse del PVC, cuya estructura molecular contiene un átomo de Cl, éste ya actúa como retardante de llama al ser comparado con otros polímeros como el polietileno (PE) con un límite de índice de oxígeno (por sus siglas en inglés LOI) de 17,4 % frente a un 45 % del PVC. Sin embargo, la generación de humo y gases tóxicos y corrosivos durante la combustión de los compuestos halogenados, conjuntamente a las consideraciones ambientales actuales, han promovido el desarrollo de retardantes de llama libres de halógeno (por sus siglas en inglés HFFR).

En la Figura 2 se muestra el ciclo de combustión de los polímeros y las etapas donde las sustancias retardantes de llama pueden actuar. Se evidencia que el polímero, al ser expuesto al calor, se descompone liberando además de calor, humo (hollín), gases no inflamables y gases volátiles inflamables, estos últimos son los que se combinan con el oxígeno para iniciar la reacción de combustión. La temperatura de descomposición depende de la naturaleza química de cada polímero y de la atmósfera del fuego, generalmente la temperatura oscila entre 300 a 500 °C. El flujo de gases de descomposición del polímero llega al fuego, donde los volátiles inflamables reaccionan con el oxígeno para generar radicales  $H\cdot$  y  $\cdot OH$ , los cuales son altamente reactivos.



**Figura 2. Ciclo de combustión de los polímeros y posibles etapas de actuación de los retardantes de llama.**

**Fuente:** (Cabrera Álvarez, 2014).

Las sustancias retardantes de flama pueden actuar en la fase condensada (ver los círculos posicionados antes y después del “polímero” en la Figura 2) absorbiendo calor y al mismo tiempo diluyendo al polímero, con lo cual se evita o retarda la descomposición térmica del mismo, y adicionalmente, se forma una capa de residuos de combustión la cual sirve como aislante térmico y barrera a gases, retardando también la combustión de los polímeros.

En la fase gaseosa los retardantes pueden actuar inhibiendo los radicales libres necesarios para las reacciones exotérmicas de combustión de su descomposición las cuales enfrían y diluyen a los gases combustibles, como por ejemplo agua. Los aditivos retardantes de llama más efectivos son aquellos que actúan sobre ambas fases al mismo tiempo.

Se reporta en la literatura que los hidratos metálicos tales como el hidróxido de aluminio ( $\text{Al(OH)}_3$  o ATH) y el hidróxido de magnesio (MDH) son excelentes retardantes de llama (Basfar, 2003), no tóxicos y con muy baja emisión de humo, lo que los hace ideales para aplicaciones seguras y ecológicas. La descomposición endotérmica de los hidróxidos de aluminio y magnesio comienza a temperaturas cercanas a los 200 °C y 300 °C, respectivamente (Laoutid et al., 2009), liberando agua en forma de vapor y formando el correspondiente óxido metálico de acuerdo a la reacción general representada por la ecuación a continuación:



Zhang y colaboradores (2014), reportaron que el Trióxido de Antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) presenta características favorables como retardante de llama al ser comparado con otras sustancias como el Hidróxido de Aluminio (ATH) e Hidróxido de Magnesio (MDH) alcanzando un límite de índice de oxígeno (LOI) de 29,4 %.

#### **2.4. Cables y alambres.**

El cable es una estructura que contiene en su interior uno o varios hilos conductores o alambres de baja sección, lo que se denomina comúnmente cuerda, recubierta por un aislamiento, y en ocasiones, por un revestimiento protector denominado chaqueta (Tovar, 2010). Por otra parte, los alambres se componen de un hilo conductor eléctrico sólido cubierto o no por un material de aislamiento. Los hilos conductores son usualmente de cobre, y en ciertas aplicaciones pueden ser de aluminio u otros metales.

La regulación internacional, más difundida actualmente, para materiales de aislamiento es la norma UL 83 (Laboratories, 2002), y consiste en una serie de documentos extensos y rigurosos que describen con detalle los equipos, procedimientos, métodos, parámetros, pruebas y requerimientos que debe cumplir un material de aislamiento para determinados tipos de cables y alambres. Constituye el estándar de seguridad dictado por Underwriters Laboratories Inc. (UL), una organización independiente dedicada a la redacción de normas, así como a la certificación de calidad y seguridad de productos a nivel mundial.

Dependiendo de la aplicación de los cables, estos deben soportar cierto valor de voltaje y temperatura de operación, exposición a la intemperie, calor, humedad, condiciones de abrasión e incluso inmersión en medios como el agua o el aceite, para lo cual deben reunir propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas reguladas por normas nacionales e internacionales, para poder emplearse en la generación, transmisión y distribución de energía eléctrica. Debido a todos estos parámetros de calidad, el material de aislamiento constituye un elemento clave en el desarrollo, diseño y fabricación de cables.

En el Ecuador, el Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN) ha dictaminado la norma NTE INEN 2 305:2008, denominado Cordones Flexibles y Alambres para instalaciones domésticas. Requisitos, donde se describen las características, propiedades y parámetros para el uso de un determinado cable. Los parámetros que exige la norma en relación a los compuestos de PVC, hacen referencia principalmente al rango de temperatura que debe soportar cuyos valores son entre 60 y 105 °C. Estos compuestos podrán ser empleados en recubrimientos (chaqueta) para cables de elevadores y de grúas, según estipula la norma.

## **2.5. Material de aislamiento**

Antes de la Segunda Guerra Mundial, se empleaba el hule natural como material de recubrimiento para cables. La industria plástica aún era relativamente

desconocida. Para 1930 con el descubrimiento del policloruro de vinilo, se empieza a utilizar fibras de este polímero para recubrir cables eléctricos de baja tensión. Inicialmente se empleó en lugares secos, para una temperatura de operación de 60 °C y tensiones de hasta 600 voltios. Posteriormente se fueron desarrollando compuestos de PVC para 60 y 75 °C resistentes a ambientes húmedos, así como los de 90 y 105 °C con características mejoradas (Viakon, 2011)

El material de aislamiento de cables y alambres se compone básicamente de dos tipos de sustancias: resina base y aditivos. La resina base es un polímero o mezcla de polímeros plásticos o elastómeros. Los aditivos son una amplia variedad de sustancias químicas que le confieren determinadas propiedades al material; según su función pueden ser lubricantes, plastificantes, colorantes antioxidantes, desactivadores metálicos, estabilizantes térmicos, estabilizadores de radiación UV, retardantes de llama, supresores de humo, entre otros. El material de aislamiento tiene un espesor adecuado para la tensión de trabajo del cable.

La selección de los polímeros y aditivos adecuados en las proporciones precisas, lo que en la industria se denomina como formulación, es un factor determinante para la obtención de compuestos poliméricos que puedan ser utilizados como material de aislamiento y que cumplan además con normas y especificaciones para su uso como recubrimiento de cables y alambres.

## **2.6. Técnicas de análisis de polímeros.**

Existen varias técnicas de análisis de polímeros y se pueden clasificar en: técnicas de análisis térmico, físico-químicas y mecánicas. En el presente trabajo, en función de las propiedades que se pretende verificar, se seleccionó las siguientes:

### **2.6.1. Ensayos para determinación de propiedades físicas y mecánicas.**

La etapa productiva de los polímeros, a escala industrial, debe ser evaluada mediante un control de calidad, es el caso de la empresa MILLPOLIMEROS S.A. que cuenta con un laboratorio adecuadamente equipado para desarrollar el control de calidad de los productos terminados mediante ensayos mecánicos, físico-químicos y térmicos. A continuación, se detalla los ensayos que se realizan para comercializar los compuestos de PVC.

- **Ensayo de Densidad.**

La densidad es una propiedad física, que determina la cantidad de materia contenida en una unidad de volumen. Para el ensayo de densidad se puede emplear una variedad de métodos como picnometría e hidrometría, a su vez también existen equipos digitales que permiten obtener de una manera menos complicada el valor de densidad de un material. El método de ensayo está regido de acuerdo a los parámetros de la norma ASTM D792: Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement (ASTM D792-08, 2008). Para el caso de los compuestos de cable de PVC 90°, en la etapa de control de calidad de la empresa MILLPOLÍMEROS, la densidad debe registrar un valor de  $1,37 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$  para ser comercializado.

- **Dureza Shore.**

Este ensayo consiste en evaluar la dureza superficial de un material, al medir la profundidad que alcanza una punta de acero normalizada cuando ésta se presiona contra el material. La superficie de apoyo y de la muestra deben ser lisas y de caras paralelas. La muestra se coloca en el centro de la base del durómetro y se aplica la punta de acero durante 15 s. La presión aplicada por estos aparatos es de 12,5 N en la medición Shore A y de 50 N en la Shore D.

La dureza Shore se expresa en dos tipos: unidades Shore A o unidades Shore D. El método Shore A se aplica para plásticos blandos como el PVC plastificado, a su vez el método Shore D se emplea para plásticos más duros como el policarbonato. Es normal que exista diferencias de 2 o 3 unidades Shore. El procedimiento de medida está regido a la norma ASTM 2240: Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness. (ASTM D2240-03, 2003).

- **Ensayo de índice de fluidez (MFI).**

Este ensayo es muy utilizado en la industria de los materiales termoplásticos, como una herramienta en el control de calidad para su comercialización. De acuerdo con la norma ISO 1133 y ASTM D1238, el MFI es la masa del polímero fundido a través de una boquilla estándar (2.095 x 8 mm) a una temperatura establecida y con un peso estándar aplicado al pistón que empuja la muestra.

La norma ISO 1133 detalla dos métodos para la prueba de fluidez: El procedimiento A es un método manual de medición de masa, en el cual segmentos cronometrados de la pieza extruida se pesan en una balanza después de la prueba, determinándose así la proporción de masa fundida (MFR); se expresa en g/10 min. El procedimiento B es un método que mide el desplazamiento del pistón por medio de un codificador. El resultado es la proporción de volumen fundido (MVR) expresado en  $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ . Las condiciones del ensayo para los compuestos desarrollados son: temperatura del horno de 190 °C, fuerza de prensa de 20Kgf y cortes cada 10s según las normas ASTM D3364 (ASTM D3364-99, 1999) y ASTM D1238 (ASTM D1238-04, 2004).

- **Resistencia a la tracción y elongación.**

La resistencia a la tracción y elongación son propiedades mecánicas de la materia que pueden ser determinadas utilizando un dinamómetro. La resistencia a la tracción se describe como el máximo esfuerzo que un material puede soportar

antes de su rotura debido al estiramiento desde ambos extremos, lo cual se conoce como elongación. La resistencia a la tracción se mide en unidades de presión ( $\text{kgf/mm}^2$ ) y la elongación en porcentaje (% de elongación).

En torno al análisis de estas propiedades, es posible ejercer tres tipos de fuerzas mecánicas que afecten a los materiales: compresión, tensión y cizalla, las cuales a su vez pueden ser consideradas por separado o combinadas. Las pruebas de tracción, compresión y cizalla sirven para medir una fuerza, a diferencia de las de flexión, impacto y dureza, que implican dos o más fuerzas simultáneas.

- **Envejecimiento acelerado.**

Es una técnica que consiste en someter un material a condiciones de calor constante durante un período de tiempo prolongado, dentro de un horno de convección, con la finalidad de determinar la retención de elongación y resistencia de tracción del material a partir de la diferencia de los valores correspondientes al ensayo de tracción y elongación antes y después del mencionado tratamiento térmico. La norma UL 83: Thermoplastic-Insulated Wires and Cables (Underwriters Laboratories Inc., 2014) establece las condiciones de ensayo, estas son: una temperatura de  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 168 horas (7 días).

### **2.6.2. Técnicas de análisis térmico.**

Son técnicas que permiten evaluar el comportamiento de un material o sustancia en función de un programa de temperatura controlado. Presentan un campo amplio de aplicación tanto en control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, minerales, aleaciones metálicas y polímeros.

El calor produce efectos particulares sobre los materiales, determinados por el cambio de sus propiedades. Existen varias técnicas de análisis, de las cuales se seleccionó las descritas a continuación:



- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés: Differential Scanning Calorimetry) es una técnica experimental que permite determinar la cantidad de calor, que una sustancia o material, absorbe o libera durante el proceso de análisis, en un periodo de tiempo. El proceso de análisis puede ser isotérmico, si se trata una muestra con una temperatura fija; por otra parte, si existe un incremento o decremento de temperatura es un análisis dinámico.

La técnica de DSC ha sido ampliamente utilizada en el área de la Ciencia de los Materiales, por sus favorables características de sensibilidad y su rapidez de análisis. Ha permitido, entre otras cosas, caracterizar las transiciones térmicas de un material, que resulta ser de importancia para aplicaciones industriales (Suriñach, Baro, Bordas, & Clavaguera, 1992).

En el presente trabajo, se ha empleado esta técnica con la finalidad de caracterizar los compuestos de cable de PVC con retardantes de llamas y de esta manera evaluar su comportamiento térmico.

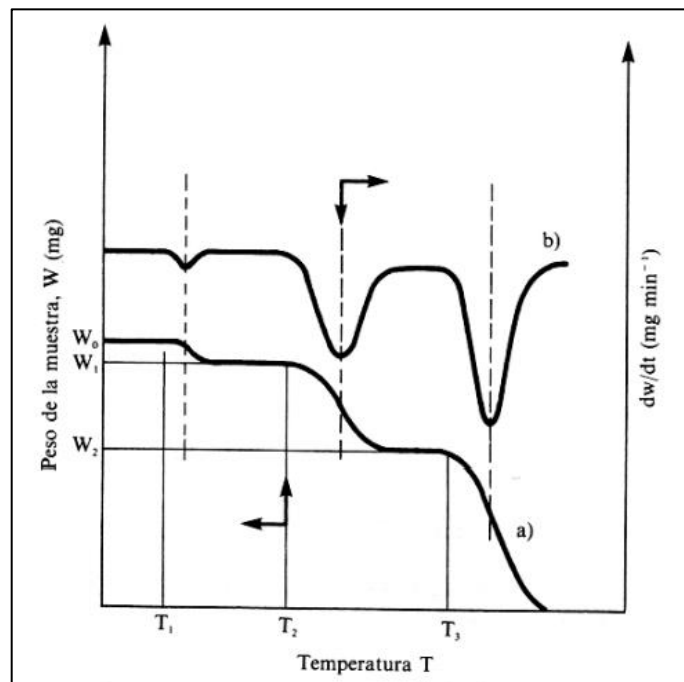
- **Análisis termogravimétrico (TGA).**

El análisis termogravimétrico permite registrar, de manera continua la pérdida de masa, en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. Los equipos utilizados para TGA permiten efectuar experimentos de tipo dinámico (variando la temperatura) e isotérmico (temperatura constante). La representación de la masa o del porcentaje de masa perdida en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica (González, 2008).

TGA es una técnica ampliamente utilizada en el campo de los polímeros ya que permite: obtener datos precisos de los cambios físicos y químicos que se llevan

a cabo al interactuar con la temperatura; verificar propiedades térmicas de la materia en tratamiento; entre otras acciones.

A partir de un termograma es posible realizar otros análisis metodológicos complementarios con la finalidad de obtener parámetros adicionales de estudio. Se puede mencionar la termogravimetría diferencial (DTA) que consiste en la derivada de la variación de masa con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotermo respectivamente (González, 2008), este análisis diferencial es denominado como método termogravimétrico. En la Figura 3 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.

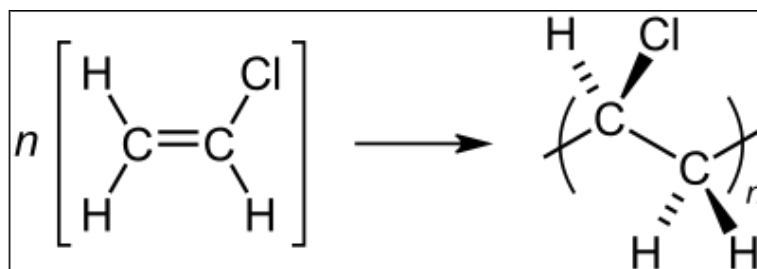


**Figura 3. a) Termograma convencional, b) Termograma diferencial.**

**Fuente:** (Skoog, 2002).

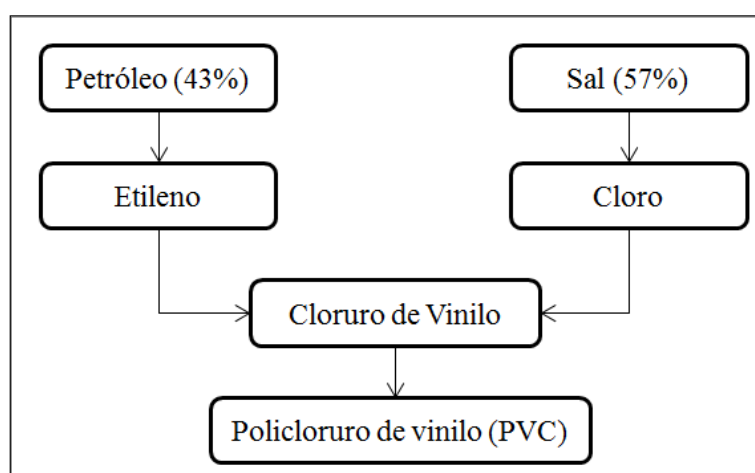
## 2.7. Policloruro de Vinilo (PVC).

El policloruro de vinilo (PVC), cuya estructura se evidencia en la Figura 4, es un polímero resultante de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo, obtenido previamente por la cloración del etileno proveniente del GLP. En la producción de PVC existen diferentes procesos, por lo cual la resina, como se conoce comercialmente, se distribuye en forma de polvo, pellet, plastisoles, soluciones o emulsiones, para a su vez llegar a obtener mediante procesos secundarios, un sin número de productos terminados.



**Figura 4. Estructura de la molécula de policloruro de vinilo (PVC).**

La resina de PVC está compuesta en un 57% de sal común y en un 43% de etileno (Inca Chuquimarca, 2015), el cual es un producto gaseoso obtenido de la refinación del crudo de petróleo como se observa en la Figura 5.



**Figura 5. Diagrama de la obtención de PVC.**

La resina de PVC es un material polimérico termoplástico, esto significa que puede ser moldeado a una temperatura determinada. Se caracteriza por ser ligero, inerte, resistente al fuego e impermeable; aislante (acústico, eléctrico y térmico); resistente a la intemperie y de elevada cristalinidad.

El 86 % del consumo mundial de petróleo se destina para la producción de combustibles, únicamente el 4 % se emplea en la producción de plásticos, de donde tan solo el 0,25 % se emplea para la producción de PVC. El consumo total de energía para la producción de 1 Kg de PVC es de 7,9 kWh según Tapia Yagual (2005).

Al tratarse de un material termoplástico, el PVC puede utilizarse en la elaboración de variados productos tales como: tuberías, puertas, recubrimientos, persianas, ventanas, muebles, que tienen una vida útil entre 15 y 100 años; piezas de automóvil, piezas de electrodomésticos, mangueras, juguetes, con una vida útil entre 2 y 15 años; y botellas, películas de embalaje con una vida útil entre 0 y 2 años.

**Tabla 1.**

**Tipo de resina por su valor K.**

Producto	Tipo de resina				
	K 56 - 58	K 60 - 62	K 65 - 67	K 66 - 68	K 70 - 72
Cables eléctricos					X
Envases	X				
Mangueras				X	X
Perfiles			X	X	
Piezas inyectadas	X	X			
Tuberías			X	X	

**Fuente:** (Tapia Yagual, 2005).

La resina de PVC es comercializada de acuerdo a la aplicación del producto terminado en que se va a utilizar, por lo cual existe un parámetro K que denota este aspecto en función de la viscosidad y distribución molecular de la resina (ver Tabla 1). Para la elaboración de compuestos cuya aplicación es la fabricación de cables eléctricos, la empresa MILLPOLÍMEROS S.A. emplea la resina de PVC K70.

## **2.8. Proceso de producción en la empresa MILLPOLÍMEROS S.A.**

La empresa MILLPOLÍMEROS S.A. lleva a cabo un proceso en lotes para la obtención de compuestos de PVC, tanto a escala de laboratorio como en su etapa productiva. El proceso consiste en una etapa de mezclado, donde se incorporan uno a uno todos los reactivos en un mezclador a una velocidad específica, obteniéndose un producto homogéneo denominado “dry blend”; a continuación, el dry blend pasa a un extrusor de doble tornillo, a una temperatura determinada, en cuya sección final se encuentra un tambor rotatorio que produce cortes uniformes para disminuir el tamaño de las partículas, convirtiéndose en pellets, los mismos que son enfriados y empacados.

Para el desarrollo de los nuevos compuestos del presente trabajo se empleó el mismo proceso, a escala de laboratorio, con la adición de un componente que es el retardante de llama.

## CAPÍTULO III

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Introducción

La empresa MILLPOLIMEROS S.A. produce y comercializa compuestos de PVC para diversas aplicaciones, entre las cuales se encuentra la de material aislante. En la actualidad se han desarrollado compuestos para ser usados como recubrimiento de cables eléctricos de 60 °C, 75 °C y 90 °C. En el presente proyecto, se llevaron a cabo modificaciones en la composición de los compuestos elaborados en la empresa, variando el tipo y dosis de los retardantes de llama detallados en la Tabla 2, con la finalidad de desarrollar compuestos con mejores características de retardancia de llama y supresión de los humos producidos en la combustión de los mismos.

#### 3.2. Materiales y Equipos.

Para llevar a cabo el siguiente trabajo, se utilizaron los materiales y equipos se detallan a continuación:

##### 3.2.1. Materiales y reactivos:

- Resina PVC K70.
- Trióxido de Antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).
- Hidróxido de Aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).
- Estabilizante Ca/Zn.

- Plastificante DOP.
- Caolín.
- Carbonato de calcio.

### **3.2.2. Equipos.**

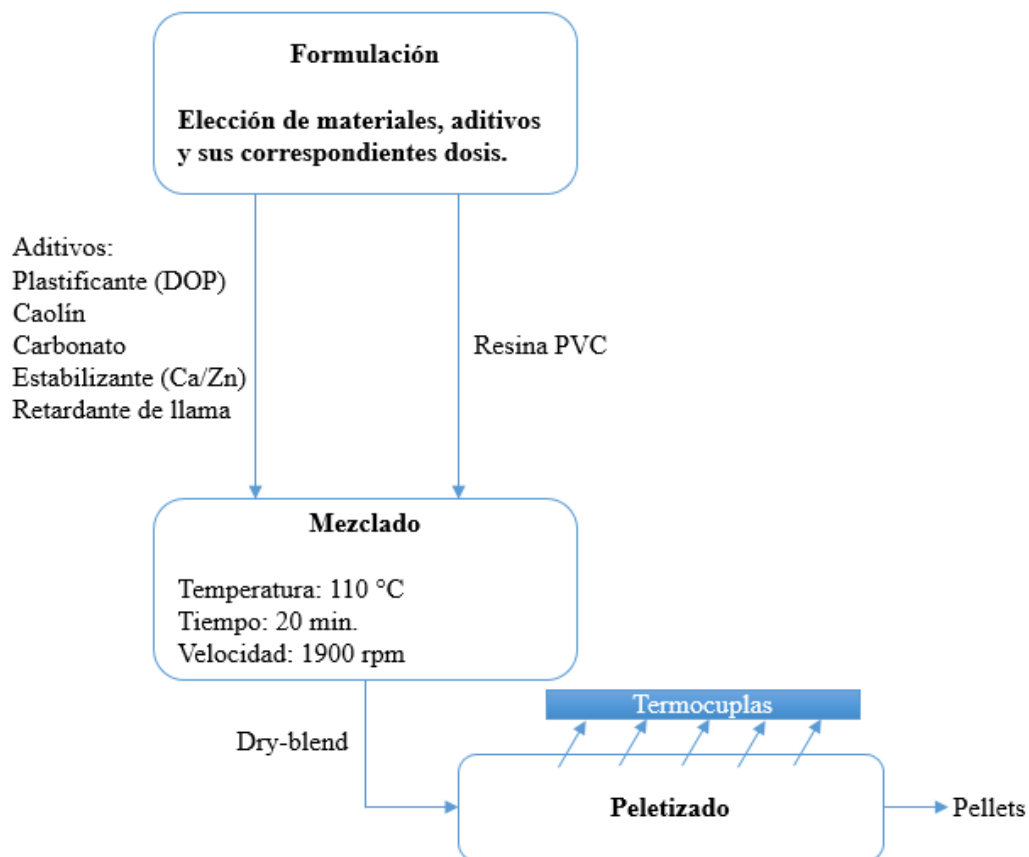
- Balanza analítica marca Boeco.
- Mezclador mecánico de aspas.
- Peletizador marca BAUSANO.
- Inyector marca BAUSANO.
- Inyector de cable marca BAUSANO.
- Densímetro digital EW-300SG.
- Durómetro marca MAQTEST.
- Horno marca MEMMERT UF75.
- Dinamómetro marca MAQTEST.
- Equipo de análisis de índice de fluidez marca Dynisco.
- Equipo de TGA marca Perkin Elmer Pyris 1 TGA con su respectivo controlador de gases.
- Equipo de DSC marca Mettler Toledo STAR<sup>e</sup> System acoplado al controlador de gases GC 200.

### 3.3. Proceso de elaboración de los compuestos

El proceso que se llevó a cabo para la elaboración de los compuestos a escala de laboratorio constó de tres etapas: formulación, mezclado y peletizado. La formulación de los compuestos consistió en establecer los tipos y dosis cada componente de los mismos. Posteriormente, en la etapa de mezclado se integraron los componentes de cada compuesto en las dosis previamente establecidas, en un mezclador con agitador mecánico de aspas a una temperatura de 110 °C y 1900 rpm durante 20 minutos; obteniendo la mezcla denominada como 'dry blend', que en todos los casos se dejó enfriar para continuar a la etapa siguiente. La última etapa de la elaboración de los compuestos, es decir, el peletizado, se llevó a cabo en equipo peletizador de tornillo, controlado por un ordenador, donde se alimentó el dry blend. Mediante el ordenador se establecieron cinco temperaturas de operación las cuales se verificaban con termocuplas independientes a lo largo de la sección inyectora, obteniéndose así cada el compuesto en forma de pellets.

Debido a que la etapa de formulación de los compuestos se considera fundamental en el proceso de desarrollo de los compuestos deseados, a continuación, se detalla la composición de las formulaciones desarrolladas, respetando las políticas de propiedad intelectual de la empresa MILLPOLIMEROS S.A.





**Figura 6. Diagrama del proceso de elaboración de los compuestos.**

### 3.4. Formulación de compuestos

La formulación de los compuestos del presente trabajo se realizó tomando como punto de partida aquellas que la empresa MILLPOLÍMEROS S.A. ha desarrollado previamente, a fin de realizar las mejoras pertinentes a los compuestos que ya han demostrado tener un buen desempeño en diferentes aplicaciones comerciales. A partir de esto y de acuerdo a datos reportados en la literatura, se consideró el uso de Trióxido de Antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) e Hidróxido de Aluminio (ATH) como aditivos retardantes de llama para dichas modificaciones.

Es importante destacar que existe una nomenclatura especial para referirse a la cantidad de cada uno de los componentes de la formulación específica de cada compuesto, es decir, se emplea una unidad de masa referencial conocida como

“phr” que corresponde a las siglas de la expresión “per hundred of resin” en inglés, que traducido al español significa “por cada cien partes de resina”. En la Tabla 2 se presenta la composición de cada uno de los compuestos formulados siguiendo el apoyo logístico y técnico de la empresa MILLPOLÍMEROS S.A., y utilizando  $Sb_2O_3$  y  $Al(OH)_3$  (individualmente y en mezclas específicas) como aditivos retardantes de llama.

**Tabla 2.**

**Formulación de compuestos de cables de PVC con retardantes de llama.**

Componentes	Dosis (phr)
<b>Compuesto de cable base</b>	
Resina PVC	<b>100</b>
Plastificante (DOP)	<b>53</b>
Carbonato	<b>30</b>
Caolín	<b>9</b>
Estabilizante (Ca/Zn)	<b>6</b>
<b>Compuestos con un aditivo sobre la mezcla base.</b>	
$Sb_2O_3$	<b>0 – 2 – 4</b>
ATH	<b>2,5 – 5 – 10</b>
<b>Compuestos con mezclas de aditivos sobre la mezcla base</b>	
Dosis fija de $Sb_2O_3$	<b>2</b>
ATH	<b>10 – 15 – 20</b>

Para efectos de simplificar la identificación de cada uno de los compuestos desarrollados, en la Tabla 3 se especifican los nombres conferidos a cada uno de ellos. Cabe destacar que tanto la resina de PVC, fabricada por la empresa

MEXICHEM, así como los componentes del compuesto de cable base (C1) fueron suministrados por la empresa MILLPOLÍMEROS S.A. En la Tabla 3 se puede observar que se desarrollaron 8 compuestos que reciben la codificación de C2 hasta C9, inclusive, y una vez obtenidos fueron sometidos a las diferentes pruebas que se detallan a continuación para evaluar sus características.

**Tabla 3.**

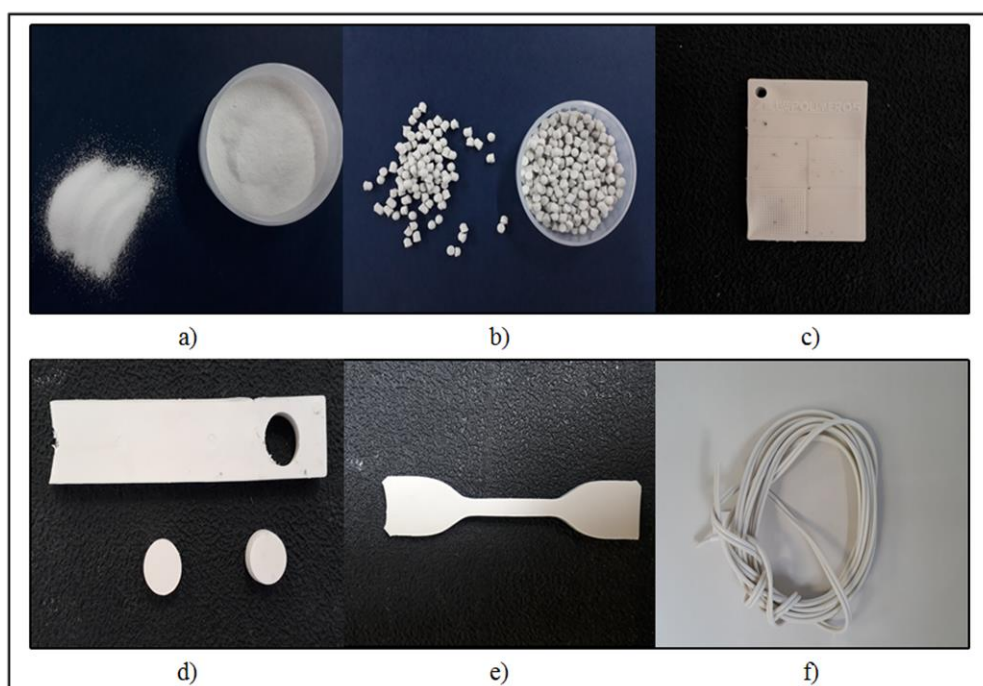
**Nomenclatura de los compuestos de cable producidos.**

<b>ID</b>	<b>MUESTRA</b>
C1	Compuesto de cable base
C2	Compuesto cable + 2 phr Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C3	Compuesto cable + 4 phr Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C4	Compuesto cable + 2.5 phr ATH
C5	Compuesto cable + 5 phr ATH
C6	Compuesto cable + 10 phr ATH
C7	Compuesto cable + 2 phr Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10 phr ATH
C8	Compuesto cable + 2 phr Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15 phr ATH
C9	Compuesto cable + 2 phr Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20 phr ATH

**3.5. Caracterización de los compuestos desarrollados.**

Tal como se describió en la sección anterior, se desarrollaron 9 compuestos en formulaciones específicas, que dependiendo del tipo de análisis a realizar se dispusieron en forma de dry blend o peletizados para la caracterización fisicoquímica y mecánica. En el caso de los ensayos de DSC y TGA, se utilizaron muestras de cada compuesto en presentación de dry blend. Para el ensayo de índice

de fluidez se tomó una muestra de cada compuesto en forma de pellets. Para el caso de los ensayos de densidad, dureza, envejecimiento acelerado, resistencia a la tracción y elongación fue necesario elaborar probetas estandarizadas, de acuerdo a la norma de cada uno de los ensayos, empleando un equipo de inyección, donde se inserta la muestra peletizada. En la Figura 7 se presenta las muestras y probetas que se emplearon en la ejecución de los análisis.



**Figura 7. Placas y probetas para efectuar los ensayos: a) compuesto en polvo (dry blend), b) compuesto peletizado, c) placa rectangular, d) probetas cilíndricas, e) probetas corbatines, f) cordón de cable.**

### 3.5.1. Medición de propiedades físicas y mecánicas.

- **Ensayo de densidad.**

El procedimiento para realizar el ensayo de densidad se llevó a cabo a través del equipo que se muestra en la Figura 8. Para cada muestra el procedimiento

consistió en colocar una probeta cilíndrica ( Figura 7, literal d) sobre la balanza del densímetro, se guardó el valor de masa y, empleando una pinza metálica se sumergió la probeta en el cubeto de agua del equipo, obteniéndose el valor de densidad directamente de la lectura del mismo. Para cada muestra se realizó dicho procedimiento por triplicado a fin de estimar la incertidumbre de las medidas.



**Figura 8. Equipo de medición de densidad.**

- **Ensayo de dureza.**

Se empleó un durómetro marca MAQTEST. Para este ensayo se utilizó la placa rectangular (Figura 7, literal c). El procedimiento consistió en ubicar la placa sobre la platina del durómetro y aplicar la palanca lateral del equipo (ver Figura 9), de forma que la punta metálica se introdujera en la parte lisa de la placa, se sostuvo presionada durante 15 s y se registró el valor de dureza shore indicada en el manómetro del equipo. Este procedimiento se realizó por triplicado en 3 puntos diferentes de la placa de cada compuesto obtenido.



**Figura 9. Equipo de medición de dureza Shore.**

- **Ensayo de índice de fluidez.**

Utilizando un recipiente pequeño se añade 6 g de pellets de cada compuesto. Se instaló un cilindro metálico que tiene un orificio circular en el centro, dentro del horno del equipo y después se colocó el pistón sobre el cilindro (ver Figura 10); se esperó hasta que la temperatura del sistema se equilibrara en 175 °C, cuando esto ocurrió, se retiró el pistón, se colocó la muestra pesada y se volvió a colocar el pistón.

En general, el proceso de fundición del compuesto tenía una duración de 360 s, y una vez transcurrido este tiempo se colocaba las pesas sobre el pistón, provocando la fuerza de prensa e induciendo que el material fluyera a través del orificio del dado metálico insertado. El material, convertido en un cordón, se cortaba utilizando una tijera, cada 10 s, hasta obtener 3 cortes. Se medía la masa de cada uno de estos cordones, y se ingresaban dichos valores de masa en el software

del equipo para que éste proporcionara el valor correspondiente al índice de fluidez del compuesto.

Al finalizar la prueba es recomendable la limpieza del instrumento a fondo para optimizar el proceso de control de calidad y evitar la corrosión del equipo, debido a que el PVC es un material químicamente corrosivo. Este procedimiento se realizó con cada uno de los compuestos desarrollados.



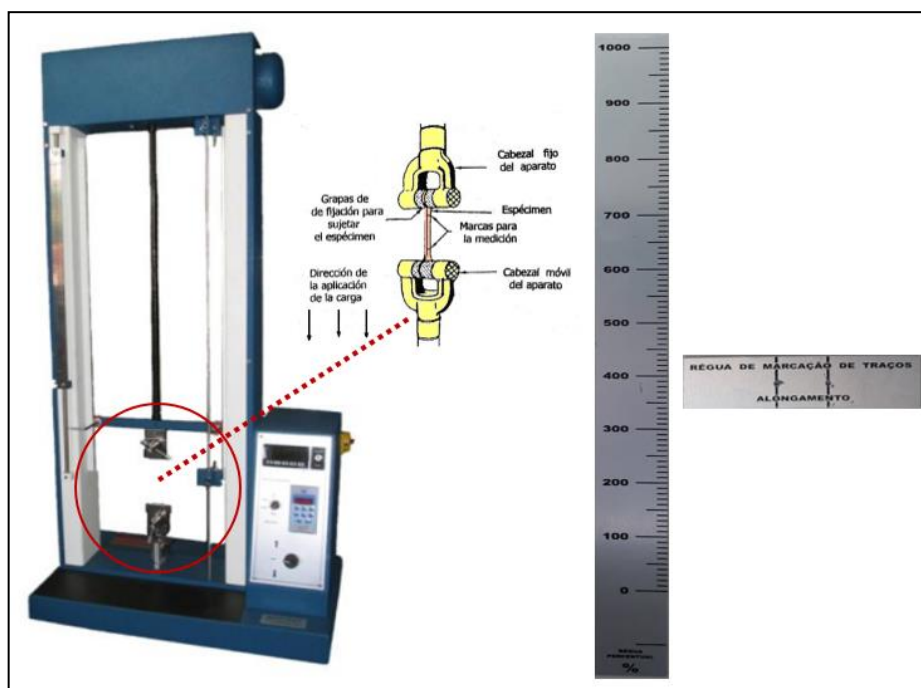
**Figura 10. Equipo para ensayo de índice de fluidez.**

- **Ensayo de resistencia a la tracción y elongación.**

Para realizar este ensayo se utilizó las placas con forma de corbatín (Figura 7, literal e). El procedimiento seguido fue el siguiente:

Utilizando la regla metálica pequeña del equipo se marcaron dos puntos de referencia en la parte media de la probeta, los cuales permitieron evidenciar el porcentaje de elongación del compuesto. A continuación, se establecieron las condiciones del ensayo: velocidad 500 mm/min con una celda de carga de 200 Kgf. Se sujetó la placa con las mordazas superior e inferior del dinamómetro como se puede evidenciar en la Figura 11; se sujetó la regla metálica grande del equipo

manualmente, la cual presenta una escala porcentual para realizar la medición de elongación. Se dio inicio el ensayo y se finalizó en el momento en que el material se fracturara. Se registraron los datos de: elongación (obtenido visualmente en la regla metálica) y la fuerza de ruptura (directamente de la pantalla del equipo). El mismo procedimiento se efectuó con los demás compuestos de estudio por triplicado.



**Figura 11. Equipo, materiales y dispositivo para ensayo de tracción y elongación.**

- **Envejecimiento acelerado.**

Este ensayo consistió en colocar las probetas con forma de corbatín de la Figura 7 literal e) dentro de la estufa de convección (ver Figura 12) a una temperatura de 161 °C durante 168 horas (7 días). Transcurrido este tiempo, se tomaron las placas y se realizó el ensayo de resistencia a la tracción y elongación descritos en la sección anterior para determinar el porcentaje de retención de estas propiedades.





**Figura 12. Estufa universal UF75.**

### **3.5.2. Análisis térmico de los compuestos elaborados.**

- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

Para llevar a cabo los análisis de DSC de cada una de las muestras, lo primero que se hizo fue definir el método de análisis a utilizar, con base en datos reportados en la literatura para el estudio de PVC, y una vez hecho esto, se fijó cada uno de los parámetros en el equipo a utilizar (Tabla 4).

Se prepararon muestras con una masa en un rango de 7 a 10 mg utilizando cápsulas de aluminio de 40  $\mu$ L. Se utilizó un equipo de DSC Mettler Toledo (ver Figura 13), y mediante el software adecuado, se obtuvieron los termogramas de cada compuesto.

**Tabla 4.****Condiciones de operación para el análisis de DSC.**

<b>Condiciones</b>	<b>Valores</b>
Método	Dinámico (calentamiento)
Temperatura de inicio	30 °C
Temperatura de finalización	360 °C
Velocidad de calentamiento	10 °C/min
Atmósfera	Nitrógeno (N <sub>2</sub> )

**Figura 13. Equipo de DSC.**

- **Análisis Termogravimétrico (TGA).**

El procedimiento para realizar este ensayo empezó estableciendo el método de evaluación, con las condiciones reportadas en la Tabla 5. Este método de 5 fases ha sido establecido en base a las normas ASTM 1131 (ASTM E1131-14, 2014) y ASTM 3850 (ASTM D3850-12, 2012). Una vez fijado el método, se colocó

cuidadosamente una muestra no mayor a 5 mg del compuesto a analizar (ver Figura 7, literal a) en la cápsula metálica situada en la parte superior del equipo de TGA (ver Figura 14). Se inició el ensayo, que tenía una duración de aproximadamente 90 minutos, para finalmente obtener el termograma deseado, en donde se evidencia la pérdida de la masa del mismo en función del tiempo y la temperatura. Este procedimiento se realizó con cada uno de los compuestos desarrollados.

**Tabla 5.**

**Condiciones de operación del ensayo de TGA.**

<b>Fase</b>	<b>Condiciones</b>
Fase 1	Mantener la temperatura del horno a 30 °C durante 30 segundos.
Fase 2	Calentamiento de 30 °C a 600 °C a 10 °C/min, en atmósfera de N <sub>2</sub> .
Fase 3	A 600 °C se sustituye la atmósfera de N <sub>2</sub> por aire.
Fase 4	Calentamiento de 600 °C a 750 °C a 10 °C/min, en atmósfera de aire.
Fase 5	Mantener a 750 °C durante 3 minutos.



**Figura 14. Equipo de TGA.**

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Una vez culminados los ensayos y pruebas descritos en la metodología experimental, se procedió al tratamiento y análisis de los resultados obtenidos, los cuales se presentan a continuación.

#### 4.1. Proceso de elaboración de compuestos.

El proceso de elaboración de los compuestos especificados se llevó a cabo satisfactoriamente siguiendo la metodología experimental descrita en la sección 3.3. Posteriormente se realizó la caracterización fisicoquímica y mecánica de las muestras, cuyos resultados que se muestran a continuación. Además de evidenciar datos empíricos relativos a cada una de las propiedades medidas, a continuación, se presentan los resultados en función del análisis comparativo que permitió determinar cuál de los compuestos elaborados presenta las mejores características como material de recubrimiento de cable en aplicaciones a altas temperaturas.

#### 4.2. Medición de las propiedades mecánicas de cada compuesto.

##### 4.2.1. Ensayo de densidad.

En la Tabla 6 se muestra los resultados de los ensayos de densidad realizados para cada compuesto, y en las Figuras 15, 16 y 17 las representaciones gráficas de los mismos, con la intención de determinar la tendencia en el cambio de dicha propiedad en función del tipo y dosis del retardante de llama añadido en cada formulación. Cabe destacar que las medidas de densidad presentadas en la Tabla 6

son producto del análisis estadístico de las medidas de densidad realizadas por triplicado para cada compuesto (Anexo III).

**Tabla 6.**

**Valores de densidad de los compuestos de cable elaborados.**

ID	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar relativa
	(x) <sup>a</sup> ± (Sd) <sup>b</sup>	(CV)
C1	1,37 ± 0,02	1,12 %
C2	1,37 ± 0,01	0,51 %
C3	1,39 ± 0,01	0,72 %
C4	1,42 ± 0,02	1,41 %
C5	1,43 ± 0,02	1,46 %
C6	1,43 ± 0,02	1,07 %
C7	1,40 ± 0,02	1,49 %
C8	1,38 ± 0,03	1,92 %
C9	1,37 ± 0,04	2,63 %

<sup>a</sup> Promedio. | <sup>b</sup> Desviación estándar.

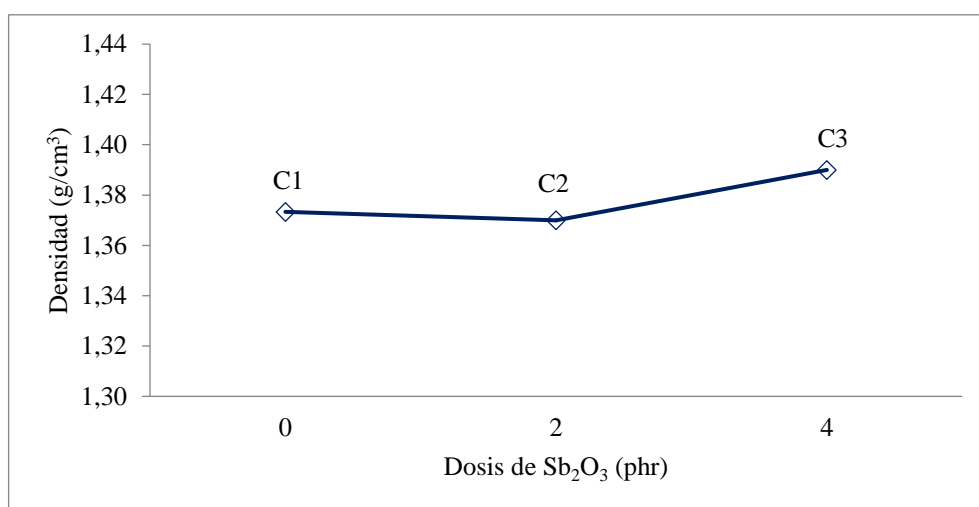
Al hacer un análisis de las representaciones gráficas de la densidad de los compuestos en función del tipo y dosis del retardante añadido, se puede observar que para el caso de los compuestos modificados con Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 15) la muestra de 4 phr presenta una densidad ligeramente mayor a las del compuesto base y el de 2 phr, que además no presentan diferencias significativas de densidad. En el caso de los compuestos modificados con ATH (ver Figura 16) se evidencia un incremento significativo de los valores de densidad, en todos los casos, en comparación con el compuesto base. Cabe destacar que el único compuesto que presenta una densidad permisible según la norma de comercialización para estos

materiales es el compuesto C2 ( $1,37 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$  (ASTM D792-08, 2008)); el resto, con densidades mayores al límite preestablecido, están fuera de rango en términos de densidad.

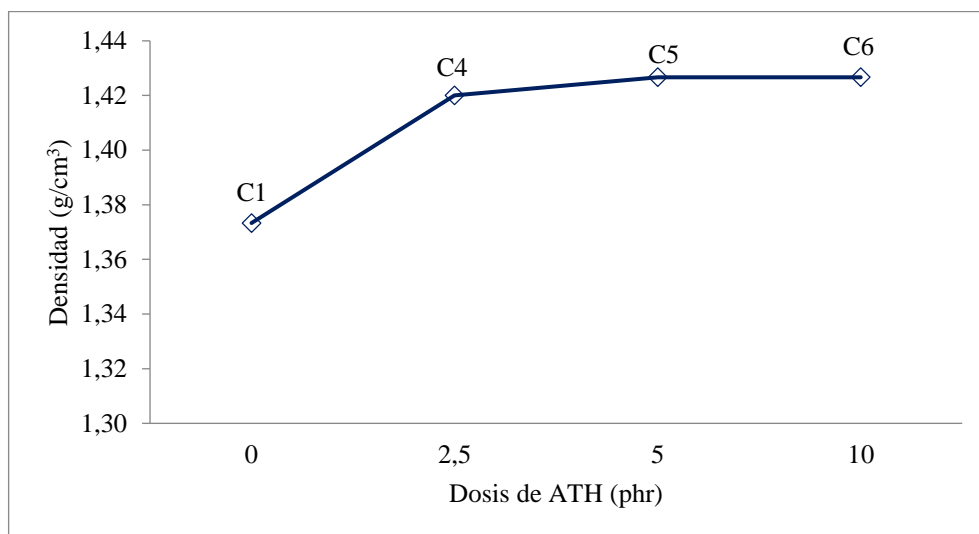
Los valores de desviación estándar relativa de las medidas mostradas en la Tabla 6 son todos menores al 5% por lo cual se consideran aceptables.

En ambos casos se observa una tendencia al incremento de la densidad de los compuestos a medida que se aumenta la dosis del aditivo, debido a la incorporación progresiva de mayor cantidad de material al compuesto base.

La densidad, según su definición, resulta del cociente entre la masa de una sustancia y el volumen que ésta ocupa. En función de aquello, los compuestos formulados con la adición de un sólo aditivo retardante de llama, presentan valores superiores al compuesto base (C1), con lo cual se infiere que esta adición incrementaría la masa en mayor proporción que el volumen. Por su parte los compuestos formulados con la combinación de los aditivos retardante de llama, presentan una tendencia decreciente en valores de densidad, ocurriendo un efecto contrario al descrito anteriormente. No se ha reportado un mecanismo que demuestre que existe interacción físico-química entre estos aditivos sin embargo puede ser una razón hipotética a la que se puede atribuir este fenómeno.

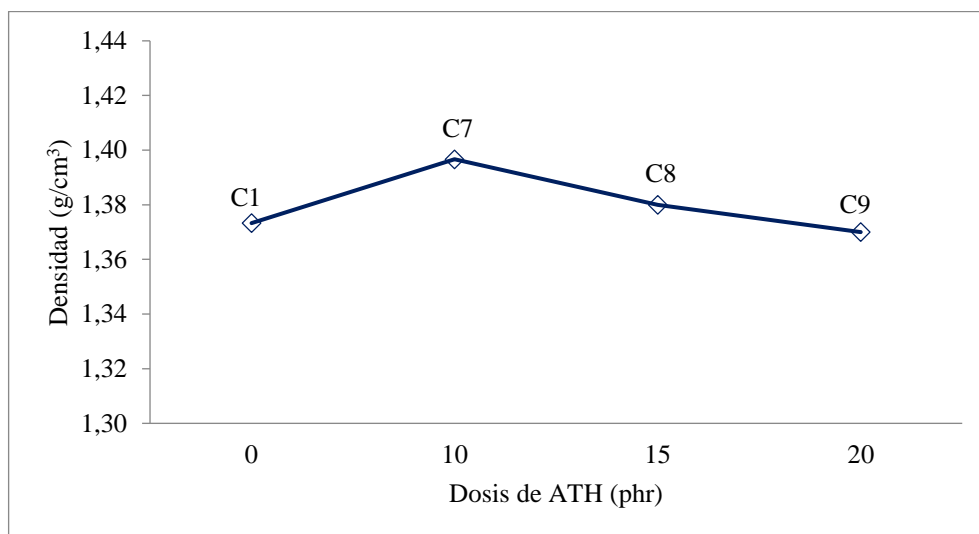


**Figura 15. Representación gráfica de la densidad de los compuestos de cable en función de la dosis de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  añadida.**



**Figura 16. Representación gráfica de la densidad de los compuestos de cable en función de la dosis de ATH añadida.**

En la Figura 17, donde se representa la densidad de los compuestos C7, C8 y C9, que contienen una dosis fija de 2 phr de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y dosis 10, 15 y 20 phr de ATH, respectivamente, se evidencia que el valor de la densidad del compuesto con la dosis de 10 phr de ATH presenta un incremento en comparación a C1, y los valores de densidad disminuyen con el aumento de la dosis de ATH. Cabe destacar que el único compuesto que presenta un valor de densidad considerado aceptable es C9. Se presume que la tendencia decreciente de la densidad de los compuestos, a pesar del incremento de la dosis de ATH, podría atribuirse a algún tipo de interacción entre ambos aditivos.



**Figura 17. Representación gráfica de la densidad de los compuestos de cable formulados con mezclas de ambos aditivos.**

#### **4.2.2. Ensayo de dureza.**

Siguiendo con la presentación de las propiedades de los compuestos formulados, en la Tabla 7 se muestran los valores de dureza de cada uno de ellos. En el siguiente análisis se consideró que según la norma ASTM 2240 (2003), el valor de dureza de un compuesto comercializable para recubrimiento de cables eléctricos debe ser de  $90 \pm 3$  Shore A, valor que corresponde al compuesto C1, a partir del cual se procedió a comparar las formulaciones desarrolladas. Los valores presentados corresponden al promedio y desviación estándar de las mediciones realizadas por triplicado, reportadas en el Anexo IV.



**Tabla 7.**

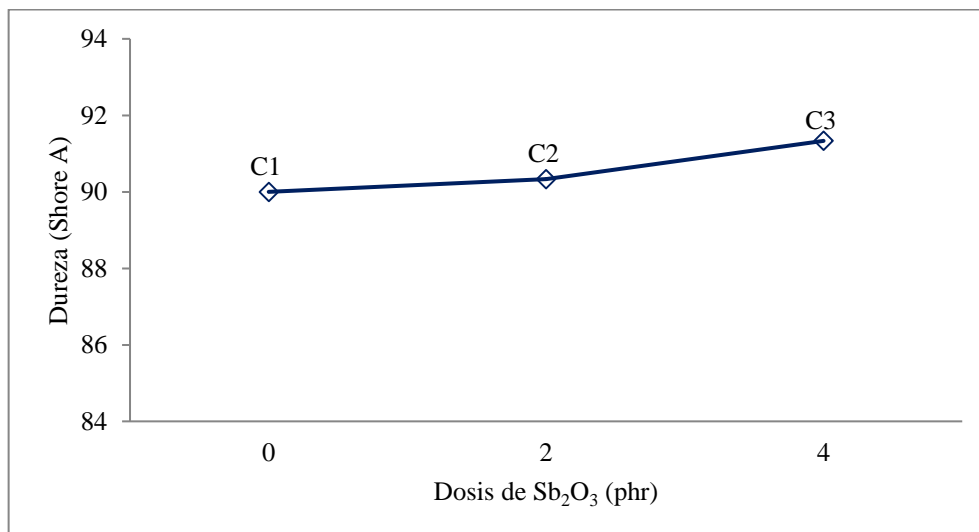
**Dureza Shore de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama.**

ID	Dureza Shore (Shore A)	Desviación estándar relativa
	$\bar{x}^a \pm Sd^b$	(CV)
C1	90 ± 3	3,33 %
C2	90 ± 2	1,70 %
C3	92 ± 2	2,25 %
C4	90 ± 2	2,32 %
C5	91 ± 1	1,26 %
C6	92 ± 2	2,27 %
C7	91 ± 2	2,20 %
C8	91 ± 1	1,10 %
C9	92 ± 2	1,65 %

<sup>a</sup> Promedio. | <sup>b</sup> Desviación estándar.

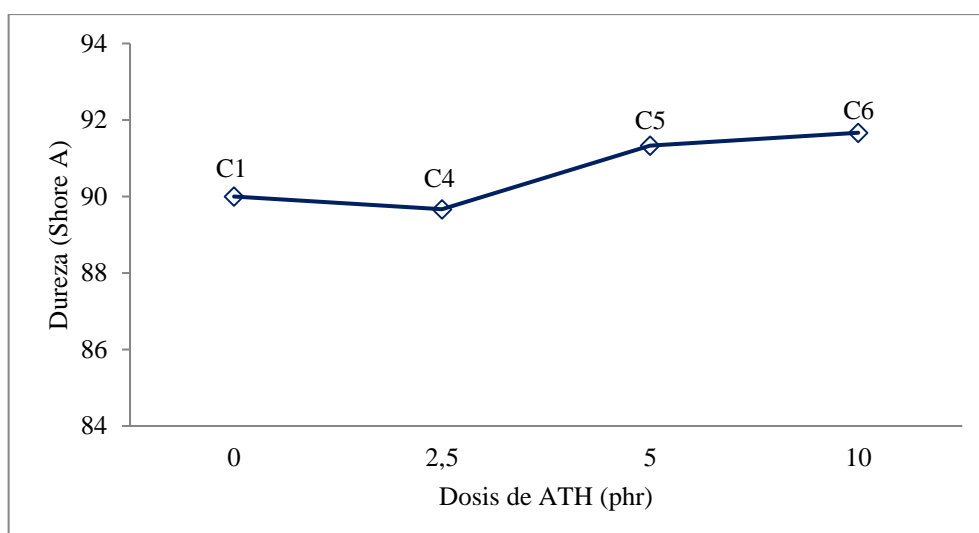
Se puede apreciar los porcentajes de desviación estándar relativa, calculados a partir de las ecuaciones reportadas en el Anexo II, de los compuestos desarrollados. Se distinguen valores inferiores al 5 %, considerándose así mediciones aceptables, estadísticamente hablando.

Los valores de Dureza Shore de los compuestos de cable con  $Sb_2O_3$ , representados en la Figura 18 evidencian una tendencia directamente proporcional al aumento de la dosis del retardante  $Sb_2O_3$ , valores de 90 y 92 Shore A para los compuestos C2 y C3, respectivamente, lo cual confirma que dichas formulaciones están dentro de los parámetros comercializables, en términos de dureza.



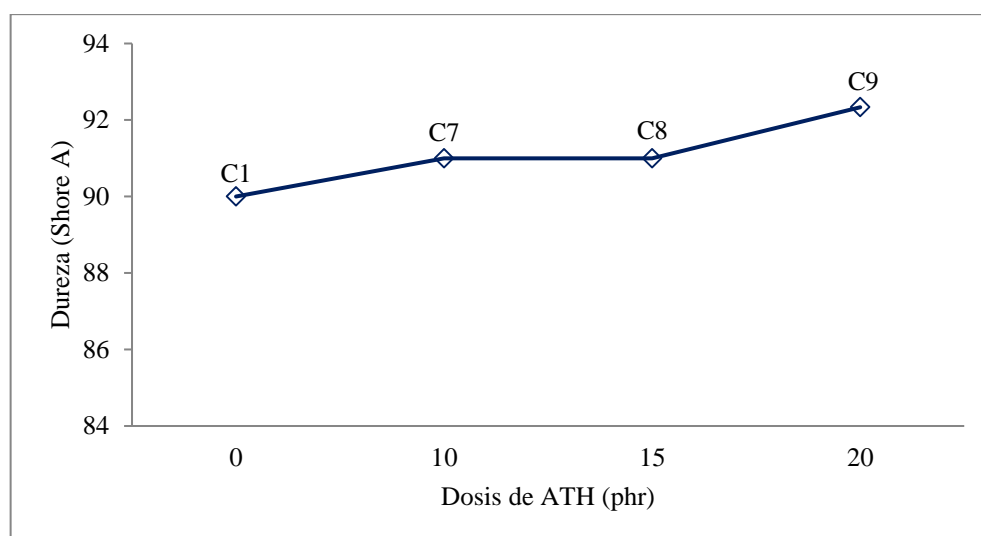
**Figura 18. Representación gráfica de dureza Shore de los compuestos de cable con diferentes dosis de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Con respecto a los compuestos con diferentes dosis de ATH, representados en la Figura 19, que los valores de Dureza Shore son superiores a los del compuesto base, con excepción de C4, que presenta un valor inferior a éste. En los 3 casos, los valores de Dureza Shore para los compuestos en cuestión, están comprendidos dentro del rango permisible para su comercialización.



**Figura 19. Representación gráfica de dureza Shore de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.**

Al observar los valores de Dureza Shore representados en la Figura 20 en donde se presentan las variaciones de dicha propiedad en los compuestos con mezclas de ambos aditivos, se observa que todos los valores son superiores a los del compuesto base, y una tendencia creciente a medida que se incrementa la dosis de ATH. Todos los valores de Dureza Shore para los compuestos en cuestión se encuentran dentro del rango permisible para su comercialización.



**Figura 20. Representación gráfica de dureza Shore de los compuestos de cable formulados con mezclas de ambos aditivos.**

#### 4.2.3. Ensayo de índice de fluidez.

En la Tabla 8 se muestra los valores de índice de fluidez obtenidos de los compuestos desarrollados. Es notable la variación de esta propiedad en los diferentes compuestos desarrollados, con respecto al compuesto base. Debido a que dichos valores fueron medidos por triplicado para cada muestra, en el Anexo V se encuentra el análisis estadístico de los mismos. Un aspecto importante a señalar de los valores numéricos reportados en la Tabla 8, es que se observa un incremento de la desviación estándar relativa de las medidas, siendo el valor más alto de 4,67 % para el compuesto C2, lo cual se atribuye a los cortes manuales descritos en la sección 3.5.1, en donde se describió metodología utilizada para realizar este ensayo.

Sin embargo, la incertidumbre de las medidas en forma general sigue siendo inferior al 5 %, lo cual se considera aceptable.

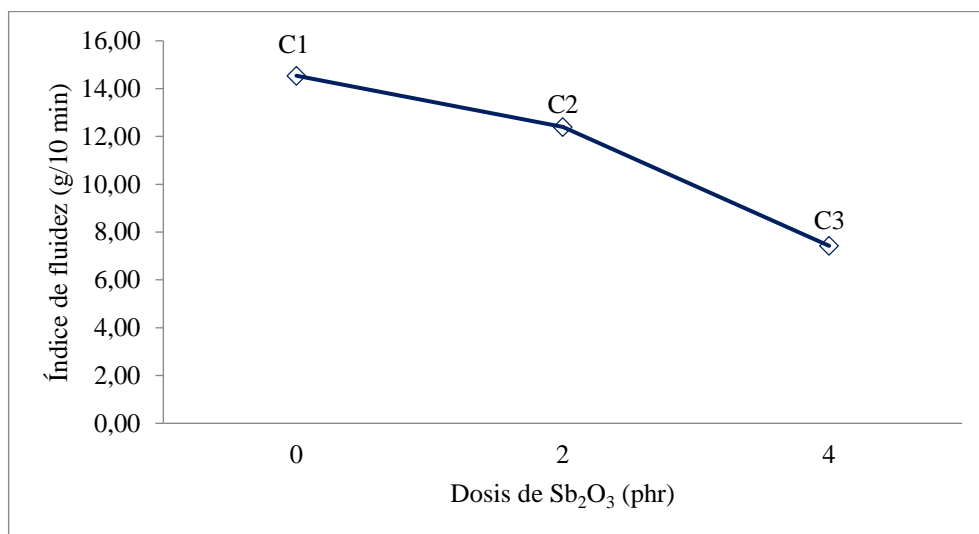
*Tabla 8.*

**Índice de fluidez de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama.**

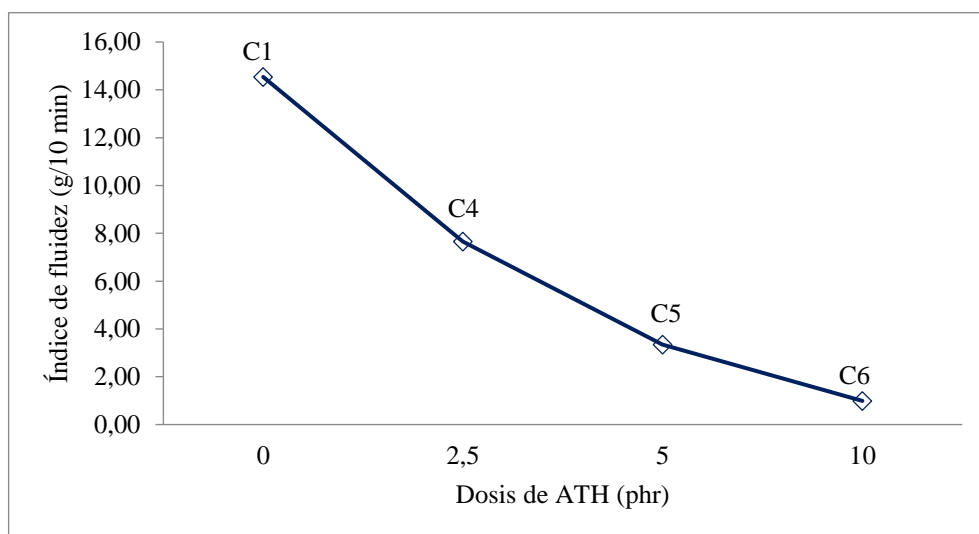
ID	Índice de fluidez (g/10 min)	Desviación estándar relativa
	$\bar{x}^a \pm Sd^b$	(CV)
C1	14,54 ± 0,67	4,64%
C2	12,40 ± 0,58	4,67%
C3	7,43 ± 0,27	3,62%
C4	7,65 ± 0,34	4,45%
C5	3,35 ± 0,11	3,29%
C6	0,99 ± 0,03	3,50%
C7	2,83 ± 0,12	4,32%
C8	2,32 ± 0,09	3,76%
C9	0,92 ± 0,03	2,88%

<sup>a</sup> Promedio. | <sup>b</sup> Desviación estándar.

En la Figura 21 se presenta la curva correspondiente a los valores obtenidos de índice de fluidez de los compuestos formulados con  $Sb_2O_3$ , como aditivo retardante de llama, en donde se puede observar una tendencia decreciente de esta propiedad en función de la dosis del aditivo. Dicha tendencia decreciente se observa también en las Figuras 22 y 23, en donde se representan los valores de índice de fluidez de los compuestos formulados con ATH y ambos aditivos, respectivamente.



**Figura 21. Representación gráfica del índice de fluidez de los compuestos de cable con diferentes dosis de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .**

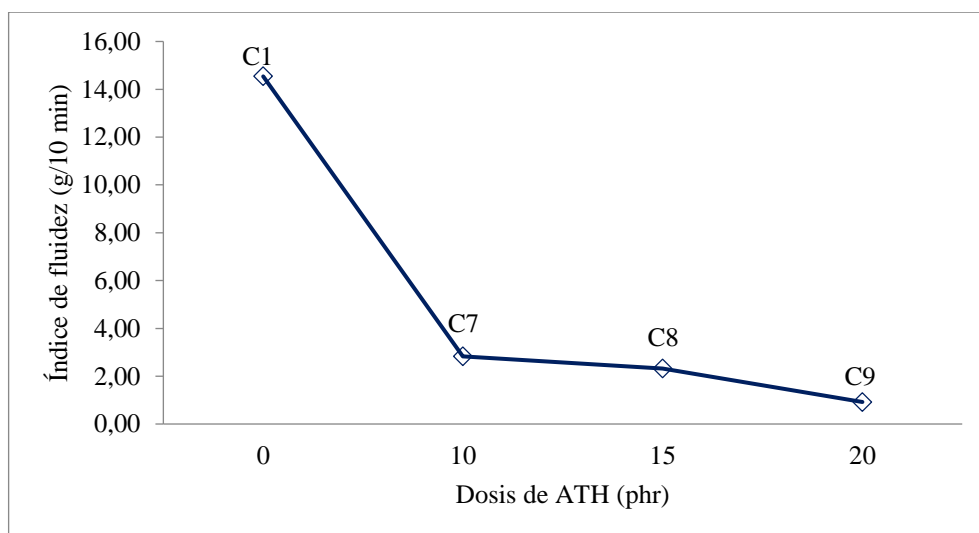


**Figura 22. Representación gráfica del índice de fluidez de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.**

Los compuestos formulados con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  presentan valores más altos a comparación de los demás. Sin embargo, todos los compuestos desarrollados presentan un índice de fluidez inferior al del compuesto base, lo cual se atribuye al desplazamiento del proceso de fusión del material hacia temperaturas superiores a  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se lleva a cabo este ensayo (ver sección 3.5.1), ocasionando que no se alcance al punto de fusión de los materiales ensayados. Este

desplazamiento es analizado en la sección 4.3.1, el cual es ocasionado por acción de la presencia de los aditivos retardantes de llama, sin importar la dosis.

Un dato a resaltar de los resultados de índice de fluidez de los compuestos combinados es que al revisar los valores reportados C7, C8 y C9 se observa que, si bien la tendencia sigue siendo decreciente con el incremento de la dosis de ATH, dichos valores son bastantes cercanos entre sí, en comparación con las formulaciones con un solo aditivo, esta particularidad puede atribuirse a la acción sinérgica de la mezcla de aditivos retardantes reportada en la literatura (Zhang et al., 2014).



**Figura 23. Representación gráfica del índice de fluidez de los compuestos de cable formulados con mezclas de ambos aditivos.**

#### 4.2.4. Resistencia a la tracción y elongación.

En la Tabla 9 se presentan los valores correspondientes al ensayo de resistencia a la tracción de los compuestos de cable formulados, donde se denotan valores relativamente cercanos entre los tipos de compuestos según el aditivo y mezcla de aditivos utilizados. Los compuestos C2, C4 y C7 presentan los valores más altos entre sus respectivos comparables.

Los valores de desviación estándar relativa, son inferiores al 5 % en todos los casos, con lo cual se consideran valores aceptables.

**Tabla 9.**

**Resistencia a la tracción de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama.**

ID	Resistencia a la tracción (Kgf/mm <sup>2</sup> )	Desviación estándar relativa
	$\bar{x}^a \pm Sd^b$	(CV)
C1	2,05 ± 0,07	3,40%
C2	1,99 ± 0,02	1,08%
C3	1,95 ± 0,03	1,78%
C4	2,06 ± 0,03	1,68%
C5	1,97 ± 0,02	1,00%
C6	1,93 ± 0,03	1,53%
C7	1,95 ± 0,01	0,64%
C8	1,93 ± 0,03	1,76%
C9	1,90 ± 0,05	2,66%

<sup>a</sup> Promedio. | <sup>b</sup> Desviación estándar.

En la Tabla 10 se presentan los valores correspondientes al ensayo de elongación de los compuestos de cable formulados. Cabe destacar que los valores porcentuales de la desviación estándar relativa se ven aumentados con respecto a las medidas de los ensayos anteriores, ya que están sujetas a la manipulación manual del instrumento de medición y el criterio del observador en la apreciación y toma de medidas, teniendo 3 valores por encima de 5 % (C2, C3 y C9).

**Tabla 10.**

**Elongación de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama.**

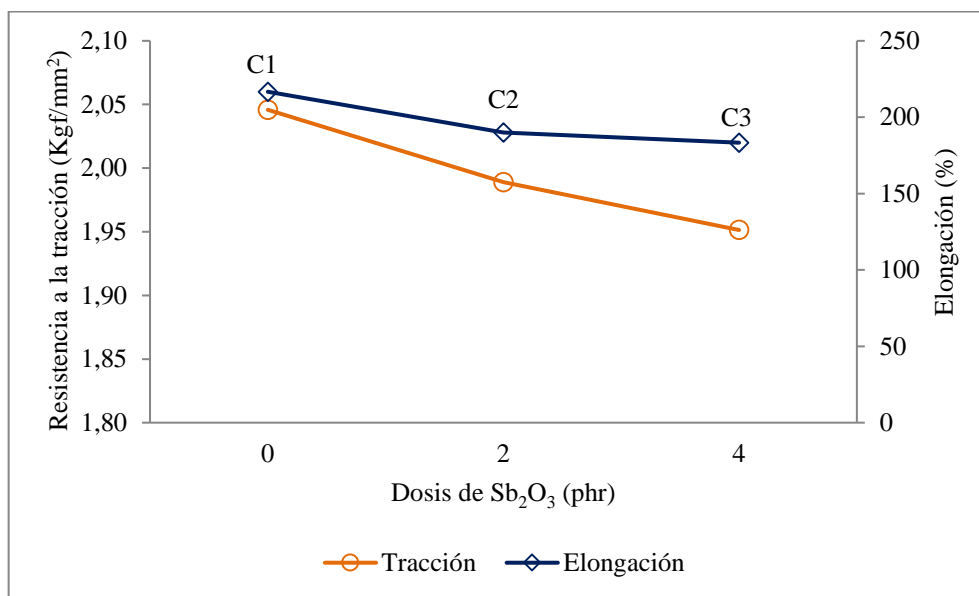
<b>ID</b>	<b>Elongación (%)</b>	<b>Desviación estándar relativa</b>
	$\bar{x}^a \pm Sd^b$	(CV)
C1	217 ± 6	2,66%
C2	190 ± 10	5,26%
C3	183 ± 12	6,30%
C4	227 ± 6	2,55%
C5	183 ± 6	3,15%
C6	167 ± 6	3,46%
C7	177 ± 6	3,27%
C8	173 ± 6	3,33%
C9	163 ± 12	7,07%

<sup>a</sup> Promedio. | <sup>b</sup> Desviación estándar.

En las Figura 244, 25 y 26 se presentan las representaciones gráficas correspondientes al ensayo de resistencia a la tracción (eje y principal) y ensayo de elongación (eje y secundario), de los tres tipos de compuestos formulados.

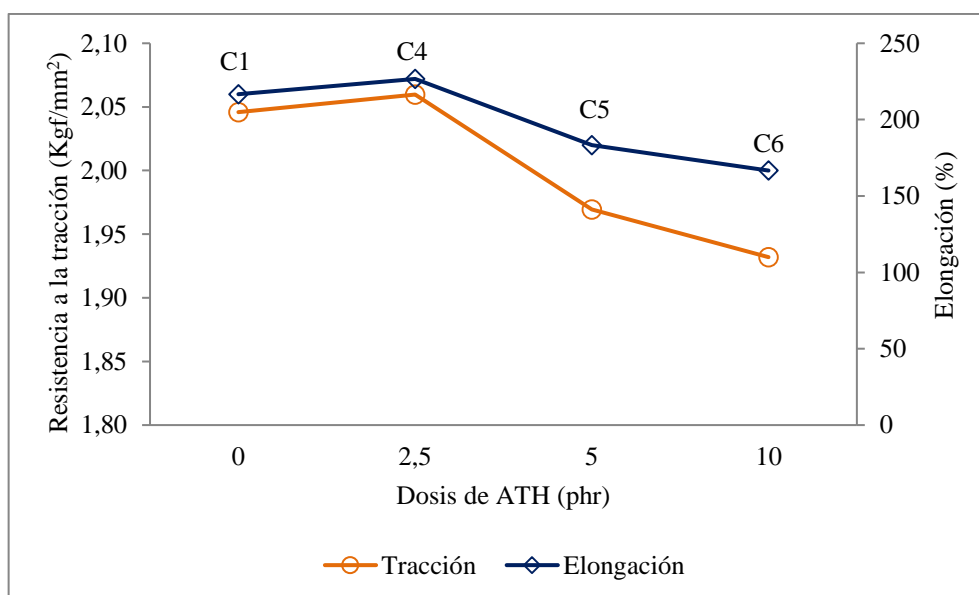
La Figura 24 corresponde a los compuestos formulados con  $Sb_2O_3$  a diferentes dosis, donde se puede evidenciar una disminución de los valores tanto de resistencia a la tracción como de elongación directamente proporcional al aumento de la dosis de retardante.





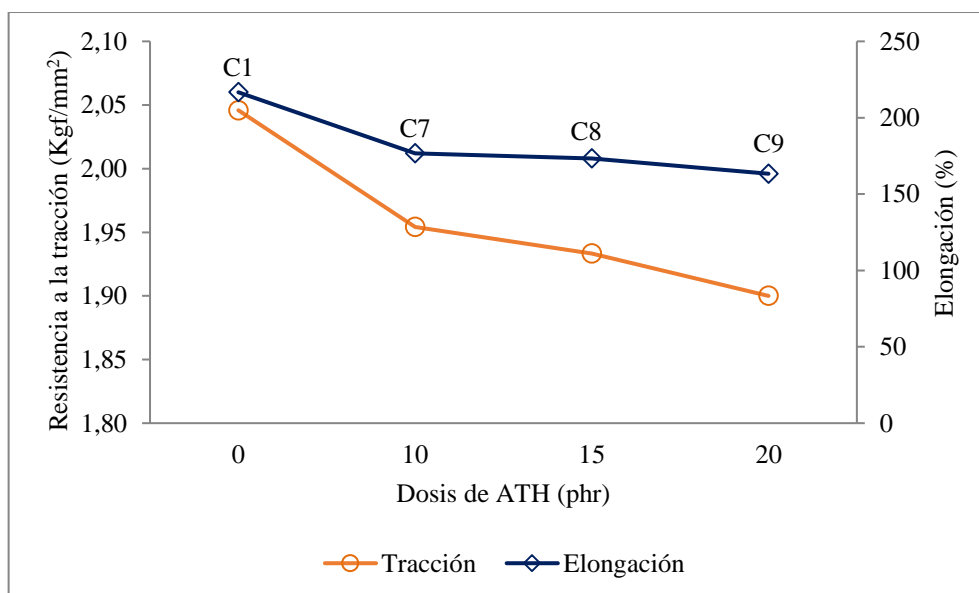
**Figura 24. Representación gráfica de la resistencia a la tracción y elongación de los compuestos de cable con diferentes dosis de  $Sb_2O_3$ .**

En la Figura 25 se presentan los compuestos formulados con ATH en diferentes dosis. Se puede apreciar un ligero incremento, en los valores de las dos propiedades mecánicas analizadas, en el compuesto C4, seguido de una disminución en los compuestos C5 y C6.



**Figura 25. Representación gráfica de la resistencia a la tracción y elongación de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.**

La Figura 26 muestra las curvas correspondientes a los ensayos mecánicos de los compuestos formulados con 2 phr de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y diferentes dosis de ATH. Se aprecia una tendencia decreciente proporcional al incremento de la dosis añadida de ATH. Sin embargo, en comparación a los compuestos formulados utilizando por separado los aditivos retardantes, éstos presentan valores cercanos al compararlos entre sí, es decir el valor de resistencia a la tracción de los compuestos C7 (1,95  $\text{kgf/mm}^2$ ), C8 (1,93  $\text{kgf/mm}^2$ ) y C9 (1,90  $\text{kgf/mm}^2$ ) varían mínimamente. Por su parte el porcentaje de elongación se ve afectado de manera similar. Este efecto permite inferir que existe una acción sinérgica al emplear juntos  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y ATH de manera que tienden a estabilizar las propiedades del material.



**Figura 26. Representación gráfica de la resistencia a la tracción y elongación de los compuestos combinados.**

#### 4.2.5. Envejecimiento acelerado.

En la Tabla 11 se muestra los valores obtenidos de retención de resistencia a la tracción, mientras que en la *Tabla 12* se destacan los valores correspondientes a la retención de elongación de los compuestos formulados. Allí se puede apreciar el porcentaje de retención de resistencia a la tracción, de todos los compuestos, supera

el 95%. Por su parte el porcentaje de retención de elongación supera el 80% en todos los compuestos a excepción del compuesto C9 que presenta el valor más bajo con 71%. La norma UL83 establece el valor mínimo de retención de resistencia a la tracción de 75%, mientras que para la retención de elongación el valor mínimo es de 65%.

**Tabla 11.**

**Retención de resistencia a la tracción de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama.**

ID	Resistencia a la tracción inicial (Kgf/mm <sup>2</sup> )			Resistencia a la tracción final (Kgf/mm <sup>2</sup> )			Retención de resistencia a la tracción (%)
	$\bar{x}^a \pm Sd^b$			$\bar{x}^a \pm Sd^b$			
C1	2,05	±	0,07	2,00	±	0,04	97,62%
C2	1,99	±	0,02	1,93	±	0,03	97,07%
C3	1,95	±	0,03	1,88	±	0,02	96,44%
C4	2,06	±	0,03	2,01	±	0,03	97,77%
C5	1,97	±	0,02	1,90	±	0,02	96,33%
C6	1,93	±	0,03	1,87	±	0,02	96,98%
C7	1,95	±	0,01	1,88	±	0,02	96,23%
C8	1,93	±	0,03	1,85	±	0,04	95,69%
C9	1,90	±	0,05	1,81	±	0,02	95,03%

<sup>a</sup> Promedio. | <sup>b</sup> Desviación estándar.

**Tabla 12.**

**Retención de elongación de los compuestos de cable con diferentes tipos y dosis de retardantes de llama.**

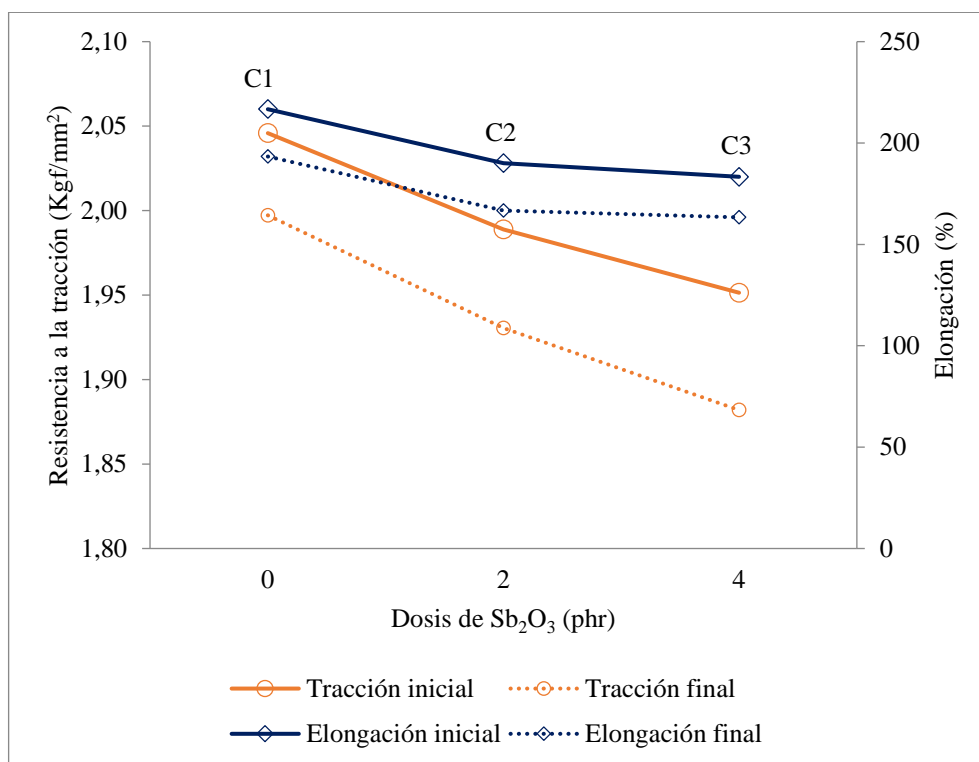
ID	Elongación inicial (%)		Elongación final (%)		Retención de elongación (%)
	$\bar{x}^a \pm Sd^b$		$\bar{x}^a \pm Sd^b$		
C1	217	± 6	193	± 12	89,23%
C2	190	± 10	167	± 15	87,72%
C3	183	± 12	163	± 12	89,09%
C4	227	± 6	200	± 10	88,24%
C5	183	± 6	153	± 15	83,64%
C6	167	± 6	143	± 6	86,00%
C7	177	± 6	153	± 6	86,79%
C8	173	± 6	143	± 15	82,69%
C9	163	± 12	117	± 12	71,43%

<sup>a</sup> Promedio. | <sup>b</sup> Desviación estándar.

En las Figuras 27, 28 y 29 se muestran las representaciones gráficas correspondientes a los valores de los ensayos de tracción y elongación de los compuestos formulados después de haberlos sometido al ensayo de envejecimiento acelerado representadas con líneas discontinuas; mientras que las líneas continuas corresponden a los valores de resistencia a la tracción y elongación sin tratamiento térmico.

En todos los casos se puede evidenciar una reducción de los valores de resistencia a la tracción y elongación denotado con el desplazamiento de las curvas representadas con líneas discontinuas con respecto a las curvas de líneas continuas,

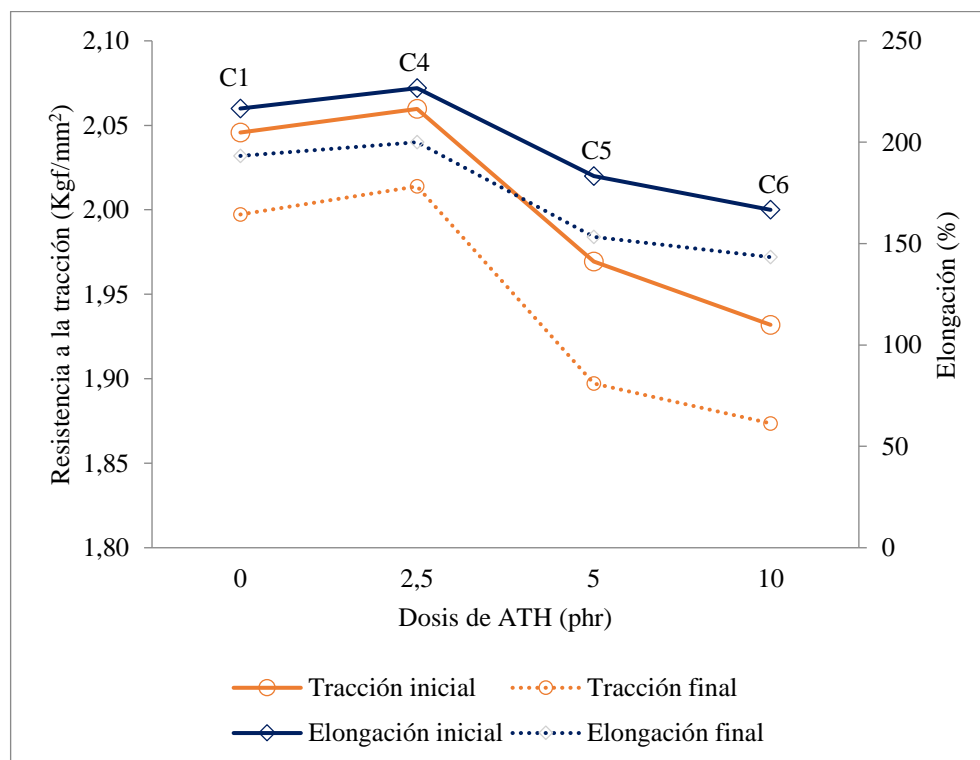
lo cual es atribuido al efecto que ocasiona el tratamiento térmico llevado a cabo, donde el material pierde parcialmente sus propiedades mecánicas.



**Figura 27. Representaciones gráficas de resistencia a la tracción y elongación, inicial y final, de los compuestos de cable con diferentes dosis de  $Sb_2O_3$ .**

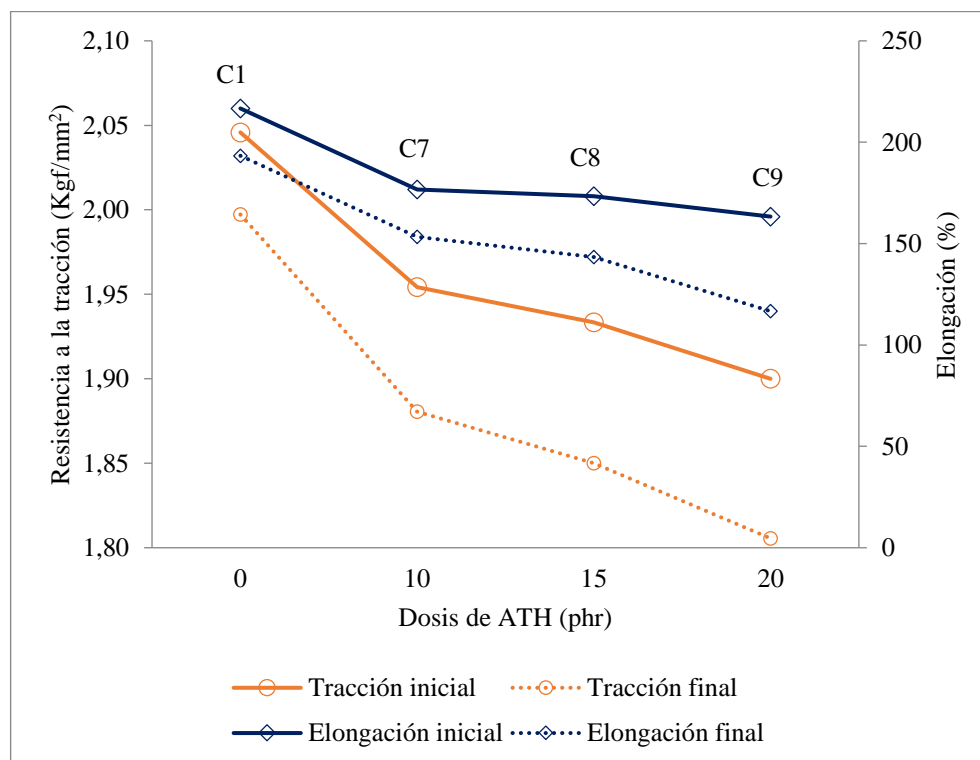
En la Figura 27 (compuestos con  $Sb_2O_3$ ) se puede observar que el compuesto C2 presenta mayor retención de estas propiedades con respecto del compuesto C4, sin embargo, cabe mencionar que los valores varían en menos del 1%.

En el caso de los compuestos con ATH se puede observar, en la Figura 28, que el compuesto C4 conserva en mayor medida las propiedades mecánicas en estudio. Los valores correspondientes a la retención de resistencia a la tracción demuestran que  $C4 > C1 > C6 > C5$ . En el caso de retención de elongación se evidencia el comportamiento descrito por la siguiente relación  $C1 > C4 > C6 > C5$ . Por lo tanto, dejando de lado compuesto de referencia (C1), C4 resulta ser el compuesto con mejor comportamiento de retención de estas propiedades.



**Figura 28. Representaciones gráficas de resistencia a la tracción y elongación, inicial y final, de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.**

Se puede apreciar en la Figura 29, una tendencia similar a los casos anteriores donde los valores de tracción y elongación se ven afectados conforme incrementa la dosis de aditivos retardantes. Al analizar los valores de retención de resistencia a la tracción se establece que  $C1 > C7 > C8 > C9$ , efecto semejante para el caso de retención de elongación.



**Figura 29. Representaciones gráficas de resistencia a la tracción y elongación, inicial y final, de los compuestos combinados.**

Con la adición de  $Sb_2O_3$  en dosis de 0 a 4 phr no se obtuvieron cambios significativos en los valores obtenidos en los respectivos ensayos mecánicos, lo cual se puede atribuir al comportamiento estable de esta sustancia en temperaturas menores a  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , que es la temperatura más alta que se alcanza en estos ensayos, tal es el caso de índice de fluidez.

El ATH es un retardante de llama inorgánico, no tóxico y relativamente económico. Las altas dosis empleadas para una retardancia de llama adecuada, conducen a presenciar un marcado deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales desarrollados, como se evidencia en los valores de retención de elongación, de los compuestos donde C7, C8 y C9 e índice de fluidez de los compuestos C4, C5, C6, C7, C8 y C9.

En general, la presencia de los aditivos retardantes de llama en la formulación de los compuestos, presenta un efecto adverso en las propiedades mecánicas de los

compuestos desarrollados, como es el caso de la resistencia a la tracción, elongación, dureza e índice de fluidez, evidenciado con la disminución de sus respectivos valores conforme se incrementa las dosis de los aditivos empleados.

La incorporación de aditivos plastificantes como es el caso del DOP, utilizado en las formulaciones de los compuestos, afecta a la red polimérica del material ya que es capaz de disolver estructuras cristalinas (Inca Chuquimarca, 2015). Este es un factor adicional que conlleva al deterioro de las propiedades mecánicas analizadas.

### **4.3. Medición de las propiedades térmicas de cada compuesto.**

#### **4.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

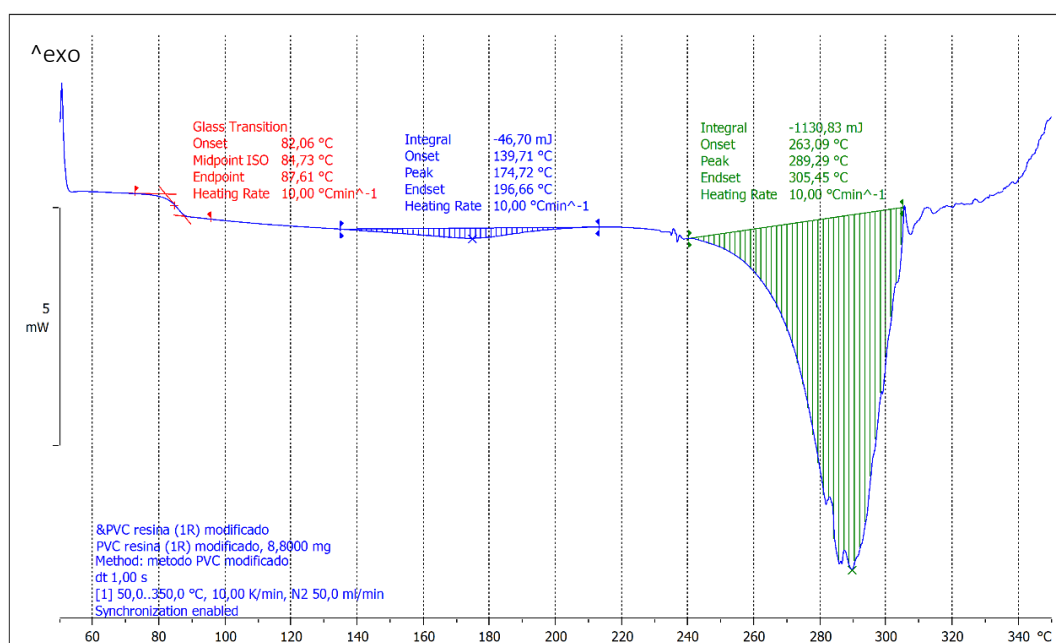
Los termogramas obtenidos de los análisis de DSC de los compuestos formulados se clasifican en dos tipos, de acuerdo a los tipos de transiciones que presentan:

- Los termogramas de los compuestos modificados con un solo aditivo, que presentan tres tipos de transiciones térmicas.
- Los termogramas de los compuestos combinados, que presentan cuatro tipos de transiciones térmicas.

En la Figura 30 se puede observar el termograma característico de la resina de PVC K70, empleada en la elaboración de los compuestos de cable (ver sección 2.7), el cual presenta una marcada similitud a aquellos obtenidos de los compuestos modificados con un solo aditivo retardante de llama. En éste se aprecian tres procesos bien marcados: transición vítrea, fusión y descomposición. Sin embargo, en los compuestos en los cuales se utilizó la mezcla de los aditivos, se evidencia un proceso adicional, de tipo exotérmico, situado después de la fusión del material correspondiente a la etapa de cristalización (Thomas, 2010), la cual se puede apreciar en la Figura 33 y se denota como  $T_c$  en la Tabla 13.



La transición vítrea corresponde a la transición térmica característica de la sección amorfa de un polímero termoplástico y se denota con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), por debajo de la cual el material se encuentra en un estado sólido vítreo por lo general muy frágil. Por encima de dicha temperatura, el material pasa a un estado viscoelástico de aspecto gomoso (Universitat de Barcelona, 2013) en el que las moléculas presentan un incremento de su energía cinética con respecto al estado sólido vítreo. En el termograma presentado en la Figura 30 y de forma general, en todos los termogramas que se presentarán a continuación, se destacan tres puntos importantes asociados a una transición térmica: onset, midpoint y endset, que denotan la temperatura de inicio (82,06 °C), la temperatura media correspondiente al punto de inflexión de la curva (84,73 °C,) y considerada como la temperatura de transición vítrea, y la temperatura final (87,61 °C) del proceso de transición vítrea, respectivamente. Estos valores pueden variar en función del tipo de resina según el parámetro K (sección 2.7) (Posada Bustamante, 2012).



**Figura 30. Termograma característico de la resina de PVC.**

Así mismo, el proceso de fusión corresponde a la etapa en la que el material pasa del estado sólido al estado líquido; al tratarse de un proceso no se puede

determinar una temperatura específica en que ocurra, por lo cual es necesario reportar un rango de fusión denotando tres puntos: la temperatura en la que inicia la fusión (onset = 139,71 °C), la temperatura media (peak = 174,72 °C) que es comúnmente reportada como temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura en la que finaliza el proceso (endset = 196,66 °C). Este proceso está gráficamente representado como una parábola, cuya integral del área bajo la curva representa el valor del calor de fusión ( $\Delta H_{Tm} = 46,70$  mJ).

Finalmente, el tercer proceso observado en el termograma de la Figura 30, corresponde a la degradación del PVC que, de manera semejante a la fusión, presenta tres puntos: onset = 263,09 °C, peak = 289,29 °C (considerado como temperatura de degradación,  $T_d$ ) y endset = 305,45 °C. Se representa gráficamente como una parábola, y el valor de la integral del área bajo la curva representa el calor de degradación ( $\Delta H_{Td} = 1130,83$  mJ).

Los valores  $\Delta H_{Tm}$  y  $\Delta H_{Td}$  describen la energía asociada al cambio de estado de la materia, pues en la fusión los materiales pasan de estado sólido a líquido y en la degradación el material en estado líquido tiende a descomponerse liberando vapores combustibles (líquido – vapor).

Los vapores desprendidos durante la combustión del material polimérico reaccionan con los aditivos retardantes de llama, en función del tipo y cantidad suministrada, por lo cual la temperatura de degradación de los compuestos tiende a incrementar, al compararlos con el compuesto de cable base (C1). De esta manera se evaluó la influencia de cada tipo y dosis de retardante de llama utilizado en la formulación.

Los análisis de DSC de todos los compuestos desarrollados fueron llevados a cabo satisfactoriamente siguiendo la metodología descrita en la sección anterior, y a continuación se presenta un análisis detallado de los resultados obtenidos. El compuesto C1 (compuesto de cable base) cumple la función de referencia, para verificar la funcionalidad y desempeño de aquellos formulados con una dosis específica de aditivos retardantes de llama.

En la Tabla 13 se presentan los valores correspondientes a las temperaturas de cada uno de los procesos observados en los termogramas de DSC de cada compuesto formulado, y en las Figuras 31, 32 y 33 se presentan los termogramas de los compuestos modificados con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ATH y con ambos aditivos, respectivamente.

Como se aprecia en la Tabla 13, el valor de  $T_g$  del compuesto C1 es de  $94,15^\circ\text{C}$ , a partir del cual se evidencia una disminución de temperatura en el caso del compuesto C2 a  $91,41^\circ\text{C}$  y un incremento para el compuesto C3 con una temperatura de  $95,23^\circ\text{C}$ . Sin embargo, al comparar únicamente los compuestos que contienen  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se denota una tendencia creciente en el valor de  $T_g$ , directamente proporcional al incremento de la dosis de retardante.

En la Figura 32 se muestran los compuestos C1, C4, C5 y C6, correspondientes a los compuestos formulados con ATH como aditivo retardante de llama. El compuesto C6 presenta el valor más alto de  $T_g = 111,84^\circ\text{C}$ , seguido de C4 ( $T_g = 105,64^\circ\text{C}$ ) y C5 ( $T_g = 93,75^\circ\text{C}$ ) (ver Tabla 13), es decir que no existe una tendencia creciente proporcional al aumento de la dosis de aditivo ATH, esto ocurre de la misma forma en el proceso de fusión, es decir  $T_{mC6} > T_{mC4} > T_{mC5}$ . Finalmente, en el proceso de degradación de estos compuestos, se puede evidenciar que el compuesto C6 presenta el valor de onset más alto (onset =  $294,72^\circ\text{C}$ ), por lo cual resulta ser el compuesto con mejor desempeño entre este grupo.

El mecanismo de actuación del hidróxido de aluminio, como aditivo retardante de llama, consiste en el desplazamiento del oxígeno (componente principal en el proceso de combustión) durante la combustión del compuesto de PVC, ocasionado por la liberación de moléculas de agua en la degradación del ATH (Zhang et al., 2014).

En la Tabla 13 y la Figura 33 se pueden apreciar los valores de las transiciones térmicas y los termogramas de los compuestos C1, C7, C8 y C9. Allí se evidencia que el compuesto C8 presenta un valor de  $T_g = 126,78^\circ\text{C}$ , superior a C7 y C9. Por su parte, el compuesto C7 presenta las temperaturas de fusión y de inicio de

degradación más altas del conjunto, lo que sugiere que el mismo presenta el mejor desempeño como retardante de llama.

Tal como se mencionó anteriormente, estos compuestos presentaron la particularidad de poseer un tipo de transición térmica adicional, de tipo exotérmica, a temperaturas superiores a las de la fusión del material (ver Figura 33), denominado proceso de cristalización según reporta Thomas L. (Thomas, 2010) quien menciona que el comportamiento exotérmico de un polímero termoplástico como el polietileno (PE), polipropileno (PP) o PVC, previo al proceso de degradación, corresponde a la etapa de cristalización; mientras que para una resina termoestable corresponde a la etapa de curado.

**Tabla 13.**

**Valores correspondientes a los procesos determinados en el ensayo de DSC de los compuestos formulados.**

<b>ID</b>	<b>Tg</b> (°C)	<b>Tm</b> (°C)	<b>Tc</b> (°C)	<b>Onset de degradación</b> (°C)	<b>Td</b> (°C)
C1	94,15	218,66		286,56	300,57
C2	91,41	219,00		300,31	302,12
C3	95,23	220,01		288,05	299,6
C4	105,64	219,84		292,98	303,67
C5	93,75	222,00		294,72	303,97
C6	111,84	223,99		294,48	304,00
C7	124,28	197,20	248,56	297,76	303,46
C8	126,78	190,55	248,09	297,13	304,42
C9	126,56	195,33	250,51	297,66	303,91

Para el proceso de degradación el análisis se enfocó en la temperatura onset (inicio del proceso de degradación) a fin de determinar el compuesto y el aditivo con mejor desempeño para la retardancia de llama. Como se puede evidenciar en la Tabla 13 el compuesto C2 presenta un onset de 300,31 °C, mayor al de los compuestos C1 (286,56 °C) y C3 (288,05 °C), con lo cual se verifica el buen desempeño y la funcionalidad del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como aditivo retardante de llama y por consiguiente, que el compuesto C2 es el de mejores características ignífugas entre los grupos de compuestos desarrollados.

La razón por la cual Zhang y colaboradores (2014) consideran que el trióxido de antimonio  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  retarda la formación de la llama cuando se quema el PVC, se debe a la reacción que se da con el cloruro de hidrógeno (HCl) producido a partir de la combustión del mismo, formando oxicloruros de antimonio que al descomponerse, forman tricloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ), que es el principal contribuyente en la inhibición de las reacciones de inflamabilidad a través de la eliminación de radicales libres y la introducción de una fuente de cloro en la llama.

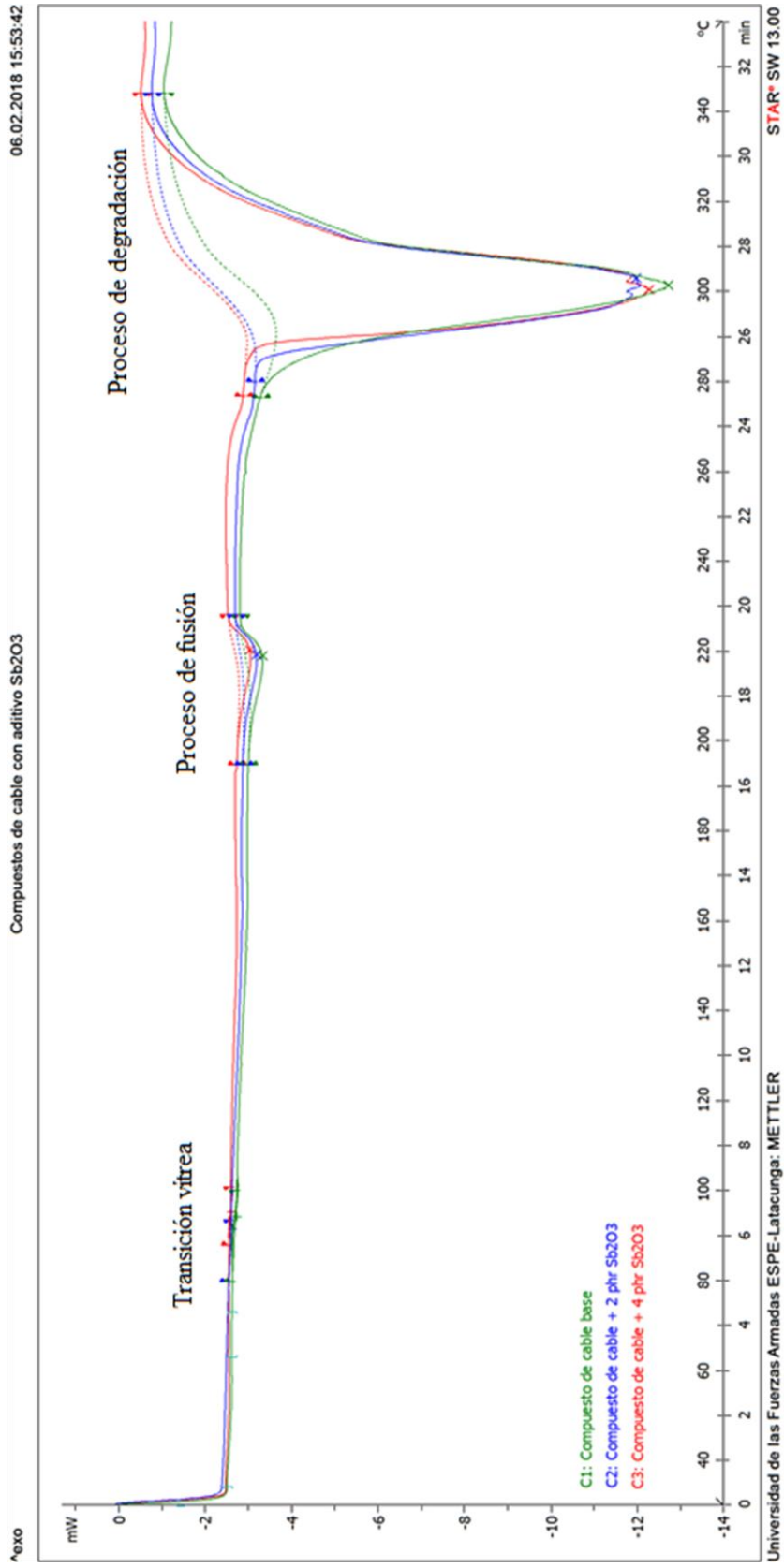


Figura 31. Termograma DSC de los compuestos de cable con diferentes dosis de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

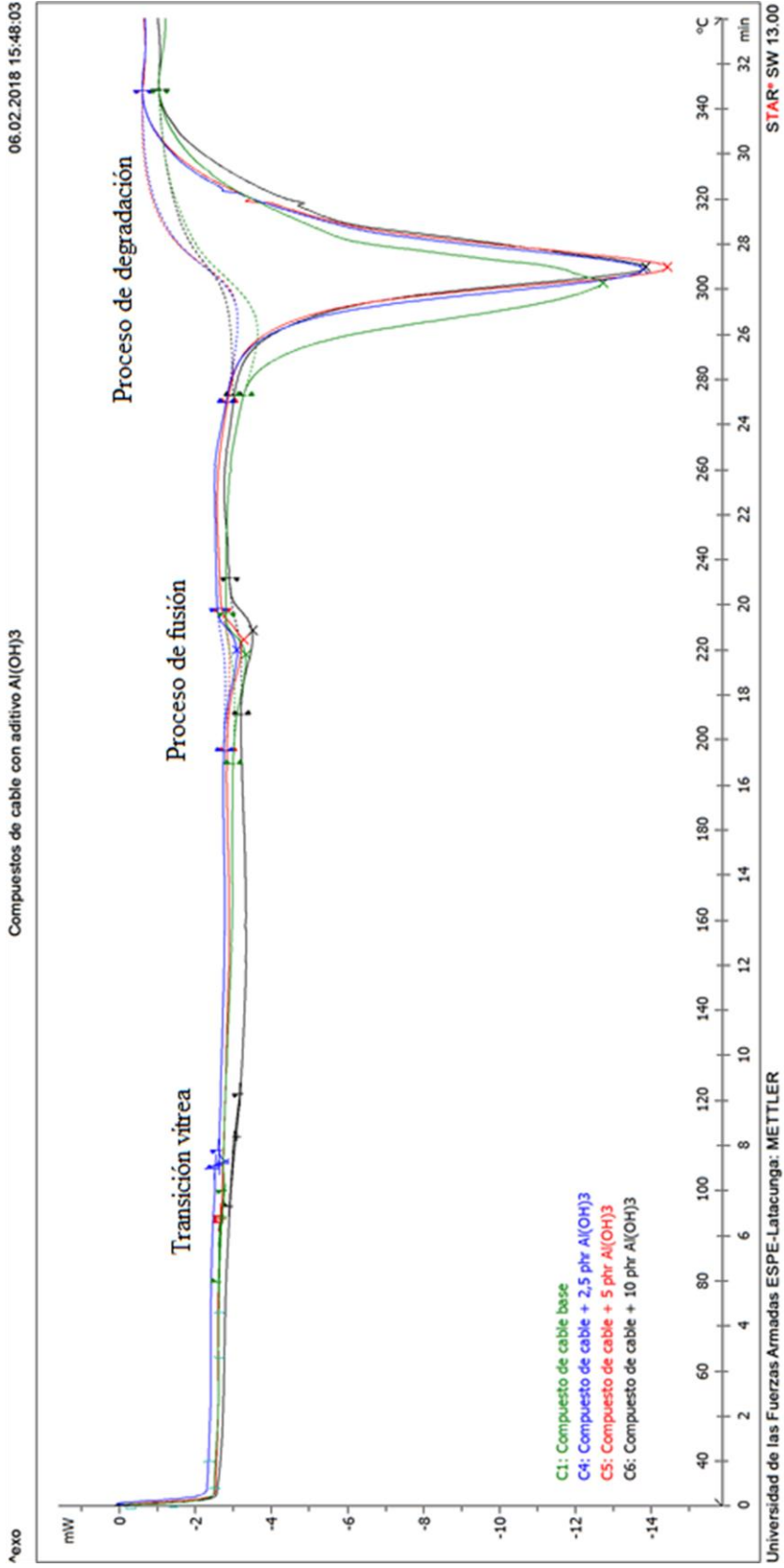


Figura 32. Termograma DSC de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.

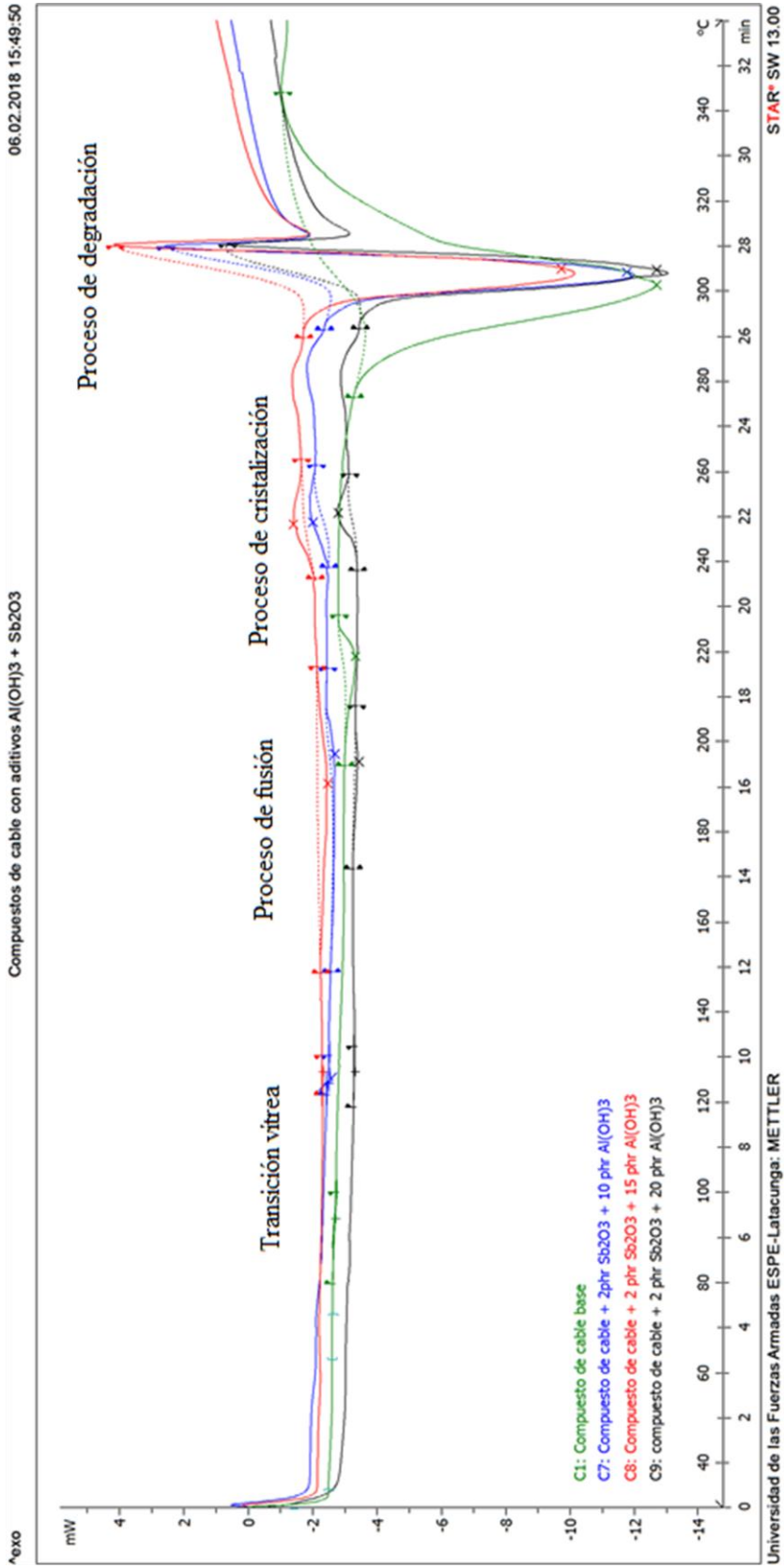


Figura 33. Termograma DSC de los compuestos de cable combinados.



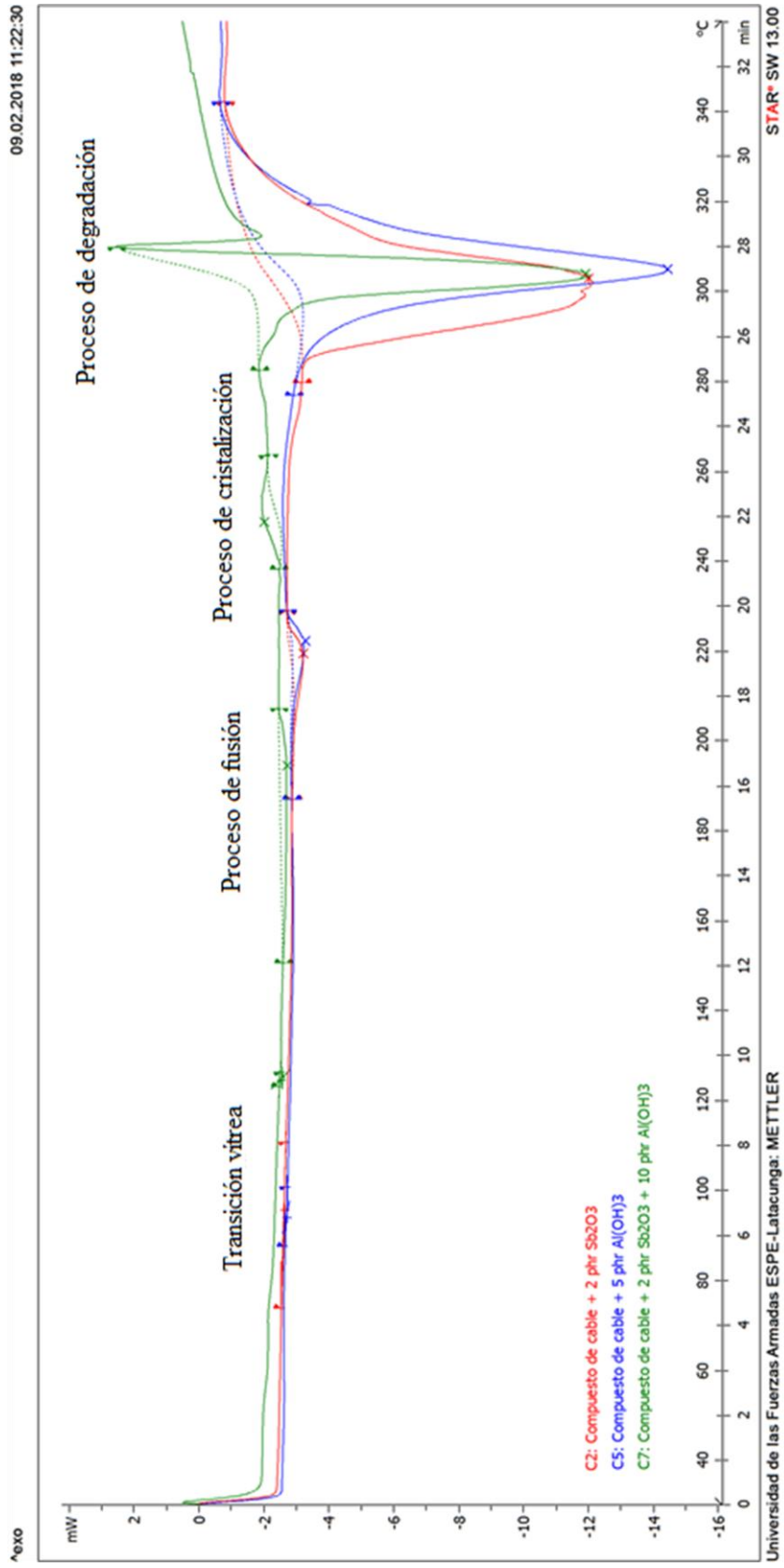
La funcionalidad del trióxido de antimonio radica en reaccionar con los gases halógenos generados en la combustión para inhibir las reacciones de llama. Por su parte, el hidróxido de aluminio libera agua cristalina cuando se descompone el compuesto, ocasionando un efecto de enfriamiento sobre el polímero. Buezas Sierra (2010) enuncia en su trabajo algunos sinergismos producidos por la mezcla de aditivos inorgánicos, entre los cuales se reporta la correspondiente al trióxido de antimonio e hidróxido de aluminio donde, además del efecto inhibitor de llama que cada uno de estos le confiere al compuesto desarrollado, presentan un efecto conjunto de supresión de humos.

A fin de hacer un análisis comparativo de las propiedades térmicas de los compuestos desarrollados, en la Tabla 14 se encuentran especificados los valores numéricos de interés de la formulación que presenta mejor desempeño de los 3 tipos de compuestos elaborados (C2, C5 y C7) y en la Figura 34, la superposición de los termogramas de DSC de cada uno de ellos. Se puede evidenciar que el compuesto C2 presenta la temperatura más alta de inicio de degradación (onset = 300,31°C) con respecto a los compuestos C5 y C7. Otro parámetro de análisis, en esta sección, es el valor del calor de degradación ( $\Delta HT_d$ ), descrito como la cantidad de calor consumida (proceso endotérmico), por unidad de masa, en el proceso de degradación del compuesto, registrando un valor de 147,91 J/g.

**Tabla 14.**

**Valores del proceso de degradación de compuestos con mejor desempeño en DSC.**

<b>ID</b>	<b>Proceso de degradación</b>			
	<b>Onset (°C)</b>	<b>Onset (°C)</b>	<b>Td (°C)</b>	<b><math>\Delta</math>HTd (J/g)</b>
C2	82,40	300,31	302,12	147,91
C5	93,47	294,72	303,97	144,45
C7	124,28	297,76	303,46	56,18



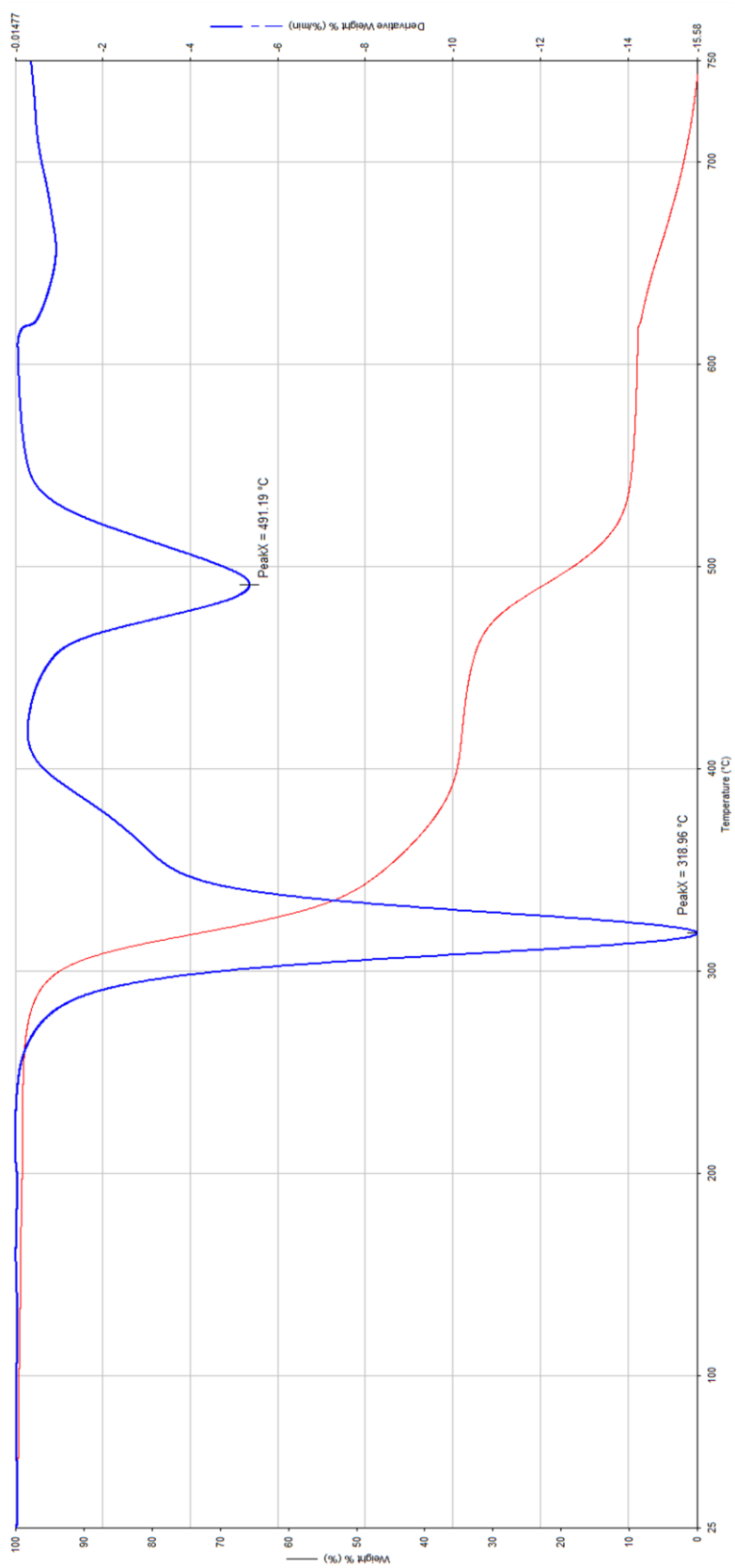
**Figura 34. Superposición de los Termogramas DSC de las formulaciones con mejor desempeño retardante de llama de los tres tipos de compuestos desarrollados.**

### 4.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).

En la Figura 35 se muestra el termograma característico de la resina de PVC pura, es decir, sin ningún aditivo incorporado a su estructura. Allí se evidencia la pérdida porcentual de masa en el eje 'y' principal, por efecto del incremento de la temperatura a una velocidad de calentamiento uniforme (línea roja), y a su vez puede evidenciarse el termograma diferencial en el eje 'y' secundario, el cual permite referenciar la temperatura en la cual se produce un punto máximo de pérdida de masa (línea azul). Este último termograma se obtiene al aplicar la derivada del termograma convencional.

En las Figura 36, 37 y 38 se muestran los termogramas de TGA correspondientes a los compuestos elaborados. Se puede apreciar una tendencia semejante en todos los casos en la que se distinguen tres escalones, cada uno de los cuales representa la pérdida de uno o más componentes durante el tratamiento térmico.

En todos los casos la primera pérdida de masa ocurre con el desprendimiento del cloruro de hidrógeno del PVC, denominado como proceso de deshidrocloración (Inca Chuquimarca, 2015) entre los 250 y 400 °C, donde se evidencia la mayor pérdida de masa (más del 50%) en todos los casos. El siguiente proceso de pérdida de materia corresponde a la etapa de condensación-fragmentación, donde se eliminan las partículas volátiles provenientes de la degradación de estructuras insaturadas formadas en la etapa anterior (Inca Chuquimarca, 2015) entre 470 y 560 °C. La etapa siguiente se considera que corresponde a la calcinación de las denominadas cargas de los compuestos, es decir carbonato, caolín y estabilizante usados en la formulación (ver Tabla 2) a una temperatura superior a 560 °C.



**Figura 35. Termograma de TGA convencional y diferencial, característicos del PVC.**

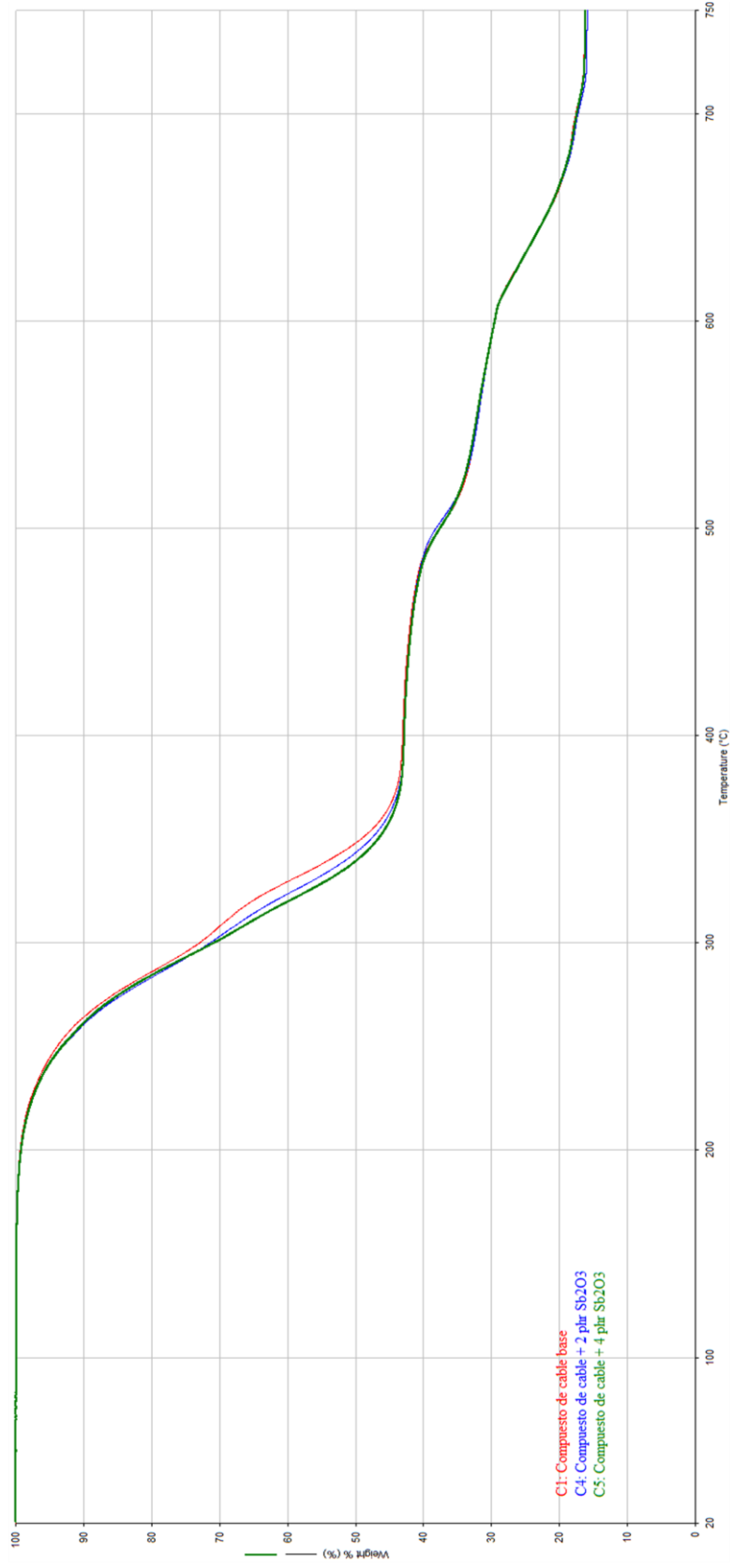
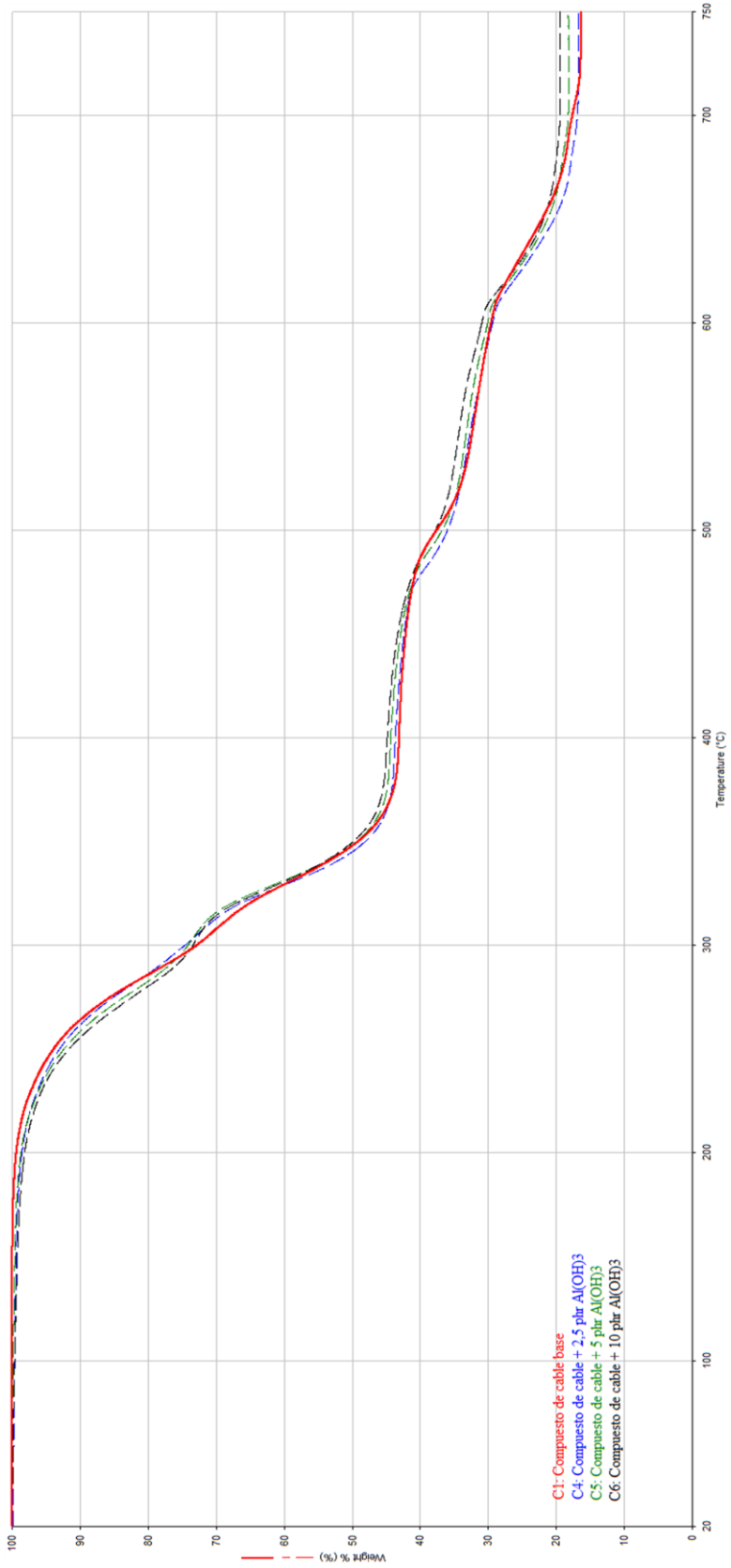


Figura 36. Termograma TGA de los compuestos de cable con diferentes dosis de  $Sb_2O_3$ .



**Figura 37. Termograma TGA de los compuestos de cable con diferentes dosis de ATH.**

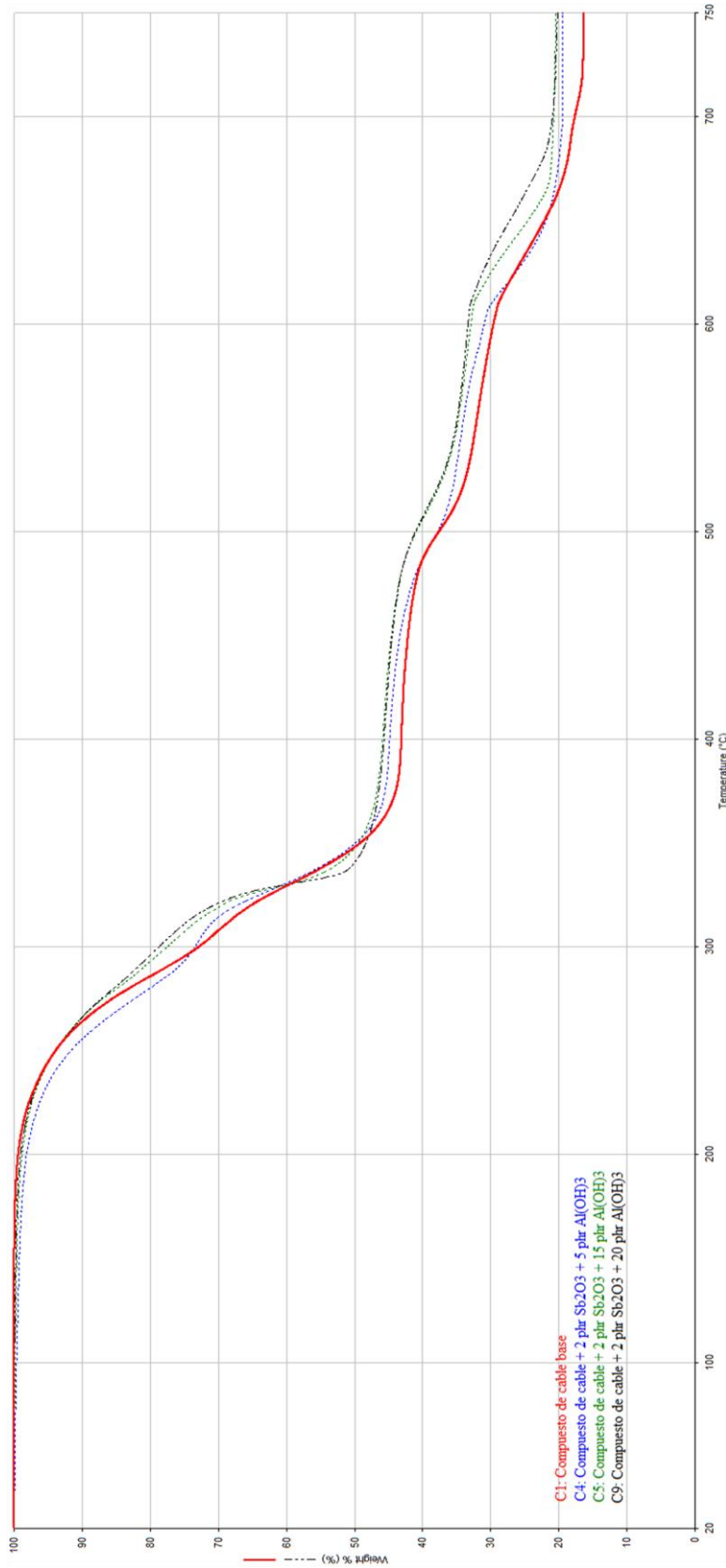


Figura 38. Termograma TGA de los compuestos de cable combinados.



En la Tabla 15 se presentan los datos de las temperaturas en las cuales se ha perdido el 25, 50 y 75% de masa, y el porcentaje de residuo de cada una de las muestras de los compuestos desarrollados. Estos valores se obtuvieron utilizando las opciones del software de adquisición de datos acoplado al equipo de TGA, donde se puede construir tablas con los valores necesarios.

En primera instancia se observa que la resina de PVC virgen presenta un 0 % de residuo, lo cual indica que pierde la totalidad de su masa durante el análisis termogravimétrico. Por su parte, la modificación de dicha resina con los aditivos de las formulaciones en estudio, ocasiona que éstos presenten un porcentaje residual mayor al 15 % en todos los casos

Las relaciones de porcentaje de residuo de los compuestos de cable desarrollados, se resume a continuación:

- Compuestos con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :  $\text{C3} > \text{C1} > \text{C2}$
- Compuestos con ATH:  $\text{C6} > \text{C5} > \text{C4} > \text{C1}$
- Compuestos combinados:  $\text{C9} > \text{C8} > \text{C7} > \text{C1}$ .

La temperatura a la cual la resina de PVC (R) ha perdido el 25 % de su masa es de 317,78 °C, superior al de todos los compuestos de cable. Este comportamiento es atribuido al uso del aditivo plastificante en las formulaciones de los compuestos, ya que afecta la estabilidad térmica del material al adelantar su descomposición (Beltran Rico, 1995).

Al analizar las temperaturas a las cuales, respectivamente, los compuestos han perdido el 50 % de masa se puede apreciar que éstas se han equiparado entre 340 y 350 °C, lo cual se atribuye a la eliminación de la mayor parte del plastificante DOP. Finalmente, cuando los compuestos han perdido el 75 % de su masa, la temperatura ya ha superado los 625 °C a excepción de la resina de PVC, cuya pérdida del 75 % de masa se encuentra alrededor de 485 °C, significativamente menor si se compara con el compuesto C7, por ejemplo, cuya temperatura es de 662 °C.

**Tabla 15.**

**Temperaturas al 25 %, 50 % y 75 % de pérdida de masa y porcentaje de residuo de los compuestos de cable desarrollados.**

ID	Pérdida de masa			
	°T a 25%	°T a 50%	°T a 75%	% de residuo
R	317,780	340,580	485,870	0,000
C1	295,580	348,140	633,220	16,282
C2	292,750	343,003	633,280	15,910
C3	293,220	339,540	632,620	16,140
C4	299,060	345,150	626,020	16,741
C5	296,710	348,520	629,090	18,239
C6	293,290	349,660	631,040	19,514
C7	311,220	340,670	662,820	20,196
C8	307,480	347,710	647,920	20,412
C9	305,670	350,410	632,982	20,911

En la Tabla 16 se presentan la temperatura y la velocidad de pérdida de masa de los compuestos C2, C5 y C7, los cuales mediante el análisis de DSC, se establecieron como aquellos que presentaron mejor desempeño considerando la temperatura de inicio de la degradación del material, por lo cual se tomaron los datos correspondientes a cada una de las tres etapas del proceso de degradación, es decir: onset, peak y endset, para efectos de comparación

Los valores de los datos mencionados anteriormente se encuentran representados en las Figura 39, 40 y 41 en los termogramas diferenciales, y

corresponden a los valores mínimos de velocidad de pérdida de masa en la etapa de degradación del polímero.

**Tabla 16.**

**Velocidad de pérdida de masa correspondiente al proceso de degradación de los compuestos con mejor desempeño de cada tipo de formulación.**

ID	Proceso de degradación					
	Onset		Peak		Endset	
	T (°C)	Y (%/min)	T (°C)	Y (%/min)	T (°C)	Y (%/min)
C2	300,31	4,66	302,12	4,517	314,09	4,715
C5	294,72	2,947	303,97	2,153	317,14	4,167
C7	297,76	3,232	303,46	3,225	309,27	3,526

En las Figura 39, 40 y 41 se evidencian los termogramas convencionales (curvas continuas) y diferenciales (curvas discontinuas) de los compuestos de cable con  $Sb_2O_3$ , ATH y la mezcla de éstos.

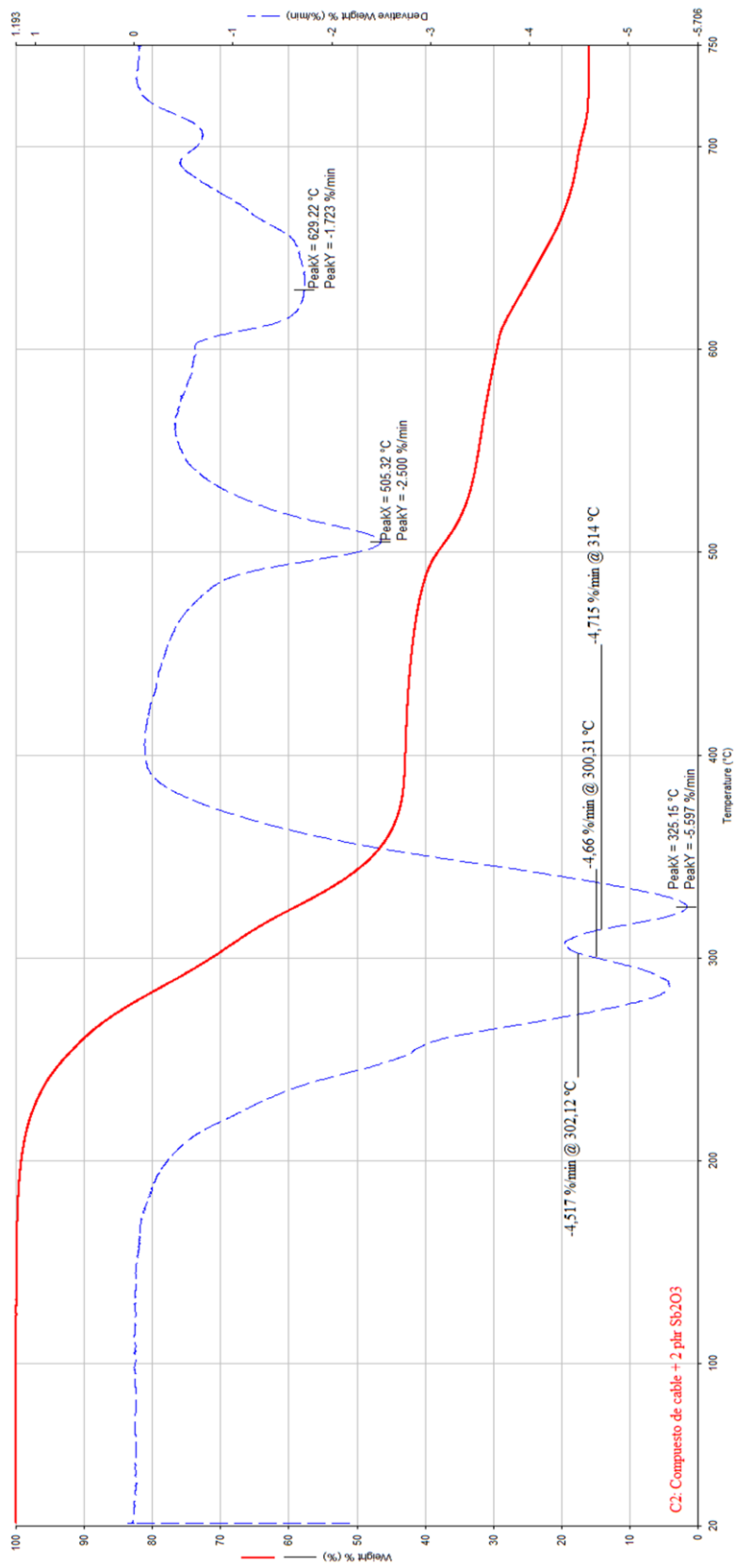
Durante primer proceso de pérdida de materia se denota una irregularidad en los termogramas convencionales presentados, atribuido a la presencia del DOP, lo cual genera la aparición de dos picos consecutivos en los termogramas diferenciales. El primer pico corresponde a la pérdida de plastificante y el segundo al proceso de deshidrocloración (Beltran Rico, 1995).

Según Beltrán Rico (1995) en función del tipo de resina, las condiciones de producción y tipo de plastificante empleado, es posible distinguir tres fracciones en el proceso de degradación de PVC:

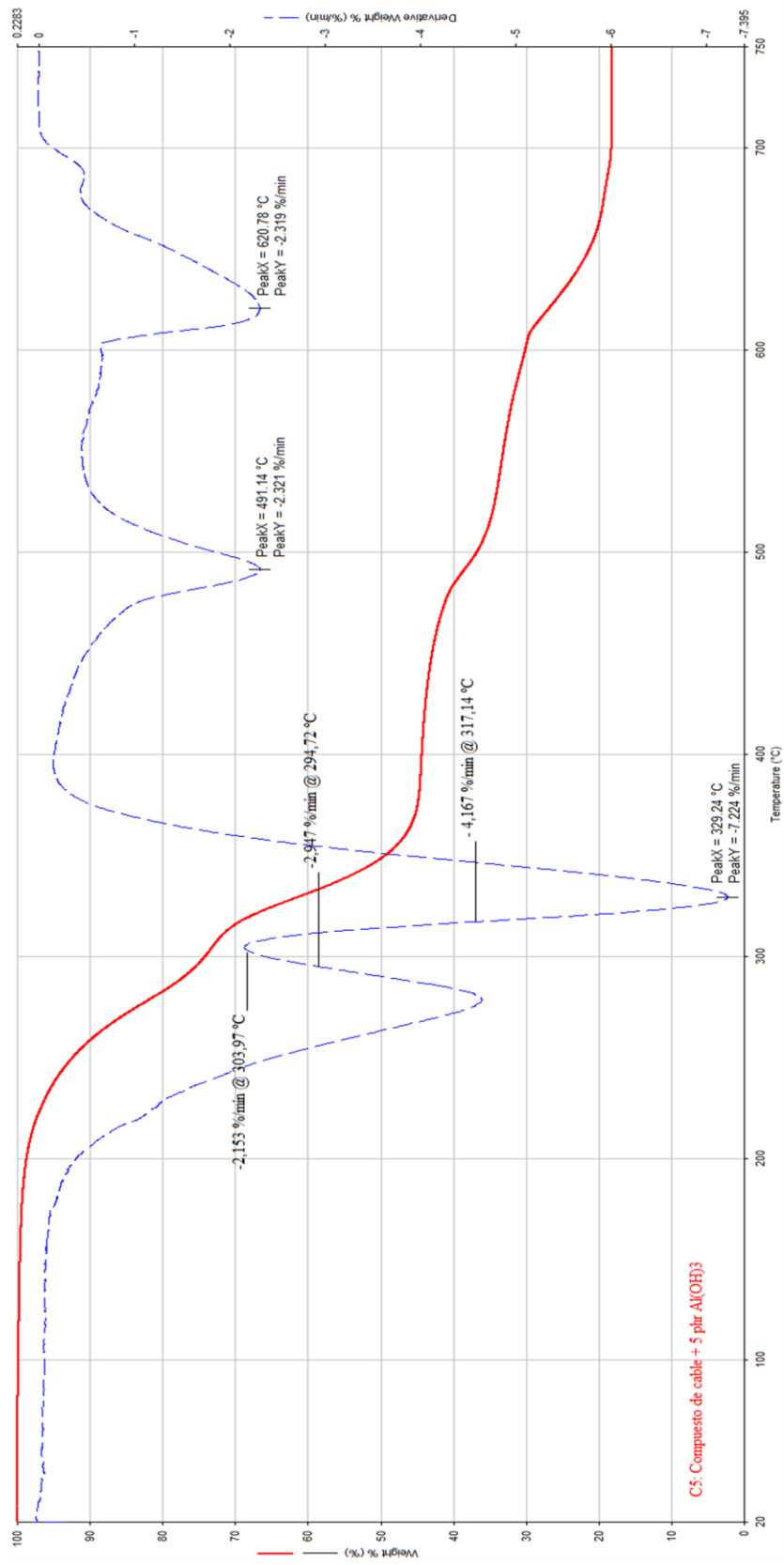
- La primera que corresponde al plastificante sin ninguna alteración. Entre 220 y 300 °C.

- La segunda fracción podría corresponder a una mezcla, entre el plastificante y la resina, donde se hubieran producido fuertes interacciones que, a su vez, posiblemente pueden estar formadas por las fracciones de bajo peso molecular de la resina en sus regiones más amorfas. Entre 300 y 400 °C.
- La tercera correspondiente al resto de la resina que, puede manifestar cierto comportamiento, respecto de la resina virgen, a causa de algún tipo de modificación promovida por el plastificante. Entre 400 y 550 °C.

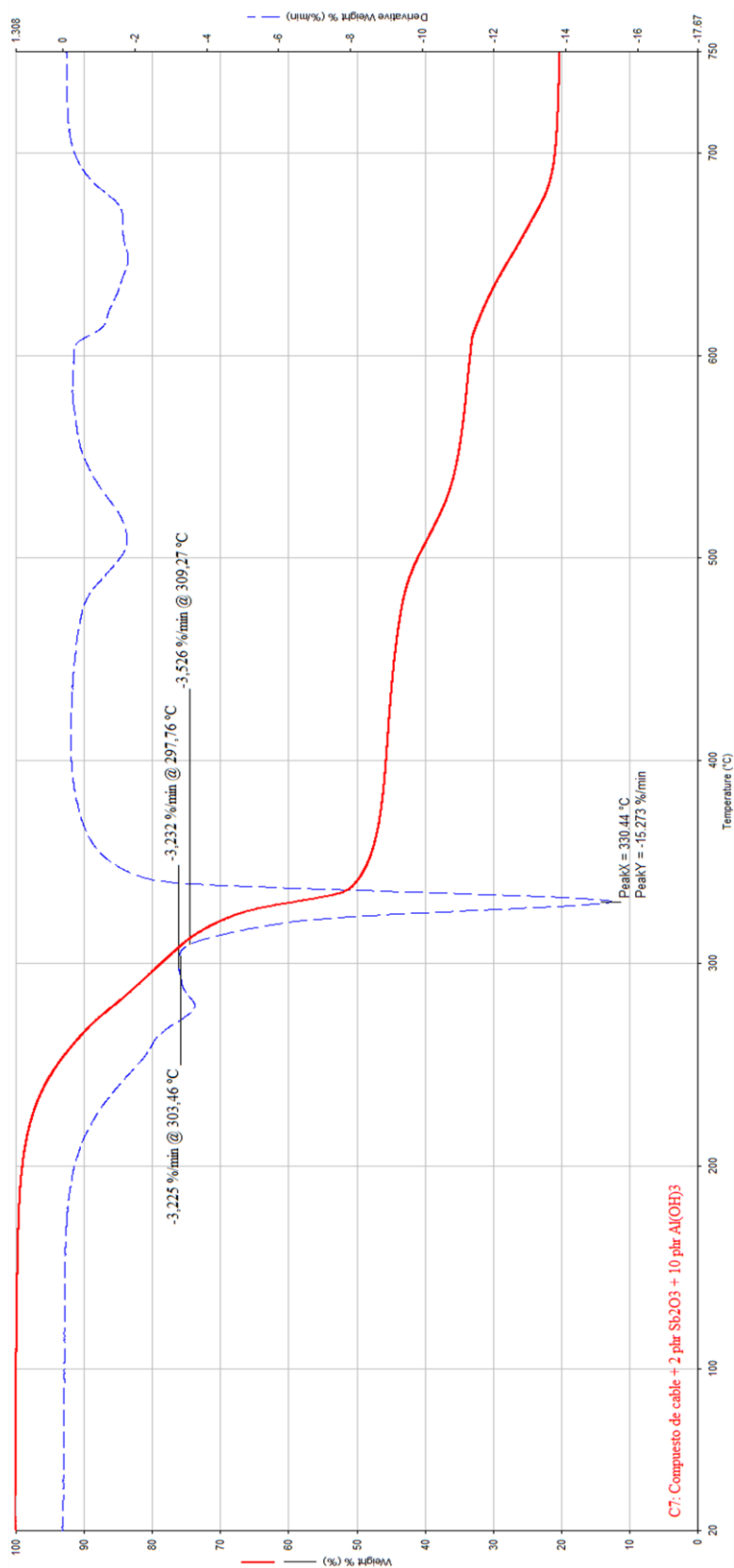
En la Figura 41, durante la primera etapa de pérdida de masa se observa la presencia de dos picos, sin embargo el primer pico se ve significativamente reducido en relación a los de las Figura 39 y 40. De forma semejante los picos correspondientes a las etapas dos y tres de pérdida de masa, en el termograma diferencial, son relativamente menos pronunciados, con respecto a los casos anteriores. Este comportamiento permitiría inferir que el desempeño de los aditivos retardantes de llama, en conjunto, es favorable, estabilizando de manera sinérgica la influencia del plastificante, en la etapa 1 y de los componentes denominados cargas, en las etapas siguientes.



**Figura 39. Termograma TGA del compuesto de cable con 2 phr Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Figura 40. Termograma TGA del compuesto de cable con 5 phr de ATH.**



**Figura 41. Termograma TGA del compuesto de cable con 2 phr de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10 phr de ATH.**

El comportamiento térmico de los compuestos desarrollados ha permitido establecer, en primera instancia, el compuesto con mejor desempeño de entre los tres tipos de formulaciones realizadas, en base a la temperatura de inicio de degradación, obtenida mediante DSC. En segunda instancia se analizó la velocidad de pérdida de materia de cada uno de estos componentes, obtenida mediante TGA.

Al relacionar los valores obtenidos con cada una de las técnicas mencionadas, se puede evidenciar que el valor mínimo de la velocidad porcentual de pérdida de masa en la etapa de degradación (primer escalón de los termogramas convencionales de las Figuras 39, 40 y 41) coinciden con la temperatura de degradación,  $T_d$  (denotada como peak en los termogramas de DSC), factor que permite afirmar que los aditivos están desempeñando su función ignífuga en los compuestos desarrollados.

El compuesto C2 presenta mejor desempeño para su utilización como material de recubrimiento de cables eléctricos, pues indica que su degradación iniciará a una temperatura superior en comparación de los otros compuestos.

Por su parte el compuesto C5 presenta un mejor desempeño considerando que la velocidad de pérdida de materia será menor en la etapa de degradación.



## CAPITULO V

### 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. Conclusiones.

- Se desarrollaron formulaciones de PVC con dos tipos de aditivos retardantes de llama: trióxido de antimonio e hidróxido de aluminio, en condiciones de operación y dosis similares a datos experimentales reportados en la literatura para este tipo de compuestos, y en acuerdo con los intereses técnicos y económicos de la empresa MILLPOLÍMEROS S.A.
- Las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos formulados con aditivos retardantes de llama, de forma individual y combinada, demuestran que su adición afecta incrementando los valores de densidad y dureza por encima de los establecidos según sus respectivas normas, a excepción de los valores de densidad de los compuestos formulados con aditivos combinados, que presentan una disminución, atribuido a una posible interacción entre los aditivos. Las propiedades de resistencia a la tracción, elongación e índice de fluidez, presentan una disminución en sus valores correspondientes. En términos de comportamiento mecánico, el compuesto que presenta las mejores características es el compuesto C2.
- Las propiedades térmicas de los compuestos formulados con aditivos retardantes de llama, de forma individual y combinada, demuestran que éstos modifican las transiciones de fase desplazándolas a temperaturas mayores y disminuyendo la velocidad de pérdida de materia en la etapa de degradación; por consiguiente, en términos de comportamiento térmico, los compuestos que presentan mejor desempeño son C2, C5 y C7.
- Se concluye que la adición de  $Sb_2O_3$  y  $Al(OH)_3$  a la resina de PVC de MILLPOLÍMEROS, produce compuestos que presentan mejor desempeño

a altas temperaturas, es decir, que podrían utilizarse como material de recubrimiento de cables eléctricos, ya que exhiben propiedades térmicas significativamente mejores a las del compuesto base.

- La adición de trióxido de antimonio incurre en un costo más elevado del compuesto de cable elaborado, en comparación del uso de hidróxido de aluminio; sin embargo, las altas dosis necesarias para que el compuesto presente buen desempeño ignífugo, con la adición de este último, conlleva a equiparar el costo de estos compuestos.

## **5.2. Recomendaciones**

Efectuar análisis térmicos adicionales a los materiales desarrollados, mediante ensayos de llama vertical, supresión de humos e índice de oxígeno, que permitan conocer el comportamiento de los materiales en presencia de fuego.

Realizar un estudio que permita analizar de manera más detenida el comportamiento del PVC mediante DSC y TGA, ya que son técnicas muy amplias para desarrollar.

Analizar con un cromatógrafo de gases acoplado al TGA los componentes que se desprenden en cada escalón durante la degradación de los compuestos desarrollados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM D1238-04. (2004). Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion. In *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM D2240-03. (2003). Standard test method for rubber property - durometer hardness. In *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM D3364-99. (1999). Standard test method for flow rates for poly(vinyl chloride) with molecular structural implications. In *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM D3850-12. (2012). Standard test method for rapid thermal degradation of solid electrical insulating materials by thermogravimetric method (TGA). In *American Society for Testing and Materials*. <https://doi.org/10.1520/D3850-12.2>
- ASTM D792-08. (2008). Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics. In *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM E1131-14. (2014). Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. In *American Society for Testing and Materials*.
- Basfar, A. A. (2003). Effect of various combinations of flame-retardant fillers on flammability of radiation cross-linked poly(vinyl chloride) (PVC). *Polymer Degradation and Stability*, 82(2), 333–340. Recuperado de: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00188-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00188-5) el 15 de octubre del 2017.
- Beltran Rico, M. I. (1995). *Los procesos de gelificación y descomposición de los plastisoles de PVC por FTIR y TG*.
- Buezas Sierra, N. (2010). *Guía: plásticos y fuego*. Recuperado de <http://www.observatorioplastico.com/ficheros/publicaciones/126155543Guia>

\_plasticos\_fuego\_2010\_encrip.pdf el 10 de diciembre de 2017.

Cabrera Álvarez, E. N. (2014). *Estudio de nanocompuestos a base de polietileno con hidróxido de magnesio e hidrotalcita como retardante de flama. Efecto de agentes de acoplamiento y de compatibilización.*

González, F. J. (2008). *Métodos de análisis térmico*. Madrid. Recuperado de: [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes\\_MeTODOS\\_DE\\_ANALISIS\\_TERMICO.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf) el 18 de junio del 2017.

Inca Chuquimarca, F. D. (2015). *Diseño del proceso de reciclaje de tarjetas plásticas de identificación y similares para la recuperación de policloruro de vinilo (PVC).*

Laboratories, U. (2002). *UL Standard for safety for thermoset-insulated wires and cables*. (Vol. 552). Northbrook.

Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-cuesta, J., & Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*, 63, 100–125. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002> el 20 de mayo del 2017

Posada Bustamante, B. (2012). La degradación de los plásticos. *Revista Universidad EAFIT*, 30(94), 67–86. Recuperado de <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/revista-universidad-eafit/article/view/1408> el 15 de febrero del 2018.

Suriñach, S., Baro, M. D., Bordas, S., & Clavaguera, N. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Spanish Ceramic and Glass Society*, 31.

Tapia Yagual, N. B. (2005). *Estudio de factibilidad para una planta procesadora*

*de resinas de PVC.*

Thomas, L. C. (2010). Interpreting unexpected events and transitions in DSC results. *Government Information Quarterly*, 27(4), 423–430.

Tovar, Y. M. (2010). *Desarrollo de un compuesto de polietileno reticulable con retardante de llama libre de halógeno y baja emisión de humo como material de aislamiento en la fabricación de cables para baja tensión en la empresa CENTELSA (XLPE-LSHFRR).*

Underwriters Laboratories Inc. (2014). *UL 83 Thermoplastic-Insulated Wires and*

Universitat de Barcelona. (2013). Características de los termoestables. (Vol. 1, p. 25). Recuperado de

<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6686/06Txrj6de14.pdf;jsessionid=03460A62841D511688E1C0E3722EF586?sequence=6> el 10 de enero del 2018.

Viakon. (2011). Conductores Eléctricos. In *MANUAL ELÉCTRICO* (Segunda, pp. 69–137). Monterrey.

Zhang, L., Li, J., & Ding, X. (2014). Research of the properties of flame-retardant flexible PVC. *American Journal of Materials Research*, 1(1), 20–25.

# ANEXOS



**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **WILSON FRANCISCO MALAVÉ VACA.**

En la ciudad de Latacunga, a los **07 días del mes de marzo del 2018.**

**Aprobado por:**

Lic. Virginia Elizabeth Valbuena Silya  
PhD.

**DIRECTOR DEL PROYECTO**

Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Rodríguez  
Maecker

**DIRECTOR DE CARRERA**

**Certificado por:**



Dr. Freddy Jaramillo Checa

**SECRETARÍA ACADÉMICA**