



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*Fabricación de un tejido
composite con fibras de polímeros
termoplásticos y fibras naturales
para aumentar sus propiedades de
resistencia a la llama*

*Máster en Ingeniería, Caracterización
y Procesado de Materiales*

Realizada por:

Mateo Ferri Arias

Dirigida por:

Vicent Fombuena Borrás

Octavio Ángel Fenollar Gimeno

Convocatoria de defensa: Septiembre 2017



ÍNDICE

RESUMEN	6
RESUM	6
ABSTRACT	6
I. INTRODUCCIÓN	8
1. Preparación de las fibras	9
2. Hilado.....	10
3. Tejeduría.....	15
4. Tintura.....	16
5. Acabados.....	16
5.1. Texturizado	16
6. Modificación de las fibras naturales	17
6.1. Métodos físicos	18
6.1.1. Tratamiento mediante Descarga Corona	18
6.1.2. Tratamiento con plasma	18
6.2. Métodos químicos.....	19
6.2.1. Mercerización	19
6.2.2. Energía superficial	20
6.2.3. Acetilación	21
6.2.4. Maleización.....	21
6.2.5. Enzimas	22
7. Resistencia al fuego	23
7.1. Ensayos de reacción al fuego.....	24
7.1.1. LOI: Índice crítico de oxígeno.....	25
7.1.2. Cono calorimétrico.....	25
7.2. Normativa aplicable en ensayos de fuego.....	26



7.3.	Mecanismos de acción contra el fuego	27
8.	Composites	29
8.1.	Hilos híbridos	30
8.2.	Commingling	31
II.	OBJETIVOS DEL TRABAJO	33
	Objetivos globales	33
	Objetivos parciales	33
III.	SELECCIÓN DE MATERIALES	34
1.1.	Poliiolefinas.....	34
1.2.	Aditivos retardantes a la llama.....	38
1.3.	Fibras naturales	41
IV.	PARTE EXPERIMENTAL	43
1.	Preparación del compound.....	43
2.	Extrusión de las fibras	50
3.	Funcionalización de las fibras naturales	54
4.	Texturizado y fabricación del tejido	56
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	63
2.	Ensayo de tracción de los hilos	64
3.	Ensayo LOI.....	66
4.	Ensayos de tracción del tejido	68
5.	Ensayos LOI del tejido	68
VI.	CONCLUSIONES	69



VII. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.....	70
VIII. APÉNDICES	70
IX. BIBLIOGRAFÍA	74

Resumen

El objetivo de la siguiente Tesina Final de Máster (TFM) consiste en la fabricación de un tejido con propiedades de retardancia a la llama a partir de un material polimérico cuya inflamabilidad es bastante alta, el polipropileno (PP). Dicho material se combinará con un aditivo con base de estearato de calcio para aumentar su resistencia al fuego, posteriormente se fabricará un material composite con fibras naturales de lino. El material se caracterizará de manera térmica, mecánica y se ensayará su comportamiento al fuego desde su granza, pasando por su fase hilo hasta finalmente su fase composite.

Palabras clave: Polímero, Caracterización mecánica, Caracterización térmica, Fibras naturales, Lino, Polipropileno, Resistencia al fuego, Llama, Composite, Textil.

Resum

L'objectiu de la següent tesina Final de Màster (TFM) consisteix en la fabricació d'un teixit amb propietats de retardancia a la flama a partir d'un material polimèric amb inflamabilitat bastant alta, el polipropilè (PP). Aquest material es combinarà amb un additiu amb base de estearat de calci per augmentar la seva resistència al foc, posteriorment es fabricarà un material compost amb fibres naturals de lli. El material s'ha de caracteritzar de manera tèrmica, mecànica i s'assajarà el seu comportament al foc des de la seva gransa, passant per la seva fase fil fins a finalment la seva fase compost.

Paraules clau: Polímer, Caracterització mecànica, Caracterització tèrmica, Fibres naturals, Lli, Polipropilè, Resistència al foc, Flama, Composite, Tèxtil.

Abstract

The objective of this Final Master Thesis (TFM) is to manufacture a fabric with flame retardant properties from a polymer material whose flammability is quite high, polypropylene (PP). This material will be combined with a calcium stearate based additive to increase its fire resistance, then a composite material will be made with natural flax fibers. The material will be characterized in a thermal and mechanical way and its fire behavior will be tested from its pellet form, through its thread phase until finally its composite phase.

Keywords: Polymer, Mechanical characterization, Thermal characterization, Natural fibers, Flax, Polypropylene, Fire resistance, Flame, Composite, Textile.



I. Introducción

En el siguiente apartado se expondrá el estudio del estado del arte en el que se desarrolla el trabajo, el motivo fundamental de la investigación en el campo de los composites con efecto retardante a la llama así como su elevado potencial.

Los materiales composites fabricados a base de materiales naturales han aumentado de manera notable en los últimos años. No solamente en el mercado (Shen, Haufe, & Patel, 2009), sino también en la investigación, ya que se ha visto un aumento de publicaciones, revisiones y libros relacionados con el tema, por lo que se observa que cada vez más los materiales de origen renovable y, en concreto los basados en fibras naturales, tienen mayor importancia. (J. Summerscales, N. Dissanayake, A. Virk, & W. Hall, 2010a; J. Summerscales, N. P. J. Dissanayake, A. S. Virk, & W. Hall, 2010b, Mohanty, 2000 #20), (Summerscales, et al., 2010b), (S. P. Thomas, L.A. , 2009)

El sector textil en Europa está compuesta en su mayor parte por pequeñas y medianas empresas, las llamadas PYMEs, es por eso que muchas de estas empresas se han concentrado en una sola parte del proceso textil (Hilatura, acabados, tintura...). El sector textil ha sido uno de los sectores más afectados por la globalización y consecuente modernización de los procesos, como consecuencia de ello, las plantillas de las empresas se han reducido en más de 40% entre 1980 y 1995. La importación creció desde un 12% registrada en 1990 a un 23% en 1999 en el textil. (Walters, 2005).

Según los últimos datos del Ministerio de Industria, Energía y Turismo la actividad en el sector textil creció un 0.6% entre 2013 y 2014. Con la Comunidad Valenciana en tercer lugar como centro de negocios, siendo en primer lugar Cataluña y Andalucía, las perspectivas de crecimiento son alentadoras. (Ministerio de Industria, Energía y Turismo)



Figura 1: Crecimiento interanual de la Industria. Fuente: Ministerio de Industria Energía y Turismo

El siguiente apartado hace un pequeño recorrido por las etapas de desarrollo de un tejido desde la fibra hasta la tela, por lo que se comentará de manera breve, pues no es el objetivo principal del trabajo.

1. Preparación de las fibras

Las fibras naturales, antes de ser procesadas, deben limpiarse. En el caso de la lana, el proceso de limpieza es especialmente intenso puesto que la lana puede llegar a contener entre un 20 y un 40% de impurezas (Polvo, grasa o pesticidas). En el caso de la seda o el algodón, suelen ser fibras con un menor grado de impurezas, por lo que una limpieza en seco suele ser suficiente (IPPC 2003).

Para las fibras sintéticas, dependiendo de la composición de estas, son necesarios una serie de pasos previos, tales como una cristalización de la granza y/o un posterior secado durante unas horas antes de pasar a la hilatura. Estos pasos serían necesarios cuando se trabaje con PLA, PBT, PET, PA...



Figura 2: Sistema de cristalización y deshumidificación

El proceso de cristalización consiste en aplicar una corriente de aire caliente durante unas horas para que el material cambie su estructura amorfa por una cristalina, como es el caso del PES. Tras la cristalización y facilitar la hilatura algunos materiales deben procesarse secos y/o en caliente, para ello, se someten a un ciclo de secado previamente a su uso y mientras están en la tolva se aplica una corriente de aire caliente para evitar que el material se humidifique de nuevo antes de procesarlo.

2. Hilado

El proceso de hilado o hilatura consiste en someter a diversas operaciones mecánicas de distinta complejidad a las fibras textiles, sean estas naturales o artificiales. Dichos procesos suelen consistir en peinar, alinear e hilar para, finalmente, producir un producto alargado, fino, resistente y flexible llamado hilo.

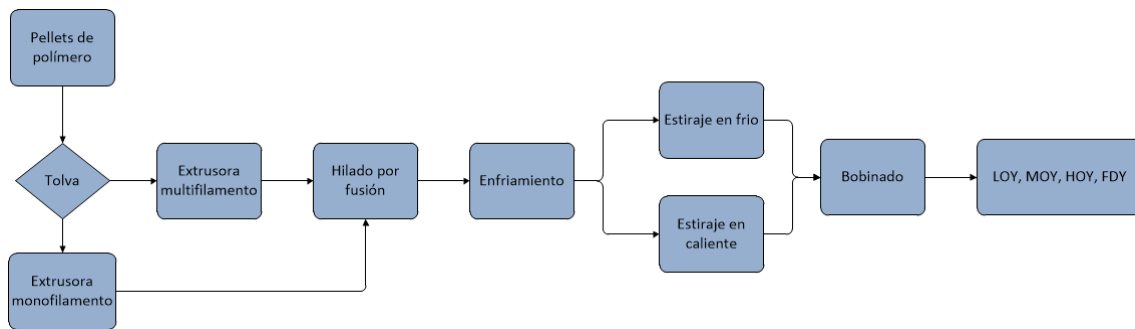


Figura 3: Proceso de hilatura por fusión

Existen diversas formas de hilatura como la hilatura en seco, en húmedo y por fusión, pero dado que la única relevante para el siguiente trabajo es la hilatura por fusión es la que va a explicarse en detalle.

En primer lugar la granza o pellets tras su correspondiente preparación se transfieren a la tolva de la extrusora. Dicha extrusora en función del título de hilo que produzca se clasificará en extrusora multifilamento o monofilamento. La extrusora multifilamento normalmente se utiliza para hilos más finos mientras que la monofilamento para hilos más gruesos.

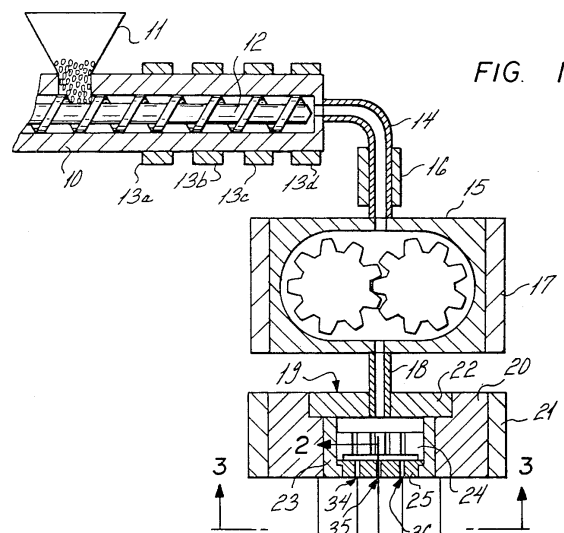


Figura 4: Esquema de una extrusora multifilamento. Fuente: Patente US4303606 A

El pellet entra a la extrusora donde se fundirá, allí un husillo forzará a que el polímero fundido pase por un cabezal. El cabezal está a su vez formador por tres partes, el spinneret, el breaker y la campana. Según el número, la forma y el diámetro de los orificios se pueden conseguir diferentes hilos con distintas propiedades.

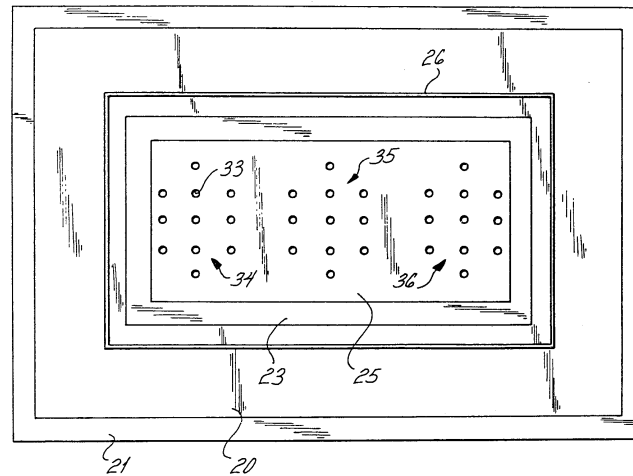


Figura 5: Detalle del spinneret. Fuente: Patente US4303606 A

Dependiendo del tipo de hilo a producir, se aplican diferentes grados de estiramientos - con o sin temperatura- a las fibras de tal forma que se consiguen hilos con mejores propiedades de tenacidad y alargamiento.

Según las velocidades de operaciones se consiguen unas orientaciones distintas en los hilos. Los hilos procesados a velocidades bajas -entre 500 y 1500 m/min- son los llamados LOY, por sus siglas en inglés: Low oriented yarn. Los hilos resultantes tienen un estiraje residual bastante alto y las cadenas moleculares tienen una baja orientación, de ahí su nombre. Si aumentamos la velocidad hasta 1500 y 2500 m/min obtendremos un MOY, medium oriented yarn, hilos con un estiraje residual más bajo que los LOY, pero con una cristalinidad de las cadenas y una orientación de las cadenas más alta.

Los hilos POY, partially oriented yarn, se obtienen a velocidades entre 2500 y 4000 m/min. Estos hilos poseen un estiraje residual menor que los anteriores ya que están parcialmente estirados y, por esta razón, su orientación y su cristalinidad son mayores que los LOY y MOY. Si seguimos subiendo la velocidad hasta 4000 y 6000 m/min obtenemos un HOY, highly oriented yarn. Estos hilos presentan valores muy altos de orientación y una elongación que varía entre un 40-60%. A partir de los 6000m/min obtenemos un hilo totalmente orientado, los hilos FDY, full drawn yarn, actualmente pocos procesos comerciales operan a velocidades tan altas (Palacios, 2005).

Además se pueden aplicar determinados aceites de ensimaje, cuya principal función es la de lubricar y permitir mayores velocidades en los rodillos de estiramiento. Dichos aceites varían en función del material a producir.

En la actualidad existen diversas tecnologías en la que se aplica torsión con las que se unen las fibras de manera que se forme una estructura de hilo. De todos ellos, los más usados son la hilatura de anillos, la hilatura por chorro de aire y la hilatura open end. (Martinez, 2015)

Mediante la hilatura de anillos, aplicamos la torsión mediante un husillo giratorio. Este método, es el más lento de los tres métodos mencionados además del más costoso por su necesidad de procesos posteriores como el mechado y bobinado para conseguir el hilo deseado.

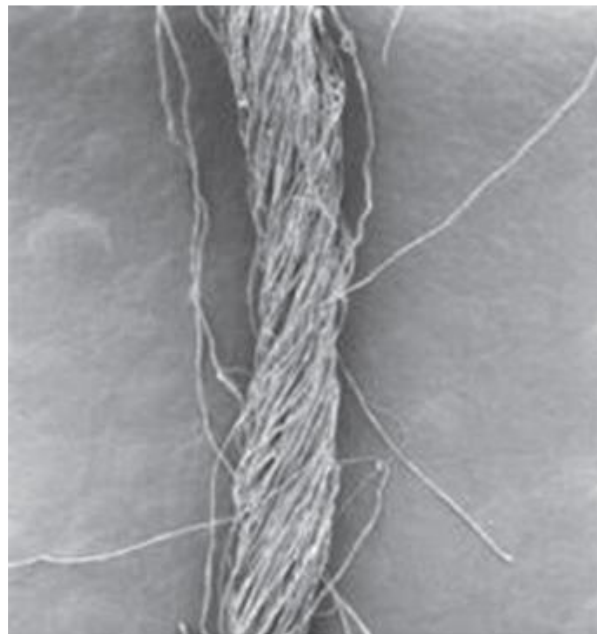
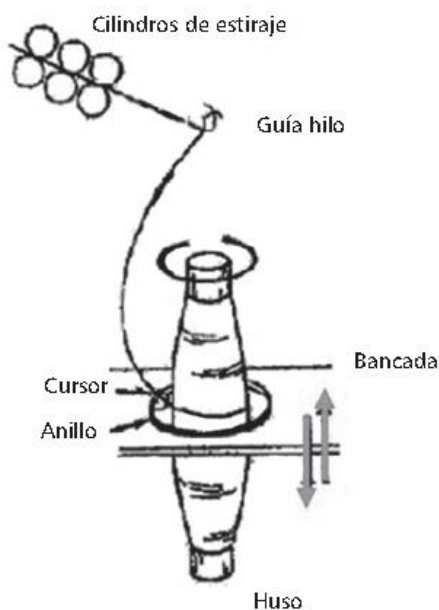


Figura 6: Hilatura por anillos (der.) y micrografía SEM del hilo (izq.) Fuente: (Martinez, 2015)

En la figura 6 podemos observar el mecanismo de la hilatura por anillos en la parte izquierda. En la parte derecha se observa como las fibras forman un ángulo helicoidal unas respecto a otras. Mediante la hilatura por anillos se aplica una fuerza de torsión que hace que las fibras se mantengan unidas unas a otras.

En el caso de la hilatura por chorro de aire, la torsión es aplicada mediante un vortex con aire comprimido de manera que las fibras se entrelazan unas con otras. Esta técnica tiene las ventajas de un bajo coste con una alta productividad, con las desventajas de que los hilos que produce son más débiles que otros procesos y los títulos que puede producir son limitados.

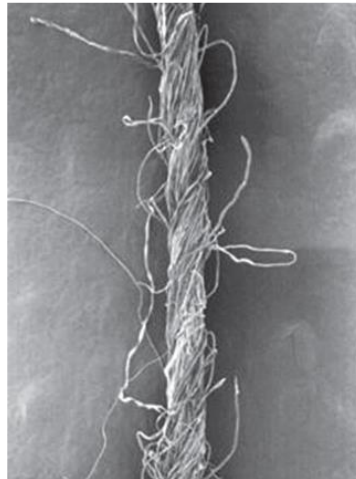


Figura 7: Micrografía de fibras hiladas por chorro de aire. Fuente: (Martinez, 2015)

La hilatura por chorro de aire produce hilos con una resistencia mayor que los hilos del mismo título hilados por open-end aunque la textura de las telas tejidas con hilos de ambas técnicas son similares, por tanto esta técnica es indicada para títulos finos o medios. Como puede observarse en la figura 7, con esta técnica se forman ángulos helicoidales entre las fibras muy similares a las fibras hiladas por anillos.

Por último hablaremos de la hilatura open-end, la cual consiste en aplicar la torsión a las fibras mediante un rotor giratorio. Debido a que se eliminan las fases de elaboración sus costes son bajos y su productividad es muy alta, pero al igual que la hilatura por chorro de aire, sus hilos son más débiles que los hilados por anillos, la textura de las telas producidas es más áspera al tacto y los títulos que puede producir son limitados. (Martinez, 2015)

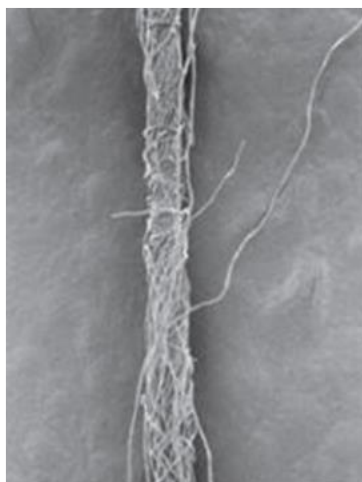


Figura 8: Micrografía de un hilo open-end. Fuente: (Martinez, 2015)

En la figura 8 se observa cómo las fibras no tienen la orientación helicoidal que muestran las micrografías SEM de las fibras de chorro de aire y por anillos, aquí las fibras están orientadas de manera perpendicular a las fibras del centro.

3. Tejeduría

El siguiente proceso consiste en entrelazar dos o más hilos de manera perpendicular. Para ello se hace uso de un telar. En el telar, existen dos sistemas de hilo: la trama y la urdimbre. Los hilos en sentido vertical en el telar, son los que forman la urdimbre, mientras que los que están colocados en sentido horizontal son los hilos que forman la trama. Hay que tener en cuenta que los hilos de urdimbre (También llamado calada) deben de ser siempre de una resistencia igual o mayor a los de trama, ya que se ven sometidos a elevadas tensiones durante la tejeduría. Como curiosidad, la densidad del tejido suele ser mayor por urdimbre que por trama. (Martinez, 2015).

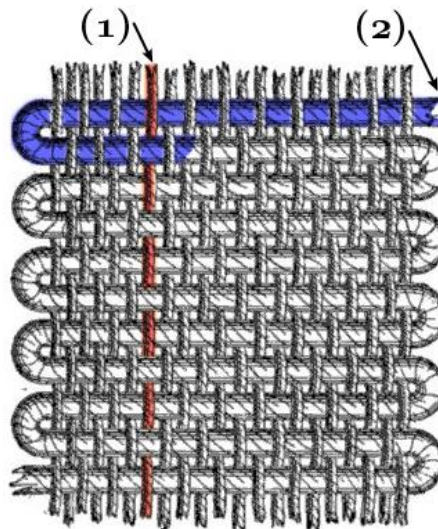


Figura 9: Forma de tejer por trama (2) o urdimbre (1). Fuente: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6561972>

Para reducir el daño por abrasión de entre los hilos, se puede aplicar una capa de encolado a los hilos de urdimbre de manera que los hilos sean más suaves, resistentes y se deslicen mejor. De esta forma, el número de hilos sueltos o rotos disminuye.

4. Tintura

En algunos casos es necesario preparar los hilos o telas antes de su tintado. Este proceso puede realizarse por separado o incluso integrado en la misma máquina si esta lo permite, con ello, se aumenta la eficiencia del proceso. Existen diferentes formas de preparar los hilos o telas y estas varían en función del tipo de fibra así como de los resultados finales deseados, aunque cabe destacar que las fibras naturales, al presentar un mayor número de impurezas, suelen requerir tratamientos más intensos.

Existen diferentes tintes con diferentes composiciones para conseguir diferentes efectos en los tejidos, tales como colorantes reactivos, directos, sulfurosos, azoicos... La tintura consistiría en teñir de un color determinado el tejido, sin embargo, cabe mencionar la estampación. Dicha técnica permite aplicar toda una gama de colorantes o pigmentos en la tela, aunque dado que los colorantes no tienen una gran afinidad al tejido, es necesario un algún tipo de adhesivo, generalmente un polímero autoreticulante, como pueden ser los acrilatos. (Walters, 2005).

5. Acabados

El proceso de acabado es uno de los más variables en sector textil. En el mercado existen multitud de opciones que mejoran las propiedades de la prenda, tales como resistencia a las arrugas o incluso impedir la emisión de malos olores. Cabe destacar algunos procesos de acabos como son la hidrofobicidad, tratamientos fungicidad o bactericidas o la retardancia a la llama, en la cual nos centraremos más adelante.

5.1. Texturizado

El texturizado es uno de los procesos más utilizados para transformar los hilos de fibras sintéticas a hilos texturizados. El proceso en el que nos vamos a centrar es en la texturización por chorro de aire, ya que es uno de los procesos más versátiles y conocidos.



Figura 10: Texturizado por aire Taslan SSM

El proceso de texturizado por aire consiste en sobrealimentar hilos sintéticos colocados en una fileta a la texturizadora a través de la tobera de aire de la que dispone el equipo. Los hilos son humetados previamente a su paso por el jet de aire, una vez pasan los hilos por el jet la corriente de aire frío provoca que los filamentos se enreden entre sí, lo cual mejora la sensación al tacto de los hilos tras el tratamiento. La texturización se puede aplicar tanto a hilos de fibra corta ya sean estos termoplásticos o no, además de ser capaz de combinar diferentes clases de hilos y producir un acabado distinto en función de la configuración seleccionada.

6. Modificación de las fibras naturales

Actualmente las fibras naturales están siendo estudiadas para su incorporación en materiales compuestos sin embargo, presentan algunos inconvenientes como son su alta capacidad de absorción de humedad o presentar una pobre interacción entre la matriz y la fibra, por tanto es necesario un tratamiento para modificar dichas propiedades con el fin de aumentar la adhesión fibra-matriz. Es especialmente interesante mejorar la interacción entre ambas fases ya que con ello se conseguirá aumentar las propiedades mecánicas y de resistencias del composites de manera que se transfieran tensiones entre las fibras y la matriz. Para mejorar el comportamiento del material podemos utilizar métodos físicos o químicos.

6.1. Métodos físicos

Entre los diversos métodos físicos disponibles para modificar las fibras naturales se incluyen estiramientos, calandrados, tratamientos térmicos entre otros. Los tratamientos físicos se centran en modificar la estructura de las fibras, además de sus propiedades superficiales, de manera que la interfase fibra matriz es mejorada como consecuencia del incremento de la unión mecánica entre ambas fases. En el siguiente apartado se exponen los tratamientos físicos con un alto contenido tecnológico, de manera que la tecnología para la modificación de la superficie de las fibras naturales se encuentre en un estado maduro.

6.1.1. Tratamiento mediante Descarga Corona

Dicha técnica utiliza la oxidación de la superficie de las fibras para activarlas, de esa manera la energía superficial de las fibras de celulosa es alterada, con lo cual se aumenta la compatibilización entre fibra y matriz polimérica. Se incluye entre método entre los tratamientos físicos pese a que la descarga corona modifica químicamente las fibras mediante la inserción de moléculas polares, aunque de manera reducida. Se han llevado a cabo múltiples estudios con fibras naturales tales como el yute, el cáñamo o el lino. Después del tratamiento, el contenido en sustancias polares en la superficie de dichas fibras aumentaba, pero debido a que realizar la descarga corona en objetos tridimensionales es complejo, el aumento total de la polaridad es relativamente bajo y, si se somete a una energía excesiva a las fibras, su tenacidad podría verse reducida. También ha de tenerse en cuenta el tiempo de exposición ya que un tiempo mayor de 15 minutos no solo no mejora la interacción sino que degrada las muestras. No obstante, tras este tratamiento con la energía y el tiempo de exposición adecuados, en los estudios realizados en composites de cáñamo, yute y lino se observó un incremento en el módulo de tracción. (Gassan & Gutowski, 2000), (Ragoubi, Bienaime, Molina, George, & Merlin, 2010)

6.1.2. Tratamiento con plasma

La técnica es similar al tratamiento por descarga corona. La diferencia es que los cambios superficiales suceden como consecuencia de la activación y posterior bombardeo con las especies contenidas en el gas, por tanto en función de dichas especies se pueden producir diferentes tratamientos superficiales. Mediante el

tratamiento con plasma es posible insertar especies polares en la superficie de las fibras, las cuales mejoran la interacción fibra-matriz así como la rugosidad, lo cual facilita la adhesión de las fibras tal y cómo se menciona en diversos estudios para composites de lino y poliéster, fibras de yute y resinas epoxy, etc.

Dichos estudios presentan modificaciones en la morfología, humectabilidad y composición química superficial de las fibras sometidas al tratamiento con plasma, de manera que se consigue una mejor interacción entre fibras y matriz polimérica y, como consecuencia, unas mejores propiedades mecánicas (Seki, Sarikanat, Sever, Erden, & Gulec, 2010), (Sinha & Panigrahi, 2009)

Estudios recientes demuestran que haciendo uso de la polimerización es posible generar una fina capa hidrofóbica en la superficie del composite. Mediante el uso de monómeros para iniciar la polimerización a través del plasma generándose así dicha capa. Para poder iniciar la polimerización sobre las fibras –en este caso es son fibras de abacá y resina de poliéster- es necesario un tratamiento alcalino previo y una silanización. (Paglicawan et al., 2014).

6.2. Métodos químicos

Debido a que las fibras vegetales poseen una incompatibilidad con polímeros hidrófobos por su propia naturaleza hidrófila es necesario aumentar la compatibilidad entre ambos materiales. Para ello existen diversas alternativas como por ejemplo, introducir un tercer material con propiedades intermedias entre los dos materiales. Para definir correctamente el proceso de unión entre materiales es necesario conocer los diferentes mecanismos por los cuales los materiales se acoplan entre sí. Estos mecanismos pueden ser la capa límites, la mojabilidad, los diferentes enlaces químicos presentes, las reacciones ácido-base entre materiales, las capas deformables o la energía superficial entre otros. Entender el mecanismo de unión entre materiales no es sencillo, por lo cual se van a definir algunos conceptos.

6.2.1. Mercerización

Uno de los métodos más utilizados para tratar las fibras naturales es la mercerización o tratamiento alcalino, en el cual se eliminan ceras, aceites y lignina que recubre la capa externa de las paredes celulares de las fibras. Tras este tratamiento la rugosidad superficial de las fibras aumenta como consecuencia de la rotura de la unión de los diferentes enlaces de hidrógeno distribuidos por la estructura de las fibras.

La efectividad del tratamiento alcalino en la modificación de la humectabilidad de las fibras se ha estudiado en diferentes tipos de fibras. Por ejemplo, en las fibras del sisal después de la mercerización con una solución de 0.5N de NaOH se observó cómo tanto su densidad como su rigidez eran mayores, mientras que la porosidad disminuía. También se observó que su resistencia al agua aumentaba así como su capacidad para absorberla se reducía. Dichos análisis se han realizado en diversos tipos de fibras naturales obtenidas del ramio, el yute, el cáñamo o la piña. Dichos estudios sugieren que el aumento de las propiedades de la interfase en los composites se obtiene como consecuencia de la modificación de las fibras, por tanto, el aumento de las propiedades mecánicas, la interacción entre fibra y matriz o la humectabilidad podrían ser explicadas de esta manera. (Mohanty, Misra, & Hinrichsen, 2000) ,(Ismail, Hasliza, & Ishiaku, 2000), (Karaduman, Sayeed, Onal, & Rawal, 2014; Karthikeyan, Balamurugan, & Kalpana, 2014), (Mahjoub, Yatim, Sam, & Hashemi, 2014)

6.2.2. Energía superficial

Las fibras vegetales, al estar formadas por celulosa, presentan la propiedad de la energía superficial. Diversos estudios se enfocan en disminuir la hidrofiliidad de las fibras haciendo uso de agentes de acoplamiento. Dichos agentes están basados en silanos o amino silanos. Los silanos poseen una estructura de tipo $RSi - (OR')^3$, donde R es un grupo orgánico funcionalizado (grupos amino, acrilatos, vinilos o epóxicos) y R' es normalmente un grupo metilo o etilo. Aparte de los silanos, existen otros agentes de acoplamiento basados en zirconio, aluminio o titanio.

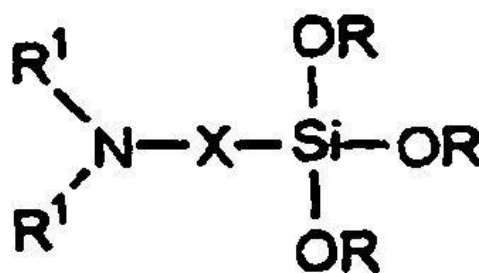


Figura 11: Estructura de un silano

Además de los agentes de acoplamientos mencionados, para dotar de una mayor funcionalidad a las fibras y que reaccionen en mayor medida con la matriz, se pueden aplicar los llamados *primers*, los cuales consisten en una capa preparatoria que se aplica antes de aplicar el tratamiento. Para mejorar la efectividad del tratamiento se mezclan los silanos –de carácter hidrofílico- con los *primers*.

Después del tratamiento de acoplamiento con silanos, en gran parte de las fibras estudiadas la intercacción y adhesión polímero-fibra aumentaron de manera notable. Diferentes fibras y matrices han sido combinadas y estudiadas en diversos estudios con agentes de acoplamientos, entre las fibras se incluyen el yute, el lino o el kenaf, y las matrices varían entre resinas epoxi o de poliéster. (Cantero, Arbelaiz, Llano-Ponte, & Mondragon, 2003; Cao, Ismail, Rashid, Takeichi, & Thao, 2014; Efendy & Pickering, 2014; Kang, Park, & Kim, 2014; K. Liu, Zhang, Takagi, Yang, & Wang, 2014; Merkel, Rydarowski, Kazimierczak, & Bloda, 2014; Oza, Ning, Ferguson, & Lu, 2014; Xu, Kawata, Hosoi, Kawai, & Kuroda, 2009).

6.2.3. Acetilación

Otro de los métodos más comunes en la modificación de superficie de las fibras vegetales es la acetilación, tratamiento que aumenta la hidrofobicidad de las fibras naturales. Dicho proceso consiste en introducir un grupo acetil funcional en un compuesto orgánico, de manera que la influencia de los grupos OH en las fibras vegetales disminuye, ya que son los causantes de la hidrofiliidad natural de las fibras.

En los estudios consultados se ha observado que el grado de acetilación aumenta hasta un máximo del 18%. De manera paralela, el grado de cristalinidad aumenta con el de acetilación, mientras que el grado de polimerización disminuye de manera paulatina. También se ha observado que tras el tratamiento, los composites con fibras de palmera y matrices a base de poliéster insaturados, muestran una mayor bioresistencia y una menor resistencia de rotura comparados con composites sometidos a un tratamiento con agentes de acoplamiento a base de silanos.(Becker, Kleinschmidt, & Balzer, 2014; Bledzki, Mamun, Lucka-Gabor, & Gutowski, 2008; Khalil, Ismail, Rozman, & Ahmad, 2001).

6.2.4. Maleización

La maleización es uno de los tratamientos más ampliamente utilizados en el refuerzo de materiales composites con fibras vegetales. A diferencia de los demás tratamientos químicos mencionados, el anhídrido maleico se utiliza no solamente para modificar superficialmente las fibras sino también para mejorar la adherencia en interfase fibra-matriz, de manera que las propiedades mecánicas aumentan significativamente.

El anhídrido maleico se ha utilizado en combinación con infinidad de materiales, se han encontrado estudios con fibra de yute, abacá, cáñamo, sisal, yute, e incluso fibras de arroz. Los resultados de dichos estudios muestran que se mejoran sus propiedades mecánicas, su capacidad de absorción de agua es menor y su tensión de rotura es mayor tras el tratamiento con anhídrido maleico. Existen numerosos estudios que se enfocan en propiedades térmicas, mecánicas y dinámicas, en cómo afecta el grado de cristalización o la absorción de agua. (Becker, et al., 2014; Gassan & Bledzki, 2000; Li, Sun, Hu, & Gu, 2010; H. Liu, Wu, & Zhang, 2009).

6.2.5. Enzimas

Haciendo uso de la tecnología enzimática existente es posible modificar el comportamiento superficial de las fibras naturales. Dicha tecnología está experimentando un rápido crecimiento en la actualidad debido a la creciente preocupación sobre el medio ambiente y es que, uno de los beneficios añadidos de esta tecnología, es que las enzimas son respetuosas con el medio ambiente.

En uno de los estudios consultados se comparan composites de fibras de abacá y matriz de polipropileno tratados y sin tratar. Mientras que las fibras sin tratar presentaban restos de cera, cierta rugosidad superficial y protuberancias, las fibras tratadas con enzimas mostraban una superficie más lisa y sin restos de ceras. También se observó que las fibras que habían recibido el tratamiento mostraban un 40% más en el módulo de tracción que las no tratadas. Otros estudios con fibras de cáñamo y lino mostraba una mejoría en la interacción fibra-matriz. (Bledzki, Mamun, Jaszkiwicz, & Erdmann, 2010; Lipp-Symonowicz, Tanska, & Sapieja, 2004; Lipp-Symonowicz, Tanska, Wolukanis, & Wrzosek, 2004).

Recientemente las fibras naturales han sido redescubiertas y cada vez más son incorporadas en la fabricación de materiales compuestos, ya que son una materia prima con un precio y una densidad bajos y una disponibilidad y biodegradabilidad muy altos. Dicho esto, la modificación de la superficie de las fibras naturales han sido claves en la incorporación de las mismas en la industria, ya que se ha demostrado que tras el tratamiento, la interacción entre la matriz y la fibra mejora de manera notable. Los estudios en la actualidad se enfocan más en los tratamientos químicos que en los físicos ya que son más fáciles de aplicar. A través de estos tratamientos hemos visto como se incrementan sustancialmente las propiedades mecánicas de las fibras, además de reducir su capacidad de absorción de agua, con lo cual pueden convertirse en una alternativa interesante a los materiales convencionales.

7. Resistencia al fuego

Antes de empezar a seleccionar los materiales más adecuados para el proyecto, vamos a diferenciar un material ignífugo de un material con retardancia a la llama.

Un **material ignífugo** es aquel que posee índices de inflamabilidad y propagación de la llama relativamente bajos, o bien los proporciona cuando se combina con otro material.

En cambio, un **material con retardancia a la llama** es aquel que tras un determinado tratamiento, o bien de manera natural por su propia naturaleza, no se inflama con facilidad además de no facilitar la propagación de las llamas cuando son sometidos a fuegos pequeños.

Es importante destacar que la expresión “material ignífugo” es incorrecta tanto a nivel técnico como reglamentario, ya que con dicha expresión coloquial se busca destacar las propiedades de resistencia al fuego de un material o producto sin concretar si se refiere a la características o a la escala de dicha resistencia.

Para que se produzca una llama son necesarios tres factores:

- Un material combustible
- Un comburente (Normalmente oxígeno)
- Una energía de activación (Es decir, Una fuente de ignición)

Estos tres factores forman el llamado triángulo del fuego:

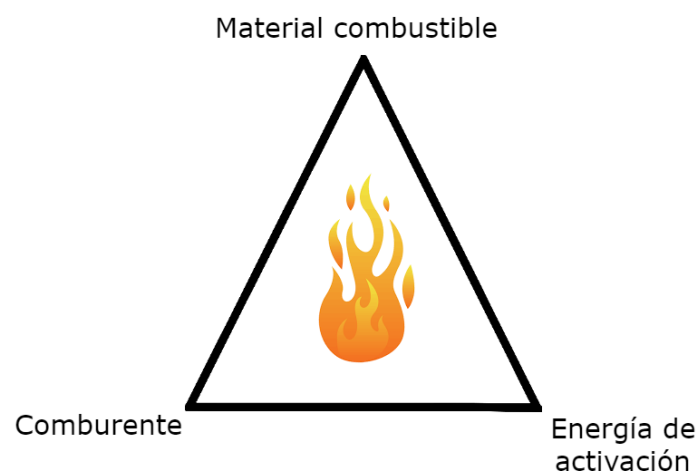


Figura 12: Triángulo del fuego

El primer factor necesario para que se produzca la ignición es la presencia de un foco de calor, el cual provoca la subida de temperatura del material inflamable. Cuando la temperatura alcanza un nivel adecuado se puede producir la llamada pirolisis, es decir, una descomposición térmica que produce gases inflamables además de otros subproductos. Si dichos gases se encuentran en presencia de una fuente de energía, por ejemplo, una chispa, se produce entonces la ignición, o lo que es lo mismo una reacción de oxidación, conocida como la combustión.

La combustión puede producir diversos subproductos tales como humos, gases no inflamables, cenizas... A través de la energía producida por la combustión, las llamas se pueden extender a otros objetos cercanos en una fase conocida como propagación y así proseguir el ciclo del fuego.

7.1. Ensayos de reacción al fuego

Actualmente existen diversos ensayos para intentar reproducir lo más fielmente posible las condiciones reales a las que se verá sometido el objeto a ensayar durante un incendio, de esta forma se evalúan sus propiedades y los riesgos que conlleva en caso de incendio.

Los parámetros más habituales que se miden son:

- Emisión de calor
- Producción de humo
- Propagación de llama
- Desprendimiento de gotas o partículas
- Inflamabilidad o facilidad de ignición

Cada parámetro conlleva un ensayo y un procedimiento apropiado como puede ser una adecuada preparación de probetas o un envejecimiento previo. Dicho procedimiento viene especificado en su respectiva norma o reglamento a cumplir, los cuales se aplican a diferentes sectores que abarcan desde la construcción hasta las prendas textiles.

De todos los ensayos mencionados, vamos a destacar dos, pues se considera que proporcionan información relevante para la realización del proyecto:

7.1.1. LOI: Índice crítico de oxígeno

Este ensayo es utilizado para calcular la cantidad mínima necesaria de oxígeno presente en la atmósfera para que se mantenga la combustión de un material. Es un ensayo muy extendido en la evaluación de inflamabilidad general de los materiales. Se fundamenta en el principio químico de la combustión, la cual para producirse necesita de tres elementos: combustible, comburente y fuente de energía. ISO 4589-2:2017



Figura 13: Máquina de ensayo LOI

Siguiendo el procedimiento según la norma ISO 4589-2:2017, se van probando diferentes igniciones del material modificando la cantidad de oxígeno en el ambiente de ensayo hasta hallar el punto límite a partir del cual no se produzcan igniciones por debajo de dicho valor y por encima sí se produzcan. Sabiendo que el nivel de oxígeno presente en la atmósfera es de un 21%, se considera que un material tiene un buen comportamiento al fuego con valores LOI por encima de 21, mientras que materiales con valores LOI inferiores se considera que arderán fácilmente en condiciones normales. Es por esto que este ensayo está tan extendido, ya que para sectores que buscan desarrollar nuevos materiales resistentes al fuego es un ensayo muy útil.

7.1.2. Cono calorimétrico

El ensayo del cono calorimétrico es uno de los más importantes en las pruebas de reacción al fuego ya que, tradicionalmente la reacción al fuego de materiales y diferentes

productos ha sido difícil de medir, pero gracias a dicho instrumento es posible ensayar objetos de dimensiones grandes.



Figura 14: Máquina de ensayo de cono calorimétrico

El ensayo según la ISO 5660-1:2015 consiste en aplicar la calorimetría de agotamiento de oxígeno: la cantidad de calor liberado por los materiales es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno consumido por el proceso de combustión.

7.2. Normativa aplicable en ensayos de fuego

Cuando se caracteriza un determinado material o producto se puede hacer con intención de darle un valor añadido al producto o porque la normativa vigente exige su cumplimiento. En caso del sector de la construcción se aplica el **Código Técnico de Edificación, Documento Básico de Seguridad en caso de Incendio**, el cual incluye productos como los revestimientos de paredes, suelos o techos en función de la zona de instalación y diferentes productos de interiorismo en establecimientos de pública concurrencia. En la tabla siguiente se resumen los diferentes requisitos aplicables:

Artículos aplicables		Requisitos	Norma de clasificación	Norma de ensayo
Revestimiento de techos y paredes	Zonas ocupables	C-s2, d0	UNE-EN 13501-1:2007	UNE-EN ISO 11925-2: 2002 UNE-EN 13823:2002 UNE-EN ISO 1716 UNE-EN ISO 1182
	Aparcamientos	B-s1, d0		
	Pasillos y escaleras protegidos	B-s1, d0		
	Recintos de riesgo especial	B-s1, d0		
	Espacios ocultos no estancos: falsos techos, suelos elevados, etc.	B-s3, d0		
Revestimiento de suelos	Zonas ocupables	EFI	UNE-EN 13501-1:2007	UNE-EN ISO 11925-2: 2002 UNE-EN 13823:2002 UNE-EN ISO 1716 UNE-EN ISO 1182
	Aparcamientos	BFL-s1		
	Pasillos y escaleras protegidos	CFL-s1		
	Recintos de riesgo especial	BFL-s1		
	Espacios ocultos no estancos: falsos techos, suelos elevados, etc.	BFL-s2		
Butacas y asientos fijos tapizados que formen parte del proyecto		Pasa	-	UNE-EN 1021-1:2006 UNE-EN 1021-2:2006
Elementos textiles suspendidos, como cortinas, cortinajes, etc		Clase 1	UNE-EN 13773:2003	UNE-EN 1101 UNE-EN 1102 UNE-EN 13772
Cerramientos formados por elementos textiles, tales como carpas		M2	UNE 23727:1990	UNE-23721: 1990 UNE 23726: 1990

Tabla 1: Normas aplicables a determinados artículos

7.3. Mecanismos de acción contra el fuego

Existen diversos mecanismos para dotar de un buen comportamiento al fuego a los materiales. Algunas de ellas son: la formación de barreras físico-químicas en la etapa de combustión, frenar la emisión de compuestos volátiles, aislar al oxígeno de la zona de combustión, dirigir los flujos de calor del polímero hacia otras zonas, etc.

Los aditivos y retardantes de llama tienen como objetivo inhibir la combustión o retardarla de tal forma que la tasa de liberación de calor sea lo más baja posible. Existen diversas alternativas para conseguir mejorar el comportamiento de resistencia al fuego, todas ellas relacionadas de una u otra forma con el triángulo del fuego y el ciclo de combustión.

Tenemos los inhibidores de llama, los cuales pueden ser compuestos de bromo o fósforo. Podemos dificultar el paso del oxígeno a la zona de la combustión o incluso introducir elementos en el polímero que previenen la entrada del calor, cortando uno de los pasos del ciclo de combustión. Otra opción posible es la modificación estructural de

la molécula del polímero en cuestión, de esa manera se modifica directamente la descomposición. (Sierra, 2010)

De manera general, los retardantes de llama se pueden clasificar en mecanismos de acción físicos o químicos. Dentro de cada grupo se distinguen diversas categorías.

- **Sumideros de calor (heat sink):** Se trata de un mecanismo físico, en concreto se trata de una serie de procesos endotérmicos. Dichos procesos se activan mediante los aditivos ignífugos incluidos dentro de la matriz polimérica, estos son los encargados de captar el calor liberado durante la combustión reduciendo la temperatura de la zona.
- **Recubrimientos protectores:** Mecanismo físico constituyente en la formación de recubrimientos para formar barreras físicas que dificulten el paso de calor y las sustancias volátiles, de esta manera, se busca inhibir el proceso de combustión.
- **Dilución de compuestos volátiles:** Mecanismo físico basado en el principio de dilución de las sustancias combustibles volátiles entre sustancias volátiles no combustibles. Estas son emitidas por los aditivos presentes en el polímero durante la descomposición.
- **Reacción en fase gaseosa:** Mecanismo químico propio de los aditivos halogenados. Estos aditivos emiten ciertas sustancias que disminuyen o evitan la reacción de la llama.
- **Reacción en la fase condensada:** Se trata de un mecanismo químico consistente en la formación de cadenas carbonizadas no combustibles, de esta manera, se disminuye el peso molecular del polímero.

Por último, vamos a destacar las diferencias entre retardantes a la llama reactivos y aditivos. Los retardantes a la llama reactivos, modifican las moléculas de los polímeros al incorporarse a ellas, de forma que no poseen riesgo de migración y su efecto se mantiene a lo largo del tiempo. También conviene mencionar que no plastifican el polímero al que se incorporan, tampoco afectan de ninguna manera a la estabilidad térmica, no obstante son más caros que los aditivos y para aplicarlos se requiere de un equipo específico pero son cada vez más utilizados en la industria para cumplir con las exigentes normativas del sector.

Los integrantes del segundo grupo, los aditivos retardantes a la llama, son especialmente usados en termoplásticos y, a diferencia de los reactivos que se utilizan en termoestables, también poseen un efecto plastificante en caso de ser compatibles con la matriz donde son introducidos y, en caso contrario se comportan como cargas. Algunas de estas sustancias pueden migrar cuando se encuentran en material final por efectos de volatilización o solubilización, de manera que su efecto retardante, se va perdiendo con el tiempo. (Sierra, 2010)

Los aditivos y retardantes que podemos incorporar en la formulación de nuestro material no es más que uno de los múltiples factores que influyen en la ignición del propio material. Algunos de los factores más importantes son: la posición la pieza y el foco de ignición, la ventilación presente, la geometría de la pieza, el tipo de fuego...

En este trabajo no se contemplarán todos los factores mencionados, solamente se estudiará el efecto de los aditivos frente al material virgen.

8. Composites

Los composites (también llamados materiales compuestos), son sistemas integrados por una mezcla o combinación de dos o más materiales que pueden estar en la escala macro o micro. Dichos materiales difieren entre sí en su composición química así como en su forma, además de ser insolubles entre sí.

Por otra parte, los biocomposites son materiales compuestos en los que uno o más de los materiales constituyentes son de origen biológico. Los refuerzos a la fase matriz pueden ser cargas o fibras naturales como el algodón, el lino, el cáñamo o el yute. También pueden ser fibras procedentes de la industria maderera o papelera o incluso subproductos agrícolas como huesos de aceituna. La fase matriz puede estar formada por polímeros de origen renovable como pueden ser el almidón o aceites de origen vegetal, como el aceite de oliva, de girasol, etc.

Los componentes se clasifican en dos tipos: cohesión y refuerzo. Los primeros envuelven y unen a los componentes de refuerzo, de manera que la posición y rigidez de estos se mantiene en el tiempo. Los componentes de refuerzos por otro lado, mejoran las propiedades físicas del conjunto. La combinación de materiales hace que las propiedades mecánicas del composite mejoren con respecto a los materiales de partida.

Cabe destacar que cada vez más el consumidor final busca un producto con un valor añadido “verde”, es decir, que los materiales con los que se ha fabricado el producto procedan de fuentes con bajas emisiones de dióxido de carbono o éstas sean renovables y que además, el producto sea biodegradable, es por tanto, un factor importante a tener en cuenta a la hora de seleccionar los materiales.

8.1. Hilos híbridos

Los hilos híbridos también conocidos como hybrid yarns, son filamentos formados por filamentos de refuerzo y fibras de la matriz en la que van integrados los hilos. Estos refuerzos pueden introducirse de varias formas, como fibra corta, filamentos, film o incluso como polvo. Una ventaja añadida que presentan los tejidos confeccionados con hilos híbridos es que no necesitan de impregnación previa.

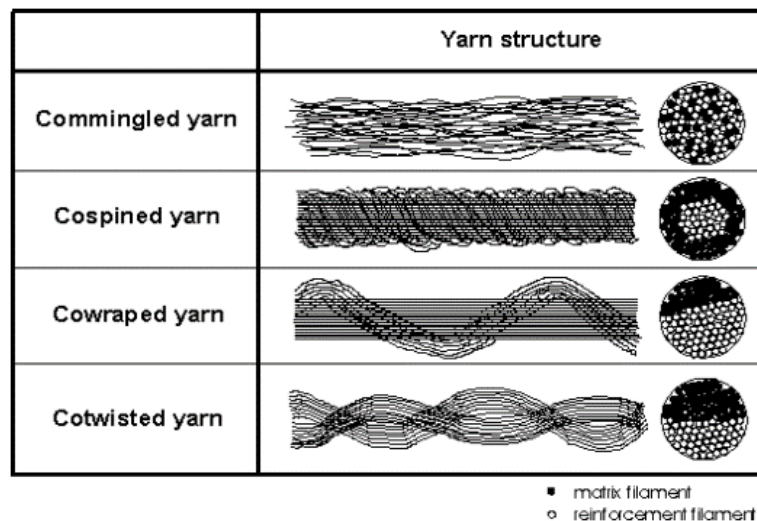


Figura 15: Diferentes tipos de hilos híbridos

En la figura 15 se muestran distintos tipos de hilos híbridos, cada uno producido de manera diferente. Como puede observarse, según la tecnología con la que se produzca el hilo híbrido, se obtienen secciones con mayor o menor homogeneidad. A menudo, el recubrimiento de la fibra de refuerzo es insuficiente debido a que bajo la presión y temperatura el polímero fundido es incapaz de penetrar completamente y por tanto no cubre completamente las fibras.

Por otro lado, las ventajas ofrecidas por los hilos híbridos con respecto a los composites actuales son:

- Distribución uniforme de las fibras de refuerzo y la matriz
- Las formas generadas pueden ser más complejas
- Resistencia al impacto elevada
- Refrigeración no necesaria en su almacenaje
- Hilos soldables
- Solventes no necesarios
- Los hilos generados conservan la flexibilidad original de sus partes

8.2. Commingling

El proceso de commingling está basado en la mezcla de materiales híbridos, ya sean estos hilos o fibras, a través de una tobera de aire (jet). Al igual que el proceso de texturización por jet de aire, el commingling crea una estructura especial en el hilo con dos áreas diferenciadas en área voluminizada y área de nudos.

Mediante el commingling de fibras termoplásticas y de refuerzo se puede llegar a un mezclado íntimo de estas para, en la etapa de preforma ofrecer productos intermedios listos para su venta. Dichos productos existen en el mercado en forma de tejidos, trenzas o también capas unidireccionales. Debido a la flexibilidad de estas preformas, éstas son procesables de formas que no serían posibles para preformas más rígidas.



Figura 16: Texturizadora por aire capaz de producir hilo híbrido (izquierda) y detalle de la tobera de aire (derecha)

A través de una presión continua ejercida por la tobera se crean áreas claramente diferenciadas, un área voluminizada y otra área de nudos. La primera es llamada así por el gran volumen que ocupan los hilos en esa área y la segunda por el gran entrecruzamiento que presentan los hilos en dicha zona. Durante el proceso se pueden controlar varios parámetros tales como la presión del aire o la velocidad de recogida, pero no es posible un control absoluto del proceso debido a la propia naturaleza aleatoria del entremezclado por aire.

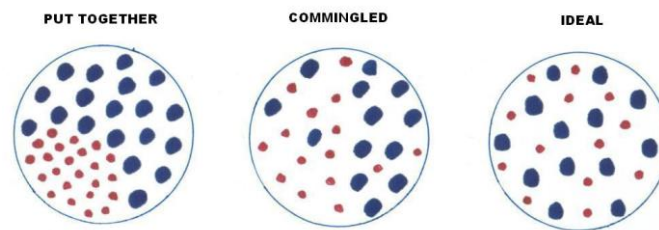


Figura 17: Diferentes estados de la fibra de refuerzo y la fibra termoplástica tras el commingling

El hilo híbrido se produce como efecto de la apertura de los hilos de matriz y de refuerzo gracias a la aerodinámica del interior de la tobera. También se pueden estirar y termofijar los hilos como paso previo a su texturización en los rodillos de los que dispone la máquina.

II. Objetivos del trabajo

Objetivos globales

El objetivo principal del trabajo es desarrollar un material composite con propiedades de retardancia a la llama a partir de materiales termoplásticos y materiales de origen vegetal.

Dicho objetivo se desarrollará haciendo uso de las instalaciones de planta piloto de AITEX, el Instituto tecnológico textil. Por lo que otro de los objetivos globales es la caracterización físico-mecánica y térmica tanto del material en pellet o granza, de los hilos generados in situ y de los composites generados como objetivo final del proyecto.

Parte de la caracterización se realizará en los laboratorios de la EPSA, Escuela Politécnica Superior de Alcoy.

Objetivos parciales

Los objetivos parciales del proyecto son:

- Aprender los diferentes procesos para desarrollar un composite a partir de diferentes clases de hilos. Se explicará y detallará el procedimiento seguido desde la granza hasta el composite.
- Investigar la normativa vigente sobre ensayos de comportamiento al fuego así como el procedimiento a seguir en dichos ensayos.
- Recopilar y condensar la información bibliográfica más relevante para la realización del proyecto de manera que se establezca una sólida base teórica sobre la que cimentar los ensayos.
- Procesar los datos obtenidos en los ensayos para extraer las conclusiones finales del proyecto.

III. Selección de materiales

Una vez acabada la introducción general al proyecto, pasaremos a elegir los materiales a utilizar en la realización del mismo.

El objetivo último del trabajo es fabricar un tejido con propiedades retardantes a la llama, entre los diversos factores que afectan a la propagación de la llama en el material, parece ser que cobra vital importancia el porcentaje de aditivo retardante que contiene (Guo et al., 2017). El diseño del material se debe plantear de manera que el impacto sobre las propiedades mecánicas sean lo más favorables posibles para la función deseada del mismo además de minimizar el efecto de las cargas o refuerzos añadidos a la matriz, es decir, el hueco o gap que se produce entre materias diferentes. Según Guo et al. las cargas añadidas, incluso en cantidades bajas, pueden producir grandes efectos en el comportamiento del material.

Para seleccionar el material más adecuado para fabricar el tejido se realizará una búsqueda de diferentes materiales con tres objetivos en mente:

- Poliolefinas con un rango de fluidez adecuado y aptas para uso en extrusoras multifilamento.
- Aditivos retardantes a la llama aptos para uso en extrusoras multifilamento.
- Fibras naturales con propiedades retardantes a la llama.

1.1. Poliolefinas

Tras consultar diferentes fabricantes de poliolefinas, la selección final del material para fabricar los hilos se realizará entre los materiales propuestos a continuación:

1- Polipropileno Repol AM350N

Typical Characteristics			
Property	Test Method	Unit	Typical Value *
Melt Flow Rate, (230°C / 2.16kg)	ASTM D1238	g/10min	35
Tensile Strength at Yield (50 mm/min)	ASTM D638	MPa	34
Elongation at Yield (50 mm/min)	ASTM D638	%	10
Flexural Modulus (1% secant)	ASTM D790A	MPa	1400
Notched Izod Impact Strength (23°C)	ASTM D256	J/m	22
Heat Deflection Temperature (455 KPa)	ASTM D1505	°C	102

* Typical values, not to be taken as specification.

* All the mechanical properties as per ASTM D638 Type I specimen injection moulded and tested with accordance with ASTM D 4101

Tabla 2: Ficha técnica Repol AM350N

2- Polipropileno Repsol 089 Y1E

Prop. Físicas	Valor típico	Unidad	Método de ensayo
Densidad	905	kg/cm ³	ISO 1183
Velocidad de Fundido (230°C/2,16 kg)	31	g/10min	ISO 1133
Prop. Mecánicas	Valor típico	Unidad	Método de ensayo
Resistencia a la tracción (Punto de Fluencia)	36	MPa	ISO 527-2
Módulo de Flexión	1650	MPa	ISO 178
Prop. Térmicas	Valor típico	Unidad	Método de ensayo
Temperaturas de deflexión por calor (HDT)	90	°C	ISO 306/A
Temperatura de Ablandamiento Vicat	153	°C	ISO 75-27B

Tabla 3: Ficha técnica ISPLEN Repsol 089 Y1E

3- Polipropileno LLC Tomskneftekhim PP H233 FF

Grado TU 103-70353562-2010		
Producto	Ratio de fluidez (g/10min)	Aplicaciones
PP H033FF	2,9-3,5	Bolsas, sacos, bases para alfombras, rafia
PP H034FF	2,9-3,5	
PP H121FF	10,0-15,0	Fibras
PP H230FF	21-25	
PP H233FF	21-25	Fibras, no-tejidos
PP H270FF	25-30	

Tabla 4: Ficha técnica LLC Tomskneftekhim PP H233 FF

4- Polipropileno Moplen HP 561 R de Lyondell Basell

Product Characteristics			
Status	Commercial: Active		
Test Method used	ISO		
Availability	Europe, Asia-Pacific, Africa-Middle East		
Processing Methods	Continuous Filament/Spinning, Spun Bond		
Features	Homopolymer, Narrow Molecular Weight Distribution		
Typical Customer Applications	Filament Yarn, Nonwoven Spunbond		
Typical Properties	Method	Value	Unit
Physical			
Melt flow rate (MFR) (230°C/2.16kg)	ISO 1133	25	g/10 min
Mechanical			
Tensile Stress at Break	ISO 527-1, -2	20	N/mm ²
Tensile Stress at Yield	ISO 527-1, -2	33	N/mm ²
Tensile Strain at Break	ISO 527-1, -2	>500	%
Tensile Strain at Yield	ISO 527-1, -2	11	%
Flexural modulus	ISO 178	1300	N/mm ²
Impact			
Charpy unnotched impact strength	ISO 179	140	kJ/m ²
Charpy notched impact strength	ISO 179	4	kJ/m ²
Thermal			
Heat deflection temperature B (0.45 MPa) Unannealed	ISO 75B-1, -2	86	°C
Vicat softening temperature (A50 (50°C/h 10N))	ISO 306	153	°C
(B50 (50°C/h 50N))		93	°C

Tabla 5: Ficha técnica de HP 561 R de Lyondell Basell

5- Polipropileno HG475 FB de Borealis

Property	Typical Value	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	27 g/10min	ISO 1133
Melting temperature (DSC)	161 °C	ISO 11357-3
Molecular weight distribution	Very narrow	

Tabla 6: Ficha técnica de HG475 FB de Borealis

En vista de los materiales y propiedades expuestos, se hace la siguiente selección:

Nombre del material	MFI
Polipropileno Repol AM350N	35
ISPLEN Repsol 089 Y1E	31
LLC Tomskneftekhim PP H233 FF	21-25
Lyondell Basell HP 561 R	25
Borealis HG475 FB	27

Tabla 7: Resumen de propiedades materiales a elegir

Repol AM350N: Aunque en principio su ratio de fluidez es adecuado, el fabricante indica que el producto se recomienda para procesos de inyección, por lo que se descarta.

ISPLEN Repsol 089 Y1E: El índice de fluencia de este material es adecuado para máquinas extrusoras multifilamentos, por lo que sería un material a considerar para la selección final, no obstante, comparado con el resto de materiales seleccionados parece ser un poco alto, por lo que se descarta.

LLC Tomskneftekhim PP H233 FF: El ratio de fluidez indicado no es preciso, además el fabricante no indica otras propiedades, por lo que se descarta.

Finalmente, se elige el polipropileno **HP 561 R** de la casa **Lyondell Basell** en lugar del **HG475 FB** de la casa **Borealis** porque aunque sus índices de fluencia son similares, la casa Lyondell Basell proporciona un mayor rango de propiedades sobre el material.

1.2. Aditivos retardantes a la llama

Se han consultado diferentes proveedores de aditivos de retardancia a la llama, la selección final se realizará entre los siguientes productos:

Nombre químico	Propiedades físicas	Contenido de halógenos	Polímeros	Proveedores (Nombre comercial)
Decabromo-biphenyl ether	Punto fusión 304-309 °C	83% (Br)	HIPs, PBT, PE, PP, PVC (Aditivo en líquido)	GLCC (DE-83), Sytex (S-102), DSB (FR-1210)
Ethylene-bis(5,6-dibromonorborene-2,3-dicarboximide)	Punto fusión 294 °C	45 (Br)	PP	Sytex (BN-451)
Tetrabromo-bisphenol-A bis(2,3-dibromopropyl ether)	Punto de fusión (90-100 °C)	68 (Br)	PP	Saytex (HP-800), GLCC (PE-68), DSB (FG-3100)
Tris(tribromoneopentyl) phosphate	Punto fusión 181 °C	70 (Br) 3 (P)	PP	CR-900, FG-3100, DKS SR-720, DSB FR-720

Tabla 8: Aditivos halogenados para aplicaciones FR. Fuente: (Wilkie & Morgan, 2009)

En la tabla 8 se han recopilado diversos aditivos FR para el polipropileno, todos ellos con base halogenada. A continuación, en la tabla 9, se enumeran aditivos sin halógenos en su composición.

Tipo de compuesto	Nombre comercial	Proveedor	Aplicaciones comunes
Polifosfato de amonio	AP 420	Clariant	Gelcoats
Polifosfato de amonio recubierto	AP 760		Polioléfinas para construcción y transporte
Sales de fosfinato de aluminio	OP 1230/1240		PA y Poliésteres de altas prestaciones
Sales de fosfinato de aluminio + polifosfato de melamina	OP 1310		PA para aplicaciones eléctricas y electrónicas
Distearato de zinc	AddWorks LXR 935		Polioléfinas para aplicaciones textiles
Sales de fosfinatos de zinc	OP 950		Poliésteres para aplicaciones textiles
Polifosfato de amonio (formas cristalinas I y II)	FR CROSS C40	Budemheim	Polioléfinas para aplicaciones eléctricas y electrónicas

Fosfatos de melamina	BUDIT 310		Resinas de poliéster insaturado
Boratos de melamina	BUDIT 313		En combinación con fosfato de melamina para resinas fenólicas
Polifosfato de amonio encapsulado	BUDIT 3000		Poliiolefinas para construcción y transporte
Polifosfato de melamina	MELAPUR 200	CIBA	PA66 con fibra de vidrio, epoxis y mezclas con otros FR
Polifosfato de amonio	Antiblaze MC	Albernale	Formulaciones de pinturas, recubrimientos, sellantes...
Intumescentes basados en fósforo y nitrógeno	Rheogard 1000 y 2000	Chemtura	PP
Grafito expandible	Expandable Graphite	Inca	Recubrimientos y juntas
Grafito expandible	GrafGuard	GrafTech	Plásticos, espumas y recubrimientos
Sales de potasio	Deflamo	Apyrum 201	Acabados textiles

Tabla 9: Aditivos FR sin halógenos. Fuente:(Sierra, 2010)

Tras la búsqueda de aditivos FR con y sin halógenos en su composición, finalmente se decide utilizar el aditivo **Addworks LXR 935** de la casa **Clariant**. El cual está compuesto de distearato de zinc y su mecanismo de acción contra la llama es el Frye-Horst. El cual propone que la estabilización del ciclo de combustión es debido al desplazamiento esterificante de átomos de cloro susceptibles al cambio, por grupos carboxilos más estables. (N. L. Thomas, 2003)

SECCIÓN 9. Propiedades físicas y químicas**9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

Aspecto	: granulado
Color	: blanco
Olor	: inodoro
pH	: 5,5 (20 °C) Concentración: 50 g/l
Punto de fusión	: 100,3 °C Método: DSC
Punto de ebullición	: 249 °C Método: DSC
Punto de inflamación	: No relevante
Tasa de evaporación	: (valor) no determinado
Inflamabilidad (sólido, gas)	: no inflamable por sí mismo
Límite superior de explosividad	: (valor) no determinado
Límite inferior de explosividad	: (valor) no determinado
Cl.combust polvo (RFA):	BZ2 Flamea brevemente, sin que se extienda la combustión. (20 °C) Método : VDI 2263, ESCIS, Vol. 1 BZ2 Flamea brevemente, sin que se extienda la combustión. (100 °C) Método : VDI 2263, ESCIS, vol. 1 con adición de 20% de SiO ₂ .
Presión de vapor	: No aplicable
Densidad relativa del vapor	: (valor) no determinado
Densidad	: 1,1664 g/cm ³ (23 °C) Método: ISO 1183
Solubilidad(es)	
Solubilidad en agua	: 1,1 g/l soluble (20 °C)

Tabla 10: Propiedades AddWorks LXR 935

Por otra parte, se elige también utilizar el producto **Apyrum 201** de la casa **Deflamo** para su uso en la funcionalización de las fibras naturales que vamos a elegir a continuación. Su ficha técnica indica que es soluble en agua, no arde y no es contaminante para el medio ambiente. Además su mecanismo de actuación contra la llama es actuar como intumescente, bloqueando el oxígeno, absorbiendo la energía liberada por el calor y evitando la producción de humo.

Typical Physical Properties

Appearance	Transparent to slightly yellowish liquid
Odour:	Odourless to slight smell of vinegar
Density (g/cm ³):	1,35±0,03
Water content:	30-70%
Solubility in water:	Apyrum 201 is fully soluble in water
pH:	6,60-7,80
Melting point (°C):	Does not melt
Flame point (°C):	Does not burn
Boiling point (°C):	Does not boil
Flash point:	Not applicable
Flammability	Not flammable

Tabla 11: Propiedades Apyrum 201

Dado que se conocen los mecanismos mediante los cual actúan los aditivos, y entre sus usos se incluyen aplicaciones textiles, decidimos utilizar dichos aditivos para el proyecto.

1.3. Fibras naturales

En último lugar vamos a elegir con qué fibras de origen natural vamos a combinar el polipropileno y el aditivo elegidos.

Las fibras vegetales pueden tener su origen en diversas partes de las plantas, como son las fibras consideradas como bastas las cuales incluyen fibras procedentes del lino, el yute el kenaf o el cáñamo. Dichas fibras se obtienen de los núcleos de las propias plantas. Con el trigo o el arroz se pueden obtener fibras de su tallo herbáceo y de las fibras de sisal, abaca o palmera se obtienen de las hojas de dichas plantas. Existen fibras obtenidas de otras partes vegetales como son las cañas del maíz, la propia madera o raíces de algunas especies.

Dada la gran cantidad de fibras de origen natural existentes, acotamos la selección entre las siguientes:

Las **fibras del yute** proceden de las plantas del género corchorus, el cual abarca alrededor de 100 especies. Actualmente es una de las fibras vegetales más baratas y a día de hoy, es la fibra con mayor volumen de producción. China, India y Bangladesh son los mayores productores de yute. Dado que su utilización está tan extendida, no es de extrañar que existan multitud de trabajos sobre composites con fibras de yute.

Las **fibras del lino** proceden de la planta del mismo nombre (*linum usitatissimum*) perteneciente al género *linum*. Es una de las fibras más utilizadas desde la antigüedad y actualmente se utiliza en productos de alto valor añadido y en composites. Al igual que en el caso del yute, las propiedades de los composites del lino, han sido ampliamente estudiadas.

La **fibra de cáñamo** es una planta perteneciente al género *cannabis* propia de climas templados. Las fibras del cáñamo han sido utilizadas para tejer velas, cuerdas o vestidos desde la antigüedad por sus excelentes propiedades de resistencia a la humedad.

Las **fibras del kenaf** pertenecen al género *hibiscus*, el cual contiene más de 300 especies. Actualmente es una fibra con gran potencial, ya que numerosos estudios la utilizan como base para composites.

Las **fibras de abacá**, también conocida como cáñamo de Manila, son un material extremadamente versátil y flexible, ya que se han fabricado todo tipo de productos, desde cuerdas hasta utensilios del hogar. Las fibras de abacá en combinación con diversas matrices, se ha estudiado para la fabricación de composites.

Las **fibras del sisal** tienen su origen en el agave *sisalana*, una planta originaria de Méjico. Al igual que otras fibras naturales, se han elaborado tradicionalmente cuerdas y alfombras con ella. Hoy en día se investiga su uso en combinación con otros materiales para fabricar composites.

Las **fibras de arroz** se obtienen a partir de la cáscara de la planta y, actualmente tanto el arroz como otros cereales, se están estudiando para producir fibras y fabricar composites con ellas.

De entre todas las fibras planteadas, finalmente se eligen las fibras de lino por su versatilidad y facilidad de funcionalización, además de presentar una resistencia natural a la llama.

IV. Parte experimental

Para realizar el tejido final, se ha decidido por utilizar polipropileno (PP) en combinación con fibras de origen natural, en concreto, se ha elegido el lino. Para dotar de propiedades de retardancia a la llama al PP se fabricará un compound con granza de PP virgen Lyondell-Basell HP 561R y un aditivo FR (Flame retardant, retardancia a la llama en inglés) para tal fin. Dicho aditivo es el AddWorks 935X de la casa Clarian.

Para fabricar el tejido final, se han seguido diferentes etapas en el proceso de producción, dichas etapas son:

- Fabricación de un compound con granza de PP y el aditivo FR
- Extrusión del hilo con una máquina multifilamento
- Funcionalizar el lino
- Entorchar el lino con el PP
- Tejer el tejido con el hilo entorchado
- Realizar los correspondientes ensayos al tejido final

1. Preparación del compound

El compound se fabricará haciendo uso de una planta piloto de compounding, la cual se encuentra en las instalaciones del Instituto Tecnológico Textil AITEX. La planta piloto permite aditivar distintas clases de materiales a polímeros termoplásticos, independientemente de que estos materiales se encuentren en la escala micro o nano.

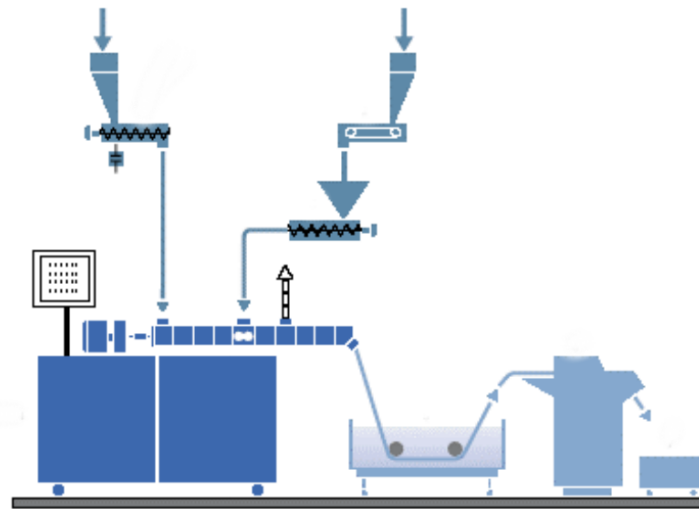


Figura 18: Esquema planta piloto de compounding

En la figura 18 se puede observar el esquema general de la planta piloto de compounding. La planta piloto dispone de los siguientes equipamientos:

- Zona de alimentación con diferentes dosificadores gravimétricos disponibles
- Zona de extrusión del polímero
- Zona de enfriamiento
- Zona de corte y pelletización
- Zona de recogida

La planta piloto donde se ha realizado el compound, está compuesta por diversos módulos, los cuales se pueden combinar en función de las exigencias del producto de partida.

Estos módulos incluyen diferentes dosificadores gravimétricos, de los disponibles, el que se ha utilizado en la realización es el dosificador gravimétrico para nanopartículas modelo Loss-in-Weight Scale Type DDW-MD1-MT-1 with Brabender MiniTwin Feeder cuyo fabricante es Brabender Technologies KG.

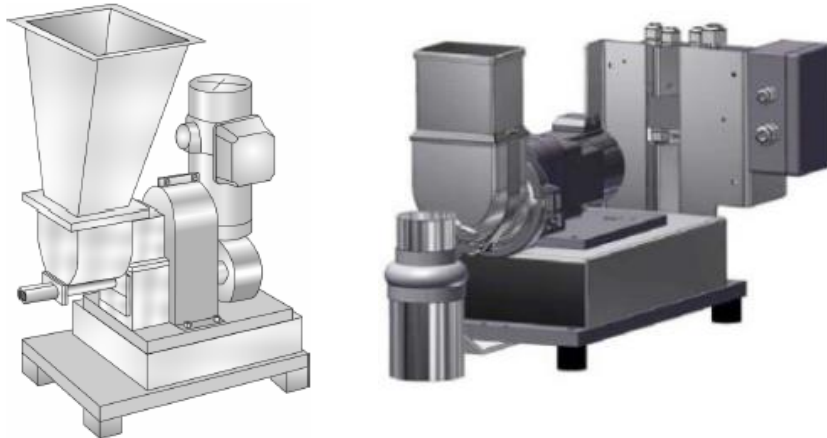


Figura 19: Dosificador gravimétrico DDW-MD1-MT-1

Las especificaciones técnicas del dosificador gravimétrico son las indicadas en la tabla siguiente:

Parámetros		Valor
Rango de alimentación (g/h)		60-250
Numero de husillos		2
Tipo de husillo		Cóncavo
Volumen tolva (dm ³)	Tolva rectangular	1

Tabla 12: Especificaciones técnicas del dosificador gravimétrico

Otro de los componentes esenciales de la planta piloto de compound es la extrusora de doble husillo co-rotante, la cual se emplea habitualmente para las pruebas de mezclado y dilución de masterbatches concentrados. La dilución se puede realizar en matrices termoplásticas, tales como el PP, PA o PPS. La extrusora es un modelo Coperion ZSK 18 MEGAlab.



Figura 20: Máquina de compounding Coperion ZSK 18 MEGALab

La extrusora Coperion ZSK 18 MEGALab a su vez está compuesta por diversos módulos, los cuales vamos a detallar a continuación:

La **unidad motora** del sistema de extrusión está compuesta por cuatro motores de corriente alterna conectados al eje principal. Dichos motores son controlados a través de un inversor de frecuencia. La velocidad del eje de los tronillos se reduce a través de la caja de cambios de manera que se distribuye el par de torsión entre los dos ejes de salida. Además, entre la unidad motora y la caja de cambios está instalado un embrague de seguridad. Las especificaciones de la unidad motora se detallan en la siguiente tabla:

Parámetro/Unidad	Valor
Energía máx. de las marchas reductoras (siendo la velocidad de tornillo 1200rpm)	9,5 kW
Tolerancia de salida del par torsor 0 - 1200 rpm	38 Nm
Capacidad del depósito de aceite	1 litro
Nivel de ruido a 1 metro de distancia (DIN 45635)	68 + 2 dB(A)

Tabla 13: Características unidad motora Coperion ZSK 18 MEGALab

La zona de procesamiento es especialmente interesante porque puede configurarse para adaptarse a las especificaciones requeridas de cada material, ya que los husillos están compuestos por bloques modulares intercambiables. Dichos bloques dotan de unas propiedades muy específicas a los husillos ya que, en función del perfil de su estructura el tratamiento que aplicarán al polímero será más o menos agresivo, con lo cual tenemos una herramienta muy potente para realizar diferentes tratamientos a un mismo material.



Figura 21. Detalle de la estructura del módulo de extrusión.

Se pueden apreciar en las figura X los diferentes piezas de las que se puede hacer uso a la hora de diseñar un husillo con las características deseadas.

- *Kneading elements*: Son los elementos empleados para fundir el polímero.
- *Conveying elements*: Son los elementos que transportan el material a lo largo de la extrusora.
- *Reversed flight elements*: Son los elementos que aumentan el tiempo de residencia del polímero en la extrusora.

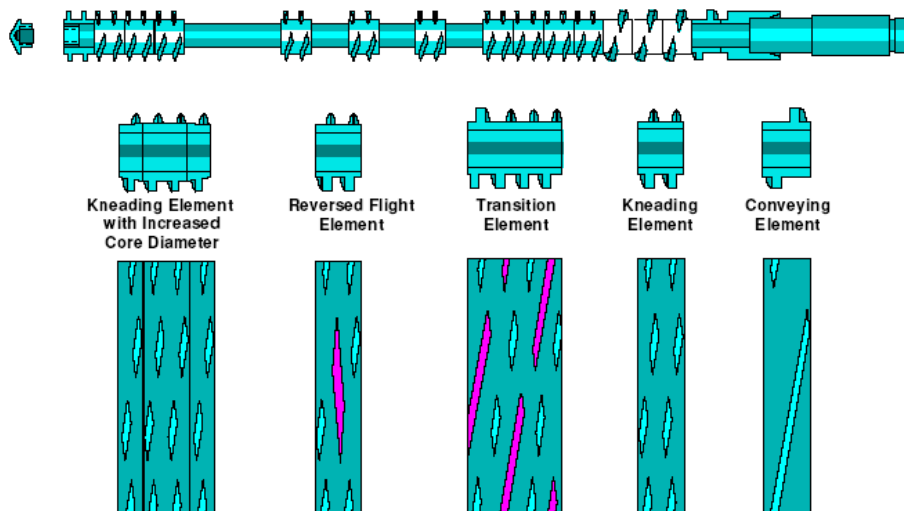


Figura 22: Diferentes elementos que componen un husillo de extrusión.

Una vez elegidos piezas que compondrán el husillo, estos son ensamblados en un eje metálico, de manera que variando la posición o la cantidad de los diferentes elementos, se modifica el perfil del husillo y por tanto la agresividad del tratamiento aplicado al polímero.



Figura 23: Elementos de un husillo ensamblados en un eje metálico.

Una vez el polímero es extruido necesita ser estabilizado en la zona de refrigeración. Dicha zona está compuesta por un circuito de agua que fluye desde el alimentador situado en el cabezal y se distribuye a las diferentes zonas de refrigeración mediante unas válvulas, las cuales son accionadas por un controlador. El vapor generado en la refrigeración del polímero es reconducido al circuito mediante un cabezal de retorno. El vapor es condensado en forma de agua caliente y ésta es posteriormente enfriada, de manera que puede ser reutilizada nuevamente.

La extrusora Coperion ZSK 18 MEGAlab cuenta también con diferentes circuitos electrónicos, los cuales miden parámetros tales como la velocidad, el par de torsión, la presión o la temperatura del sistema. También dispone de una interfaz de control con pantalla táctil, a través de la cual se pueden controlar y modificar los diferentes parámetros del equipo.



Figura 24: Pantalla táctil de control de la extrusora Coperion ZSK 18 MEGAlab.

Tal y cómo se ha comentado previamente, la planta piloto tiene diversos componentes que aumentan la funcionalidad del equipo, dichos equipos incluyen, entre otros, dosificadores para nanocompuestos ya se encuentren estos en estado sólido o líquido. La extrusora además dispone de un sistema de revestimiento con resistencia a altas temperaturas, lo cual permite trabajar con termoplásticos con alto punto de fusión tales como el PEEK o el LCP.

Una vez el polímero ya está estabilizado, se necesita enfriarlo, el sistema elegido es un baño de agua. El objetivo de esta fase es enfriar el polímero de manera que llegue lo más frío y estable posible a la zona de corte. Para conducir el polímero a través del baño se hace uso de cilindros de nylon. Antes del corte del polímero este es secado para retirar el exceso de humedad.

Finalmente en la zona de corte el polímero es introducido en la peletizadora donde a través de un sistema de bobinas son trasladados al rotor donde serán cortados a la medida elegida. La velocidad de las bobinas y el rotor de corte se controla a través de un panel de control. Las características de la peletizadora se detallan en la siguiente tabla:

Parámetro/Unidad	Valor
Capacidad Máxima de Rendimiento	50 kg/h
Velocidad	6-30 m/min

Tabla 14: Especificaciones de la peletizadora

Para tener una cantidad suficiente con la que hacer pruebas en etapas posteriores, se decide preparar 25Kg de compound con un contenido de FR del 4%, ya que, basado en estudios anteriores este porcentaje es más indicado para el PP. Con menor cantidad, el efecto del retardante a la llama no se aprecia y con porcentajes superiores el material se vuelve excesivamente frágil y el hilo no se puede hilar en bobinas.

Las condiciones utilizadas para fabricar el compound son las indicadas en la siguiente tabla:

Nº Zona	1	2	3	4	5	6	7
Tª extrusora (°C)	175	175	180	195	200	205	205
Motor (rpm)		300	η	34%	Presión (bar)		11-12
Producción (Kg/h)		2,5	Velocidad peletizadora (m/min)				15

Tabla 15: Condiciones de trabajo planta piloto compound

2. Extrusión de las fibras

Las fibras de PP se fabricarán mediante una extrusora multifilamento a partir del compound fabricado previamente a partir de polipropileno virgen Moplen HP 561 R de la casa Lyondell Basell y un aditivo FR AddWorks LXR 935-FDS de la casa Clariant con una concentración al 4%.

Las fibras serán extruidas en la planta piloto de hilatura multifilamento localizada en las instalaciones de AITEX. Dicha planta piloto dispone de diferentes equipos los cuales vamos a definir a continuación:

El equipo más importante de la planta piloto es la máquina de extrusión multifilamento por fundido. La planta de extrusión dispone de una pantalla táctil a través de la cual se controlan y modifican los parámetros del equipo. Dichos parámetros permiten fabricar diferentes tipos de fibras termoplásticas con los cuales se desarrollan diferentes prototipos.

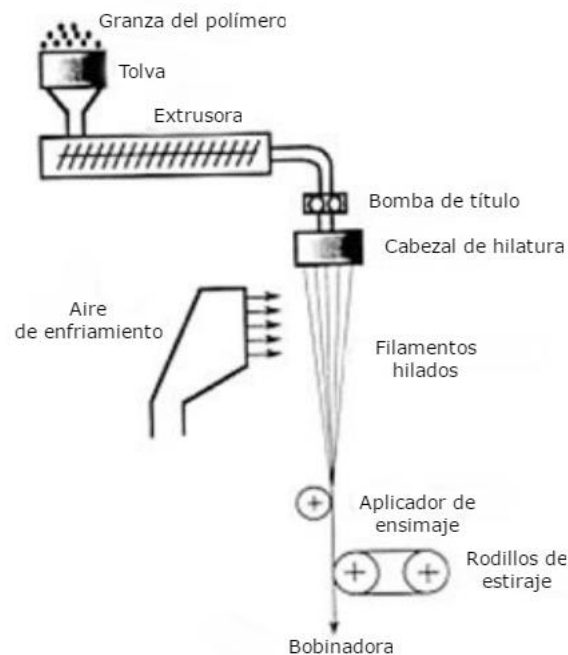


Figura 25: Diagrama de la planta piloto de extrusión multifilamento

La planta piloto de extrusión se encuentra sobre una sólida estructura metálica. Sobre la estructura además, se encuentran la plataforma móvil con las dos extrusoras, el cabezal de hilatura, los rodillos o también llamados godets, el sistema de enfriamiento, las tolvas de secado y deshumidificación y demás equipos auxiliares.

La plataforma móvil permite trabajar con las extrusoras y el cabezal a diferentes alturas. Al cambiar la altura, el enfriamiento de las fibras varía, con lo cual es un parámetro a tener en cuenta según queramos trabajar fabricar un POY o un FDY. Las extrusoras disponen de dos husillos con diferentes perfiles, aunque ambos tienen 32mm de diámetro y 768mm de longitud, con lo cual presentan una relación L/D de 24.

El cabezal de hilatura es también llamado die en la bibliografía anglosajona, dispone de tres zonas de calentamiento con resistencias eléctricas y una zona de refrigeración. Las extrusoras pueden alcanzar temperaturas de trabajo muy cercanas a los 400°C lo cual nos proporciona un amplio rango de temperaturas para procesar la mayoría de materiales termoplásticos existentes en la actualidad.

Junto a cada extrusora se encuentra una bomba de título y una cuarta resistencia. Dichas bombas son las que bombearán el polímero fundido del husillo al die.

Como puede observar en el diagrama de la figura 25, en la planta piloto de extrusión se dispone de dos tolvas de alimentación a través de las cuales el polímero es introducido en la extrusora. En caso de que el polímero pueda degradarse en contacto con el oxígeno, es posible trabajar en atmósfera inerte mediante la inyección de nitrógeno en la tolva. La planta piloto se diseñó con la durabilidad en mente, es por eso que todos los elementos metálicos, en concreto, la camisa y el husillo de la extrusora, fueron fabricados con hierro dopado con nitruros, una aleación con una resistencia muy alta a la abrasión.

Cabe mencionar que las tolvas de alimentación de la planta piloto llevan incorporado un sistema de secado, lo cual permite trabajar con polímeros de la familia del poliéster, tales como la poliamida. Dichos materiales se deben trabajar completamente secos, es decir, sin resto alguno de humedad para que las fibras puedan ser extruidas sin problemas.

Los siguientes componentes de la planta piloto son fundamentales para conseguir el estiraje deseado en la extrusión de las fibras. El rodillo de salida, también llamado take-off en la bibliografía anglosajona, es el encargado de recoger las fibras tras la aplicación del aceite de ensimaje, el cual facilitará el deslizamiento de las fibras por los diferentes rodillos de estiraje, también llamados godets.



Figura 26: Godets de estiraje

El take-off es capaz de alcanzar una velocidad de 6000m/min y los diferentes godets de la planta piloto alcanzan velocidades de entre 3000 y 6000m/min además de contar con resistencias de inducción. Variando las velocidades del take-off y los godets podemos subir o bajar el estiraje final de las fibras, según queramos fabricar un POY o un FDY.

Si buscamos fabricar un POY, el alargamiento de las fibras debe ser entre un 160% y un 220% aproximadamente. Para llegar a valores altos de estiraje residual es necesario trabajar con velocidades altas en los godets lo cual puede provocar la rotura del hilo.

Para conseguir llegar a dichos valores se calientan los rodillos a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea del polímero a trabajar, de esta forma, las cadenas poliméricas del hilo se orientan en una misma dirección con lo que la cristalinidad del hilo aumenta y por tanto sus propiedades.



Figura 27: Bobinadora recogiendo el hilo estirado

Para realizar un estudio comparativo se van a fabricar hilos de PP con el aditivo FR y PP virgen, de esta manera veremos las propiedades físico-mecánicas y térmicas del material antes y después de su aditivación de forma que se pueda observar cómo se ven afectadas las propiedades del material.

Los hilos de PP virgen y con el aditivo FR al 4% se han fabricado con las siguientes configuraciones en la extrusora multifilamento:

Material				PP Moplen HP 561 R	
Tª Extrusora (°C)				Tª Die (°C)	
225	230	230	235	235	
V _{Take off} (rpm)	V ₁ (rpm)	V ₂ (rpm)	V ₃ (rpm)	V ₄ (rpm)	V _{Bobinadora} (rpm)
1000	1076	2230	2590	2426	2500
Cabezal	Monocomponente	Filtración	2x5 Capas	Spinneret	72f Ø0,4mm L/D (4/1)

Tabla 16: Configuración extrusora multifilamento para PP Virgen

Material				PP + 4% FR Addworks LXR935	
Tª Extrusora (°C)				Tª Die (°C)	
225	230	230	235	235	
V _{Take off} (rpm)	V ₁ (rpm)	V ₂ (rpm)	V ₃ (rpm)	V ₄ (rpm)	V _{Bobinadora} (rpm)
950	1076	2230	2592	2426	2500
Cabezal	Monocomponente	Filtración	2x5 Capas	Spinneret	72f Ø0,4mm L/D (4/1)

Tabla 17: Configuración extrusora multifilamento para PP con 4% FR

3. Funcionalización de las fibras naturales

Para funcionalizar el lino y mejorar sus propiedades de resistencia al fuego, se va a aplicar un producto ignífugo a las fibras. Dicho proceso se realizará mediante un proceso de agotamiento en la planta experimental de tintura presente en las instalaciones de AITEX.

El proceso de acabado consiste en aplicar a las fibras un tratamiento mediante un baño previamente preparado y con las condiciones específicas para cada material y acabado a aplicar. A medida que transcurre el tiempo las fibras reaccionan con los reactivos presentes en el baño hasta que estos se agotan, de ahí su nombre. Cabe destacar que este tratamiento es aplicable tanto a fibras como a tejidos o a la floca.



Figura 28: Bobina de lino (Izq.) y Ugolini TintControl (Der.)

En la figura 28 se observa la bobina de lino a tratar y la máquina en la que se aplicará dicho tratamiento, el instrumento en cuestión es la Ugolini TintControl. En el interior de la máquina se colocarán unos recipientes de acero inoxidable con 5 gramos de fibras de lino y una concentración de 280g/L de Apyrum, para aplicar el efecto FR.



Figura 29: Recipiente metálico vacío (Izq.) y con la fibra lino (Der.)

Previamente a la introducción de las fibras, estas se han secado en estufa a 60°C durante 2h para extraer la posible humedad presente en la fibra. Tras esto, se preparan dos muestras, a la primera se aplicará el tratamiento durante 5min y a la segunda durante 10min, siendo la única variable diferente entre las muestra el tiempo del tratamiento.

Tras la aplicación del tratamiento, se sacan las fibras y se introducen durante dos horas en el interior de una estufa a 120°C para que el producto se fije correctamente y las fibras se sequen.

4. Texturizado y fabricación del tejido

Para la futura fabricación de los hilos híbridos, se realizan dos pruebas con el lino al que se le ha realizado el tratamiento FR en el paso anterior. El objetivo de este proceso es combinar el lino con el PP+FR generado en la etapa de hilatura.

Nombre	Material interior	Material exterior	Modelo del Jet	Presión Jet (bar)	Sobrealimentación material interior	Sobrealimentación material exterior
Hilado híbrido	Lino 5000 dtex	PP 290 dtex + 4% FR	EO52	5	20%	12%

Tabla 18: Características hilo híbrido

El tipo de jet elegido es debido a que con otros modelos disponibles en la texturizadora los hilos no se abrían y por tanto el texturizado no se producía correctamente. Con el modelo EO52 se consigue aumentar la presión de trabajo de manera que los hilos se abren correctamente y el tratamiento se realiza sin mayores problemas.

Detalle de la caja de texturización



Modelo de jet utilizado
Hemajet - EO52



Figura 30: Jet utilizado en la texturizadora

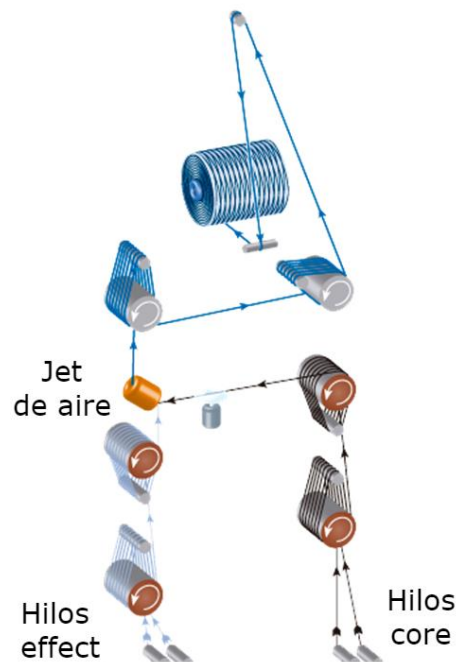


Figura 31: Esquema funcionamiento texturizadora

En la figura 33 se puede observar el esquema de funcionamiento de la texturizadora en la cual se introducen dos hilos, el lino y el PP. El lino es el hilo interior, también llamado core, mientras que el hilo exterior es el PP, también llamado effect en bibliografía anglosajona.

Material	Presión (bar)	Velocidad (m/min)		
		V _{g1}	V _{g2}	V _{g3}
Lino + PP	0,5	21,8	22,3	20,3

Tabla 19: Configuración de la planta piloto de comingling

Tras el texturizado de los hilos, a continuación se realiza el comingling en la planta piloto disponible en AITEX. El funcionamiento es similar a la texturizadora, pero debido a limitaciones en el proceso, las presiones y sobrealimentación del equipo no pudieron ponerse muy altas, ya que las fibras naturales desfibraban y no hilaban bien. El jet utilizado en el proceso de comingling fue el TEMCO LD5.



Figura 32: Jet para comingling TEMCO LD5



Figura 33: Bobina de hilo híbrido obtenida tras el comingling



Figura 34: Planta experimental de tejeduría

A partir de hilo híbrido obtenido se fabrican dos tejidos en la planta experimental de tejeduría de AITEX. La planta está compuesta de diversos equipos como son una encoladora, un urdidor y un telar de calada.



Figura 35: Encoladora SS565 Single-end Sizing Machine

La encoladora SS565 Single-end Sizing Machine se utiliza en casos en los que las fibras necesiten una mayor cohesión y resistencia mecánica como paso previo al urdido y tisaje. El proceso consiste en impregnar con aceites o resinas -varían en función del material- en un baño, tras el cual se exprimen los hilos para eliminar el exceso y por último se secan y se recogen de nuevo en una bobina.

El proceso de encolado es muy importante y, en algunos casos absolutamente necesario, como paso previo al proceso de urdido, ya que en el caso de fibras naturales o fibras sintéticas frágiles, los hilos sueltos pueden provocar enmarañamiento en el triángulo de calada y la posterior rotura de la urdimbre, es por eso que una buena cohesión entre las fibras es fundamental.



Figura 36: Udiridor Mini Warper SW550

Tras el encolado de las fibras pasamos al proceso de urdido. Para ello vamos a utilizar el urdidor tipo Hergeth modelo Mini warper SW550 presente en la planta experimental. A través de una única bobina de hilo, se realiza el plegador, de manera que utilizamos la mínima cantidad de hilo. Otros modelos de urdidores requieren decenas o incluso cientos de bobinas, por lo que este modelo permite desarrollar tejidos de muestra con cantidades mínimas de material, de manera que nos permite crear tejidos con diferentes aspectos o propiedades de forma sencilla gracias al software incorporado en el equipo, ya que además de requerir poco material para formar el plegador, el urdidor permite intercalar hilos de diferentes materiales o colores, lo cual complementa perfectamente con el siguiente equipo.

El telar de calada SL 8900 Evergreen mostrado en la figura 36. Las características de dicho telar permiten la fabricación de tejidos convencionales, con estructuras tales como el tafetán, la sarga o el raso así como trabajar con estructuras técnicas y complejas, como pueden ser las telas dobles y triples, todo esto es posible gracias al sistema auxiliar del que dispone el telar, ya que permite incorporar diferentes material en la urdimbre.

Con ayuda del software disponible del telar Evergreen se pueden realizar cambios en los parámetros del tejido durante la misma etapa de tejeduría, pudiéndose aumentar o disminuir la densidad de trama o incluso cambiar el tipo de ligamento. Haciendo uso del software del telar se plantean dos tejidos con estructuras de tafetán y sarga:

 TEJIDO TAFETÁN									
Plegador	1400		Púa de	5	mallas/cm	1	hilos/malla	Ancho	50 cm
Bordes			Pasado	Orden Seguido				orillo	vuelta de ga:
			nº lizos	8					
TOTAL	1400	hilos	Densidad de Trama				6	pas/cm	
URDIMBRE									
ID. Hiló	símbolo	Descripción del hilo			título (dTex)				
A	-	Híbrido Lino + PP (aditivo FR)			5450		Gramaje	652	gr/m ²
TRAMA									
ID. Hiló	símbolo	Descripción del hilo			título (dTex)				
A	-	Híbrido Lino + PP (aditivo FR)			5450				
PICAJE									
	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	I	I	I	I	I	I	I	I	I
A -									
A -									

Figura 37: Tejido Tafetán

 TEJIDO SARGA									
Plegador	1600		Púa de	5	mallas/cm	1	hilos/malla	Ancho	50 cm
Bordes			Pasado	Orden Seguido				orillo	vuelta de ga:
			nº lizos	8					
TOTAL	1600	hilos	Densidad de Trama				6	pas/cm	
URDIMBRE									
ID. Hiló	símbolo	Descripción del hilo			título (Nm)				
A	-	Híbrido Lino + PP (aditivo FR)			1700		Gramaje	652	gr/m ²
TRAMA									
ID. Hiló	símbolo	Descripción del hilo			título (Nm)				
A	-	Híbrido Lino + PP (aditivo FR)			1700				
PICAJE									
	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	I	I	I	I	I	I	I	I	I
A -									
A -									
A -									

Figura 38: Tejido Sarga

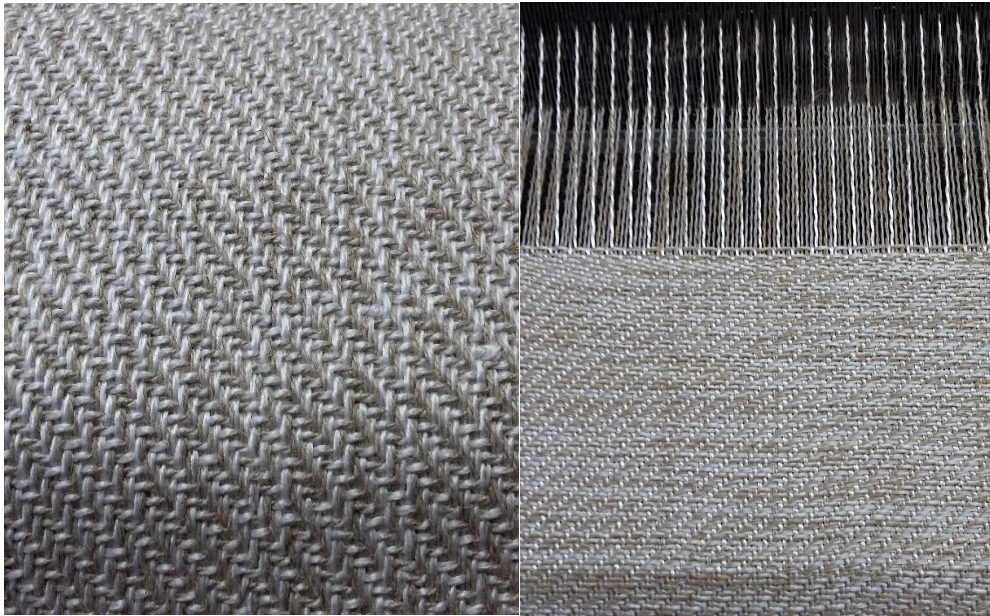


Figura 39: Detalle del tejido en tafetán (Der.) y en sarga (Izq.)

Los tejidos desarrollados se han llevado a cabo con parámetros indicados en la tabla siguiente. El objetivo de las diferentes configuraciones es observar cuál de ellas presenta las mejores propiedades. Para ello, se realizan ensayos térmicos y mecánicos para determinar las características de cada tejido. Se debe destacar que dado que los tejidos tienen la misma densidad por trama que por urdimbre, no tiene sentido realizar los ensayos en ambas direcciones, ya que los resultados que puedan obtenerse deberían ser muy similares. Para poder procesar correctamente los tejidos generados por compresión por platos calientes se ha procurado que el porcentaje en peso del lino y el polipropileno, ya estén estos aditivados o no, sea del 50%.

Composición tejido	Tipo de ligamento	Gramaje (gr/m ²)	Densidad de trama (5 hilos/cm)	Densidad de urdimbre (5 hilos/cm)
PP Virgen	Tafetán	650	24	24
Lino + PP 4% FR	Tafetán	650	24	24
PP Virgen	Sarga (3:1)	700	32	32
Lino + PP 4% FR	Sarga (3:1)	700	32	32

Tabla 20: Configuración resumen de los tejidos

V. Resultados y Discusión

En este apartado se comentarán los resultados obtenidos en la realización del trabajo, siendo los primeros resultados los correspondientes al compounding y polipropileno virgen.

1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

^exo

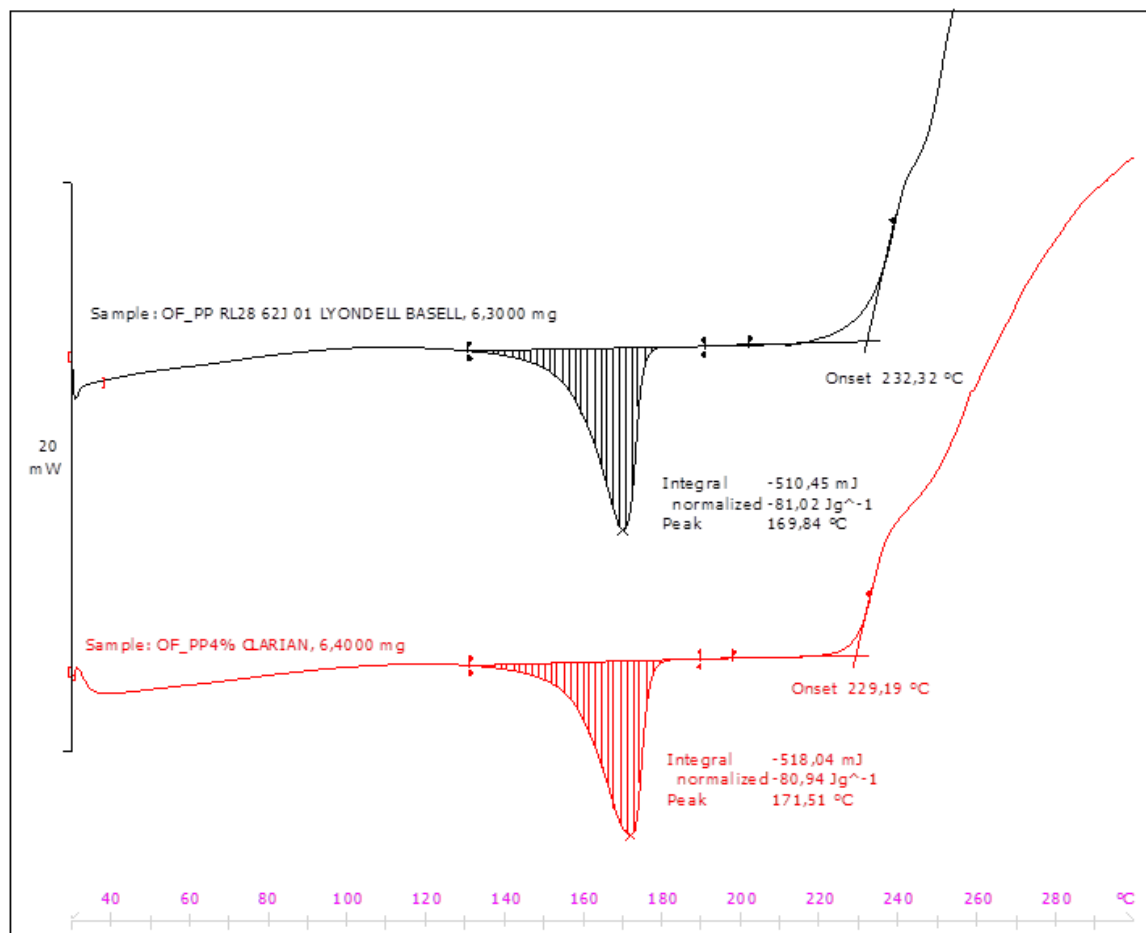


Figura 40: Gráficas DSC de la granza de PP virgen y PP+FR

A partir de las gráficas de calorimetría diferencial de barrido observamos que la temperatura de fusión del polímero ha aumentado en dos grados centígrados en la muestra con FR y que el inicio de la temperatura de degradación disminuye en tres grados centígrados. Por tanto, vemos que el aditivo AddWorks LXR 935 de la casa

Clariant basado en distearato de zinc retrasa el cambio de estado del polipropileno dos grados debido al efecto de del mecanismo de acción contra la llama Frye-Horst. El cual propone que la estabilización del ciclo de combustión es debido al desplazamiento esterificante de átomos de cloro susceptibles al cambio, por grupos carboxilos más estables (N. L. Thomas, 2003), por tanto explicaría el aumento de la temperatura de fusión y la disminución de la de degradación.

2. Ensayo de tracción de los hilos

Tras la extrusión del hilo se realizan ensayos de tenacidad y alargamiento a ambos hilos, los resultados son los siguientes:

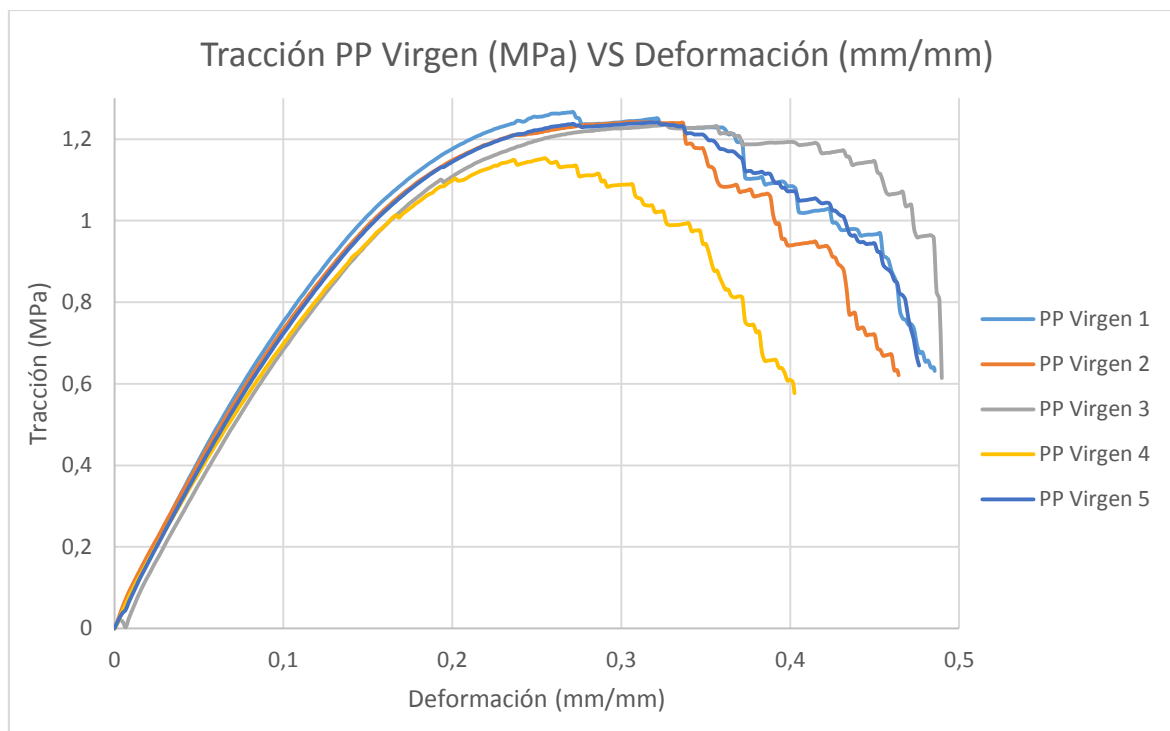
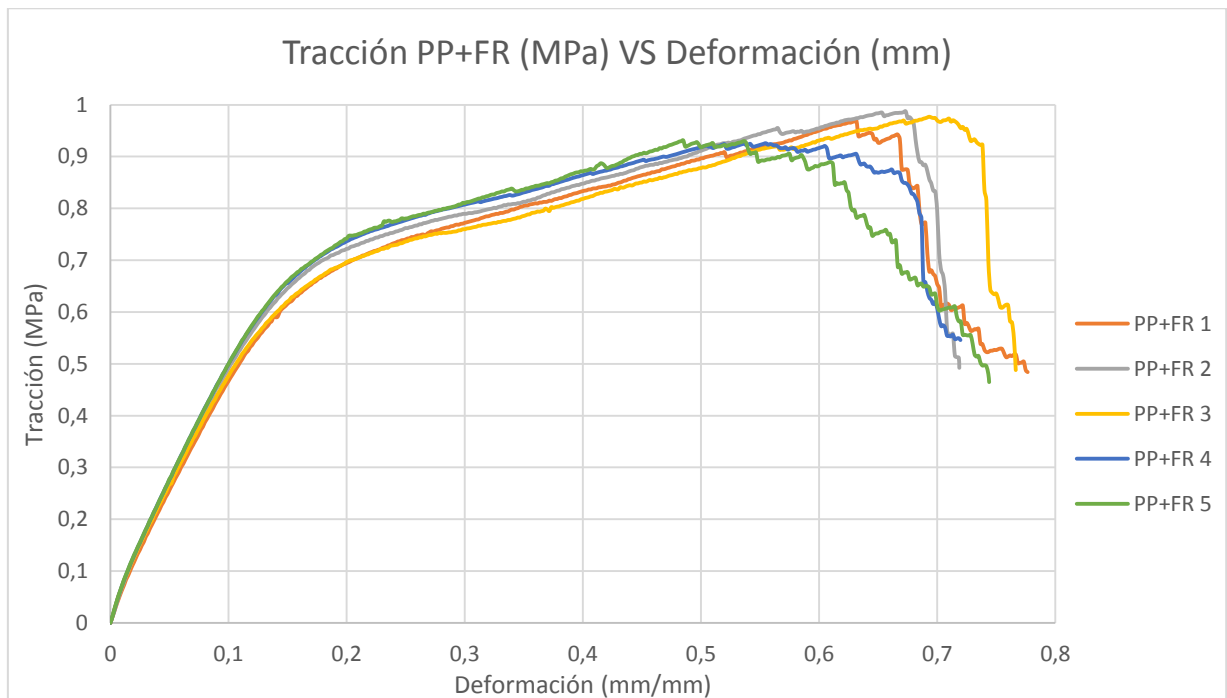


Figura 41: Grafico comparativo de tracción del PP Virgen

A partir de las gráficas se extraen las siguientes características del polipropileno hilado con la configuración arriba expresada en el apartado **IV.2 Extrusión de las fibras**.

Referencia muestra	Tenacidad a máxima carga (g/den)	Alargamiento a máxima carga (%)	Máxima carga (cN)	Alargamiento a Rotura (%)	Título o densidad lineal (dTex)
PP Virgen 1	4,78	27,2	1266	48,5	300
PP Virgen 2	4,69	30,5	1241	46,3	300
PP Virgen 3	4,66	32,7	1234	48,8	300
PP Virgen 4	4,36	25,5	1153	40,2	300
PP Virgen 5	4,55	32,0	1241	47,5	300
PP Virgen Medio	4,61	29,6	1227	46,3	300

Tabla 21: Propiedades del PP Virgen

Figura 42: Gráfico comparativo de tracción del PP+FR

Referencia muestra	Tenacidad a máxima carga (g/den)	Alargamiento a máxima carga (%)	Máxima carga (cN)	Alargamiento a Rotura (%)	Título o densidad lineal (dTex)
PP+FR 1	3,79	63,2	969	77,5	290
PP+FR 2	3,86	67,3	987	71,8	290
PP+FR 3	3,82	69,3	976	76,5	290
PP+FR 4	3,62	55,5	926	72,00	290
PP+FR 5	3,64	48,5	931	74,3	290
PP+FR Medio	3,75	60,8	958	74,4	290

Tabla 22: Propiedades del PP+FR

Se puede observar cómo al añadir un elemento extraño como el aditivo FR en la matriz polimérica, la tenacidad máxima que es capaz de soportar el material se debilita mientras que la capacidad de alargarse aumenta considerablemente. La diferencia de título entre una prueba y otra se debe a variaciones del proceso de hilatura y al ser la diferencia entre bobinas tan pequeña se considera que no afecta a las propiedades finales del hilo.

3. Ensayo LOI

Tras la funcionalización del lino, se realiza el ensayo del LOI a ambas fibras de lino, y se compara con fibras de lino sin el tratamiento FR para comprobar la efectividad del acabado.

Ref. muestra	Concentración disolución (g/L)	Tiempo tratamiento (min)	LOI Concentración O ₂ (%v/v)
Lino Virgen	-	-	22
Lino 5min	280	5	28
Lino 10min	280	10	31

Tabla 23: Resultados LOI Lino

El LOI o Índice Límite de Oxígeno referente a un material es un indicador clave en la producción de materiales con buen comportamiento al fuego. El ensayo está basado en el principio de la combustión, por tanto se necesita un combustible (el material ensayado), una fuente de ignición como fuente de energía i por último el comburente, en este caso el oxígeno. Dado que se van probando valores de oxígeno a partir de los cuales se produce o no la combustión.

El valor de oxígeno en la atmósfera es de un 21%, por tanto se considera que un LOI por encima de 21 presenta un buen comportamiento al fuego y, si tiene valores de 28 o superiores se considera que el material es autoextinguible. Si por el contrario, presentara un valor por debajo de 21 se trata de un material que arderá fácilmente bajo condiciones normales. Podemos observar en la siguiente tabla que para el polipropileno virgen, los valores del LOI están entre 17 y 18%, lo cual nos dice que se trata de un material con facilidad para encenderse en condiciones normales.

Nombre del polímero	Nombre explícito del polímero	Min Valor (%)	Max Valor (%)
ABS	Acrylonitrile-Butadiene Styrene	19	19
ASA	Acrylonitrile Styrene Acrylate	19	19
CPVC - Chlorinated Polyvinyl Chloride	CPVC - Chlorinated Polyvinyl Chloride	70	80
ECTFE	Ethylene Chlorotrifluoroethylene	52	52
ETFE	Ethylene Tetrafluoroethylene	30	30
EVA	Ethylene Vinyl Acetate	18	19
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene	95	96
HDPE - High Density Polyethylene	HDPE - High Density Polyethylene	17	18
LDPE - Low Density Polyethylene	LDPE - Low Density Polyethylene	17	18
PA 6	Polyamide 6	23	26
PA 6-10	Polyamide 6-10	23	27
PA 66	Polyamide 6-6	21	27
PBT	Polybutylene Terephthalate	20	24
PEEK	Polyetheretherketone	24	35
PET	Polyethylene Terephthalate	23	25
PET G	Polyethylene Terephthalate Glycol	23	25
PFA	Perfluoroalkoxy	95	96
PI	Polyimide	47	53
PMMA	Polymethylmethacrylate (Acrylic)	19	20
PMP	Polymethylpentene	17	53
PP copo	Polypropylene copolymer	17	18
PP homo	Polypropylene homopolymer	17	18
PPS	Polyphenylene Sulfide	43	47
PSU 30% GF	Polysulfone 30% glass fiber	36	36
PTFE	Polytetrafluoroethylene	95	96
PVC rigid	Polyvinyl Chloride rigid	40	45
PVDF	Polyvinylidene Fluoride	44	83
SAN	Styrene Acrylonitrile	18	19.5
SAN 20% GF	Styrene Acrylonitrile 20% glass fiber	20	20
SRP	Polyphenylene (Self reinforced)	49	55

Tabla 24: Valores del LOI de diversos polímeros. **Fuente:** omnexus.specialchem.com

4. Ensayos de tracción del tejido

Tras la fabricación del tejido, a continuación se muestran las tablas con las propiedades mecánicas y térmicas del tejido.

Composición del tejido	Gramaje (gr/m ²)	Ligamento	Tenacidad. Urd (DaN)	CV (%)	Alargamiento Urd (%)	CV (%)
Lino + PP Virgen 24/24	650	Tafetán	34,36	3,51	25,75	5,44
Lino + PP 4% FR 24/24	650	Tafetán	29,10	4,12	24,32	3,94
Lino + PP Virgen 32/32	700	Sarga	43,10	2,74	26,14	3,54
Lino + PP 4% FR 32/32	700	Sarga	39,77	3,72	24,30	4,31

Tabla 25: Resumen resultados mecánicos del tejido

5. Ensayos LOI del tejido

Composición del tejido	Gramaje (gr/m ²)	Ligamento	LOI Concentración O ₂ (%v/v)	Periodo de combustión (s)	Longitud quemada (mm)
FN + PP 4% FR 24/24	650	Tafetán	21	> 50	155
FN + PP 4% FR 32/32	700	Sarga	21	< 50	160

Tabla 26: Resumen resultados térmicos del tejido

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, LOI y cono calorimétrico, se observa que los tejidos con ligamento de sarga presentan una tenacidad mayor que los tejidos en tafetán. El alargamiento de ambos tejidos, con o sin aditivos FR es prácticamente el mismo.

Los resultados térmicos de ambos tejidos, ya sea en tafetán o sarga, no son completamente satisfactorios, por lo que aunque el lino, tenga un buen comportamiento al fuego, la influencia del polipropileno hace que se inflame con relativa facilidad.

VI. Conclusiones

Los resultados del trabajo sugieren que se deben mejorar algunos aspectos de la fase del compounding, una mayor dosificación en el polipropileno podría ayudar a mejorar las propiedades de resistencia a la llama del tejido, ya que los valores del LOI obtenidos en el tejido final aunque son correctos, no puede descartarse la influencia del polipropileno en la inflamación del tejido, ya que el lino por si sólo presenta un LOI de 22 sin ningún tratamiento, mientras que el PP presenta valores de 17-18, por tanto, es necesario mejorar las propiedades de resistencia a la llama del mismo para incrementar las propiedades del tejido híbrido final.

En cuanto a las propiedades mecánicas vemos un incremento importante en la elongación del hilo, pasando de un 46% a un 74% de alargamiento a rotura y un descenso significativo en la tenacidad a máxima carga que soportan ambos hilos. El PP virgen vemos que presenta una tenacidad de 4,61g/den mientras que el PP con FR muestra una tenacidad con 3,75g/den por lo que el aditivo modifica la estructura del material, volviéndolo más elástico y frágil.

Al combinar ambos materiales vemos como la tenacidad en el tejido final hecho con ligamento tafetán es menos tenaz que con ligamento de sarga, sin embargo tal y como ocurría en con los hilos, los tejidos hechos con PP+FR presentan una tenacidad menor que los tejidos hechos con material virgen. No obstante, a diferencia de los hilos, el tejido final con FR presenta un menor alargamiento que los vírgenes.

La caracterización mecánica y térmica de los materiales empleados en la realización del trabajo servirá de base para investigaciones futuras enfocadas en la fabricación de composites con buenas propiedades de resistencia a la llama.

La caracterización completa de los materiales desde su granza hasta el composite final no pudo completarse en su totalidad, se buscó realizar los ensayos más significativos de los tejidos finales en lugar de cada una de las partes del tejido. De cara a trabajos futuros se buscará completar dicha caracterización para entender mejor el comportamiento del composite final.

VII. Líneas de Trabajo Futuras

Como futuras líneas de trabajo pueden plantearse:

- Completar la caracterización mecánico-térmica del material en todas sus fases
- Buscar nuevos aditivos que se integren mejor en la estructura de la matriz polimérica y/o mejoren el comportamiento al fuego del polipropileno, ya que, en el caso del lino, el material ya presenta unas buenas cualidades ignífugas.
- Buscar matrices termoplásticas con mejores propiedades al fuego que el polipropileno y que sea posible fabricar hilos con dichos polímeros y, en caso de no ser posible, investigar posibles vías para hacerlo posible.

VIII. Apéndices

Listado de Tablas

Tabla 1: Normas aplicables a determinados artículos.....	27
Tabla 2: Ficha técnica Repol AM350N.....	35
Tabla 3: Ficha técnica ISPLEN Repsol 089 Y1E	35
Tabla 4: Ficha técnica LLC Tomskneftekhim PP H233 FF	36
Tabla 5: Ficha técnica de HP 561 R de Lyondell Basell	36
Tabla 6: Ficha técnica de HG475 FB de Borealis	37
Tabla 7: Resumen de propiedades materiales a elegir.....	37
Tabla 8: Aditivos halogenados para aplicaciones FR. Fuente: (Wilkie & Morgan, 2009)	38
Tabla 9: Aditivos FR sin halógenos. Fuente:(Sierra, 2010)	39
Tabla 10: Propiedades AddWorks LXR 935	40
Tabla 11: Propiedades Apyrum 201	41
Tabla 12: Especificaciones técnicas del dosificador gravimétrico	45



Tabla 13: Características unidad motora Coperion ZSK 18 MEGALab	46
Tabla 14: Especificaciones de la peletizadora	49
Tabla 15: Condiciones de trabajo planta piloto compound	50
Tabla 16: Configuración extrusora multifilamento para PP Virgen	54
Tabla 17: Configuración extrusora multifilamento para PP con 4% FR.....	54
Tabla 18: Características hilo hibrido	56
Tabla 19: Configuración de la planta piloto de comingling	57
Tabla 20: Configuración resumen de los tejidos	62
Tabla 21: Propiedades del PP Virgen	65
Tabla 22: Propiedades del PP+FR.....	65
Tabla 23: Resultados LOI Lino.....	66
Tabla 24: Valores del LOI de diversos polímeros. Fuente: omnexus.specialchem.com	67
Tabla 25: Resumen resultados mecánicos del tejido	68
Tabla 26: Resumen resultados térmicos del tejido	68

Listado de Figuras

Figura 1: Crecimiento interanual de la Industria. Fuente: Ministerio de Industria Energía y Turismo	9
Figura 2: Sistema de cristalización y deshumidicación	10
Figura 3: Proceso de hilatura por fusión	11
Figura 4: Esquema de una extrusora multifilamento. Fuente: Patente US4303606 A	11
Figura 5: Detalle del spinneret. Fuente: Patente US4303606 A	12
Figura 6: Hilatura por anillos (der.) y micrografía SEM del hilo (izq.) Fuente: (Martinez, 2015). 13	
Figura 7: Micrografía de fibras hiladas por chorro de aire. Fuente: (Martinez, 2015).....	14
Figura 8: Micrografía de un hilo open-end. Fuente: (Martinez, 2015).....	14
Figura 9: Forma de tejer por trama (2) o urdimbre (1). Fuente: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6561972	15
Figura 10: Texturizado por aire Taslan SSM	17
Figura 11: Estructura de un silano	20
Figura 12: Triángulo del fuego	23
Figura 13: Máquina de ensayo LOI	25
Figura 14: Máquina de ensayo de cono calorimétrico	26
Figura 15: Diferentes tipos de hilos híbridos	30
Figura 16: Texturizadora por aire capaz de producir hilo híbrido (izquierda) y detalle de la tobera de aire (derecha)	31
Figura 17: Diferentes estados de la fibra de refuerzo y la fibra termoplástica tras el commingling	32
Figura 18: Esquema planta piloto de compounding	44
Figura 19: Dosificador gravimétrico DDW-MD1-MT-1	45
Figura 20: Máquina de compounding Coperion ZSK 18 MEGAlab	46
Figura 21. Detalle de la estructura del módulo de extrusión.....	47
Figura 22: Diferentes elementos que componen un husillo de extrusión.	47
Figura 23: Elementos de un husillo ensamblados en un eje metálico.	48
Figura 24: Pantalla táctil de control de la extrusora Coperion ZSK 18 MEGAlab.....	49
Figura 25: Diagrama de la planta piloto de extrusión multifilamento	51
Figura 26: Godets de estiraje	52
Figura 27: Bobinadora recogiendo el hilo estirado.....	53
Figura 28: Bobina de lino (Izq.) y Ugolini TintControl (Der.)	55
Figura 29: Recipiente metálico vacío (Izq.) y con la fibra lino (Der.)	55

Figura 30: Jet utilizado en la texturizadora	56
Figura 31: Esquema funcionamiento texturizadora.....	57
Figura 32: Jet para comingling TEMCO LD5	58
Figura 33: Bobina de hilo híbrido obtenida tras el comingling	58
Figura 34: Planta experimental de tejeduría	59
Figura 35: Encoladora SS565 Single-end Sizing Machine	59
Figura 36: Udirdor Mini Warper SW550	60
Figura 37: Tejido Tafetán	61
Figura 38: Tejido Sarga.....	61
Figura 39: Detalle del tejido en tafetán (Der.) y en sarga (Izq.)	62
Figura 40: Gráficas DSC de la granza de PP virgen y PP+FR	63
Figura 41: Grafico comparativo de tracción del PP Virgen	64
Figura 42: Gráfico comparativo de tracción del PP+FR.....	65

IX. BIBLIOGRAFÍA

- Becker, D., Kleinschmidt, A. C., & Balzer, P. S. (2014). Banana Fibers and rigid PVC composites: Effect of fiber treatment. *Materia-Rio De Janeiro*, 19(3), 257-265.
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., Jaszkiwicz, A., & Erdmann, K. (2010). Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre. [Article]. *Composites Science and Technology*, 70(5), 854-860. doi: 10.1016/j.compscitech.2010.02.003
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., Lucka-Gabor, M., & Gutowski, V. S. (2008). The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. [Article]. *Express Polymer Letters*, 2(6), 413-422. doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.50
- Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R., & Mondragon, I. (2003). Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. [Article; Proceedings Paper]. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1247-1254. doi: 10.1016/s0266-3538(03)00094-0
- Cao, X. V., Ismail, H., Rashid, A. A., Takeichi, T., & Thao, V.-H. (2014). Effect of Filler Surface Treatment on the Properties of Recycled High-Density Polyethylene/(Natural Rubber)/(Kenaf Powder) Biocomposites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 20(4), 218-224. doi: 10.1002/vnl.21374
- Efendy, M. G. A., & Pickering, K. L. (2014). Comparison of harakeke with hemp fibre as a potential reinforcement in composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 67, 259-267. doi: 10.1016/j.compositesa.2014.08.023
- Gassan, J., & Bledzki, A. K. (2000). Possibilities to improve the properties of natural fiber reinforced plastics by fiber modification - Jute polypropylene composites. [Article]. *Applied Composite Materials*, 7(5-6), 373-385. doi: 10.1023/a:1026542208108
- Gassan, J., & Gutowski, V. S. (2000). Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites. [Article]. *Composites Science and Technology*, 60(15), 2857-2863. doi: 10.1016/s0266-3538(00)00168-8

- Guo, Y., Chang, C.-C., Halada, G., Cuiffo, M. A., Xue, Y., Zuo, X., . . . Rafailovich, M. H. (2017). Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing. *Polymer Degradation and Stability*, 137, 205-215. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.019
- Ismail, H., Hasliza, I. N., & Ishiaku, U. S. (2000). The effect of oil palm wood flour as a filler in natural rubber compounds. [Article]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 53(1-2), 24-29.
- Kang, J. T., Park, S. H., & Kim, S. H. (2014). Improvement in the adhesion of bamboo fiber reinforced polylactide composites. *Journal of Composite Materials*, 48(21), 2567-2577. doi: 10.1177/0021998313501013
- Karaduman, Y., Sayeed, M. M. A., Onal, L., & Rawal, A. (2014). Viscoelastic properties of surface modified jute fiber/polypropylene nonwoven composites. *Composites Part B-Engineering*, 67, 111-118. doi: 10.1016/j.compositesb.2014.06.019
- Karthikeyan, A., Balamurugan, K., & Kalpana, A. (2014). The effect of sodium hydroxide treatment and fiber length on the tensile property of coir fiber-reinforced epoxy composites. *Science and Engineering of Composite Materials*, 21(3), 315-321. doi: 10.1515/secm-2013-0130
- Khalil, H., Ismail, H., Rozman, H. D., & Ahmad, M. N. (2001). The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. [Article]. *European Polymer Journal*, 37(5), 1037-1045. doi: 10.1016/s0014-3057(00)00199-3
- Li, J. J., Sun, B. Z., Hu, H., & Gu, B. H. (2010). Responses of 3D biaxial spacer weft-knitted composite circular plate under impact loading. Part II: impact tests and FEM calculation. [Article]. *Journal of the Textile Institute*, 101(1), 35-45. doi: 10.1080/00405000802196270
- Lipp-Symonowicz, B., Tanska, B., & Sapieja, A. (2004). Ecological aspect of preliminary treatments of flax fibre. [Article]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 12(2), 63-66.
- Lipp-Symonowicz, B., Tanska, B., Wolukanis, A., & Wrzosek, H. (2004). Influence of enzymatic treatment on the flax fibre morphological structure, physico-chemical properties and metrological parameters of yarn. [Article; Proceedings Paper]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 12(1), 61-65.
- Liu, H., Wu, Q., & Zhang, Q. (2009). Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends. [Article]. *Bioresource Technology*, 100(23), 6088-6097. doi: 10.1016/j.biortech.2009.05.076
- Liu, K., Zhang, X., Takagi, H., Yang, Z., & Wang, D. (2014). Effect of chemical treatments on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca fiber/epoxy composite. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 66, 227-236. doi: 10.1016/j.compositesa.2014.07.018
- Mahjoub, R., Yatim, J. M., Sam, A. R. M., & Hashemi, S. H. (2014). Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications. *Construction and Building Materials*, 55, 103-113. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.036
- Martinez, J. F. G. (2015). Manual Técnico Textil. 1, 92. Retrieved from
- Merkel, K., Rydarowski, H., Kazimierczak, J., & Bloda, A. (2014). Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibres isolated from waste plant biomass such as hemp. *Composites Part B-Engineering*, 67, 138-144. doi: 10.1016/j.compositesb.2014.06.007
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. [Review]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276(3-4), 1-24. doi: 10.1002/(sici)1439-2054(20000301)276:1<1::aid-mame1>3.0.co;2-w
- Oza, S., Ning, H., Ferguson, I., & Lu, N. (2014). Effect of surface treatment on thermal stability of the hemp-PLA composites: Correlation of activation energy with thermal degradation. *Composites Part B-Engineering*, 67, 227-232. doi: 10.1016/j.compositesb.2014.06.033
- Paglicawan, M. A., Kim, B. S., Basilia, B. A., Emolaga, C. S., Marasigan, D. D., & Maglalang, P. E. C. (2014). Plasma-treated Abaca Fabric/Unsaturated Polyester Composite Fabricated by Vacuum-assisted Resin Transfer Molding. *International Journal of*

- Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 1(3), 241-246. doi: 10.1007/s40684-014-0030-3
- Palacios, L. A. M. (2005). *Solubilidad diferencial del poliéster termofijado en mezclas fenol/agua*. Máster en Ingeniería Téxtil, Instituto Politécnico Nacional. (A040152)
- Ragoubi, M., Bienaime, D., Molina, S., George, B., & Merlin, A. (2010). Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. [Article]. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 344-349. doi: 10.1016/j.indcrop.2009.12.004
- Seki, Y., Sarikanat, M., Sever, K., Erden, S., & Gulec, H. A. (2010). Effect of the Low and Radio Frequency Oxygen Plasma Treatment of Jute Fiber on Mechanical Properties of Jute Fiber/Polyester Composite. [Article]. *Fibers and Polymers*, 11(8), 1159-1164. doi: 10.1007/s12221-010-1159-5
- Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *PRO-BIP; Final Report, Utrecht, The Netherlands*.
- Sierra, N. B. (2010). GUIA PLÁSTICOS Y FUEGO Programa de fomento de la innovación en institutos tecnológicos 2010 (D. d. Compounding, Trans.) (Vol. 1, pp. 66): AIMPLAS.
- Sinha, E., & Panigrahi, S. (2009). Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of its Composite. [Article]. *Journal of Composite Materials*, 43(17), 1791-1802. doi: 10.1177/0021998309338078
- Summerscales, J., Dissanayake, N., Virk, A., & Hall, W. (2010a). A review of bast fibres and their composites. Part 2-Composites. [Review]. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1336-1344. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.05.020
- Summerscales, J., Dissanayake, N. P. J., Virk, A. S., & Hall, W. (2010b). A review of bast fibres and their composites. Part 1-Fibres as reinforcements. [Review]. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1329-1335. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.06.001
- Thomas, N. L. (2003). Zinc compounds as flame retardants and smoke suppressants for rigid PVC. [Article]. *Plastics Rubber and Composites*, 32(8-9), 413-419. doi: 10.1179/146580103225004063
- Thomas, S. P., L.A. . (2009). *Natural fibre reinforced polymer composites: from macro to nanoscale*.
- Walters, A. S., D.; Johnston, P. (2005). El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales (D. d. C. Biológicas, Trans.) (Vol. 08/2005, pp. 32). Universidad de Exeter: Laboratorio de Investigación de Greenpeace.
- Wilkie, C. A., & Morgan, A. B. (2009). *Fire retardancy of polymeric materials*: CRC press.
- Xu, Y., Kawata, S., Hosoi, K., Kawai, T., & Kuroda, S. (2009). Thermomechanical properties of the silanized-kenaf/polystyrene composites. [Article]. *Express Polymer Letters*, 3(10), 657-664. doi: 10.3144/expresspolymlett.2009.82