

## Efecto de Nanotubos de Halloysita en las propiedades Retardantes a la Llama en Biopoliamida 610

Marset, David<sup>(1)</sup>, Morcillo, Maria Del Carmen, Sanchez-Nacher, Lourdes<sup>(2)</sup>, Quiles-Carrillo, Luis<sup>(2)</sup>

(1) *Asociación de Investigación de la Industria Textil (AITEX), Plaza Emilio Sala 1, 03801 Alcoy, España*

(2) *Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España*

### RESUMEN

El principal objetivo del trabajo es el análisis de nanotubos de halloysita (HNTs) de relleno como retardante de llama natural en biopoliamida 610 (PA610). Los HNT son arcillas naturales con forma de nanotubos. La incorporación de los HNT en la matriz PA610 conduce a una reducción tanto de la densidad óptica como a una reducción significativa del número de gases tóxicos emitidos durante la combustión. Esta mejora en las propiedades contra incendios es relevante en aplicaciones donde se requiere seguridad contra incendios. En cuanto a los resultados del cono calorimétrico, la incorporación de 30% de HNT consiguió una reducción significativa en cuanto a los valores máximos obtenidos de la tasa de liberación de calor (HRR) y modificando directamente la forma de la curva característica. Esta mejora en el calor liberado ha producido un retraso en la transferencia de masa de los productos de descomposición volátiles. Sin embargo, en relación al tiempo de ignición de las muestras (TTI), la incorporación de HNTs reduce el tiempo de inicio de ignición. Los resultados indican que es posible obtener formulaciones poliméricas con un alto contenido renovable como PA610, y un relleno inorgánico natural en forma de nanotubo, es decir, HNT, con buenas propiedades ignífugas.

**Palabras clave:** PA610; nanotubos de halloysita, nanocompuestos, retardantes a la llama.

### INTRODUCCIÓN

La actual conciencia social sobre los problemas medioambientales derivados del uso de polímeros y aditivos no renovables está generando un gran cambio en la industria. Además, los gobiernos comienzan a preocuparse por este problema y están comenzando a desarrollar una legislación que favorezca la protección del medio ambiente y el uso de materiales que reduzcan el impacto nocivo sobre la naturaleza [1,2]. En particular, se ha realizado un gran esfuerzo en las últimas décadas para desarrollar y utilizar nuevos materiales y aditivos que sean biodegradables y posean propiedades sostenibles, así como una huella de carbono reducida al reducir los gases de efecto invernadero durante su producción [3-6]

La obtención de poliamidas de base biológica (bio-PA) que se comporten de manera similar a PA6 y PA66 en cuanto a rigidez, y de manera similar a PA12 en cuanto a flexibilidad, es cada vez más importante por cuestiones económicas y ecológicas [7].

Dentro de la industria de los polímeros, la poliamida 6 (PA6) es un polímero de ingeniería de gran relevancia, que encuentra aplicabilidad en ciertas áreas donde se requieren altas propiedades ignífugas y retardantes del fuego. El desarrollo de aditivos retardadores de llama que sean atractivos desde un punto de vista ecológico se ha

convertido en el centro de muchos esfuerzos. En particular, los retardantes de llama sin halógenos basados en fuentes renovables han suscitado un gran interés. Muchos de estos son aditivos a base de fósforo, como el hipofosfito de aluminio (AIHP), con muy buenos resultados para mezclas considerando polímeros sostenibles como el ácido poliláctico o el alcohol polivinílico, y otros como PA6. Otros elementos que están teniendo gran aplicación como retardantes libres de halógenos son el polifosfato de amonio (APP) o el trióxido de antimonio, con gran aplicación en la actualidad en las poliolefinas. En otros casos, se han utilizado aditivos retardadores de llama que contienen elementos distintos del fósforo, como grafito expandido, nanoarcillas y nanosilicatos u óxidos de grafito. En este contexto, la búsqueda de este tipo de aditivos más naturales ha encontrado elementos como los nanotubos de halloysita (HNT).

Las mezclas que contienen nanotubos de halloysita (HNT) presentan un gran potencial en la generación de materiales poliméricos retardadores del fuego naturales que se distinguen por su alta sostenibilidad y baja emisión de gases y humos tóxicos durante la combustión. Normalmente, una de las principales desventajas de los nanorrellenos es la baja dispersión que presentan dentro de una matriz polimérica, afectando directamente tanto las propiedades mecánicas como las retardantes de llama. Sin embargo, cabe resaltar que debido a su estructura polar, los HNT pueden dispersarse eficazmente en diferentes poliamidas. En el presente estudio se analizará el comportamiento al fuego de formulaciones de HNT y PA610 en diferentes proporciones mediante las técnicas del Cono Calorimétrico y el Índice Límite de Oxígeno.

## OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

- Estudiar el efecto de los nanotubos de Halloysita como retardante de llama.
- Determinar el ratio polímero/aditivo con mejores prestaciones ignífugas.

## RESULTADOS

### Prueba de Cono Calorimétrico (CCT)

La prueba de cono calorimétrico (CCT) proporciona una gran cantidad de información sobre el comportamiento al fuego del material en estudio cuando se expone a una fuente de radiación variable. El CCT se basa en el principio de consumo de oxígeno, simulando la combustión de polímeros en situaciones reales de incendio, demostrando gran utilidad en estudios de investigación y permitiendo el desarrollo de nuevos materiales con excelentes propiedades ignífugas.

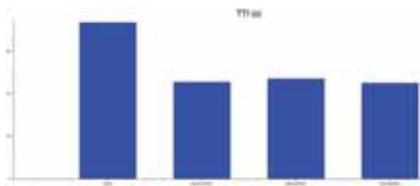
Para la realización de este ensayo hemos sometido las muestras a una radiación vertical de 50 kW/m<sup>2</sup>. Al mismo tiempo se inserta un electrodo que genera una chispa durante el ensayo. Mediante este ensayo podemos medir la tasa de liberación de calor de la muestra, el consumo de los principales gases de combustión (oxígeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono) durante las combustiones, la generación de humo, la pérdida de masa de la muestra y la duración de la inflamación o inflamaciones de la muestra durante el test.

A continuación detallaremos los resultados obtenidos para algunas de las propiedades que se obtienen en el ensayo del cono calorimétrico.

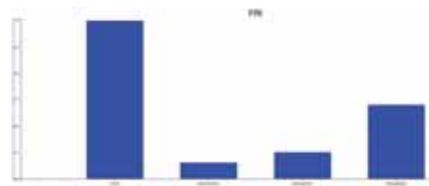
En relación al tiempo de ignición de las muestras (TTI), la incorporación de halloysita reduce el tiempo de inicio de ignición en unos 25 s en todos los casos estudiados (Figura 1).

Además, en la Figura 2 se muestran los resultados del Flame Retardancy Index (FRI) que muestra una comparación entre el polímero puro y el composite retardante a la llama. Se aprecia una reducción del índice considerable al incorporar los nanotubos de halloysita.

$$FRI = \frac{\left[THR \cdot \frac{pHRR}{TTI}\right]_{polímero\ puro}}{\left[THR \cdot \frac{pHRR}{TTI}\right]_{Composite}}$$



**Figura 1.** Tiempo de inicio de llama (TTI) obtenido en el ensayo del CCT.



**Figura 2.** Índice FRI obtenido en el ensayo del CCT.

### Índice límite de oxígeno (LOI)

Esta prueba se define como el porcentaje mínimo de oxígeno necesario en una mezcla para mantener la combustión de la muestra después de la ignición. Mediante éste método podemos variar la concentración de oxígeno que llega a la muestra analizada para establecer cual es la cantidad mínima en volumen necesaria para que se produzca una inflamación sostenida de la muestra. Las pruebas de LOI se utilizan ampliamente para evaluar las propiedades ignífugas de los materiales, especialmente para el cribado de formulaciones de polímeros ignífugas.

La media de los resultados obtenidos para el PA610 sin HNT se sitúa en el 27,2%. Este valor es relativamente alto para este tipo de polímero. Otros autores han reportado valores cercanos al 20-25% para PA6, verificando la buena aplicación que este tipo de biopoliamida puede tener desde el punto de vista de la inflamabilidad. La inclusión de HNTs significa una leve disminución en los valores de LOI, situándose en 26% para una carga de 30% de HNT. Esto significa que el aumento de halloysita en la poliamida facilita la combustión del material en condiciones de baja concentración de oxígeno. A pesar de este hecho, las variaciones en los resultados numéricos no suponen un cambio considerable dejando de lado la facilidad de ignición del compuesto. En todos los casos, el valor del índice límite de oxígeno obtenido se sitúa por encima del 21% correspondiendo a la concentración atmosférica.

### CONCLUSIONES

Este trabajo muestra que la incorporación de nanocargas con propiedades retardantes del fuego, como los HNT, se puede utilizar eficazmente como nuevos elementos de refuerzo en piezas de PA610 parcialmente biobasadas preparadas mediante procesos

industriales convencionales para materiales termoplásticos, como el moldeo por inyección.

Observando las muestras antes y después de la combustión, se aprecia que la incorporación de los nanotubos de halloysita dentro de la matriz polimérica cambia el comportamiento al fuego de la poliamida. La poliamida, sin aditivos, durante la combustión se comporta como un material que funde. Esto implica que una vez iniciada la inflamación de la muestra es difícilmente extingible por sí sola; en cambio, al incorporar la carga de halloysita, la mezcla forma una capa superficial de material carbonizado, el cual actúa como barrera que frena la combustión del material sin que llegue a consumirse por completo. De ésta manera podemos llegar a obtener un material polimérico capaz de autoextinguirse.

Esta mejora en las propiedades contra el fuego es muy relevante en muchas aplicaciones donde la seguridad contra incendios es crucial.

En trabajos posteriores se propone realizar otros ensayos complementarios de caracterización al fuego como la bomba calorimétrica para determinar el poder calorífico de combustión y la opacidad y toxicidad de humo generado. También se analizarán los ensayos térmicos, mecánicos y termo-mecánicos de las mezclas obtenidas para determinar el efecto de la halloysita dentro de la matriz polimérica desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del material. Otra vía de investigación prevista consiste en realizar el mismo estudio cambiando el aditivo empleado por grafito expandido, el cual puede actuar como retardante a la llama mediante el proceso de intumescencia.

## REFERENCIAS

- [1] Ivorra-Martinez, J.; Mañogil, J.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. (2020). "Development and Characterization of Sustainable Composites from Bacterial Polyester Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and Almond Shell Flour by Reactive Extrusion with Oligomers of Lactic Acid". *Polymers*, v.12, n. 5, pp. 1097. <https://doi.org/10.3390/polym12051097>
- [2] Agüero, A.; Morcillo, M.C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. (2019). "Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding". *Polymers*, v.11, n. 12, pp. 1908. <https://doi.org/10.3390/polym11121908>
- [3] España, J.; Samper, M.; Fages, E.; Sánchez-Nácher, L.; Balart, R. (2013). "Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices". *Polymer composites*, v.34, n. 3, pp. 376-381. <https://doi.org/10.1002/pc.22421>
- [4] Garcia, D.; Balart, R.; Sanchez, L.; Lopez, J. (2007). "Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation". *Polymer Engineering & Science*, v.47, n. 6, pp. 789-796. <https://doi.org/10.1002/pen.20755>
- [5] Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. (2018). "Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil". *Materials & Design*, v.140, n., pp. 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.031>
- [6] Juárez, D.; Ferrand, S.; Fenollar, O.; Fombuena, V.; Balart, R. (2011). "Improvement of thermal inertia of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) polymers by addition of microencapsulated phase change materials (PCMs)". *European Polymer Journal*, v.47, n. 2, pp. 153-161. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.004>
- [7] Winnacker, M.; Rieger, B. (2016). "Biobased polyamides: recent advances in basic and applied research". *Macromolecular rapid communications*, v.37, n. 17, pp. 1391-1413. <https://doi.org/10.1002/marc.201600181>