



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y
PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y optimización de formulaciones de poliamida
de origen renovable con comportamiento ignífugo”

Autor

David Marset Gimeno

Dirigida por

Dra. Lourdes Sánchez Nacher

Dr. Luís Jesús Quiles Carrillo

Julio 2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y
PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y optimización de formulaciones de poliamida
de origen renovable con comportamiento ignífugo”

David Marset Gimeno

Agradecimientos.

En primer lugar, agradecer a mis tutores Lourdes Sánchez y Luís Quiles por su implicación en el proyecto y por la ayuda prestada. Sin su colaboración y empuje, no habría sido posible llevar a cabo este trabajo que empezó hace ya cuatro años.

Agradecer también a los miembros del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la EPSA, en especial a Rafael Balart y todos los integrantes que han participado activamente en la elaboración de este proyecto. Gracias por aportar los medios y equipos para elaborar parte de la fase experimental de esta tesis doctoral, así como su amplia experiencia y conocimiento en el campo de la ciencia de los materiales.

A AITEX por ceder los equipos para realizar pruebas de caracterización frente al fuego y apostar por la formación de sus trabajadores. A Celia, por apostar por mí cuando no tenía experiencia laboral y animarme a iniciar este proyecto. También al equipo de I+D dirigido por Eduardo, por colaborar en las distintas publicaciones que hemos realizado.

Al proyecto INTERREG SUDOE NABITEX (SOE2/P1/P0524) por permitirme participar en el mismo como parte de mi formación.

A mis padres Rafa y Virginia, por apoyarme, cuidarme, animarme y darme todas las facilidades necesarias para poder realizar todos mis estudios. Por confiar en mí siempre y enseñarme que todo esfuerzo tiene su recompensa.

A mi hermano Xavi, por ser siempre un referente para mí, y por ayudarme con tus consejos a para seguir con la redacción del trabajo.

A mis amigos, por darme una vía de escape cuando necesitaba desconectar y pasar buenos momentos pese a no poder vernos tanto como me hubiera gustado por falta de tiempo.

Resumen.

“Desarrollo y optimización de formulaciones de poliamida de origen renovable con comportamiento ignífugo”

El principal objetivo de la presente tesis doctoral se ha centrado en la obtención, desarrollo y optimización de formulaciones de poliamida de origen renovable con aditivos que mejoren las propiedades mecánicas, morfológicas, térmicas, termomecánicas y de comportamiento frente al fuego.

En una primera fase se ha trabajado con mezclas de poliamida con un origen biológico parcial obtenido de la reacción del ácido dicarboxílico del aceite de ricino con la 1,6-hexametilendiamina (HMDA) derivada del petróleo mediante policondensación. De esta manera, se obtiene una poliamida 610 con un contenido biológico entre el 60-63% en peso. Esta PA610 se combinó con nanotubos de Halloysita (HNTs) en diferentes porcentajes para evaluar el efecto de los HNTs en la matriz y sus propiedades. Se obtuvo un gran aumento de rigidez en las muestras gracias a la incorporación de carga en la matriz polimérica además de un ligero aumento de la dureza. Las propiedades morfológicas muestran una buena dispersión de los nanotubos en las muestras estudiadas. En cuanto a las propiedades térmicas, los HTNs no suponen una gran variación de las características con respecto al polímero base. En cuanto a los resultados termomecánicos, estos muestran un gran aumento en el módulo de almacenamiento.

Por otro lado, se estudiaron las propiedades de comportamiento frente al fuego de las mezclas de PA610 y HNTs. Para ello se utilizaron las técnicas del cono calorimétrico, índice límite de oxígeno (LOI), opacidad y toxicidad de los gases producidos, poder calorífico de combustión y ensayo UL-94. De los resultados obtenidos se aprecia una buena reducción del calor liberado con el aumento de carga de HNTs y una ligera disminución en el valor del LOI. En cuanto a la opacidad del humo desprendido durante el ensayo, la presencia de HNTs no afecta demasiado en la liberación del humo, pero sí se obtiene una buena reducción del CO₂ desprendido durante la combustión del material. El poder calorífico muestra una disminución de hasta 10 MJ/Kg con respecto a la PA610 sin aditivo. Por último, el ensayo de UL-94 no supone variación de resultados en las diferentes muestras analizadas.

En una última fase, se trabajó con grafito expandido (EGr) combinado dentro de la matriz polimérica de origen 100% biológico de poliamida 1010. En

esta fase, se incorporaron a la matriz polimérica entre un 2,5% y 10% de EGr. Se estudiaron propiedades mecánicas, térmicas y termomecánicas, así como el análisis del color, morfología, humectabilidad, captación de agua y su comportamiento frente al fuego. Mecánicamente se apreció una gran mejora en la rigidez del material. En cuanto a las propiedades térmicas, se mejoró el grado de cristalinidad del material. El análisis termomecánico mostró un aumento en el módulo (E) y en el módulo de almacenamiento (E'). El estudio de la humectabilidad y la captación de agua dio como resultado una reducción en la absorción de agua y un aumento de la humectabilidad de los compuestos con mayor cantidad de EGr. Por último, en cuanto a las propiedades del material frente al fuego, se consiguió reducir en gran medida la liberación de calor emitido. El valor del índice límite de oxígeno se reduce ligeramente y el ensayo de la UL-94 muestra una mejora de V-2 a V-1 en la clasificación del compuesto con la incorporación de EGr frente al polímero sin aditivar.

Abstract.

“Development and optimization renewable origin polyamide formulations with fire retardant behaviour”

The main objective of this doctoral thesis has focused on obtaining, developing and optimizing polyamide formulations of renewable origin with additives that improve the mechanical, morphological, thermal, thermomechanical and fire behavior properties.

In a first phase, work has been carried out with polyamide blends with a partial biological origin obtained from the reaction of the dicarboxylic acid of castor oil with 1,6-hexamethylenediamine (HMDA) derived from petroleum by means of polycondensation. In this way, a polyamide 610 with a biological content between 60-63% by weight is obtained. This PA610 was combined with Halloysite nanotubes (HNTs) in different percentages to evaluate the effect of HNTs on the matrix and its properties. A large increase in stiffness was obtained in the samples thanks to the incorporation of filler in the polymeric matrix, in addition to a slight increase in hardness. The morphological properties show a good dispersion of the nanotubes in the samples studied. Regarding the thermal properties, the HTNs do not imply a great variation of the characteristics with respect to the base polymer. Regarding the thermomechanical results, these show a great increase in the storage modulus.

On the other hand, the fire behavior properties of the blends of PA610 and HNTs were studied. For this, the calorimetric cone techniques, limit oxygen index (LOI), opacity and toxicity of the gases produced, calorific value of combustion and UL-94 test were used. From the results obtained, a good reduction in the heat released with the increase in HNTs load and a slight decrease in the LOI value can be seen. Regarding the opacity of the smoke released during the test, the presence of HNTs does not greatly affect the release of smoke, but a good reduction of the CO₂ released during the combustion of the material is obtained. The calorific power shows a decrease of up to 10 MJ/Kg with respect to PA610 without additive. Lastly, the UL-94 test does not assume any variation in results in the different samples analysed.

In a last phase, expanded graphite (EGr) combined within the polymeric matrix of 100% biological origin of polyamide 1010 was worked on. In this phase,

between 2.5% and 10% of EGr were incorporated into the polymeric matrix. Mechanical, thermal and thermomechanical properties were studied, as well as the analysis of color, morphology, wettability, water uptake and its behavior against fire. Mechanically, a great improvement in the rigidity of the material was appreciated. Regarding the thermal properties, the degree of crystallinity of the material was improved. The thermomechanical analysis showed an increase in the modulus (E) and in the storage modulus (E'). The study of wettability and water uptake resulted in a reduction in water absorption and an increase in wettability of the compounds with a higher amount of EGr. Finally, regarding the properties of the material against fire, it was possible to greatly reduce the release of emitted heat. The value of the oxygen limit index is slightly reduced and the UL-94 test shows an improvement from V-2 to V-1 in the classification of the compound with the incorporation of EGr compared to the polymer without additives.

Resum.

“Desenvolupament i optimització de formulacions de poliamida d’origen renovable amb comportament ignífug”

El principal objectiu de la present tesi doctoral s'ha centrat en l'obtenció, el desenvolupament i l'optimització de formulacions de poliamida d'origen renovable amb additius que millorin les propietats mecàniques, morfològiques, tèrmiques, termomecàniques i de comportament davant del foc.

En una primera fase s'ha treballat amb barreges de poliamida amb un origen biològic parcial obtingut de la reacció de l'àcid dicarboxílic de l'oli de ricí amb la 1,6-hexametilendiamina (HMDA) derivada del petroli mitjançant policondensació. D'aquesta manera, s'obté una poliamida 610 amb contingut biològic entre el 60-63% en pes. Aquesta PA610 es va combinar amb nanotubs de Halloysita (HNTs) en diferents percentatges per avaluar l'efecte dels HNTs a la matriu i les seves propietats. Es va obtenir un gran augment de rigidesa a les mostres gràcies a la incorporació de càrrega a la matriu polimèrica a més d'un lleuger augment de la duresa. Les propietats morfològiques mostren una bona dispersió dels nanotubs a les mostres estudiades. Quant a les propietats tèrmiques, els HTN no suposen una gran variació de les característiques respecte al polímer base. Pel que fa als resultats termomecànics, aquests mostren un gran augment al mòdul d'emmagatzematge.

D'altra banda, es van estudiar les propietats de comportament davant del foc de les barreges de PA610 i HNTs. Es van utilitzar les tècniques del calorimètric, índex límit d'oxigen (LOI), opacitat i toxicitat dels gasos produïts, poder calorífic de combustió i assaig UL-94. Dels resultats obtinguts s'aprecia una bona reducció de la calor alliberada amb l'augment de càrrega de HNTs i una lleugera disminució del valor del LOI. Quant a l'opacitat del fum després durant l'assaig, la presència de HNTs no afecta gaire en l'alliberament del fum, però sí que s'obté una bona reducció del CO₂ després durant la combustió del material. El poder calorífic mostra una disminució de fins a 10 MJ/Kg respecte de la PA610 sense additiu. Finalment, l'assaig d'UL-94 no suposa variació de resultats a les diferents mostres analitzades.

En una darrera fase, es va treballar amb grafit expandit (EGr) combinat dins de la matriu polimèrica d'origen 100% biològic de poliamida 1010. En aquesta fase, es van incorporar a la matriu polimèrica entre un 2,5% i 10% d'EGr. Es van estudiar propietats mecàniques, tèrmiques i termomecàniques, així com

l'anàlisi del color, la morfologia, la humectabilitat, la captació d'aigua i el seu comportament davant del foc. Mecànicament es va apreciar una gran millora en la rigidesa del material. Pel que fa a les propietats tèrmiques, es va millorar el grau de cristal·linitat del material. L'anàlisi termomecànica va mostrar un augment al mòdul (E) i al mòdul d'emmagatzematge (E'). L'estudi de la humectabilitat i la captació d'aigua va donar com a resultat una reducció en l'absorció d'aigua i un augment de la humectabilitat dels compostos amb més EGr. Finalment, quant a les propietats del material davant del foc, es va aconseguir reduir en gran mesura l'alliberament de calor emesa. El valor de l'índex límit d'oxigen es redueix lleugerament i l'assaig de la UL-94 mostra una millora de V-2 a V-1 a la classificació del compost amb la incorporació d'EGr davant del polímer sense additivar.

TABLA DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN.....	29
I.1 LA CIENCIA DE POLÍMEROS.....	31
I.2 OBTENCIÓN Y TIPOS DE POLÍMEROS.....	31
I.3 POLÍMEROS Y MEDIO AMBIENTE.....	35
I.3.1 <i>Polímeros de origen petroquímico</i>	36
i. Plásticos de uso común.....	36
ii. Plásticos técnicos o de ingeniería.....	37
iii. Plásticos altas prestaciones.....	39
I.3.2 <i>Polímeros de origen renovable</i>	41
i. Polímeros no biodegradables.....	41
ii. Polímeros biodegradables.....	46
I.3.3 <i>Biodegradabilidad en polímeros</i>	51
I.3.4 <i>Problemática ligada a la generación de residuos plásticos</i>	51
i. Reciclaje primario.....	52
ii. Reciclaje secundario.....	53
iii. Reciclaje terciario.....	53
iv. Reciclaje cuaternario.....	53
I.4 TECNOLOGIA DE POLIAMIDAS.....	54
I.4.1 <i>Obtención y clasificación de poliamidas</i>	54
i. Poliamidas alifáticas.....	55
ii. Poliamidas semiaromáticas.....	56
iii. Poliamidas aromáticas o aramidas.....	56
iv. Poliamidas de origen renovable.....	57
I.4.2 <i>Propiedades generales y aplicaciones de las poliamidas</i>	61
I.5 MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS.....	62
I.5.1 <i>Incorporación de cargas</i>	62
I.5.2 <i>Incorporación de aditivos</i>	63
i. Plastificantes.....	64
ii. Retardantes de llama.....	64
iii. Modificadores de impacto.....	65
iv. Antioxidantes.....	65
v. Estabilizantes radiación UV.....	66
vi. Antimicrobianos.....	67
vii. Colorantes y pigmentos.....	67
viii. Espumantes.....	68
ix. Compatibilizantes.....	68
x. Antiestáticos.....	69
I.6 TECNOLOGÍA DE TERMOPLÁSTICOS CON COMPORTAMIENTO IGNÍFUGO.....	69
I.6.1 <i>Comportamiento ignífugo y retardante a la llama en polímeros</i>	70
i. Formación de capa de protección.....	71
ii. Por enfriamiento.....	72
iii. Por dilución.....	72

I.6.2	<i>Aditivos retardantes de llama de uso industrial</i>	72
i.	Aditivos hidratados o hidróxidos inorgánicos.....	72
ii.	Aditivos basados en halógenos.....	73
iii.	Aditivos basados en compuestos fosforados.....	73
iv.	Aditivos basados en nitrógeno.....	74
v.	Aditivos basados en silicio.....	74
vi.	Aditivos basados en boro.....	74
vii.	Aditivos basados en estructuras poliméricas.....	75
I.6.3	<i>Aditivos retardantes de llama de origen natural</i>	75
i.	Celulosa.....	75
ii.	Hemicelulosa.....	76
iii.	Almidón como retardante de llama.....	76
iv.	Quitosano.....	77
v.	Lignina.....	77
I.7	COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO DE LAS POLIAMIDAS Y ESTRATEGIAS DE MEJORA.....	77
I.7.1	<i>Comportamiento al fuego de las poliamidas</i>	77
I.7.2	<i>Mejora de las propiedades ignifugas de las poliamidas</i>	78
i.	Retardantes de llama industriales.....	78
ii.	Retardantes de llama derivados de compuestos renovables.....	79
II.	OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.....	99
II.1	HIPÓTESIS.....	101
II.1.1	<i>Objetivo general</i>	101
II.1.2	<i>Objetivos parciales</i>	102
II.2	PLANIFICACIÓN.....	103
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	107
	RESUMEN DE CONTENIDOS POR COMPENDIO DE ARTÍCULOS.....	109
III.1	ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “INJECTION-MOLDED PARTS OF PARTIALLY BIOBASED POLYAMIDE 610 AND BIOBASED HALLOYSITE NANOTUBES”.....	113
	ABSTRACT.....	113
	KEYWORDS.....	113
III.1.1	INTRODUCTION.....	114
III.1.2	MATERIALS AND METHODS.....	116
i.	Materials.....	116
ii.	Sample preparation.....	116
iii.	Characterization techniques.....	117
III.1.3	RESULTS.....	119
i.	Mechanical properties of PA610/HNTs composite parts.....	119
ii.	Morphology of PA610/HNTs composites.....	121
iii.	Thermal properties of PA610/HNTs composites.....	124
iv.	Thermomechanical properties of PA610/HNTs composites.....	128
III.1.4	CONCLUSIONS.....	130
	FUNDING.....	132
	ACKNOWLEDGEMENTS.....	132
	REFERENCES.....	133
III.2	ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “THE EFFECT OF HALLOYSITE NANOTUBES ON THE FIRE RETARDANCY PROPERTIES OF PARTIALLY BIOBASED PA 610”.....	139

ABSTRACT.....	139
KEYWORDS.....	139
III.2.1 INTRODUCTION.....	140
III.2.2 MATERIALS AND METHODS.....	142
i. Materials.....	142
ii. Sample preparation.....	142
iii. Material characterization.....	143
III.2.3 RESULTS.....	145
i. Cone calorimeter test (CCT).....	145
ii. Limiting oxygen index (LOI) and UL94 results.....	157
iii. Smoke density and toxicity analysis.....	159
iv. Calorific value.....	161
III.2.4 CONCLUSIONS.....	163
FUNDING.....	165
ACKNOWLEDGEMENTS.....	165
REFERENCES.....	166
III.3 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF HIGH ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COMPOSITES OF BIO-BASED POLYAMIDE 1010 WITH ENHANCED FIRE RETARDANCY PROPERTIES BY EXPANDABLE GRAPHITE”.....	174
ABSTRACT.....	174
KEYWORDS.....	174
III.3.1 INTRODUCTION.....	175
III.3.2 MATERIALS AND METHODS.....	177
i. Materials.....	177
ii. Sample preparation.....	178
iii. Material characterization.....	180
III.3.3 RESULTS.....	183
i. Mechanical properties of PA1010/EGr composites.....	183
ii. Morphology of PA1010/EGr composites.....	185
iii. Thermal properties of PA1010/EGr composites.....	186
iv. Thermomechanical characterization of PA1010/EGr composites.....	190
v. Colour measurement and visual appearance.....	193
vi. Wetting properties of the PA1010/EGr composites.....	195
vii. Water uptake characterization.....	196
viii. Cone calorimeter test (CCT).....	197
ix. Limiting oxygen index (LOI) and UL-94.....	201
III.3.4 DISCUSSION.....	203
III.3.5 CONCLUSIONS.....	204
FUNDING.....	205
ACKNOWLEDGEMENTS.....	205
REFERENCES.....	206

IV. CONCLUSIONES..... 214

IV.1 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS DE BIOPA610 Y NANOTUBOS DE HALOYSITA.....	216
IV.2 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES IGNÍFUGAS DE COMPUESTOS DE BIOPA610 Y NANOTUBOS DE HALOYSITA.....	217

IV.3	CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS E IGNÍFUGAS DE COMPUESTOS DE BIOPA1010 Y GRAFITO EXPANDIDO.	218
IV.4	CONCLUSIONES GENERALES.	220

V. APÉNDICES 222

V.1	APÉNDICE I. NORMATIVA, PARÁMETROS Y ENSAYOS DE COMPORTAMIENTO AL FUEGO.....	224
V.1.1	<i>Índice de oxígeno límite (OI)</i>	224
V.1.2	<i>Cono calorimétrico</i>	226
V.1.3	<i>Opacidad y toxicidad de los humos</i>	230
V.1.4	<i>Bomba calorimétrica</i>	234

Abreviaturas y símbolos.

ΔH_m	Entalpía de fusión
3-HH	Ácido 3-hidroxihexanoico
3HB	Ácido 3-hidroxibutírico
3HV	Ácido 3-hidroxivalérico
ABS	Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno)
AH	Hidróxido de aluminio
APP	Polifosfato de amonio
ATP	Adenosín trifosfato
bioPA	Biopoliamida
bioPE	Biopolietileno
bioPP	Biopolipropileno
BPA	Bisfenol A
C10	10 cadenas de átomos de carbono
CCT	Ensayo del cono calorimétrico
c_i	Concentración del gas en la cámara
C_i	Concentración del gas
CIT	Índice convencional de toxicidad
CIT_G	Índice convencional de toxicidad para productos generales
CLTE	Coefficiente de expansión térmica lineal
CO	Aceite de castor
DMDA	1,10-decametilendiamina
DMTA	Análisis térmico mecánico dinámico

Ds	Densidad óptica
Ds₁₀	Densidad óptica a los 10 min de ensayo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
Ds_{max}	Densidad óptica máxima
DTG	Derivada termogravimétrica
E	Módulo de tracción
E'	Módulo de almacenamiento
EGr	Grafito expandido
EHC	Emisión efectiva de calor
EP	Resinas epoxi
FESEM	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
FR	Retardante de llama
FRI	Índice de retardancia de llama
GAS	Sulfamato de guanidina
Gly	Glicina
HDPE	Polietileno de alta densidad
HIPS	Poliestireno de alto impacto
HMDA	1,6-hexametilendiamina
HMF	Hidroximetil furfural
HNTs	Nanotubos de halloysita
HRR	Ratio de liberación de calor
IP₆	Ácido fítico
IR	Fuente de infrarrojos

LDPE	Polietileno de baja densidad
LOI	Índice límite de oxígeno
MARHE	Tasa de calor media máxima de emisión
MH	Hidróxido de magnesio
MLR	Ratio de pérdida de masa
MMT	Montmorillonita
MPP	Polifosfato de melanina
MWCNT	Nanotubos de carbono de múltiples paredes
NBR	Caucho butadieno-acrilonitrilo
P-MWNT	Nanotubos de carbono prístinos de paredes múltiples
PA	Poliamida
PA1010	Poliamida 1010
PA1012	Poliamida 1012
PA11	Poliamida 11
PA12	Poliamida 12
PA410	Poliamida 410
PA6	Poliamida 6
PA610	Poliamida 610
PA66	Poliamida 6,6
PAEKs	Poliaril cetonas
PBT	Polbutilén tereftalato
PC	Policarbonato
PDMS	Polidimetilsiloxano

PE	Polietileno
PET	Polietilén tereftalato
PF	Resinas de fenol-formaldehído
PHAs	Polihidroxiálcanoatos
PHB	Polihidroxi butirato
PHBV	Polihidroxi butirato-co-valerato
pHRR	Pico del ratio de emisión de calor
PLA	Ácido poliláctico
POM	Polióxido de metileno
PP	Polipropileno
PPA	Poliftalamidas
PPO	Polióxido de fenileno
PS	Poliestireno
PSU	Polisulfonas
PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
RSP	Ratio de producción de humo
SEA	Área de extinción de humo
T_{deg}	Temperatura de máxima degradación
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THR	Emisión total de calor
T_m	Temperatura de fusión
TMA	Análisis termomecánico

TPA	Ácido tereftálico
tpHRR	Tiempo del pico del ratio de emisión de calor
tsos.	Tiempo de inflamación sostenida
Inflammability	
TTI	Tiempo de ignición
UHMWPE	Polietileno de ultra-alto peso molecular
VN	Número de viscosidad
w	Fracción másica
XPS	Poliestireno extruído
ZB	Borato de zinc
ϵ_b	Elongación en la rotura
σ_{max}	Máxima resistencia a la tracción
χ_c	Grado de cristalinidad

Listado de figuras.

Figura I.2.1. Representación esquemática de la estructura de polímeros lineales, reticulares y entrecruzados.	32
Figura I.2.2. Representación esquemática de la estructura de polímeros lineales, reticulares y entrecruzados.	33
Figura I.2.3. Representación esquemática del proceso de poliadición de polipropileno (PP) a partir del monómero propeno o propileno.	33
Figura I.2.4. Representación esquemática del proceso de policondensación de poliamida 66 (PA66) mediante reacción de hexametilendiamina y ácido adípico.....	34
Figura I.2.5. Representación esquemática del proceso de policondensación de resina termoestable mediante reacción de fenol y formaldehído.	34
Figura I.3.1. Clasificación de polímeros atendiendo a criterios medioambientales: origen renovable o petroquímico y potencial biodegradabilidad.	35
Figura I.3.2. Representación esquemática de la estructura de diversos polímeros de uso común o commodities.	36
Figura I.3.3. Representación esquemática de la estructura de diversos polímeros de ingeniería o plásticos técnicos.	38
Figura I.3.4. Representación esquemática de la estructura de diversos polímeros de altas prestaciones.....	40
Figura I.3.5. Representación esquemática de la estructura de polisulfona derivada de isosorbida.	44
Figura I.3.6. Estructura de algunas poliamidas con diferentes contenidos renovables.	46
Figura I.3.7. Representación esquemática de la celulosa con enlaces β -(1→4) glicosídicos.....	47
Figura I.3.8. Representación de la estructura química de la celulosa y de la quitina, polisacáridos estructurales.....	47
Figura I.3.9. Representación de la estructura química del almidón, con cadenas lineales de amilosa y cadenas ramificadas de amilopectina.	48
Figura I.3.10. Representación esquemática de la estructura por niveles de las proteínas (aminoácidos. Val: valina; Cys: cisteína; Arg: arginina; Gly: glicina; Ser: serina; Lys: lisina; Glu: glutamina).	49
Figura I.3.11. Representación de la estructura de a) polihidroxi butirato (PHB) y b) polihidroxi butirato-co-valerato (PHBV).....	50
Figura I.4.1. Representación de la estructura lineal de poliamidas alifáticas con formación puentes de hidrógeno entre las cadenas.....	55

Figura I.4.2. Representación de la estructura de una ftalamida, hexametilén isoftalamida derivada del ácido isoftálico y la hexametiléndiamina.	56
Figura I.4.3. Representación de la estructura de poliamidas aromáticas, a) poli(para-fenilén tereftalamida) – Kevlar y b) poli(meta-fenilén isoftalamida) – Nomex.	57
Figura I.4.4. Representación de la estructura de diversos ácidos dicarboxílicos y diaminas que pueden obtenerse por rutas biológicas para la obtención de poliamidas.....	58
Figura I.4.5. Representación esquemática del proceso de obtención de ácido azelaico (C9) mediante oxidación de ácido oleico (C18).	59
Figura I.4.6. Representación esquemática del proceso de obtención de diaminas mediante reacción con amoniaco e hidrogenación de ácidos dicarboxílicos.....	59
Figura I.6.1. Representación esquemática del proceso de descomposición de los hidróxidos de aluminio y de magnesio.	70
Figura I.6.2. Ejemplo de intumescencia tras ensayo de cono calorimétrico en PA con grafito expandido como aditivo.	71
Figure III.1.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 2000× of the fracture surfaces of PA610/HNT composites: (a) PA610; (b) PA610/10HNTs; (c) PA610/20HNTs and (d) PA610/30HNTs.	122
Figure III.1.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 5000× of the fracture surfaces of PA610/HNT composites: (a) PA610/10HNTs; (b) PA610/20HNTs and (c) PA610/30HNTs.	123
Figure III.1.3. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of PA610 composites with different HNTs loading.	124
Figure III.1.4. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) of polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loadings.	127
Figure III.1.5. (a) Storage modulus (E') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) of polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loading.....	129
Figure III.2.1. Heat release rate as a function of time.....	148
Figure III.2.2. Effective heat of combustion as a function of time.....	149
Figure III.2.3. CO ₂ production during the CCT test: (a) CO ₂ rate and (b) CO ₂ yield.	150
Figure III.2.4. CO production during the CCT test: (a) CO rate and (b) CO yield.	152
Figure III.2.5. Smoke production rate of samples with HNTs.....	153
Figure III.2.6. Specific extinction area for PA610 samples loaded with HNTs.	154
Figure III.2.7. (a) Percentage of residual mass during the testing of PA610 samples with HNTs; (b) Loss of mass ratio of PA610 samples with HNTs.....	155

Figure III.2.8. Visual difference between samples before and after the CCT test: (a) PA1010 before, (b) PA1010 /10HNTs before, (c) PA1010/20HNTs before, (d) PA1010/30HNTs before and (e) PA1010 after, (f) PA1010/10HNTs after, (g) PA1010/20HNTs after, (h) PA1010/30HNTs after.	156
Figure III.2.9. Graphic representation of the limiting oxygen index (LOI) values of each sample.	158
Figure III.2.10. Evolution of optical density as a function of time.	159
Figure III.2.11. Scheme of the fire retardancy enhancement by HNTs by the entrapment of volatile decomposition products and delaying the mass transfer in (a) bioPA610 and (b) bioPA610+HNTs.	163
Figure III.3.1. (a) Visual aspect and (b) field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 30× expandable graphite.	178
Figure III.3.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 1000× of the fracture surfaces of the PA1001/EGr composites: (a) PA1010; (b) PA1010/2.5EGr; (c) PA1010/5EGr; (d) PA1010/7.5EGr; (e) PA1010/10EGr.	186
Figure III.3.3. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of PA1010/EGr composites, (a) first heating cycle and (b) second heating cycle.	187
Figure III.3.4. Thermal degradation of PA1010/EGr composites, (a) thermogravimetric (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) curves.	189
Figure III.3.5. Thermomechanical properties of PA1010/EGr composites as a function of temperature, (a) storage modulus (E') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$).	191
Figure III.3.6. Visual appearance of the samples: (a) PA1010; (b) PA1010/2.5EGr; (c) PA1010/5EGr; (d) PA1010/7.5EGr; (e) PA1010/10EGr.	193
Figure III.3.7. Water contact angles of the different composites: (a) PA1010; (b) PA1010/2.5EGr; (c) PA1010/5EGr; (d) PA1010/7.5EGr; (e) PA1010/10EGr.	195
Figure III.3.8. Water uptake of PA1010/EGr composites.	196
Figure III.3.9. HRR evolution of the PA1010/EGr composites.	198
Figure III.3.10. Visual appearance of the samples after UL-94 test.	203
Apéndice I.1. Equipo para la determinación del índice de oxígeno.	225
Apéndice I.2. Cono de radiación empleado para el ensayo del cono calorimétrico.	228
Apéndice I.3. Sistema de medición de humo para el equipo de cono calorimétrico.	229
Apéndice I.4. Cámara de ensayo para la determinación de la opacidad del humo.	231
Apéndice I.5. Sistema fotométrico para la determinación de la opacidad del humo.	232

Listado de tablas.

Tabla I.4.1. Estado actual del mercado de las biopoliamidas total o parcialmente derivadas de recursos renovables.	60
Tabla I.5.1. Tipos de aditivos empleados en la modificación de polímeros.	64
Table III.1.1. Summary of compositions according to the weight percentage content (wt%) of polyamide 610 (PA610) and halloysite nanotubes (HNTs).....	116
Table III.1.2. Summary of mechanical properties of the injection-molded parts of polyamide610 (PA610) with HNTs, in terms of: tensile modulus (E), maximum tensile strength (σ_{max}), and elongation at break (ϵ_b), Shore D hardness, and impact strength.	119
Table III.1.3. Main thermal parameters of the injection-molded parts of polyamide 610 (PA610) with HNTs in terms of: melting temperature (T_m), normalized melting enthalpy (ΔH_m), and percentage of crystallinity (χ_c).....	125
Table III.1.4. Main thermal degradation parameters of polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loadings of in terms of: temperature at a mass loss of 5 wt% ($T_{5\%}$), maximum degradation rate temperature (T_{deg}), and residual mass at 700 °C.	128
Table III.1.5. Main thermomechanical parameters of the polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loadings.	130
Table III.2.1. Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of polyamide 610 (PA610) and halloysite nanotubes (HNTs).....	143
Table III.2.2. Summary of thermal parameters obtained with the calorimetric cone test (CCT) on the PA610 and HNTs samples.	145
Table III.2.3. Summary of smoke parameters obtained with the CCT on the PA610 and HNT samples.	146
Table III.2.4. Summary of results of maximum average heat emission index (MARHE).	157
Table III.2.5. Summary of results of the maximum specific optical density values (D_{smax}) and at 10 min of testing (D_{s10}).....	160
Table III.2.6. Volumetric fraction of the combustion gases.	161
Table III.2.7. Summary of the results of the conventional index of toxicity (CITG) index.	161
Table III.2.8. Summary of calorific values results obtained in the PA610/HNT samples.	163
Table III.3.1. Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of PA1010 and different proportions of expandable graphite (EGr).....	179
Table III.3.2. Summary of mechanical properties of the PA1010/EGr composites in terms of: tensile modulus (E), maximum tensile strength (σ_{max}), elongation at break (ϵ_b), Shore D hardness and impact strength.	183

Table III.3.3. Thermal parameters of the composites with different amounts of expandable graphite in terms of: melting temperature (T_m), normalized melting enthalpy (ΔH_m) and degree of crystallinity (χ_c).....	188
Table III.3.4. Main thermal degradation parameters of the composites with different amounts of expandable graphite in terms of: initial temperature of degradation at mass loss of 5% ($T_{5\%}$), maximum degradation rate temperature (T_{deg}) and residual mass at 700 °C.....	190
Table III.3.5. Thermomechanical properties of PA1010/EGr composites obtained via dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).	192
Table III.3.6. Luminance and colour coordinates (L^* , a^* , b^* and C^* , h^*) of PA1010/EGr samples.	194
Table III.3.7. Summary of thermal parameters obtained with the calorimetric cone test (CCT) on the PA1010 and EGr samples.	197
Table III.3.8. Smoke parameters obtained with CCT on the PA1010 and EGr samples.	200

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1 LA CIENCIA DE POLÍMEROS.

En la naturaleza es posible encontrar moléculas con mayor o menor peso molecular. Habitualmente, las moléculas orgánicas con alto peso molecular se denominan macromoléculas. Dentro del grupo de las macromoléculas se incluyen los polímeros o materiales poliméricos. Los polímeros se obtienen a partir de procesos de polimerización en los que, partiendo de monómeros (o moléculas orgánicas de bajo peso molecular), se producen diversas reacciones (adición, condensación o combinaciones), que dan lugar a la formación de macromoléculas orgánicas de elevado peso molecular en las que se repite una unidad básica o monómero. Pese a que los polímeros han estado siempre presentes en nuestro día a día, el inicio de la ciencia de polímeros es bastante reciente. En 1920, Herman Staudinger introdujo el término macromolécula, y definió el proceso de polimerización bajo el nombre de *Über Polymerisation*. Con ello se establecieron las bases del estudio de la ciencia de los polímeros [1]. Con más de un siglo desde el inicio, la ciencia de polímeros ha avanzado enormemente. Los polímeros son materiales que se emplean ampliamente en aplicaciones cotidianas, pero poco a poco han ido mejorando sus prestaciones y, en la actualidad, también se emplean en sectores técnicos o de ingeniería [2,3], e incluso en sectores que exigen altas prestaciones [4,5,6].

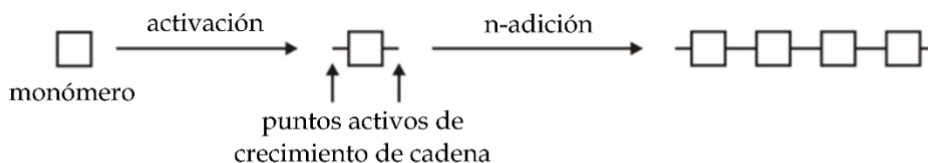
I.2 OBTENCIÓN Y TIPOS DE POLÍMEROS.

Los polímeros se obtienen mediante procesos de polimerización que permiten la formación de macromoléculas de alto peso molecular, a partir de compuestos orgánicos de bajo peso molecular (habitualmente líquidos o gases). Los procesos de polimerización se clasifican, de forma general, en dos grandes grupos.

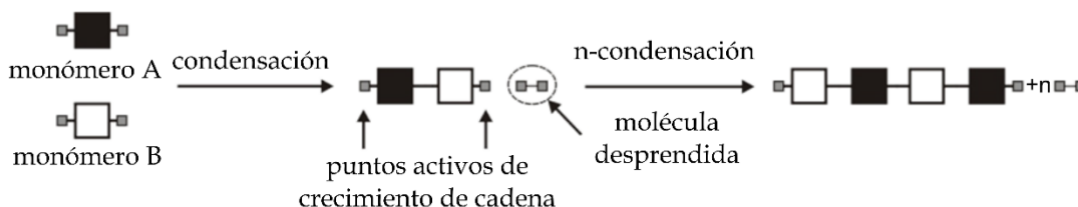
- Procesos de poliadición.
- Procesos de policondensación.

En ambos tipos de polimerización, es posible obtener estructuras lineales o reticulares, según la naturaleza de los monómeros que intervienen en el proceso de polimerización. La **Figura I.2.1** muestra, de forma esquemática, la diferencia entre ambos procesos.

a) Poliación en polímero lineal



b) Policondensación en polímero lineal



c) Policondensación en polímero reticular

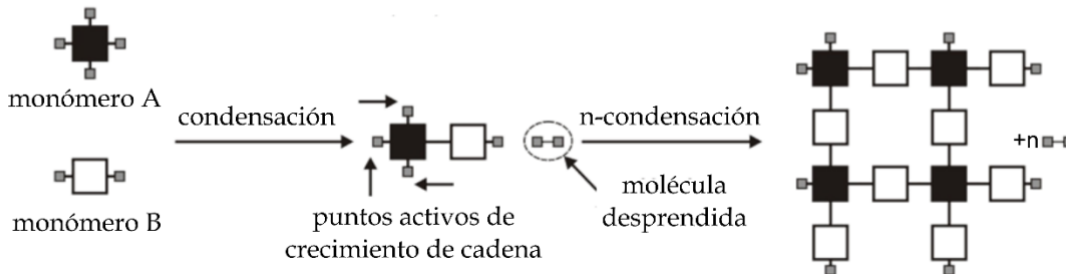


Figura I.2.1. Representación esquemática de la estructura de polímeros lineales, reticulares y entrecruzados.

Desde el punto de vista de la estructura de las macromoléculas, los polímeros se clasifican en lineales (también denominados termoplásticos), y reticulares (habitualmente conocidos como termoestables). Un tercer grupo de polímeros, el de los elastómeros o cauchos, está constituido por una serie de polímeros de naturaleza lineal que requieren un proceso de reticulación/entrecruzamiento (o vulcanización) para alcanzar propiedades de interés tecnológico. Esta clasificación está muy ligada al concepto de funcionalidad de un monómero, f . Esta indica los potenciales puntos de ensamblaje o reacción en el monómero activado, que desempeñarán un papel decisivo en los procesos de polimerización. En la **Figura I.2.2** se muestra claramente la diferencia entre una estructura de polímero lineal ($f = 2$), y un polímero reticular ($f > 2$).

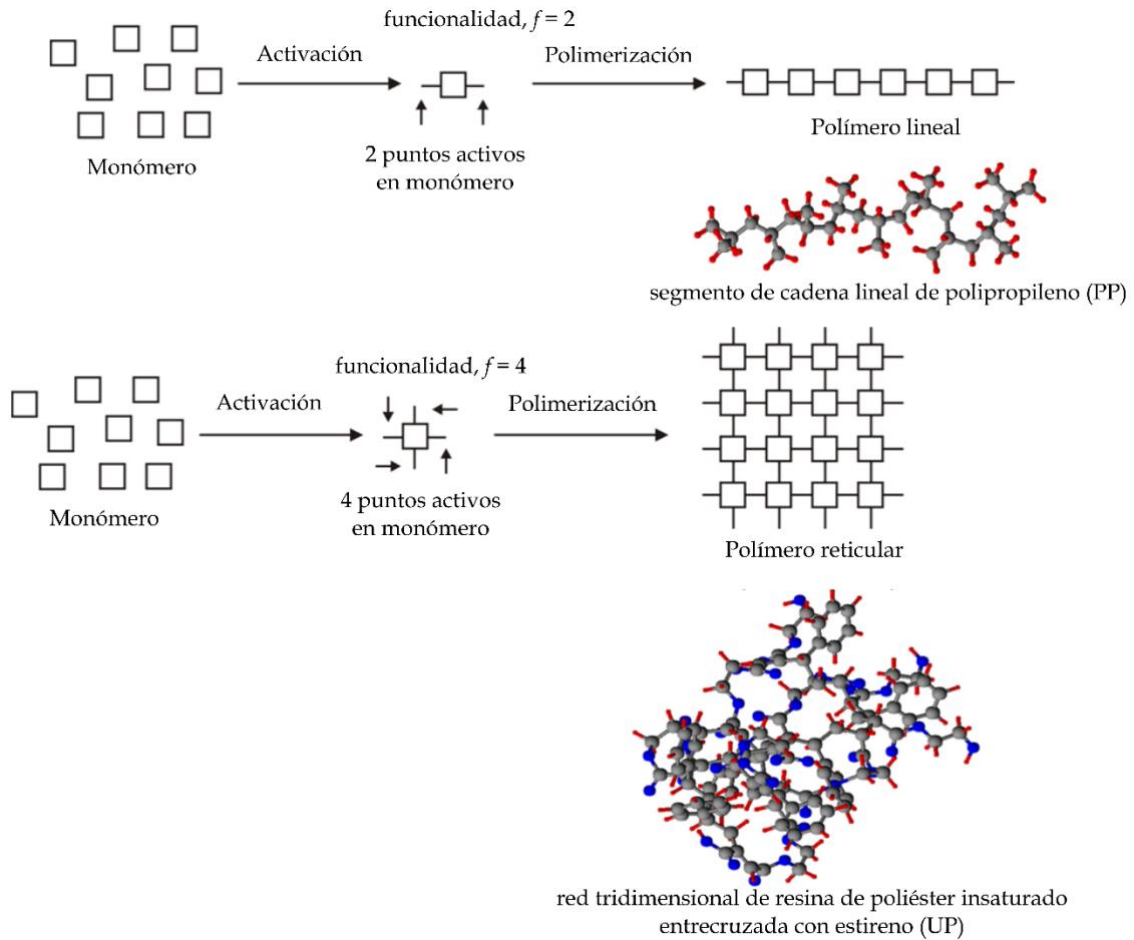


Figura I.2.2. Representación esquemática de la estructura de polímeros lineales, reticulares y entrecruzados.

Los procesos de poliadición son típicos de los polímeros de tipo vinílico y, generalmente, requieren el empleo de monómeros con insaturaciones, tal y como se muestra en la **Figura I.2.3**. Sin embargo, los procesos de poliadición no son exclusivos de los polímeros vinílicos; también son habituales en la síntesis de poliuretanos (PU) [7], y en los procesos de entrecruzamiento de resinas epoxi (EP) [8].

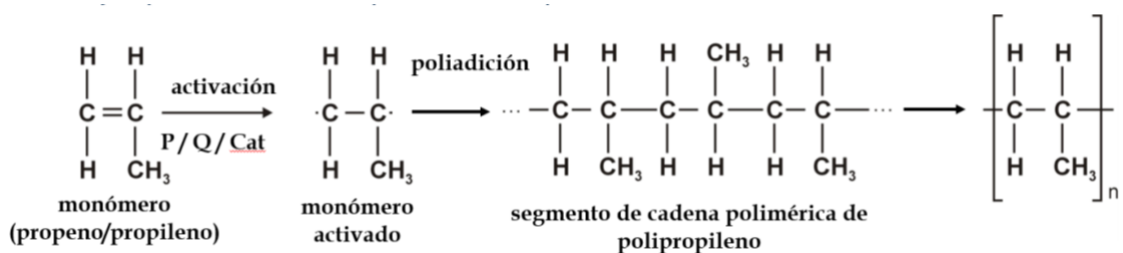


Figura I.2.3. Representación esquemática del proceso de poliadición de polipropileno (PP) a partir del monómero propeno o propileno.

En la policondensación, se forman cadenas o redes poliméricas mediante la reacción de dos o más compuestos orgánicos, con desprendimiento de una molécula sencilla (H_2O , NH_3 , HCl , etc. según los monómeros que reaccionan). Cuando la funcionalidad $f = 2$, se obtienen polímeros lineales (**Figura I.2.4**), como las poliamidas o policarbonato [9,10].

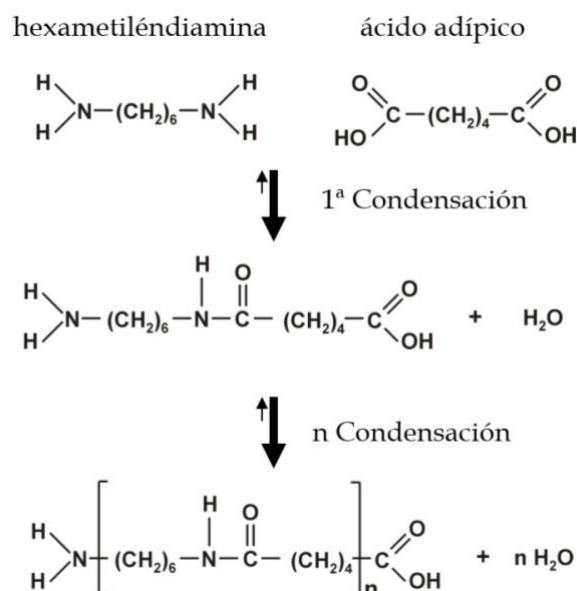


Figura I.2.4. Representación esquemática del proceso de policondensación de poliamida 66 (PA66) mediante reacción de hexametildiamina y ácido adípico.

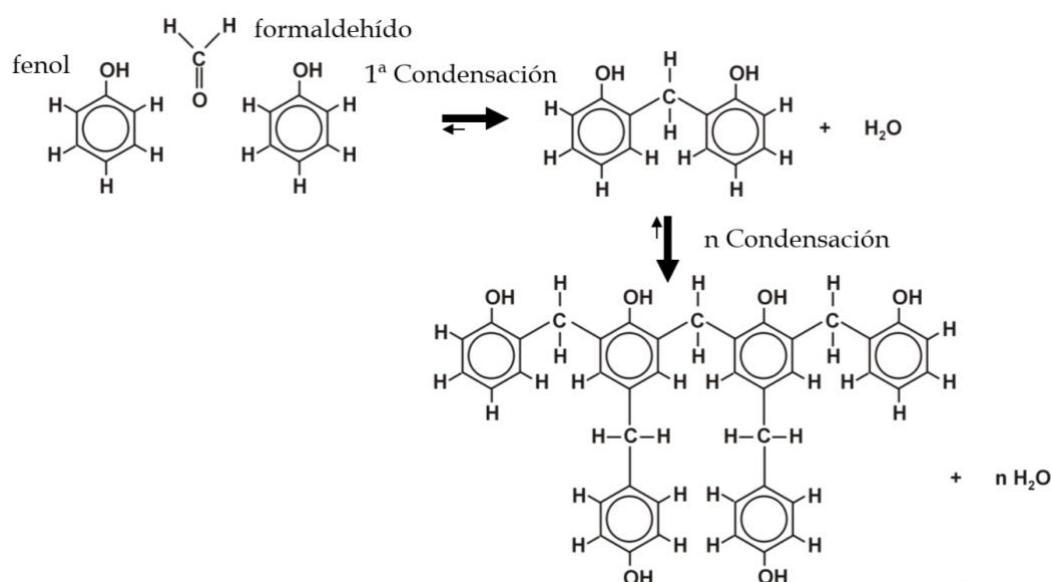


Figura I.2.5. Representación esquemática del proceso de policondensación de resina termoestable mediante reacción de fenol y formaldehído.

Cuando la funcionalidad $f > 2$, la policondensación da lugar a redes termoestables, como es el caso de las resinas de fenol-formaldehído (PF) (Figura I.2.5) [11].

I.3 POLÍMEROS Y MEDIO AMBIENTE.

Desde el punto de vista medioambiental, los polímeros se pueden clasificar atendiendo a dos criterios: su origen (renovable o petroquímico), y si es o no biodegradable. Atendiendo a estos criterios, los polímeros se clasifican en 4 grandes grupos que se muestran en la Figura I.3.1.

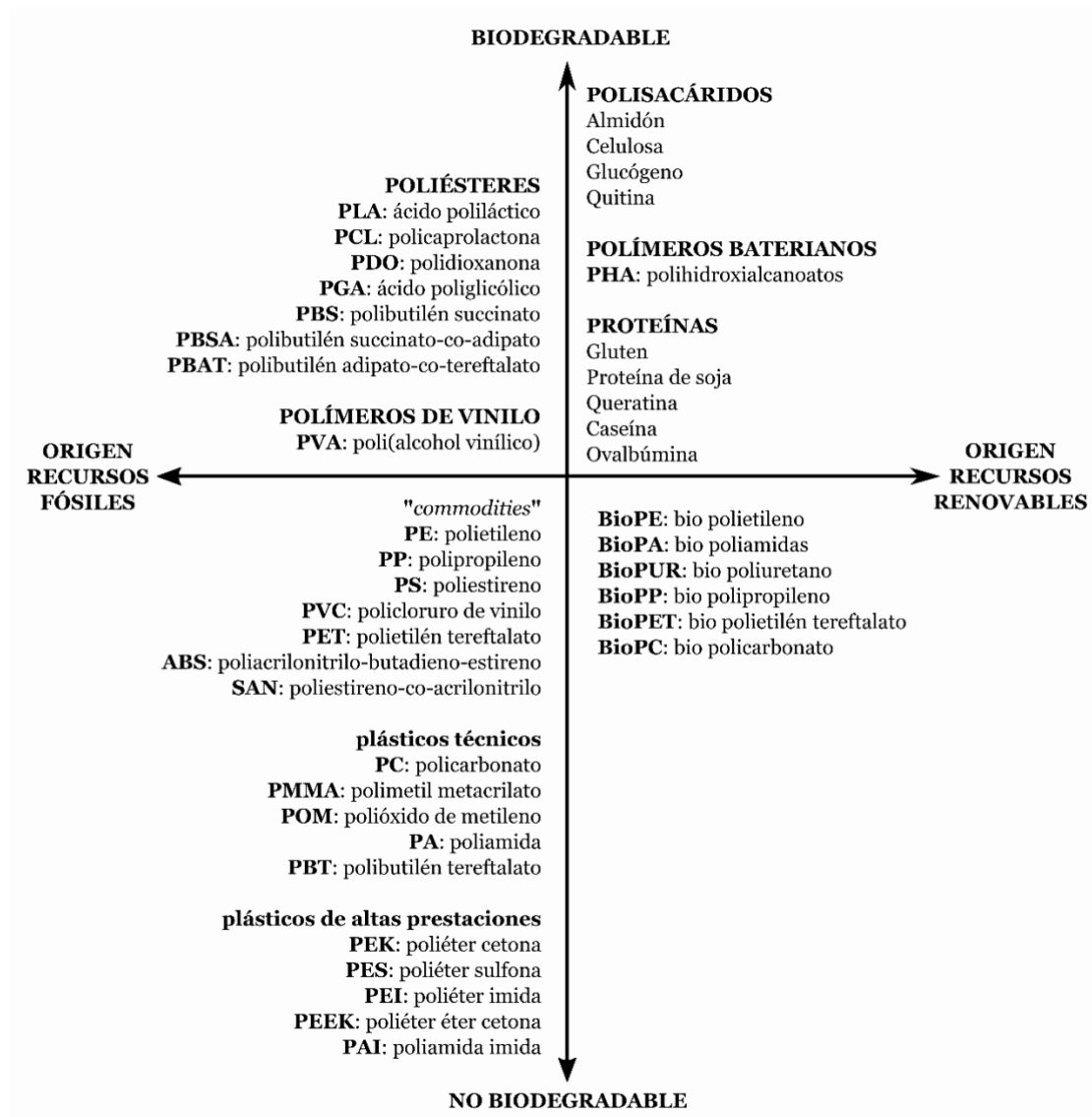


Figura I.3.1. Clasificación de polímeros atendiendo a criterios medioambientales: origen renovable o petroquímico y potencial biodegradabilidad.

I.3.1 Polímeros de origen petroquímico

Estos se obtienen a partir de monómeros derivados del petróleo. A su vez, se pueden clasificar según sus prestaciones en plásticos de uso común o *commodities*, plásticos técnicos y plásticos de altas prestaciones.

i. Plásticos de uso común.

Entre los *commodities*, se encuentran el polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE respectivamente), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y copolímeros como el poliestireno de alto impacto (HIPS), y el policloruro de vinilo (PVC) (**Figura I.3.2**). El polietilén tereftalato (PET), si bien ofrece propiedades algo más tecnológicas, también se considera como plástico de uso común debido a su extensivo uso.

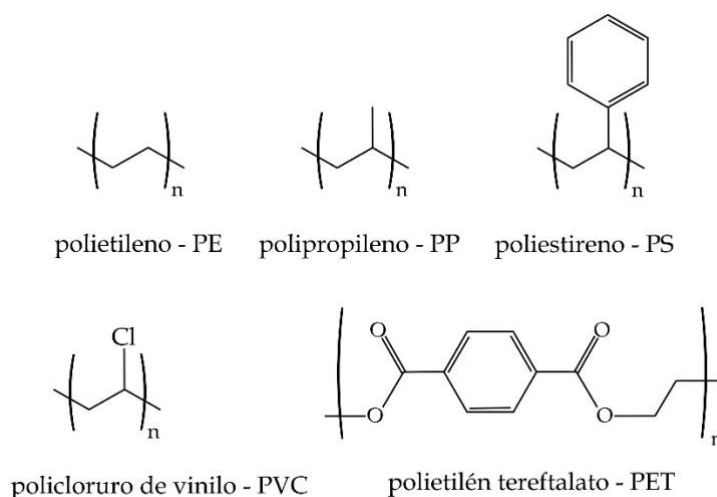


Figura I.3.2. Representación esquemática de la estructura de diversos polímeros de uso común o *commodities*.

El polipropileno (PP) es, junto con el polietileno (PE), uno de los plásticos más utilizados. Es un termoplástico semicristalino con un buen equilibrio en cuanto a las propiedades (mecánicas, térmicas, químicas, barrera, etc.). Sus aplicaciones son variadas, desde el sector automovilístico hasta su uso como bolsas, bandejas y contenedores para reciclado. Además, permite la incorporación de cargas inorgánicas para la mejora propiedades entre la que destaca su tenacidad mediante la incorporación de talco o wollastonita [12].

Otro plástico de uso común ampliamente utilizado es el polietileno (PE). Este presenta excelentes propiedades químicas, buena tenacidad, bajo coeficiente de fricción y baja conductividad eléctrica. Entre sus aplicaciones más comunes destaca su uso en la fabricación de tuberías, contenedores, aislante en cables eléctricos, y en diversos productos empleados en biomedicina.

En lo referente al poliestireno (PS) y sus derivados, destacan su bajo coste, buena dureza y durabilidad. Sus aplicaciones son diversas: embalajes, juguetes, carcasas para ordenadores y componentes electrónicos y utensilios de cocina. En su forma espumada (XPS) es uno de los materiales aislantes ampliamente utilizado en construcción. Los residuos de PS, pueden valorizarse mediante procesos de pirólisis [13].

El policloruro de vinilo (PVC) es un termoplástico con una alta demanda en la industria. No obstante, debido a su baja estabilidad térmica suele presentarse en mezclas con plastificantes de bajo peso molecular para mejorar la flexibilidad a bajas temperaturas y la elongación, sin embargo, empeora ciertas propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a la tracción. Se emplea ampliamente en embalajes para alimentación, productos de limpieza, botellas para bebidas, dispositivos médicos, tuberías, marcos para ventanas, aislamiento de cables y revestimiento de suelos [14,15].

El polietilén tereftalato (PET), ofrece propiedades barrera interesantes, de ahí que se empleen masivamente en el envasado de bebidas carbónicas. Además, presenta un uso extensivo en la fabricación de textiles con fibras de poliéster. El PET representa aproximadamente un 7.7% de la demanda total de plásticos, y ello conlleva la generación de altos volúmenes de PET no biodegradable [16].

El reciclado de los plásticos de uso común es bastante frecuente ya que, al ser los más utilizados, son los que generan mayores volúmenes de residuos que, con procesos de clasificación adecuados, permiten su revalorización mediante reciclado, disminuyendo, de esta manera, su impacto medioambiental [17].

ii. Plásticos técnicos o de ingeniería.

Sin embargo, los plásticos de uso común presentan ciertas limitaciones, generalmente ligadas a la baja resistencia a la temperatura. En el campo de la ingeniería se requieren, en ciertas piezas, partes o componentes, materiales ligeros con propiedades tecnológicas como resistencia al desgaste, resistencia a la temperatura, buena tenacidad, etc. Estas aplicaciones requieren el empleo de plásticos técnicos o de ingeniería. Se trata de plásticos con un mayor coste y

menor disponibilidad de grados comerciales. Al soportar temperaturas más altas, se procesan a temperaturas más elevadas y, muchos grados comerciales, se suministran con refuerzo de fibra de vidrio o carbono para mejorar las prestaciones mecánicas. En este grupo, destaca el policarbonato (PC), las poliamidas (PA), los polióxidos de metileno y fenileno (POM y PPO respectivamente), así como algunos plásticos acrílicos, fluorados e incluso grados de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE). En la **Figura I.3.3** se muestran las estructuras de algunos plásticos técnicos, con aplicaciones en sectores técnicos como construcción de maquinaria, prótesis dentales, engranajes, prótesis de articulaciones, etc. [18].

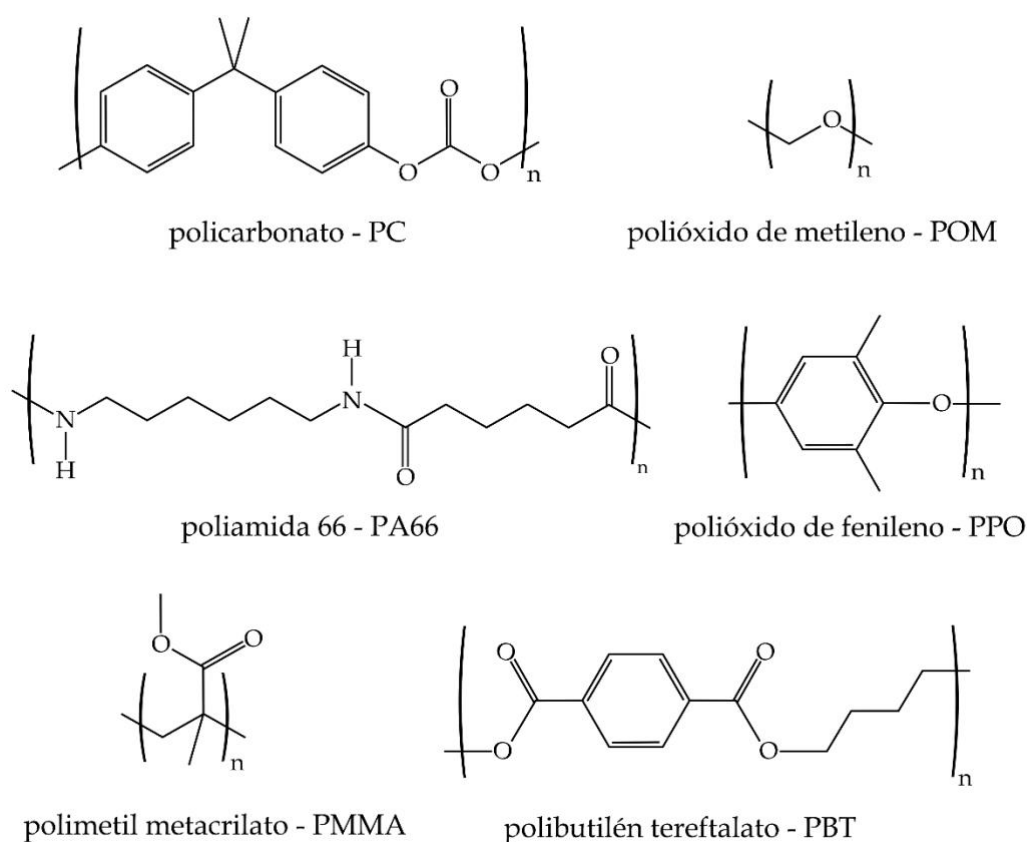


Figura I.3.3. Representación esquemática de la estructura de diversos polímeros de ingeniería o plásticos técnicos.

El policarbonato (PC) se caracteriza por una excepcional tenacidad y transparencia que, junto con valores elevados de su temperatura de transición vítrea (T_g), permiten su uso en la fabricación de gafas y carcasas de seguridad, depósitos, material médico, componentes para sector automoción y componentes para sector eléctrico. El grupo de las poliamidas (PA) es especialmente

interesante. Bajo el término poliamida se engloban diversas familias de polímeros que se caracterizan por la presencia de grupos amida. Habitualmente, las poliamidas se obtienen mediante procesos de policondensación de ácidos dicarboxílicos y diaminas. Una de las poliamidas más conocidas es la poliamida 66 (PA66). Las cifras numéricas que se muestran junto a la abreviatura, indican la longitud (en número de átomos de carbono) de los monómeros empleados en el proceso de policondensación. Así, la policondensación del ácido adípico (con 6 átomos de carbono en su molécula) con la hexametiléndiamina (con 6 átomos de carbono en su molécula), da lugar a una poliamida o NYLON 66. Es posible diseñar estructuras de poliamidas partiendo de ácidos carboxílicos y diaminas con diferente número de átomos de carbono. La policondensación de ácido adípico y 1,4-diaminobutano (putrescina), da lugar a la poliamida 46, que se caracteriza por un alto punto de fusión y mayor resistencia química y térmica, junto con una excelente resistencia al desgaste [19]. Destacan también algunos poliésteres termoplásticos como el polibutilén tereftalato (PBT) con elevada estabilidad térmica y propiedades antibacterianas [20], y los polioxidos, tanto alifáticos (polioxido de etileno) [21], como aromáticos (polioxido de fenileno) [22]. Estos son polímeros de alta tenacidad, buena estabilidad dimensional, resistencia al desgaste, facilidad de mecanizado, etc. y, por ello, se emplean en componentes de maquinaria como engranajes, levas, cojinetes, ruedas dentadas, ganchos, *snap fits*, entre otras aplicaciones. Este grupo de polímeros o plásticos técnicos también contempla un grado de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), que, con pesos moleculares que oscilan entre 1.000.000 g/mol y hasta 6.000.000 g/mol, ofrece unas propiedades excepcionales frente al desgaste y corte. Destacan las fibras de UHMWPE, empleadas en textiles anticorte, así como el empleo de este polímero en componentes de prótesis (rodilla, cadera, codo, etc.) [23].

iii. Plásticos altas prestaciones.

Finalmente, el grupo de plásticos de altas prestaciones, incluye un conjunto de polímeros con propiedades excepcionales, fundamentalmente una excepcional estabilidad térmica, con valores de temperatura de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m), excepcionalmente elevadas. Estos, suelen suministrarse con refuerzos de fibra de vidrio o de carbono, que mejoran notablemente las propiedades mecánicas. Su procesado es complejo, debido a los altos puntos de fusión y se requiere, en la mayoría de los casos, el empleo de moldes atemperados.

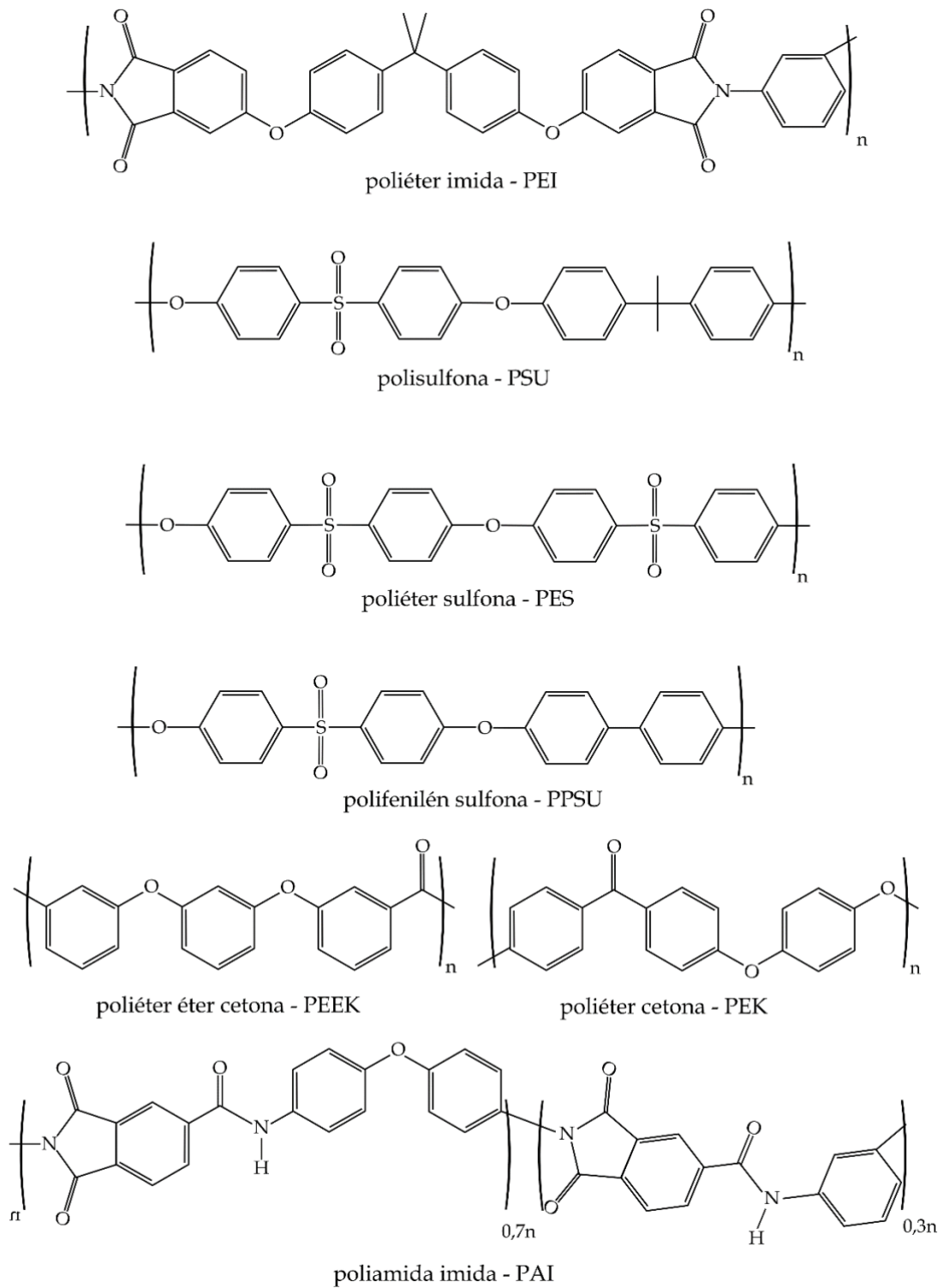


Figura I.3.4. Representación esquemática de la estructura de diversos polímeros de altas prestaciones.

Algunos presentan una naturaleza amorfa, como la polisulfonas (PSU) con una excepcional resistencia térmica derivada de la presencia de los grupos difenileno. Son inertes desde el punto de vista químico, biocompatibles, de ahí su empleo en el sector médico. Se trata de polímeros ampliamente empleados con componentes de maquinaria que deban soportar altas temperaturas o ambientes corrosivos; su uso también se extiende al sector automoción y aeroespacial [24]. El grupo de las poliaril cetonas (PAEKs) incluye una serie de polímeros semicristalinos que combinan una excepcional estabilidad térmica, excelente resistencia química y buen equilibrio de propiedades mecánicas. La estabilidad térmica la proporciona el grupo difenilén cetona que, además, aporta alta resistencia mecánica y buen comportamiento frente a la oxidación. La incorporación de grupos éter proporciona cierta flexibilidad a las estructuras de estos polímeros. Si bien las PAEKs se emplean, en muchas ocasiones, en las mismas aplicaciones que la polisulfonas, al tratarse de polímeros semicristalinos ofrecen mejor resistencia a la acción de disolventes. Destacan sus aplicaciones en rotores de alta velocidad, semicojinetes, componentes del tren de aterrizaje, etc. [25].

I.3.2 Polímeros de origen renovable.

Debido a la fuerte conciencia social con los temas medioambientales y el desarrollo sostenible, las investigaciones en polímeros de origen renovable se han intensificado en la última década. La no dependencia de los limitados recursos fósiles, así como el desarrollo de polímeros biodegradables, han marcado líneas de investigación de gran interés para el desarrollo sostenible en el sector de los plásticos. Los polímeros de origen renovable, a su vez, se pueden clasificar en dos grandes grupos atendiendo a la eliminación de los residuos que generan al final de su ciclo de vida. Así pues, se pueden clasificar en:

- No biodegradables.
- Biodegradables o compostables.

i. Polímeros no biodegradables.

La no dependencia de los limitados recursos fósiles es la que ha motivado el desarrollo y síntesis de polímeros a partir de recursos renovables. Con ello, es posible obtener un amplio abanico de polímeros con estructuras similares o idénticas a sus respectivos derivados petroquímicos, pero con la importante

connotación medioambiental de su origen renovable. Dada la relevancia que adquieren los plásticos de uso común o *commodities*, gran parte de los polímeros biobasados pertenecen a este grupo, como el polietileno (PE), polipropileno (PP) y polietilén tereftalato (PET). Estos representan aproximadamente el 45% del total de plásticos empleados en el sector envase-embalaje [26].

Es posible obtener biopolietileno (bioPE) mediante síntesis del monómero etileno a partir de la deshidratación de bioetanol, derivado de la glucosa. La glucosa puede proceder de diversos recursos renovables como la caña de azúcar, remolacha azucarera, compuestos ricos en almidón derivado de maíz, trigo u otros compuestos lignocelulósicos. Braskem ha desarrollado una tecnología de obtención de polietileno a partir de la caña de azúcar. A partir del residuo de bagazo (con un contenido de 12-13% de sucrosa) derivado de la obtención de azúcar, se procede a la fermentación anaeróbica para la obtención de etanol [27]. Seguidamente, el etanol se destila para eliminar el agua, alcanzando su punto azeotrópico en 95.5% de etanol, seguido por una deshidratación, que da como resultado, monómero de etileno. La polimerización de etileno, da lugar a diferentes familias de polietilenos, en función del peso molecular, grado de ramificación, etc.

El empleo del monómero etileno procedente de recursos renovables no solamente está ligado a la obtención de bioPE. Actualmente, también se emplea este monómero para la obtención de policloruro de vinilo (PVC) [28]. Además, es un compuesto de gran importancia para la obtención de otros polímeros como poliestireno (PS), epoxi (EP), entre otros.

Con relación al biopolipropileno (bioPP), este puede obtenerse a partir de recursos naturales a partir de fermentación de glucosa, para dar isobutanol. Mediante un proceso de deshidratación, se obtiene butileno que, mediante diversos procesos intermedios, se convierte en propileno que, apropiadamente sometido a un proceso de polimerización permite obtener bioPP. Sin embargo, la tecnología relacionada con estos procesos, todavía no está madura y, su uso no es extensivo a nivel industrial. Se han propuesto diversas rutas para la síntesis de bioPP a través de la obtención de 1,2-propanodiol o acetona, mediante procesos de fermentación para, posteriormente llevar a cabo la conversión a 2-propanol y, finalmente, obtener el monómero de propileno mediante un proceso de deshidratación [29].

Con relación al polietilén tereftalato (PET), este se obtiene mediante un proceso de policondensación de un diácido, el ácido tereftálico (TPA) y un diol

(etilén glicol). Se ha desarrollado un grado parcialmente biobasado por sustitución de etilén glicol petroquímico, por etilén glicol bioderivado que puede obtenerse por hidrólisis de óxido de etileno procedente de la oxidación de bioetileno procedente de la fermentación de glucosa, seguido de deshidratación [30]. También es posible obtener etilén glicol por otra vía, a partir del sorbitol, xilitol o glicerol mediante un proceso de hidrogenólisis (escisión de enlaces covalentes por hidrógeno) [31]. Incluso, se han desarrollado avances importantes en el desarrollo de ácido tereftálico (TPA) de origen renovable, con el fin de obtener PET completamente de recursos renovables [32,33]. Uno de los procesos más estudiados es la obtención de TPA a partir de furfural. Mediante un proceso de oxidación seguido de deshidratación, el furfural da lugar a anhídrido maleico, que puede reaccionar con furano para dar el correspondiente aducto Diels-Alder. La posterior deshidratación de este aducto da anhídrido ftálico, que puede convertirse en TPA via ácido ftálico y ftalato de dipotasio.

Las estrategias anteriores se centran en la obtención de los monómeros para la obtención de los polímeros a partir de recursos renovables. Otras estrategias, se han centrado en la sustitución de alguno de los monómeros petroquímicos por otros de origen renovable. Esta situación es frecuente en los plásticos técnicos ya que, para conseguir buena estabilidad térmica, es frecuente el empleo de compuestos como el bisfenol A (BPA). En el caso del policarbonato (PC), se han conseguido polímeros con características similares al PC derivado del bisfenol A, mediante el empleo de isosorbida [34]. Mitsubishi Chemical mcpp, distribuye, bajo la marca comercial DURABIO™, un grado de PC derivado de isosorbida. También se ha investigado en la obtención de policarbonatos a partir de terpenos como el limoneno, ofreciendo una serie de materiales con propiedades técnicas [35]. La isosorbida también se ha empleado en la síntesis de plásticos de altas prestaciones del tipo polisulfona mediante sustitución de bisfenol A, tal y como se muestra en la Figura I.3.5, ofreciendo excelente estabilidad térmica, al igual que el grupo difenilo derivado del BPA [36].

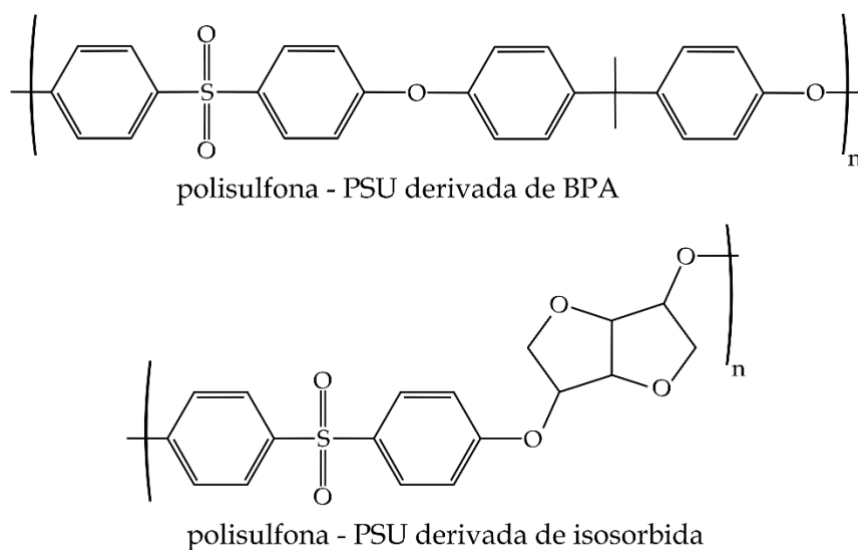


Figura I.3.5. Representación esquemática de la estructura de polisulfona derivada de isosorbida.

Los poliuretanos (PUR) engloban una familia de polímeros con un amplio rango de aplicaciones. Se obtienen mediante procesos de polimerización de polioles y diisocianatos. En función de los monómeros de partida, se pueden conseguir polímeros con propiedades muy diversas en la industria de los adhesivos, recubrimientos, espumas rígidas y flexibles, sellantes, etc. Gran parte de los avances en el campo de los poliuretanos renovables se centra en los polioles, ya que se puede obtener un amplio rango de polioles de origen renovable, que incluye: polioles derivados de aceites vegetales [37], polioles de tipo poliéter basados en azúcares (sorbitol y sucrosa) [38], y polioles de tipo poliéster derivados de ácido succínico y adípico, entre otros [39].

Dentro de los plásticos técnicos o de ingeniería, las poliamidas merecen especial atención en tanto en cuanto también se han realizado importantes investigaciones dirigidas a la obtención de poliamidas de origen renovable total o parcial. Las poliamidas se obtienen mediante procesos de policondensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas, o mediante procesos de apertura de anillo de lactamas.

La poliamida 6,6 (PA66) es, junto con la poliamida 6 (PA6), una de las más empleadas a nivel industrial. La PA66 se obtiene mediante policondensación de ácido adípico y hexametilén diamina, mientras que la PA6 se obtiene por polimerización por apertura de anillo de la caprolactama. RENNOVIA, Inc ha desarrollado la tecnología para la obtención de PA66 100% renovable, a partir de

los correspondientes monómeros obtenidos de recursos renovables bajo la marca RENNLON. Se han descrito diversas rutas para la obtención de estos monómeros a partir de recursos renovables. Con relación al ácido adípico, se han descrito diversas rutas para su síntesis a partir de azúcares (derivados del almidón, celulosa o hemicelulosa), lignina y ácidos grasos [40]. También se han descrito diversas rutas para la obtención de hexametiléndiamina (HMDA) a partir de biomasa. En particular, a través de la conversión enzimática de almidón en sirope de fructosa, mediante un proceso de deshidratación, es posible obtener hidroximetil furfural (HMF) que, a través de diversas rutas (hidrogenólisis, oxidación, hidrogenación, etc.) permiten obtener HMDA [41]. Sin embargo, a pesar la viabilidad técnica de estos procesos, la viabilidad económica o escalado industrial, todavía no han permitido el desarrollo industrial masivo de PA66 100% renovable. Con relación a la PA6, el desarrollo de caprolactamas a partir de recursos renovables está en fase de I+D, si bien ya es posible encontrar a nivel comercial, bajo el nombre comercial EcoLactam® Bio (Fibrant), obtenida a partir de residuos de aceites [42].

Actualmente, las biopoliamidas (bioPA), incluyen diversos polímeros 100% renovables, como la poliamida 11 (PA11) [43], y la poliamida 1010 (PA1010), así como poliamidas con diferentes contenidos renovables, como la poliamida 610 (PA610), poliamida 1012 (PA1012), poliamida 410 (PA410). La mayoría de estas, derivan de monómeros de origen renovable como el ácido sebácico, la 1,10-decandiamina y el ácido ω -amino-undecanoico, que se obtienen del aceite de ricino [44]. La **Figura I.3.6** muestra la estructura de estas biopoliamidas.

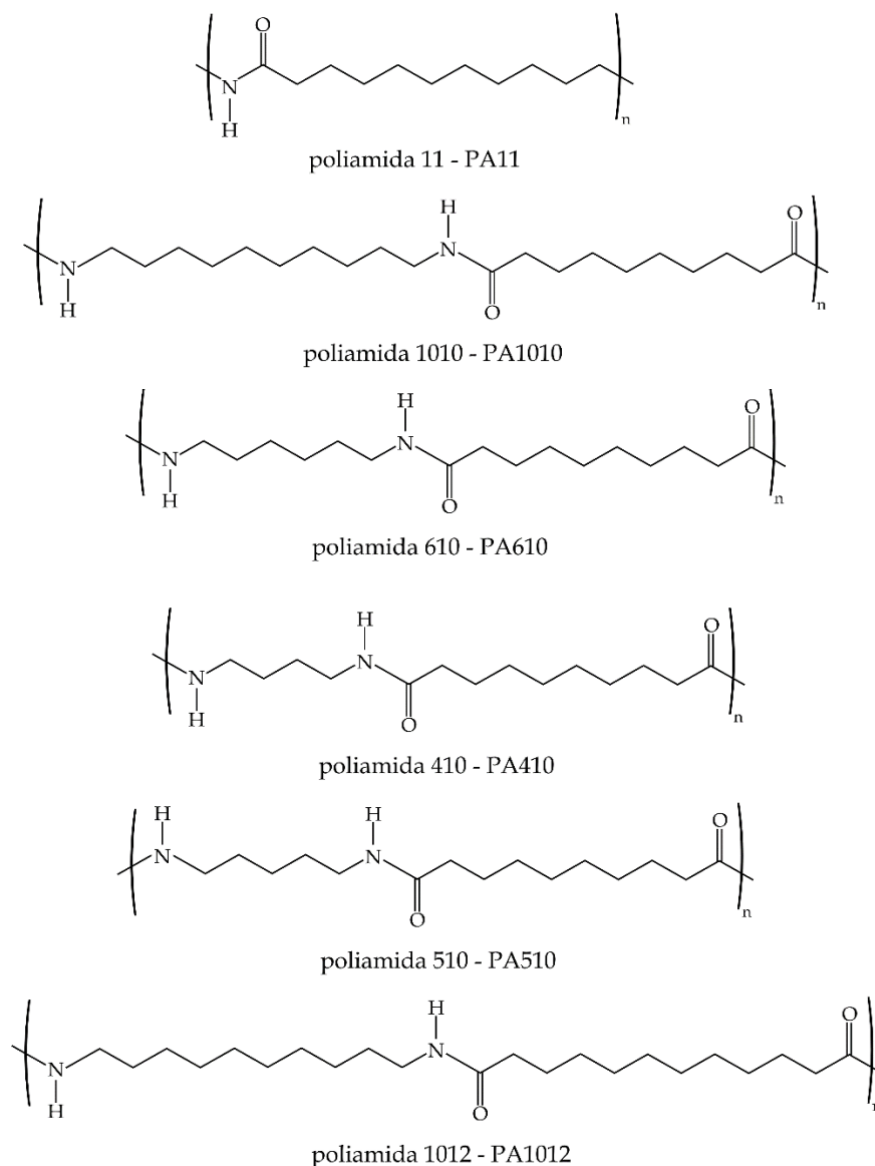


Figura I.3.6. Estructura de algunas poliamidas con diferentes contenidos renovables.

ii. Polímeros biodegradables.

La principal ventaja que ofrecen los polímeros de origen renovable no biodegradables es su balance medioambiental positivo y, por encima de todo, unas propiedades excepcionales, idénticas o incluso, superiores, a sus correspondientes derivados petroquímicos. Por ello, aunque no son biodegradables, ofrecen tanto interés desde el punto de vista del desarrollo sostenible. Los polímeros de origen renovable y biodegradables, presentan el máximo rendimiento medioambiental, ya que reafirman un fuerte compromiso con el medio ambiente, tanto en origen (renovable) como al final del ciclo de vida

(biodegradación). Este grupo de polímeros incluye los polisacáridos [45], los polímeros bacterianos [46], y las proteínas [47]. Si bien a nivel medioambiental, su eficiencia es relevante, desde el punto de vista técnico, las propiedades que ofrecen son relativamente inferiores a la mayoría de plásticos de uso común y técnicos. No obstante, dada su naturaleza, muchos de ellos son biocompatibles, de ahí que se empleen en el sector médico; además, muchos de ellos están aprobados para estar en contacto con alimentos y su uso en el sector envase-embalaje crece continuamente.

POLISACÁRIDOS.

Los polisacáridos son polímeros cuyos monómeros (sacáridos) se encuentran unidos mediante enlaces glicosídicos (**Figura I.3.7**).

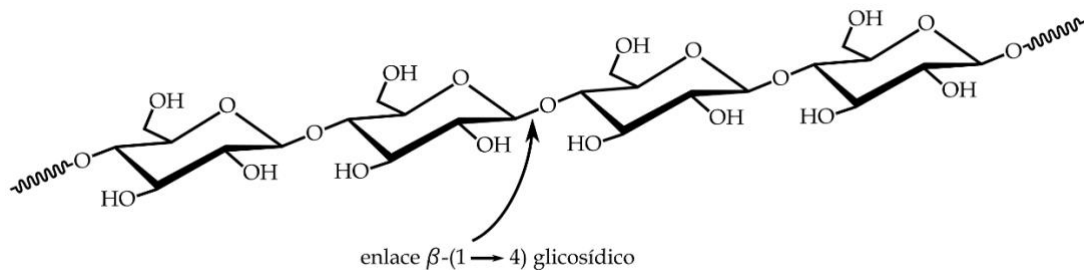


Figura I.3.7. Representación esquemática de la celulosa con enlaces β -(1 \rightarrow 4) glicosídicos.

Según su función, se clasifican en estructurales o de reserva de energía. Entre los polisacáridos estructurales, la celulosa y la quitina son los más abundantes. Químicamente, celulosa y quitina presentan cierta similitud (**Figura I.3.8**); la estructura de la quitina es similar a la celulosa, pero uno de sus grupos hidroxilo está acetilado.

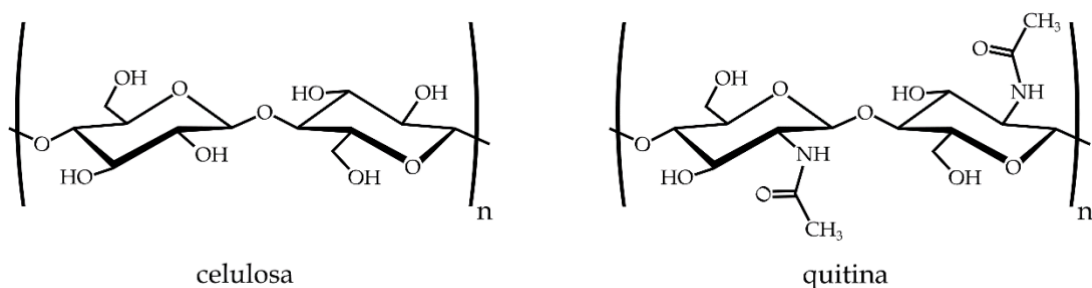


Figura I.3.8. Representación de la estructura química de la celulosa y de la quitina, polisacáridos estructurales.

La celulosa es el polímero natural más abundante en la naturaleza. Su fuente principal procede de las fibras de las plantas, aunque algunas bacterias también producen este polímero, por lo que se puede producir en serie cultivando este tipo de bacterias [48]. En las plantas, la celulosa está presente en las paredes de las células vegetales. Las macromoléculas de celulosa de las plantas se encuentran en forma de fibrillas formadas por entre 18 y 36 cadenas individuales de celulosa. Estas fibrillas tienen un ancho de 10 a 30 nm, y una longitud indefinida, pudiendo obtener fibras muy largas [49,50]. La quitina es el polisacárido más abundante después de la celulosa. Está presente de forma natural en animales y hongos. En los animales se encuentra formando el exoesqueleto de los artrópodos. En cuanto a los hongos, confiere el esqueleto que les aporta rigidez estructural. Es un polímero insoluble en agua, ácidos diluidos y bases tanto diluidas como concentradas y en todos los disolventes orgánicos. Por su biodegradabilidad, biocompatibilidad presenta una ventaja para su uso en aplicaciones biomédicas, bien directamente o en uno de sus derivados, el quitosano [51].

Además de los polisacáridos anteriores, otros presentan distinta función en los seres vivos. Se trata de los polisacáridos para almacenamiento de energía o de reserva. Estos representan la forma polimérica de la glucosa. En las plantas, el almidón, con enlaces α -(1 \rightarrow 4) glicosídicos, es el más importante, mientras que en los animales, el glucógeno, con ramificaciones debidas a enlaces α -(1 \rightarrow 6) glicosídicos, es el polisacárido de reserva más importante. La **Figura I.3.9** muestra, de forma esquemática la estructura del almidón.

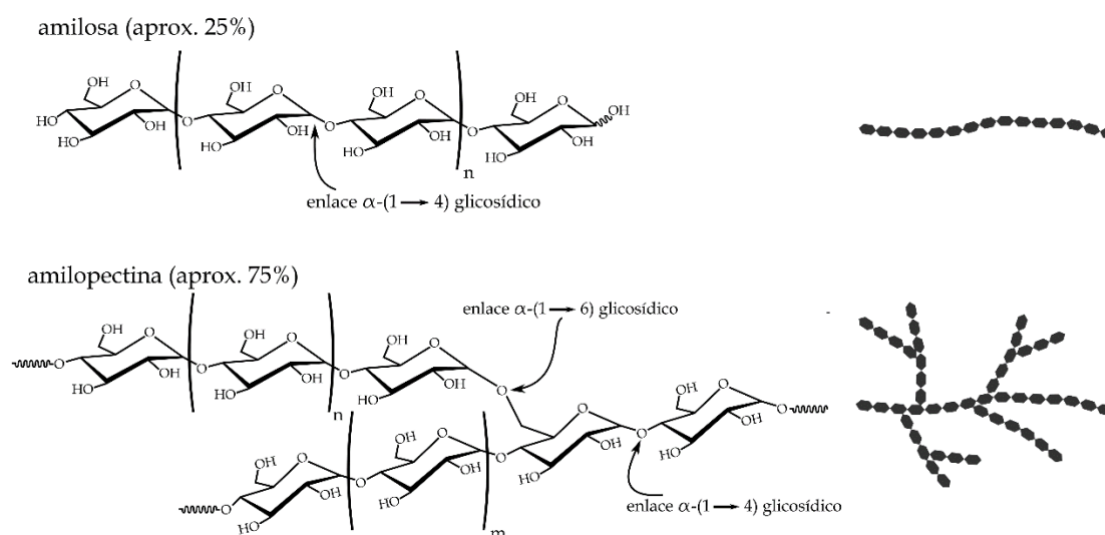


Figura I.3.9. Representación de la estructura química del almidón, con cadenas lineales de amilosa y cadenas ramificadas de amilopectina.

PROTEÍNAS Y POLIPÉPTIDOS.

Una de las macromoléculas con mayor importancia en cuanto a la actividad biológica de los seres vivos se refiere son las proteínas. Las proteínas se componen de monómeros llamados aminoácidos. Existen un total de 20 tipos distintos de aminoácidos. Los aminoácidos se unen unos con otros mediante enlaces peptídicos. La unión de 2 a 10 aminoácidos se denomina oligopéptido. Entre 10 y 50 aminoácidos unidos forman los péptidos. Los polipéptidos se componen de 50 a 100 aminoácidos y, por último, las proteínas se configuran como la unión de más de 100 aminoácidos [52]. En la Figura I.3.10 se muestra la estructura multinivel de las proteínas. La unión de varios aminoácidos da lugar a los oligo- y polipéptidos, que se estructuran en forma de láminas plegadas o hélices. Estas hélices forman diversas macromoléculas que se entrelazan formando la estructura cuaternaria de las proteínas. En la **Figura I.3.10** también se muestra la formación de un enlace peptídico, en este caso, la glicilglicina, formada por la unión en ensamblaje de dos aminoácidos de tipo glicina (Gly).

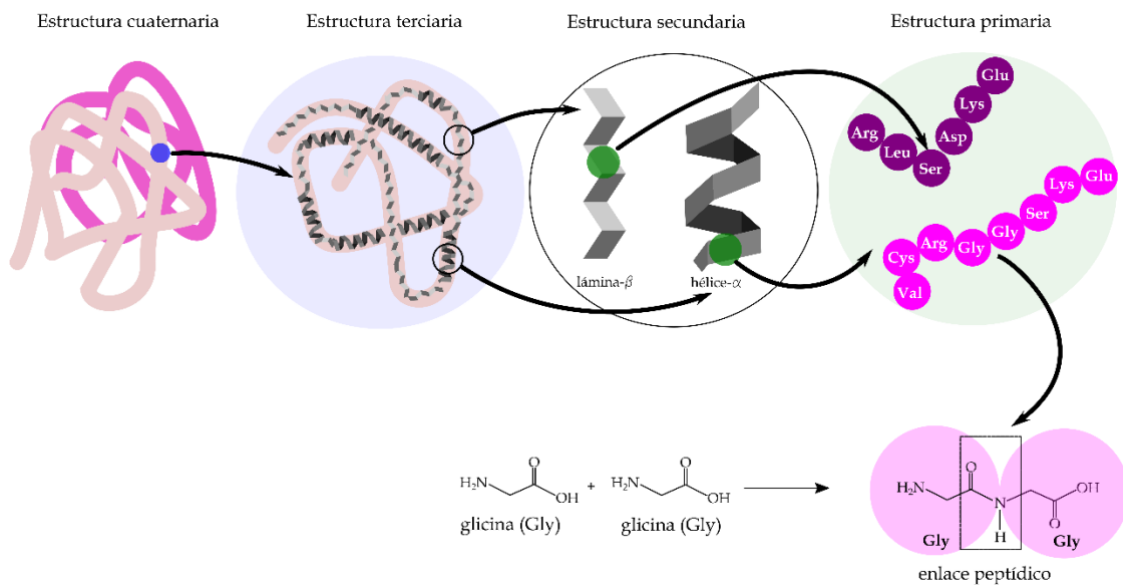


Figura I.3.10. Representación esquemática de la estructura por niveles de las proteínas (aminoácidos. Val: valina; Cys: cisteína; Arg: arginina; Gly: glicina; Ser: serina; Lys: lisina; Glu: glutamina).

Las proteínas presentan excelentes propiedades adhesivas. De hecho, una de las aplicaciones más interesante de las proteínas ha sido en la formulación de adhesivos. De hecho, la proteína presente en muchos cereales, el gluten, debe su nombre al término en inglés o francés “*glue*” y éste, a su origen en latín “*gluten-glutinis*” que significaba cola o aglutinante para unir cosas. Otra proteína curiosa,

es el colágeno, ampliamente utilizada en el sector cosmético como reparador de piel. El término colágeno deriva del griego “κολλα” que significa cola. Actualmente, los polímeros derivados de proteínas se emplean en adhesivos y en la fabricación de films comestibles para sector envase-embalaje, así como recubrimientos. Entre otras, destaca el empleo de gluten [53], proteína de soja [54], proteína de haba [55], caseína [56], ovalbúmina [57], etc.

POLIÉSTERES BACTERIANOS. POLIHIDROXIALCANOATOS.

Los polihidroxicanoatos (PHAs) comprenden un grupo muy amplio de polímeros que se obtienen mediante procesos de fermentación bacteriana. Al igual que las plantas almacenan energía o guardan sus reservas en forma de almidón (estructura de polímero de la glucosa), ciertas bacterias guardan sus reservas en forma de polímeros derivados de ácidos hidroxialcanoicos como el ácido 3-hidroxibutírico (3HB), ácido 3-hidroxivalérico (3HV), 3-hidroxihexanoico (3-HH), entre otros. Estas bacterias, en vez de almacenar los ácidos hidroxialcanoicos, los polimerizan para disponer de reservas de energía, dando lugar a los correspondientes polihidroxicanoatos. Actualmente existen más de 150 cepas bacterianas que pueden sintetizar estos polímeros cuando se someten a condiciones limitantes de ciertos nutrientes como el nitrógeno, fósforo, azufre, magnesio, en presencia de elevadas cantidades de carbono derivadas de la biomasa [58,59].

Entre los PHAs, el más habitual es el polihidroxibutirato (PHB) [60], que también se comercializa en forma de copolímero de valerato. Este último es el polihidroxibutirato-*co*-valerato (PHBV) que, entre otras propiedades, aporta mayor flexibilidad y ductilidad (**Figura I.3.11**) [61]. En general, los PHAs son biocompatibles y fácilmente biodegradables y reabsorbibles, de ahí su empleo en el sector médico [62]. Además, debido a su excelente biodegradabilidad, se emplean ampliamente en el sector envase-embalaje [63].

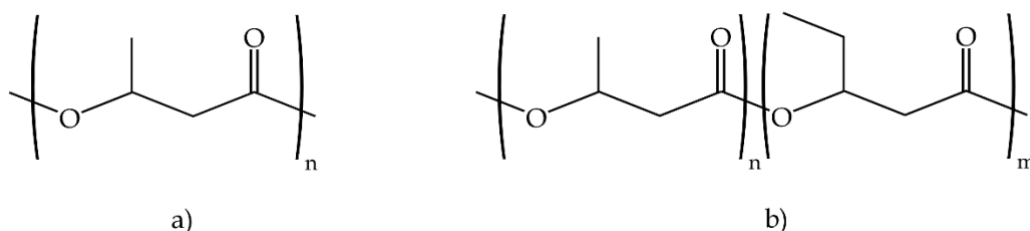


Figura I.3.11. Representación de la estructura de a) polihidroxibutirato (PHB) y b) polihidroxibutirato-*co*-valerato (PHBV).

I.3.3 Biodegradabilidad en polímeros.

En cuanto al término de biodegradabilidad, se puede definir como el proceso de descomposición del material como resultado de la acción de microorganismos que suelen ser bacterias y hongos. Estos microorganismos segregan enzimas que son capaces de romper enlaces químicos específicos, dando lugar a productos de menor peso molecular que pueden ser usados en otros procesos por otros organismos. Los termoplásticos tienden a ser más fácilmente biodegradables que los termoestables; además, no todos los termoplásticos ofrecen biodegradabilidad; solamente aquellos susceptibles de hidrólisis, presentan buenas propiedades de biodegradación. Esta situación se da en los poliésteres alifáticos, ya que la presencia de grupos éster, fácilmente hidrolizables, permite la rotura de las macromoléculas hasta alcanzar los tamaños aptos para que ciertos microorganismos puedan incorporarlos a su proceso metabólico [64].

I.3.4 Problemática ligada a la generación de residuos plásticos.

El proceso de producción de materiales poliméricos va acompañado de su posterior desafío de utilización después de su uso. Cada año se generan decenas de millones de toneladas de desechos de polímeros usados, fundamentalmente procedentes del sector envase-embalaje [65]. El depósito de estos residuos en vertederos cada vez es una opción menos atractiva por su impacto ambiental, ecológico e incluso social [66]. Además, cada vez se dispone de menor espacio, generando así mayores costes y menor sostenibilidad. El vertido de plásticos al mar fue prohibido en 1990. El proceso de reciclaje de los plásticos ayuda a reducir la cantidad de material de desecho. Sin embargo, el proceso de reciclaje de los polímeros actualmente no se puede comparar con el reciclaje de otros materiales como la cerámica o los metales, pues es prácticamente imposible su reprocesado sin una mínima pérdida de las propiedades del material.

Los métodos de reciclaje más comunes son el reciclaje mecánico [67], y químico [68], así como el aprovechamiento energético mediante combustión [69], no exenta de problemas medioambientales debido a las emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Por supuesto, la sostenibilidad no debe

limitarse a la optimización separada del reciclaje y la recuperación de materiales y energía. La máxima reducción del uso de materiales y energía no renovables en productos y procesos, así como la optimización duradera del consumo de fuentes de energía y combustible siguen siendo desafíos importantes para nuestra sociedad. Estos dos principios del desarrollo sostenible son muy generales y relevantes, en particular, para el reciclaje y el aislamiento de materiales de los procesos de valorización de residuos. Las tecnologías de reciclaje que consumen poca o ninguna energía y que no generen problemas ambientales secundarios se consideran tecnologías de reciclaje sostenibles.

El creciente desarrollo de los polímeros petroquímicos durante el último siglo ha llevado a desplazar el uso de la mayoría de los materiales tradicionales. Particularmente destaca la introducción de los plásticos petroquímicos en el sector envase-embalaje [70].

Actualmente, el incremento del uso de los recursos fósiles presenta una problemática puesto que se trata de una fuente limitada.

Como se ha descrito previamente, la mayoría de los plásticos provienen de materias primas procedentes de combustibles fósiles, los cuales son resistentes a la degradación. Esto supone una problemática de gestión de los residuos que se generan de los plásticos usados. La producción anual de 2016 en plásticos fue de 335 millones de toneladas, de los cuales aproximadamente el 50% fueron de un solo uso. El 10% de los residuos que se generan cada año son residuos de plásticos. Además, la mayoría de los polímeros petroquímicos no son asimilados biodegradables (excepto los poliésteres alifáticos de origen petroquímico). Por todo ello, la gestión de los residuos generados es una labor de vital importancia para reducir el impacto medioambiental.

Para atender la problemática de los residuos plásticos generados, el reciclado es una opción interesante y que se puede abordar desde diferentes perspectivas [71].

i. Reciclaje primario.

Se trata de esta manera de recuperar y reutilizarlos materiales sin cambiarlos y habitualmente para el mismo propósito. Los procesos que se realizan en este tipo de reciclaje están basados en la limpieza de los materiales para volver a ser usados. Sin embargo, los plásticos tienen un número limitado de ciclos para los cuales su uso es apto, como por ejemplo en las botellas de agua [17,72].

ii. Reciclaje secundario.

Este consiste en el reprocesado de los residuos mediante procesos físicos para poder fabricar de nuevo el producto final. El plástico reciclado se *pelletiza* mediante un proceso de extrusión, previa separación del polímero a reciclar de los contaminantes que pueda tener después de su uso. El proceso de separación de plásticos es complejo y, en muchas ocasiones, implica un coste elevado [73,74]. Sin embargo, este proceso supone un deterioro de las propiedades del material. Este deterioro se debe principalmente a la pérdida de peso molecular del polímero por debido al envejecimiento durante su vida en servicio, o simplemente debido a los procesos de degradación durante el procesado, ya que los ciclos térmicos promueven la rotura de cadenas [75]. Este proceso no es válido para termoestables o polímeros con una alta viscosidad en estado fundido [76].

iii. Reciclaje terciario.

En este caso se realiza un reciclaje químico. El objetivo en este es descomponer el plástico en un material de menor peso molecular o en sus monómeros para poder fabricar de nuevo otros materiales poliméricos. Entre las técnicas más empleadas en el reciclaje terciario destacan la pirólisis [77], y el cracking térmico [78]. El mayor inconveniente de estos procesos es su eficiencia, lo cual supone una baja sostenibilidad económica [79].

iv. Reciclaje cuaternario.

Este tiene como objetivo la recuperación de la energía que contienen los materiales plásticos al someterlos a incineración [80]. Mediante estos procedimientos se obtiene un alto rendimiento energético y se reduce el volumen orgánico de los residuos de los materiales. No obstante, se generan gases que pueden llegar a tener una alta toxicidad que supone una problemática medioambiental [81].

Por ello, el desarrollo de los polímeros biodegradables se considera una de las posibles soluciones para reducir el impacto medioambiental, favoreciendo la degradación de los residuos, además de poder reducir el coste de los polímeros al no depender de la fluctuación del precio del petróleo. No obstante, si bien la biodegradación es una propiedad deseable desde un punto de vista medioambiental, desde un punto de vista económico, presenta limitaciones ya que el coste del material, no se puede recuperar mediante reciclado. Es por ello

que la sostenibilidad en el sector del plástico debe encontrar un equilibrio entre los procesos de reciclaje primarios y secundarios, principalmente, y la biodegradación. Además, bajo el término “biodegradable”, engloba, intrínsecamente diversos parámetros de gran relevancia, como el tiempo y las condiciones de desintegración, estableciendo de forma clara qué se considera biodegradable o no [82].

I.4 TECNOLOGIA DE POLIAMIDAS.

El desarrollo de nuevos materiales poliméricos con altas prestaciones es actualmente una de las ramas más destacadas de la ciencia y tecnología de polímeros. La investigación de optimización de los polímeros se centra en cuatro grandes bloques.

1. Desarrollo de polímeros cristalinos y estereorregulares.
2. Desarrollo de polímeros con estructura molecular rígida.
3. Mezcla de polímeros o “*blends*”.
4. Adición de materiales plásticos a otro tipo de productos para formar materiales compuestos o “*composites*”. En este grupo destaca la incorporación de fibras naturales en los denominados “*green composites*”.

Las poliamidas han sido objeto de estudio por sus excepcionales propiedades mecánicas y térmicas, y por las distintas posibilidades que ofrece en cuanto a variabilidad de síntesis, según los monómeros empleados. Desde su primera síntesis y comercialización hace ya 70 años hasta la actualidad se han desarrollado una gran variedad de materiales poliméricos basados en la poliamida con prestaciones técnicas.

I.4.1 Obtención y clasificación de poliamidas.

Las poliamidas han estado presentes en la naturaleza en fibras naturales vegetales derivadas de la lana y la seda y en las proteínas y polipéptidos generados a partir de la polimerización de aminoácidos. Pese a la existencia de las poliamidas de manera natural, no fue hasta 1928 cuando Wallace Hume Carothers produjo de manera sintética la primera poliamida. El desarrollo inicial de este polímero fue a partir de recursos petroquímicos. Independientemente del origen, las poliamidas se clasifican, según su estructura en:

- Alifáticas.
- Semiaromáticas.
- Aromáticas o aramidias.

i. Poliamidas alifáticas.

Fueron las primeras en producirse de manera sintética tras la patente del NYLON. Su estructura es lineal. La longitud de la cadena polimérica puede ser muy variada, lo cual supone una variación en cuanto a la flexibilidad y tenacidad, ofreciendo materiales poliméricos con diferentes propiedades mecánicas y térmicas.

Las poliamidas más comunes en este grupo son la PA6 y PA66. Estas presentan una elevada temperatura de fusión (215 °C y 250 °C respectivamente). Una de las características más destacadas de las poliamidas alifáticas es la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas [83]. Ello contribuye a una mayor ordenación del polímero a nivel estructural además de aumentar la tenacidad, dureza y rigidez del material [84,85].

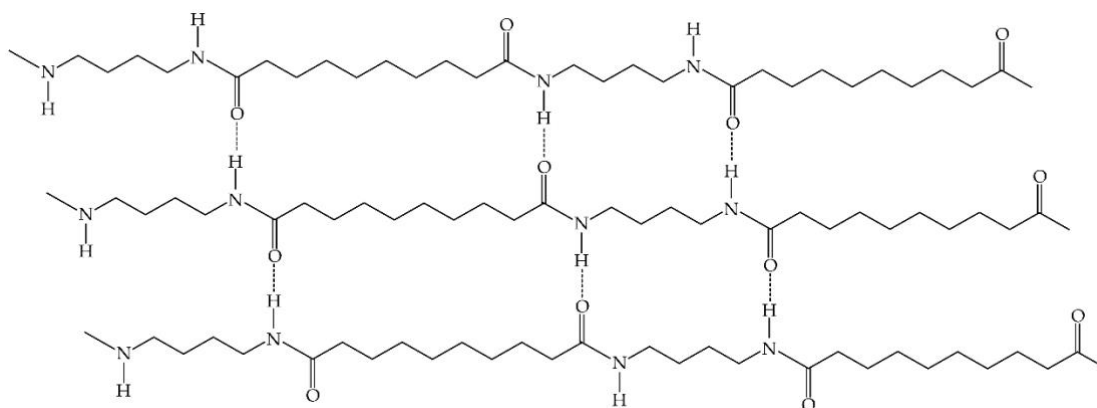


Figura I.4.1. Representación de la estructura lineal de poliamidas alifáticas con formación puentes de hidrógeno entre las cadenas.

En cuanto a las aplicaciones, inicialmente se emplearon en el sector textil como tejido para paracaídas, medias elásticas y tejidos técnicos. Actualmente tras el desarrollo de materiales técnicos con altas prestaciones se usan como tejidos retardantes a la llama, antimicrobianos, films para preservar alimentos y en materiales para automoción [86,87,88].

ii. Poliamidas semiaromáticas.

Las poliamidas semiaromáticas o poliftalamidas (PPA) son aquellas que contienen anillos aromáticos en la cadena polimérica, pero no está constituida únicamente por ellos. En general, el diácido empleado para la obtención del polímero puede ser el ácido tereftálico o isoftálico, pudiendo emplear diaminas alifáticas de diferente longitud (**Figura I.4.2**).

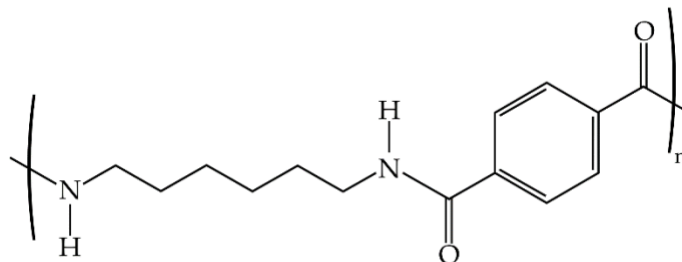


Figura I.4.2. Representación de la estructura de una ftalamida, hexametilén isoftalamida derivada del ácido isoftálico y la hexametiléndiamina.

Al contener una estructura química más compleja que las alifáticas, las propiedades mecánicas y térmicas son de mayor prestación, con una buena resistencia mecánica, rigidez y estabilidad química. Presentan una temperatura de fusión que puede superar los 300 °C y una buena estabilidad térmica al tener una temperatura de transición vítrea por encima de 120 °C [89]. Otra ventaja de las PPA respecto a las alifáticas es la menor absorción de humedad, esto provoca una menor pérdida de propiedades como consecuencia de la incorporación de agua en la estructura interna del polímero. Además, son menos sensibles a los fenómenos de fluencia o deformación creciente bajo esfuerzos constantes [90].

En cuanto a las aplicaciones, destaca su uso en aplicaciones que requieren prestaciones más complejas y específicas, como tubos de presión y componentes estructurales en automoción o carcasas y conectores en el sector de los componentes electrónicos [91,92,93].

iii. Poliamidas aromáticas o aramididas.

Estas poliamidas presentan una mayor proporción de grupos aromáticos en la cadena polimérica [94]. Se trata de polímeros de altas prestaciones con posibilidad de usos muy específicos y técnicos. Presentan altos valores de resistencia mecánica, térmica y química. Sin embargo, estas características

provocan que su procesado no sea sencillo, haciendo que su inyección o extrusión sea muy compleja y costosa, por lo que se suelen comercializar en forma de fibras.

Las poliamidas aromáticas más destacadas son las derivadas del ácido isoftálico y tereftálico conocidas comercialmente como Nomex y Kevlar. Para conseguir alto contenido en grupos fenileno, además de los diácidos indicados, se emplean diaminas aromáticas como la *p*-fenilén diamina o la *m*-fenilén diamina (**Figura I.4.3**).

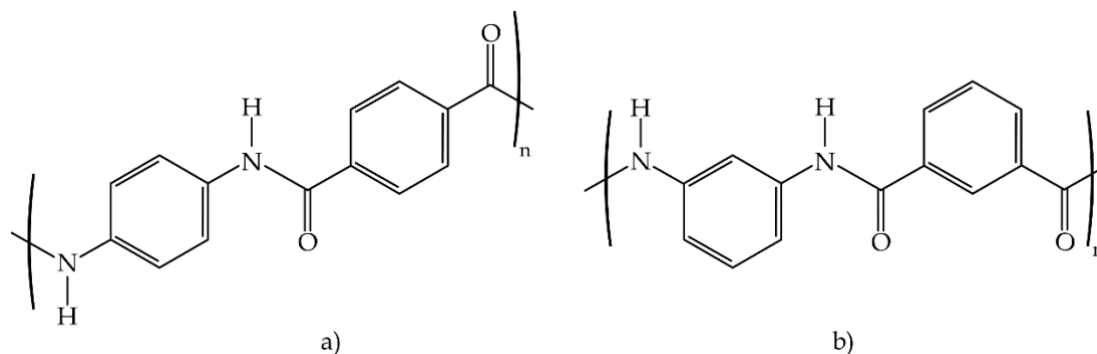


Figura I.4.3. Representación de la estructura de poliamidas aromáticas, a) poli(para-fenilén tereftalamida) – Kevlar y b) poli(meta-fenilén isoftalamida) – Nomex.

Las propiedades de las aramidas pueden variar considerablemente en función de la posición de los grupos amida en el anillo aromático. Un ejemplo de ello es el punto de fusión. En el caso de las *m*-aramidas, la temperatura de fusión está alrededor de 365 °C, mientras que la temperatura de fusión de las *p*-aramidas es superior a 500 °C [95].

Las aplicaciones principales son en balística, aeronáutica, usos militares, tejidos estructurales en aviones y barcos, indumentaria y equipos de protección individual contra incendios, chalecos antibalas y material deportivo de altas prestaciones como raquetas o *skates* [96].

iv. Poliamidas de origen renovable

Con el fin de reducir el impacto ambiental que generan los residuos poliméricos que provienen de recursos fósiles que son difíciles de degradar y separar para su posterior reciclado, la síntesis de polímeros de origen renovables ha experimentado un crecimiento muy pronunciado en los últimos años. En este campo, las poliamidas de base biológica (bioPA), representan una alternativa interesante para aplicaciones técnicas ya que se pueden obtener a partir de fuentes renovables, consiguiendo así una reducción de residuos plásticos de

origen petroquímico y, al mismo tiempo, disminuir la huella de carbono debido al origen renovable [97].

Una manera de sintetizar bioPA es a partir de monómeros naturales obtenidos mediante rutas biológicas como el ácido sebáico, el ácido brasílico, ácido adípico, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano [98,99], representados en la **Figura I.4.4**.

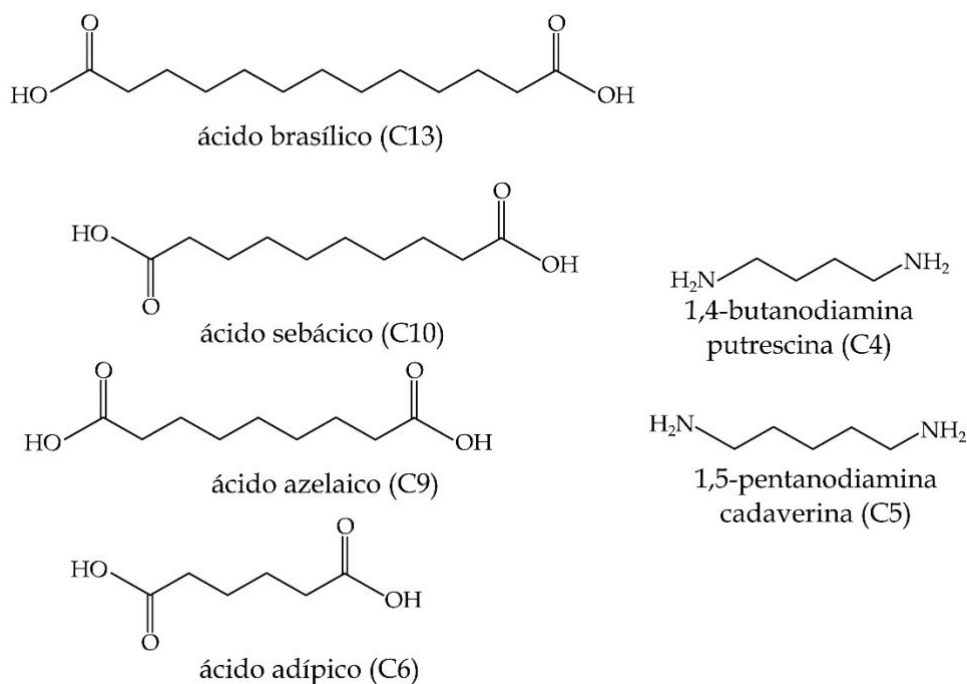


Figura I.4.4. Representación de la estructura de diversos ácidos dicarboxílicos y diaminas que pueden obtenerse por rutas biológicas para la obtención de poliamidas.

Las posibilidades de diseño de bioPA es muy elevada, en tanto en cuanto, es posible obtener ácidos dicarboxílicos mediante procesos de oxidación de ácidos grasos insaturados como el ácido oleico, ácido ricinoleico, tal y como se muestra en la **Figura I.4.5**.

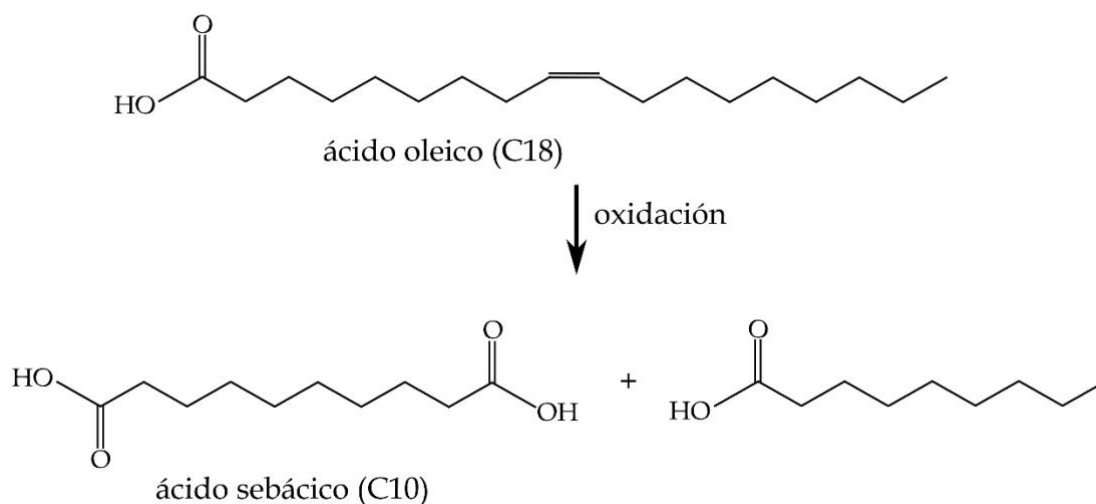


Figura I.4.5. Representación esquemática del proceso de obtención de ácido azelaico (C9) mediante oxidación de ácido oleico (C18).

De la misma manera, es relativamente sencillo obtener diaminas a partir de los ácidos dicarboxílicos mediante reacción con amoníaco y posterior hidrogenación, tal y como se resume en la **Figura I.4.6**.

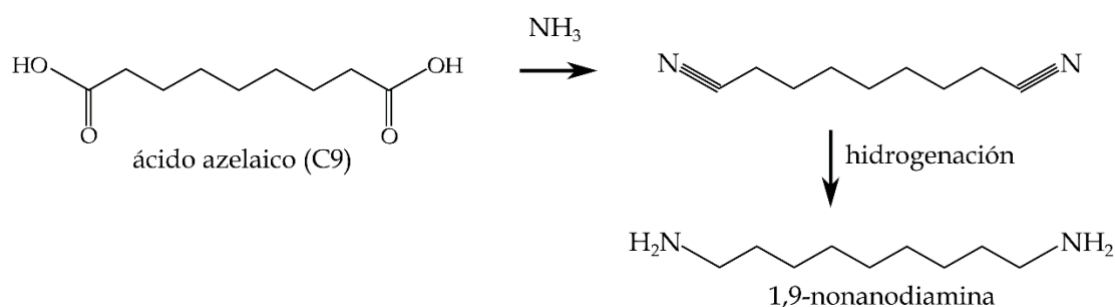


Figura I.4.6. Representación esquemática del proceso de obtención de diaminas mediante reacción con amoníaco e hidrogenación de ácidos dicarboxílicos.

Dentro de las bioPAs destaca la obtención de polímeros a partir de derivados del aceite de ricino, que se obtiene de las semillas de la planta *Ricinus communis*. El ácido ricinoleico presente en el aceite de ricino (85-95% del total de ácidos grasos presentes en los triglicéridos), es el producto base para la síntesis de poliamidas derivadas del ácido sebácico (C10) [100].

Para la síntesis de bioPAs a partir del aceite de ricino se deben llevar a cabo una serie de etapas previas a la polimerización. En primer lugar, se produce la reacción de transesterificación del aceite de ricino (triglicérido) para extraer los

ácidos grasos libres del aceite y obtener ácido ricinoleico [101]. A continuación se calienta el ácido ricinoleico a 250 °C en medio básico para obtener ácido sebácico (C10) [102]. Seguidamente, mediante procesos de hidrogenación y deshidratación del ácido sebácico, se obtiene 1,10-decametilendiamina (DMDA) (C10). Esta diamina se polimeriza mediante proceso de policondensación con el ácido sebácico para obtener poliamida 1010 (PA1010), que puede llegar a alcanzar el 100% de contenido renovable.

Tabla I.4.1. Estado actual del mercado de las biopoliamidas total o parcialmente derivadas de recursos renovables.

Poliamida bio	Contenido en carbono biobasado (fracción en % de carbono procedente de biomasa)	Proveedores
PA6	100	DuPont, Solvay Group, Bayer AG, BASF SE, DSM Engineering Plastics Company, Toray Industries Inc.
PA11	100	AtoFina, Arkema S.A.
PA12	100	Arkema S.A., Evonik Industries AG, RTP Co., Bada Hispanoplast S.A.
PA46	56-70	DSM Engineering Plastics Company
PA410	100	DSM Engineering Plastics Company
PA46	47	BASF SE, Cathay Industrial Biotech Ltd.
PA510	100	BASF SE, Cathay Industrial Biotech Ltd.
PA511	36	BASF SE, Cathay Industrial Biotech Ltd.
PA512	34-100	BASF SE, Cathay Industrial Biotech Ltd.
PA513	32-100	BASF SE, Cathay Industrial Biotech Ltd.
PA514	31-100	BASF SE, Cathay Industrial Biotech Ltd.
PA66	100	DuPont, Rhodya, Bayer AG, BASF SE, DSM Engineering Plastics Company, Honeywell International Inc.
PA610	>60	BASF SE, Evonik Industries AG, Solvay Group, DuPont, Arkema S.A.
PA612	>62	Evonik Industries AG, Arkema S.A., TRP Co.
PA1010	100	Bayer AG, Evonik Industries AG, DuPont, Arkema S.A.
PA1012	46-100	DSM Engineering Plastics Company, Evonik Industries AG
PA1212	Hasta 100	EMS-Chemie Holding AG, ANID Co.
PA136	100	Escala laboratorio

Otra poliamida de uso común es la PA610 que se puede obtener por policondensación del ácido sebácico derivado del aceite de ricino y la 1,6-hexametilendiamina (HMDA), que puede obtenerse por ruta petroquímica o ruta biológica. En función del origen de la HMDA, el contenido renovable puede ser del 60% o del 100% [103].

La innovación en el campo de las biopoliamidas está en continuo desarrollo, con nuevas rutas para síntesis de ácidos dicarboxílicos y diaminas con distintos números de átomos de carbono. Con ello, se amplían continuamente las posibilidades de esta familia de plásticos técnicos. En la **Tabla I.4.1** se resume el estado actual de las poliamidas de origen renovable [104].

I.4.2 Propiedades generales y aplicaciones de las poliamidas.

Las poliamidas de origen renovable ya sean íntegramente renovables o parcialmente formadas a partir de un origen natural, ofrecen propiedades semejantes a las poliamidas convencionales de origen petroquímico. Estos polímeros se caracterizan por tener unas excelentes propiedades mecánicas y térmicas, una baja fricción y buena procesabilidad y una muy buena resistencia a la abrasión.

Prácticamente, todas las biopoliamidas son de naturaleza alifática. Al no disponer de grupos fenilo, que aportan rigidez a la estructura, pueden presentar problemas de estabilidad dimensional. Para corregir estos problemas se suelen reforzar con fibras. Otro inconveniente relacionado con la estructura de las poliamidas, es la capacidad de absorción de agua; cuanto menor es el número de átomos de carbono correspondiente al ácido dicarboxílico o a la diamina, mayor tendencia a interactuar con el agua y, en consecuencia, mayor sensibilidad frente a la absorción de agua. Las poliamidas de cadena larga, suelen presentar mayor resistencia a la absorción de agua [105]. La presencia de humedad provoca una pérdida de propiedades mecánicas, debido al efecto plastificante del agua. Por ello, su procesado suele requerir de un proceso previo de secado con el fin de reducir la humedad en el material extruido resultante [106]; sin embargo, al tratarse de materiales higroscópicos, recuperan el contenido de humedad previo al secado, de ahí que se esté trabajando en el desarrollo de poliamidas con baja higroscopicidad [107].

Las aplicaciones de las poliamidas y biopoliamidas son muy diversas. Los usos más comunes son en tuberías y mangueras para combustibles líquidos y gases. En el sector automovilístico para plásticos de interior del vehículo como alternativa a los plásticos de origen petroquímico. También las podemos encontrar en cables para usos eléctricos y en el envasado de algunos alimentos.

Cabe destacar que el uso de las bioPAs ha aumentado de manera considerable los últimos años y su tendencia sigue en continuo crecimiento. Esto

se debe a la conciencia social que se ha generado debido a los problemas de degradabilidad de los polímeros de origen petroquímico y la limitación de los recursos fósiles.

I.5 MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la diversidad de aplicaciones en cuanto a su uso final de los polímeros es inmensamente amplia, pudiendo emplearse en ámbitos muy técnicos o específicos como el sector sanitario, o aplicaciones tecnológicas. No obstante, en la industria, estos polímeros no suelen comercializarse en su estado puro, sino que se combinan frecuentemente con diferentes materiales; de esta forma se abaratan costes o se pueden modificar y mejorar algunas de sus propiedades.

Dentro del campo de la modificación de polímeros encontramos dos grandes grupos de materiales que se incorporan a las formulaciones de plásticos industriales: las cargas o "*fillers*", y los aditivos.

I.5.1 Incorporación de cargas.

Las cargas son materiales que se incorporan al polímero para abaratar costes. Se añaden en cantidades suficientemente altas, pero sin que lleguen a afectar en las prestaciones del material. Las cargas pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. En algunas ocasiones, las cargas incorporadas también tienen un efecto positivo en la mejora de las propiedades mecánicas. Además de abaratar los costes, las cargas también proporcionan otras funciones que hay que tener en cuenta. En general, provocan un incremento de la viscosidad, debido a la cizalla entre las partículas y las cadenas poliméricas; con ello, es posible que puedan afectar a las condiciones de procesado [108]. Por otro lado, las cargas suelen provocar un incremento de la rigidez en el material polimérico. Esta rigidez suele derivarse de una reducción en el alargamiento a la rotura debido a la falta de continuidad en la matriz polimérica [109]. Por otro lado, ciertas cargas contribuyen a reducir los niveles de contracción de los polímeros durante el procesado [110].

Entre las cargas/refuerzos más empleados en polímeros, destacan algunos compuestos inorgánicos como la sílice, silicatos, vidrio, óxidos metálicos, carbonato cálcico [111,112,113].

Además de las cargas inorgánicas, también es frecuente el empleo de cargas de naturaleza orgánica, entre las que destacan la madera, papel, lignina, etc. Con el desarrollo actual de la tecnología de los polímeros, se están elaborando mezclas de polímeros de origen renovable con cargas provenientes de residuos o de fuentes naturales como café molido [114], cáscara de nuez [115], residuos de maíz [116], residuos de palma datilera [117], entre otras. De esta manera, se está avanzando hacia materiales con una mayor sostenibilidad.

El principal problema de los compuestos con cargas orgánicas es la compatibilidad [118], ya que las cadenas poliméricas son hidrofóbicas, mientras que las cargas lignocelulósicas son hidrofílicas. Para mejorar el comportamiento de estos compuestos se emplean agentes compatibilizantes que, habitualmente, consisten en copolímeros injertados con anhídrido maleico [119,120]. Estos agentes mejoran la interacción de los grupos hidroxilo de las fibras con el polímero [121].

I.5.2 Incorporación de aditivos.

Los aditivos son compuestos que se añaden en cantidades bajas, con una doble finalidad: para proteger al polímero frente agentes externos, o para mejorar alguna de sus propiedades. Generalmente se trata de materiales con un coste elevado, por lo que la optimización de la relación polímero/aditivo es un factor clave. Según la Comisión Europea, los aditivos se definen como: “sustancia que se incorpora a los plásticos para lograr un efecto técnico en el producto terminado, y está destinada a ser parte esencial del artículo terminado”.

Los aditivos pueden ser usados para diferentes usos. En la Error! Reference source not found.I.5.1 se resumen los diferentes tipos de aditivos en los distintos usos que pueden aportar a la matriz polimérica.

Tabla I.5.1. Tipos de aditivos empleados en la modificación de polímeros.

Función	Tipo de aditivo
Protección frente agentes externos	Antioxidantes, Estabilizantes UV, Ignifugantes, Fungicidas.
Modificación de color	Colorantes y pigmentos
Modificación de densidad	Espumantes
Modificación de flexibilidad	Plastificantes, cargas de refuerzo o modificadores de impacto
Modificación de rigidez	Agentes de entrecruzamiento
Modificación de compatibilidad	Compatibilizantes
Modificación de procesado	Estabilizantes, lubricantes
Modificación de las propiedades eléctricas	Agentes antiestáticos, aditivos conductores

i. Plastificantes.

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se define a los plastificantes como *“un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea o disminuir el módulo elástico del fundido”*. El proceso de plastificación se produce por la formación de enlaces secundarios entre el plastificante y la cadena polimérica [122]. En general, los plastificantes actúan como *“espaciadores”*, que aumentan la distancia entre cadenas al reducir la interacción de las cadenas y aumentar su movilidad. El principal polímero que se modifica con plastificantes es el PVC, siendo el 80-90% de la producción de plastificantes destinada a la plastificación de este polímero [123].

ii. Retardantes de llama.

Del mismo modo que los combustibles fósiles, las macromoléculas poliméricas tienen facilidad para la combustión en condiciones de altas temperaturas y presencia de oxígeno. Debido a la gran aplicabilidad de los plásticos en la industria, es muy importante reducir la facilidad a la ignición de los polímeros; para ello se emplean aditivos retardantes a la llama.

Son numerosas las aplicaciones en ingeniería en las que se requiere un buen comportamiento frente a la llama: sector de construcción, componentes de maquinaria, instalaciones eléctricas. Dada la naturaleza combustible de los compuestos orgánicos, es prácticamente imposible evitar que arda; sin embargo,

es posible retrasar el proceso de combustión y, por ello, los aditivos empleados se denominan retardantes de llama [124].

Los retardantes de llama actúan sobre los tres elementos que inciden en el proceso de combustión:

- **Naturaleza combustible.** Reducen la naturaleza combustible del polímero. tradicionalmente se han empleado compuestos halogenados [125], aunque en los últimos años se ha trabajado intensamente en el desarrollo de formulaciones libres de halógenos [126].
- **Contacto con oxígeno.** Reducen el contacto directo del polímero con el oxígeno; ello se consigue con la formación de una capa carbonizada en la superficie, o el desprendimiento de gases que reducen la concentración de oxígeno disponibles para la combustión. Destaca el empleo de melanina y pentaeritritol [127].
- **Altas temperaturas.** Reducen las temperaturas del proceso de combustión por enfriamiento; generalmente se trabaja con hidróxidos que se descomponen a temperaturas relativamente bajas, 200 - 300 °C [128].

iii. Modificadores de impacto.

Muchos de los plásticos de uso industrial presentan elevada fragilidad como el policloruro de vinilo (PVC) [129], o el poliestireno (PS) [130], que son quebradizos a temperatura ambiente o las poliamidas [131], y las poliolefinas que son dúctiles a temperatura ambiente y quebradizos a temperaturas bajas.

El principal propósito de los modificadores de impacto es el de absorber la energía de impacto para evitar la propagación de grietas en el polímero. Suelen ser elastómeros con un módulo más bajo en comparación con la matriz polimérica y una temperatura de transición vítrea baja. Para su buena incorporación en el polímero se requiere de una buena compatibilidad [132].

iv. Antioxidantes.

Para aplicaciones en exteriores, los materiales que se exponen a la intemperie deben de ser capaces de soportar la oxidación, la radiación de la luz solar (fundamentalmente las longitudes de onda correspondientes a luz UV), los cambios de temperatura durante las distintas estaciones, cambios de humedad y la contaminación atmosférica que contiene compuestos que pueden degradar los materiales. Esto repercute en una pérdida de propiedades mecánicas como la

pérdida de resistencia a flexión, tracción, elongación, pérdida de brillo, agrietamiento, decoloración, y amarilleamiento [133].

Los antioxidantes actúan mediante diversos mecanismos que protegen al polímero base. Algunos antioxidantes son capaces de captar los radicales libres formados, retrasando, de esta manera, los procesos de oxidación. Las lactonas ofrecen este mecanismo de protección [134]. Por otro lado, los antioxidantes se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios son compuestos químicos capaces de reaccionar con los radicales libres formados; de esta manera, evitan la propagación de radicales libres y, ralentizan el proceso. Destacan los compuestos fenólicos con impedimento estérico. La lignina ha demostrado excelentes propiedades como antioxidante primario en formulaciones con polipropileno (PP) [135]. Los antioxidantes secundarios se encargan de descomponer los hidroperóxidos sin llegar a formar radicales libres. En general, los fosfitos y tioésteres ofrecen buena protección como antioxidantes secundarios [136].

Existen dos tipos de aditivos antioxidantes en función de cómo actúan para proteger al polímero: los antioxidantes primarios y los secundarios. Los antioxidantes primarios se encargan de eliminar los radicales libres para frenar el proceso de oxidación. Existen dos tipos de antioxidantes primarios: los captadores de radicales y los donantes de hidrógeno. Por otro lado, los antioxidantes secundarios son los que se encargan de descomponer los hidroperóxidos para formar productos secundarios inertes y frenar la oxidación del material que protegen.(87)

v. **Estabilizantes radiación UV.**

La luz solar emite radiación en rango visible, infrarrojo y en ultravioleta (UV); la absorción de fotones provenientes de la luz solar por parte de los polímeros causa degradación oxidativa de las moléculas que son fotosensibles [137]. La radiación solar en el espectro visible y en el infrarrojo suelen ser inofensivas para los polímeros, por esto, los estabilizadores se centran en la radiación UV. Los estabilizadores UV actúan como inhibidores o retardantes de los procesos fotoquímicos que tiene lugar en los polímeros. Existen tres grandes grupos de estabilizantes UV.

Absorbedores UV. Su funcionamiento se basa en absorber la radiación y desprenderla sin que llegue a afectar al polímero. Entre estos compuestos, destacan las benzofenonas, los derivados del ácido benzoico y los benzotriazoles [138].

Captadores de radicales libres. Estos estabilizadores atrapan los radicales libres formados durante la fotooxidación de un material polimérico, lo cual dificulta el desarrollo del proceso de oxidación. Entre los compuestos más empleados con este fin, destacan las aminas con impedimento estérico (HALS), ampliamente utilizadas en formulaciones de polímeros [139].

Estabilizadores naturales. En la naturaleza podemos encontrar varios ejemplos de estabilizadores como los tocoferoles, vitamina C, carotenoides, flavonoides, y los compuestos fenólicos [140,141].

vi. **Antimicrobianos.**

En condiciones naturales, los plásticos, de manera general, favorecen el crecimiento biológico de microorganismos como virus, bacterias y hongos [142].

Debido a la preocupación actual sobre el medio ambiente y la gestión de los residuos, la biodegradación de los polímeros es un factor interesante. Sin embargo, se requiere de un período de vida útil garantizada para poder asegurar las propiedades del material durante su tiempo de aplicación. Esto es clave en sectores como el envasado de alimentos, los cuales deben proteger al alimento de microorganismos patógenos para conservar adecuadamente el producto envasado [143]. En este sentido se desarrollan los aditivos antimicrobianos que pueden actuar de dos maneras distintas, como biocidas [144] que acaban con los microorganismos, o como bioestáticos [145], impidiendo el desarrollo y crecimiento. Estos aditivos deben ser de baja toxicidad para evitar la contaminación del material.

vii. **Colorantes y pigmentos.**

Los colorantes y pigmentos son aditivos que se incorporan en la matriz polimérica para modificar el color final del producto. Al tratarse de productos químicos, los colorantes pueden crear sinergias o interferir en el proceso de producción del polímero a causa de la producción de reacciones [146].

Una de las propiedades mecánicas que más se pueden ver afectadas por el uso de colorantes es la resistencia al impacto; esto ocurre en muchos de los pigmentos con base de dióxido de titanio (TiO_2) [147]. Por otro lado, la temperatura de procesamiento de algunos polímeros es muy elevada, por lo que, en estos casos, el colorante/pigmento que se emplee debe mantenerse estable por

encima de estas temperaturas para que no afecte y pueda desempeñar adecuadamente su función.

Los pigmentos empleados en la industria de los polímeros pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos. Los pigmentos inorgánicos suelen presentar un tamaño de partícula grande en comparación con los pigmentos orgánicos. Esto supone que los pigmentos orgánicos ofrecen una mayor facilidad de mezclado e incorporación en los polímeros que los pigmentos inorgánicos.

viii. Espumantes.

La formación de material polimérico espumado ofrece características interesantes como, por ejemplo, baja densidad, buen aislamiento térmico y acústico y buena resistencia a la corrosión. Las espumas poliméricas se pueden elaborar por extrusión o por inyección, con el empleo de agentes espumantes, que desprenden gran cantidad de gas durante su descomposición durante el procesado del polímero [148]. Las azodicarbonamidas se emplean ampliamente en los procesos de espumación; no obstante, el tipo de agente espumante se selecciona en función de las temperaturas de procesado del polímero que se pretende espumar [149].

Entre las espumas poliméricas más comunes en la industria destacan los poliuretanos, que se emplea en muebles, tejidos compuestos, ropa, zapatos, cojines y equipos deportivos. La espuma de polipropileno se puede emplear en la industria militar, transporte y en la industria aeroespacial [150].

ix. Compatibilizantes.

Los compatibilizantes son los aditivos que se añaden para mejorar el resultado y rendimiento de algunas mezclas de polímeros en las que se requiere reducir los efectos negativos de una baja compatibilidad de los polímeros [151].

El proceso de compatibilización se puede realizar de manera reactiva o de manera no reactiva. En la práctica, se emplea comúnmente el proceso de compatibilización reactiva al mismo tiempo que se realiza la extrusión reactiva (REX) [152]. Los reactivos compatibilizantes empleados de manera habitual se basan en polímeros de bajo peso molecular con grupos funcionales que sean reactivos como por ejemplo el anhídrido maleico o algunos acrílicos [153]. También es bastante frecuente el empleo de copolímeros funcionalizados (con

anhídrido maleico, con ácido acrílico, etc.) para mejorar la compatibilidad de mezclas de polímeros [154].

x. **Antiestáticos.**

La gran mayoría de los polímeros convencionales son materiales aislantes, de esta manera, se pueden almacenar las cargas de electricidad estática entre el material polimérico y la superficie a la que están expuestos. En este sentido, el uso de aditivos capaces de disipar la electricidad estática es de especial interés puesto que la aplicación de los polímeros se ha extendido en muchos ámbitos muy diversos como el sector alimenticio, aplicaciones electrónicas, ropa, calzado, electrodomésticos, etc.

Un ejemplo de aplicaciones donde el uso de aditivos antiestáticos es necesario es para maquinaria industrial con conexiones eléctricas que puedan generar un incendio por acumulación de cargas. También es necesario en las suelas de los zapatos, sobre todos para trabadores en industrias que pueden estar en condiciones de riesgo por incendios [155].

I.6 TECNOLOGÍA DE TERMOPLÁSTICOS CON COMPORTAMIENTO IGNÍFUGO.

El comportamiento ignífugo de los materiales poliméricos viene determinado por la presencia de aditivos retardantes de llama. Los retardantes de llama deben ofrecer una serie de propiedades que permitan su uso de forma segura en las formulaciones de plásticos. En primer lugar, deben ser compatibles con el plástico que se desea proteger y, además, la incorporación del aditivo no debe ser compleja. No debe alterar, en la medida de lo posible, el resto de propiedades del material. En general, deben ofrecer los mecanismos de retardante de llama antes de que se produzca la combustión del plástico y, finalmente, no deben emitir compuestos y/o gases tóxicos [156,157].

El oxígeno del aire actúa como comburente y contribuye a la combustión. La acción de algunos retardantes de llama se centra en evitar el contacto del polímero con el oxígeno, reduciendo o, al menos, retardando la combustión del mismo [158]. Algunos aditivos retardantes de llama forman una capa de material carbonizado en la superficie, que reduce el contacto con el oxígeno, contribuyendo a mejorar la resistencia a la llama. Es el caso de la melanina,

ampliamente utilizada en formulaciones retardantes de llama [159]. Otros, retardantes de llama desprenden gases en su descomposición, que aíslan el polímero frente al oxígeno, contribuyendo, de esta manera a mejorar el comportamiento ignífugo. Es el caso del grafito expandido (EG) que está formado por láminas de grafito entre las que se ha intercalado ácido sulfúrico. Cuando se produce la descomposición del grafito, se desprende CO_2 y SO_2 , que contribuyen a aislar el polímero del oxígeno, y también se desprende H_2O , que contribuye a reducir las altas temperaturas [160]. El tercer mecanismo es la reducción de las temperaturas mediante enfriamiento; ello se consigue con la descomposición de determinados hidróxidos como el de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y, aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$. En la **Figura I.6.1** se muestra, el proceso de descomposición de estos hidróxidos, así como sus características más relevantes.

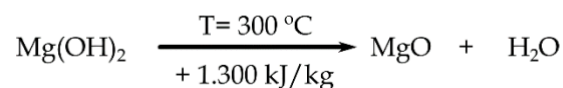
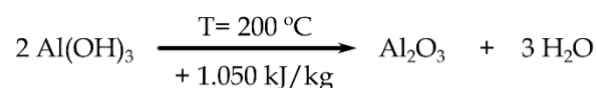


Figura I.6.1. Representación esquemática del proceso de descomposición de los hidróxidos de aluminio y de magnesio.

Los aditivos retardantes de llama son un factor determinante en la mejora del comportamiento al fuego de los materiales poliméricos. Durante el proceso de combustión de los polímeros, se producen unas interacciones tanto físicas como químicas entre las cadenas poliméricas y el aditivo retardante aplicado. Estas interacciones son de alta complejidad, por lo que prevenir su comportamiento resulta una tarea complicada. Por tanto, determinar el aditivo adecuado, con la carga óptima y su dispersión dentro de la matriz polimérica es vital para obtener un buen resultado.

I.6.1 Comportamiento ignífugo y retardante a la llama en polímeros.

Debido al aumento en cuanto a la demanda de materiales poliméricos en la industria, la seguridad es un factor clave para evitar riesgos. En 2020, en España se produjeron como media 47 incendios diarios en hogares y un total de

119 muertes anuales. Los incendios en los hogares se producen en su mayoría a causa de cortocircuitos o malas conexiones eléctricas. Las distintas conexiones eléctricas situadas en los hogares se encuentran recubiertas de polímeros, desde el recubrimiento de cables hasta las regletas y otros apliques utilizados. Por tanto, el uso de materiales que puedan contener el calor y reducir el riesgo de incendio es de vital importancia. Para mediar con este problema, se puede trabajar en dos vías: el uso de polímeros que sean intrínsecamente ignífugos, o el uso de aditivos retardantes a la llama aplicados sobre la matriz polimérica para mejorar su comportamiento al fuego.

Los polímeros que son intrínsecamente ignífugos de manera natural no son frecuentes en comparación con la inmensidad de diferentes polímeros que podemos encontrar actualmente, además de presentar un coste elevado, una producción compleja y unas aplicaciones finales limitadas. Unos ejemplos de estos polímeros intrínsecamente ignífugos son el politetrafluoretileno, las poliimidias o el politidiazol [161]. Por tanto, la alternativa más empleada en el campo de los polímeros con comportamiento al fuego mejorado es el uso de aditivos retardantes a la llama. Los aditivos se suelen aplicar con una alta carga 10-40% en peso habitualmente, para obtener unos buenos resultados. Entre los mecanismos de actuación de los retardantes de llama en polímeros destacan los siguientes.

i. Formación de capa de protección.

Estos aditivos forman un “escudo” con una baja conductividad térmica sobre la superficie del material que protegen de manera que tratan de reducir la transferencia de calor del material. Un ejemplo de este tipo de aditivos son los derivados del fósforo, boratos inorgánicos o compuestos a base de silicio [162]. El comportamiento más habitual de estos aditivos es la formación de una capa de material carbonizado con intumescencia que protege al material y frena la combustión (**Figura I.6.2**).



Figura I.6.2. Ejemplo de intumescencia tras ensayo de cono calorimétrico en PA con grafito expandido como aditivo.

ii. Por enfriamiento.

Estos aditivos basan su funcionamiento en su comportamiento de degradación por su exposición a altas temperaturas. Esta degradación del aditivo genera una respuesta endotérmica que enfría al compuesto para reducir o frenar la combustión. Uno de los más empleados es el trihidróxido de aluminio (ATH). Se suelen emplear en cargas bastante elevadas en torno al 60% en peso para los termoplásticos [163].

iii. Por dilución.

El mecanismo de retardancia de la llama por dilución se basa en la incorporación de sustancias inertes como la tiza o el talco y aditivos que generan gases inertes que diluyen el combustible, de manera que se reduce la cantidad de material combustible presente en el polímero [161].

I.6.2 Aditivos retardantes de llama de uso industrial.

En la industria podemos encontrar una gran variedad de aditivos retardantes de llama. En función de su composición podemos encontrar aditivos basados en hidróxidos inorgánicos, halógenos, compuestos fosforados, basados en nitrógeno, silicio, boro y basados en polímeros.

i. Aditivos hidratados o hidróxidos inorgánicos.

Los aditivos derivados de hidróxidos inorgánicos se caracterizan por presentar un bajo coste y ser de fácil manipulación. Esto los hace muy interesantes para su procesado e incorporación en distintas formulaciones junto con termoplásticos. Se suelen añadir en cantidades cercanas al 50% en peso. El más usado es el aluminio trihidratado [164].

Durante la combustión, el aditivo actúa como disipador de calor al generarse una respuesta endotérmica durante su exposición a altas temperaturas. Esto evita o retrasa el momento en que el polímero alcanza la temperatura necesaria para su degradación. Además, también pueden disminuir la cantidad de humo generado durante la combustión [165].

ii. Aditivos basados en halógenos.

Estos aditivos son los más comunes gracias a su bajo coste y su gran efectividad. En este grupo encontramos halógenos como alquenos, cicloalquenos y estirenos. Dentro de la familia de los halógenos, el yodo no presenta la suficiente estabilidad como para ser usado como retardante de llama, por lo que se emplean habitualmente aditivos derivados del flúor, cloro y bromo. El bromo es más efectivo que los compuestos clorados, pero tiene un coste muy elevado.

Los radicales generados en la degradación térmica pueden interactuar con el polímero para formar haluros de hidrógeno que inhiben la reacción de propagación de radicales. Durante la combustión se crean radicales OH y H de alta energía que son captados por los radicales halogenados del aditivo [166].

Sin embargo, estos aditivos pueden generar una gran cantidad de carbón durante la combustión, lo cual provoca una gran liberación de humo denso. Otro inconveniente es la elevada toxicidad de estos compuestos, desprendiendo contaminantes atmosféricos nocivos para la salud. En la última década se ha trabajado de forma intensa en el desarrollo de aditivos retardantes de llama libres de halógenos, con el fin de evitar la problemática ligada al empleo de estos compuestos [167].

iii. Aditivos basados en compuestos fosforados.

Estos aditivos basan su mecanismo en la restricción de radicales libres y la formación de una capa protectora que protege al sustrato de las llamas y el oxígeno. Actúan en la fase condensada cambiando la ruta pirolítica de los polímeros, reduciendo también los combustibles gaseosos. Los compuestos más habituales empleados dentro de este grupo son los fosfatos de amonio, organofosfatos, fósforo rojo y óxidos de fosfina [168,169]. En la industria se emplean polioles que contienen fósforo para proteger la espuma de poliuretano que se emplea comúnmente en el sector de la construcción [170].

También pueden actuar como retardante de llama por intumescencia, generando una capa superficial carbonizada que frena la combustión del polímero. Este tipo de efecto es interesante desde el punto de vista ecológico y tóxico ya que, al no contener halógenos, los gases de descomposición liberados son principalmente amoníaco y agua. Los más usados son una mezcla de compuestos de melanina, dipentaeritriol y fosfato de amonio [171].

iv. Aditivos basados en nitrógeno.

En este grupo se emplean derivados de la urea, guanidina y derivados del ácido cianhídrico. Son comunes para mejorar el comportamiento al fuego de los materiales celulósicos [172].

La liberación de nitrógeno durante la combustión diluye los productos de descomposición de polímeros inestables haciéndolos menos combustibles. Presentan una eficiencia más baja que los halógenos y derivados de fósforo; sin embargo, son menos tóxicos ya que liberan menos humos y no dañan al medio ambiente [173].

v. Aditivos basados en silicio.

El funcionamiento de los aditivos de base de silicio consiste en la disposición de una capa superficial protectora repartida eficientemente sobre la superficie expuesta del material para protegerlo frente a altas temperaturas.

El más común es el polidimetilsiloxano (PDMS), aunque también se emplean sílices, organosilicatos y silicatos [174].

Recientes estudios demuestran que el uso de estos retardantes de llama reduce la ratio de liberación de calor (HRR) y el valor máximo de calor liberado (pHRR) en el ensayo del cono calorimétrico; esto se debe debido a la disminución de la pérdida de masa gracias a la presencia de carga cerámica.

En los últimos años se han desarrollado avances en el uso de nanoarcillas como alternativa a los silicatos convencionales. Estos han ofrecido buenos resultados con contenidos inferiores al 10% en peso [175].

vi. Aditivos basados en boro.

Los aditivos borados suelen presentarse como moléculas hidratadas que al evaporarse el agua de hidratación se forma una reacción endotérmica que enfría el polímero, se genera carbonilla que provoca hinchamiento de la superficie del polímero y formación de una capa intumesciente que protege al polímero del calor. A temperaturas superiores a los 500 °C el ácido bórico y el óxido de boro forman una capa vítrea protectora [173].

Los compuestos más empleados basados en boro son el ácido bórico, el bórax y boratos de zinc. Los materiales poliméricos comunes sobre los que se suelen aplicar estos aditivos son la celulosa y espumas de poliuretano [176].

vii. Aditivos basados en estructuras poliméricas.

En el campo de los aditivos retardantes a la llama también se pueden emplear otros polímeros que actúen directamente como retardantes. El uso de polímeros intrínsecamente retardantes en mezcla con el polímero base que se pretende proteger es una vía interesante, ya que no modifica tanto las propiedades físicas y mecánicas del material como lo pueden hacer el resto de los aditivos.

Sin embargo, el uso de polímeros que actúen como retardantes no se ha desarrollado demasiado en la industria frente a los aditivos. Un ejemplo de polímeros retardantes son el polidibromoestireno y polifosfacenos [177,178].

I.6.3 Aditivos retardantes de llama de origen natural.

Tal y como se ha comentado en el punto anterior, existe una gran variedad de aditivos retardantes de llama industriales. Estos se han empleado mayoritariamente a lo largo de las últimas décadas para mejorar las características de los materiales frente al fuego. Sin embargo, la preocupación medioambiental por el impacto que pueden provocar estos compuestos durante la combustión, ligados a problemas de aumento de toxicidad y riesgo para la salud, ha llevado al desarrollo y la búsqueda de aditivos de origen natural que supongan buenos resultados y reduzcan los inconvenientes mencionados.

A diferencia de los aditivos retardantes de llama de uso industrial descritos anteriormente con distintos mecanismos de actuación, los aditivos naturales retardantes de llama, basan su funcionamiento en la formación de una capa de carbón que reduce la difusión térmica y de oxígeno desde la superficie hacia capas interiores del material.

i. Celulosa.

Su estructura se compone de cadenas fibrosas tridimensionales estabilizadas y unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals. Cuando se somete a altas temperaturas, la celulosa produce estructuras carbonizadas durante su descomposición térmica. El proceso de formación de carbón a partir de la celulosa depende de varios factores como la temperatura y velocidad de calentamiento, grado de cristalinidad, área superficial de las partículas de celulosa y el grado de polimerización [179,180].

La principal ruta de mejora de las propiedades ignífugas de la celulosa se basan en la modificación química. El proceso de modificación más empleado es la fosforilación [181]. La presencia de compuestos que contienen fósforo favorece la formación de productos sólidos en lugar de gases volátiles, lo cual decanta la degradación térmica hacia la formación de carbón, el cual actúa como aislante y protector de la zona interna no quemada formando una barrera que reduce la difusión térmica y de oxígeno hacia el interior [182].

ii. Hemicelulosa.

Las hemicelulosas están constituidas por cadenas de bajo peso molecular ramificadas de varios azúcares. Junto con la lignina, en la naturaleza se encuentra principalmente en las plantas contribuyendo a la estructura de la formación de la pared celular aportando rigidez entrecruzando las microfibrillas de celulosa.

Debido al bajo peso molecular de la hemicelulosa, su descomposición térmica es rápida y se produce a temperaturas cercanas a 180 °C. Durante la combustión, se llevan a cabo reacciones de deshidratación y descarboxilación, estas reacciones provocan una repolimerización aleatoria entre los radicales libres que lleva a la formación de una gran cantidad de carbón. Sin embargo, sus aplicaciones dentro de matrices poliméricas es limitada a causa de tener una temperatura de degradación térmica baja, lo cual dificulta su procesado sin degradarse [183].

iii. Almidón como retardante de llama.

Como retardante de llama, el almidón basa su funcionamiento de protección del material en el fenómeno de la intumescencia. Se suele emplear combinado con retardantes industriales a base de fósforo y nitrógeno. Por ejemplo, el PLA con aditivo de almidón entre un 1% y 5% en peso de retardante a base de fósforo mejora las propiedades ignífugas del material al inhibir el goteo del material [184].

Por otro lado, también se han obtenido buenos resultados frente al fuego empleando almidón oxidado como aditivo. El almidón oxidado forma más fácilmente una capa espumada de coque que ayuda a reducir la temperatura del material al que protege [185].

iv. **Quitosano.**

Desde el punto de vista de los aditivos retardantes a la llama, el quitosano puede usarse como agente formador de carbón debido a tener una estructura de carbohidrato con grupos hidroxilo [186]. Se han encontrado buenas aplicaciones combinando quitosano combinado con fósforo y con arcillas en materiales poliméricos con respuesta intumescentes que frenan la combustión del compuesto [187,188].

v. **Lignina.**

La degradación térmica de la lignina es un proceso complejo que genera diferentes cantidades de carbón en función de las temperaturas a las que se expone, la presencia de otros compuestos y el origen botánico y el proceso de extracción [189].

En combinación con el polipropileno, se han obtenido buenos resultados con un contenido entre el 15% y 20% en peso para mejorar su comportamiento al fuego. Reduce el pico máximo de liberación de calor ($pHRR$) y el calor total liberado (THR) con el aumento de la carga. La capa de residuo carbonizado reduce la difusión de oxígeno y calor [190].

I.7 COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO DE LAS POLIAMIDAS Y ESTRATEGIAS DE MEJORA.

I.7.1 Comportamiento al fuego de las poliamidas.

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 buenas propiedades ignífugas y retardantes de llama [191]. El proceso de combustión de la poliamida genera una liberación de gases volátiles inflamables, una alta tasa de liberación de calor y, en consecuencia, se alcanzan altas temperaturas.

El desarrollo de aditivos retardantes 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 [192]. Muchos de estos son aditivos a base de fósforo [193,194], como el hipofosfito de aluminio (AIHP), con muy buenos resultados para mezclas considerando polímeros sostenibles como el ácido poliláctico o el alcohol polivinílico [195]. 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 [196]. En otros casos, se han utilizado aditivos retardantes de llama que contienen elementos distintos del fósforo, como grafito expandido [197], nanoarcillas y nanosilicatos [198], u óxidos de grafito [199]. En este contexto, la búsqueda de este tipo de aditivos más naturales ha encontrado elementos como los nanotubos de halloysita (HNT) [200], u otros compuestos como los aditivos retardantes de llama de origen natural.

I.7.2 Mejora de las propiedades ignífugas de las poliamidas.

i. Retardantes de llama industriales.

La mezcla de sulfamato de guanidina (GAS) y polifosfato de melanina (MPP) se puede emplear para mejorar el comportamiento frente al fuego de la poliamida. El estudio realizado por Coquelle *et al.* [192] demostró que tras la adición de esta mezcla, el pico de la tasa de emisión de calor se reduce ligeramente; sin embargo, se produce una reducción en el tiempo de ignición con respecto a la PA6 sin modificar y se aumenta la emisión total de calor desprendida como consecuencia del aumento del tiempo total de inflamación del material. Respecto al valor límite de oxígeno se consigue un aumento en el valor obtenido, aumentando la concentración necesaria de oxígeno para la ignición, de 28% a 37% para la PA6 y la PA6 con un 2,5% en peso de GAS y 2,5% de MPP.

El polifosfato de amonio (APP) es el aditivo industrial retardante de llama más empleado para proteger a los polímeros. En combinación con la PA6, un contenido de APP del 12% en peso puede variar el valor del índice límite de oxígeno del 21,5% al 25%, además de reducir en torno a un 15% el valor máximo de la tasa de liberación de calor. Diversos estudios demuestran que la incorporación de polisiloxano junto con el APP incrementa la mejora de respuesta frente al fuego [201].

El fósforo rojo es un alótropo del fósforo blanco que se obtiene calentándolo a 200 °C bajo presión. El fósforo rojo es un buen aditivo retardante

de llama para la poliamida combinado con rellenos de fibra de vidrio con cargas relativamente bajas (alrededor de 5-10% en peso). Su comportamiento durante la combustión se basa en la oxidación del fósforo rojo a derivados del ácido fosforoso, creando una estructura carbonizada en la superficie [202].

Además del fósforo rojo, se han encontrado otros derivados del fósforo en la industria con buenos resultados como aditivos ignifugantes para las poliamidas. El uso de fosfatos, fosfonatos y fosfinatos orgánicos en lugar de aditivos halogenados [203]. Entre los compuestos usados en la industria destacan los fosfinatos de aluminio (AlPi) que actúan como inhibidores de llama y el polifosfato de melanina (MPP), el cual actúa como agente de dilución de los gases combustibles. Se han encontrado también resultados con buena resistencia a la pirolisis en PA66 con refuerzo de fibra de vidrio y una mezcla de aditivos de AlPi y MPP [204].

La melanina es un compuesto orgánico formado por la unión de tres moléculas de cianamida formando un heterociclo aromático. Combinada con la poliamida, actúa como retardante de llama como disipador de calor y como agente de dilución de oxígeno y gases combustibles. Su aplicación como aditivo retardante de llama a nivel industrial es en combinación con otros compuestos [205].

ii. Retardantes de llama derivados de compuestos renovables.

Las arcillas empleadas como aditivos para mejorar el comportamiento frente al fuego de las poliamidas pueden ofrecer buenos resultados. Su mecanismo como retardante no está totalmente definido, ya que tiene dos grandes aceptaciones. Por un lado, se cree que basa su funcionamiento en la formación de una barrera superficial protectora de arcilla combinada con restos de carbón generados durante la combustión [206]. Por otro lado, se piensa que el funcionamiento de las arcillas durante la combustión es por atrapamiento de radicales que se generan durante la combustión por el hierro paramagnético que se encuentra dentro de la arcilla [207].

El hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, es un compuesto inorgánico. Se puede encontrar en la naturaleza mezclado con otros minerales. En su forma pura se trata de un sólido blanco sin brillo y de apariencia amorfa. En combinación con termoplásticos como la poliamida, durante la degradación térmica libera agua durante la reacción de hidrólisis que se produce de manera endotérmica. De esta forma, se ha encontrado que el hidróxido de magnesio es un buen

ignifugante al producir reacciones endotérmicas que absorben energía y enfrían al material, genera agua que es capaz de diluir los gases de combustión de la poliamida que son volátiles e inflamables y además genera una costra mineral que limita la transferencia de calor desde la superficie hacia el interior del material. Sin embargo, para ofrecer buenos resultados se requiere de cargas elevadas de material en torno al 60% en peso, pudiendo interferir en las propiedades mecánicas del material [208].

Las ligninas son una alternativa natural a los retardantes de llama industriales. Su uso en la protección de poliamidas es interesante tal y como demuestran diversas investigaciones [209,210].

El ácido tánico es un polifenol natural que se puede encontrar principalmente en las plantas. Su principal función es como antioxidante. En la industria alimenticia se emplea para conservar los alimentos bajo una limitación permitida en cuanto a la cantidad aplicable. Debido a su baja capacidad de liberación de calor durante su degradación térmica y su facilidad de formación de carbonilla, se puede emplear como aditivo retardante a la llama. El reciente estudio desarrollado por Xia *et al.* [211], confirmó el efecto del ácido tánico como aditivo ignifugante para la PA6. El inconveniente principal del ácido tánico es su degradación y pérdida de propiedades a temperaturas de procesamiento de la PA6. Estas limitaciones se pueden reducir mediante la modificación selectiva del ácido tánico.

El ácido fítico (IP₆) constituye la principal fuente de almacenamiento de fósforo en muchos tejidos vegetales. Se puede extraer generalmente de cereales, fríjoles y plantas oleaginosas. Liu *et al.* [212], realizaron un estudio del efecto del IP₆ como retardante de llama sobre tejidos de PA66. Se realizaron muestras preparadas con recubrimiento de IP₆ formadas por la reacción de hidratación entre las biomoléculas de ácido fítico durante el acabado. El principal mecanismo de actuación durante la degradación térmica fue la reducción del goteo durante la fusión y la intumescencia con formación de carbón para frenar la combustión del polímero [52].

REFERENCIAS.

- [1] Mijangos, C. 100 años de ciencia de polímeros en el mundo, 73 años en nuestro país. *An. Quim.* **2020**, *116*, 214-222.
- [2] Tippur, H. Introduction to plastics engineering. *J. Eng. Mater-T. ASME* **2021**, *143*, 036501.
- [3] Pervaiz, M.; Faruq, M.; Jawaid, M.; Sain, M. Polyamides: Developments and applications towards next-generation engineered plastics. *Curr. Org. Synth.* **2017**, *14*, 146-155.
- [4] Hergenrother, P.M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: An overview. *High Perform. Polym.* **2003**, *15*, 3-45.
- [5] Khodakarami, M.; Alagha, L. High-performance polymers for separation and purification processes: An overview. *Polym-Plast. Technol.* **2017**, *56*, 2019-2042.
- [6] Ramgobin, A.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. Thermal degradation and fire behavior of high performance polymers. *Polym. Rev.* **2019**, *59*, 55-123.
- [7] Sharma, C.; Edatholath, S.S.; Unni, A.R.; Patro, T.U.; Aswal, V.K.; Rath, S.K.; Harikrishnan, G. A pre-polyaddition mediation of castor oil for polyurethane formation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43964.
- [8] Moshinsky, L. Curing of epoxy-amine systems: The topological model of polyaddition producing branched macromolecules. *Polimery* **1999**, *44*, 533-540.
- [9] Ali, D.; Al-Zuheiri, A.M.; Sweileh, B.A. Green ion-exchange bisfuranic polyamides by polycondensation with bio-based diamines. *Green Mater.* **2020**, *8*, 24-31.
- [10] Yang, Z.F.; Li, X.; Xu, F.; Wang, W.W.; Shi, Y.Q.; Zhang, Z.C.; Fang, W.J.; Liu, L.; Zhang, S.J. Synthesis of bio-based polycarbonate via one-step melt polycondensation of isosorbide and dimethyl carbonate by dual site-functionalized ionic liquid catalysts. *Green Chem.* **2021**, *23*, 447-456.
- [11] Wolff, R.; Ehrmann, K.; Knaack, P.; Seidler, K.; Gorsche, C.; Koch, T.; Stampfl, J.; Liska, R. Photo-chemically induced polycondensation of a pure phenolic resin for additive manufacturing. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 768-777.
- [12] Zhou, Y.X.; Rangari, V.; Mahfuz, H.; Jeelani, S.; Mallick, P.K. Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2005**, *402*, 109-117.
- [13] Maafa, I.M. Pyrolysis of polystyrene waste: A review. *Polymers* **2021**, *13*, 225.

- [14] Pita, V.; Sampaio, E.E.M.; Monteiro, E.E.C. Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. *Polym. Test.* **2002**, *21*, 545-550.
- [15] Sadat-Shojai, M.; Bakhshandeh, G.-R. Recycling of PVC wastes. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 404-415.
- [16] Sousa, A.F.; Patricio, R.; Terzopoulou, Z.; Bikiaris, D.N.; Stern, T.; Wenger, J.; Loos, K.; Lotti, N.; Siracusa, V.; Szymczyk, A., *et al.* Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts. *Green Chem.* **2021**, *23*, 8795-8820.
- [17] Ignatyev, I.A.; Thielemans, W.; Vander Beke, B. Recycling of polymers: A review. *Chemsuschem* **2014**, *7*, 1579-1593.
- [18] Margolis, J.M. *Engineering plastics handbook*. McGraw-Hill Education: **2005**.
- [19] Kohan, M.L. *Nylon plastics handbook*. Carl Hanser Verlag: **1999**.
- [20] Colonna, M.; Berti, C.; Binassi, E.; Fiorini, M.; Sullalti, S.; Acquasanta, F.; Vannini, M.; Di Gioia, D.; Aloisio, I.; Karanam, S., *et al.* Synthesis and characterization of imidazolium telechelic poly(butylene terephthalate) for antimicrobial applications. *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 133-141.
- [21] Saquing, C.D.; Tang, C.; Monian, B.; Bonino, C.A.; Manasco, J.L.; Alsberg, E.; Khan, S.A. Alginate-polyethylene oxide blend nanofibers and the role of the carrier polymer in electrospinning. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8692-8704.
- [22] Tian, Y.; Jiao, Q.; Ding, H.; Shi, Y.; Liu, B. The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films. *Polymer* **2006**, *47*, 3866-3873.
- [23] Baena, J.C.; Wu, J.; Peng, Z. Wear performance of UHMWPE and reinforced UHMWPE composites in arthroplasty applications: A review. *Lubricants* **2015**, *3*, 413-436.
- [24] Xie, Y.; Ye, F.; Chen, W.; Tang, J.; Liu, P. Preparation of high-strength and lightweight microcellular polysulfone foam with a segregated CNT network for excellent electromagnetic shielding. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 11994-12003.
- [25] Yang, Y.; Li, S.-Y.; Bao, R.-Y.; Liu, Z.-Y.; Yang, M.-B.; Tan, C.-B.; Yang, W. Progress in polyketone materials: Blends and composites. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 1478-1487.
- [26] Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-polyethylene (bio-PE), bio-polypropylene (bio-PP) and bio-poly(ethylene terephthalate) (bio-PET): Recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers* **2020**, *12*, 1641.
- [27] Morschbacker, A. Bio-ethanol based ethylene. *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 79-84.

- [28] de Oliveira, C.C.N.; Zotin, M.Z.; Rochedo, P.R.R.; Szklo, A. Achieving negative emissions in plastics life cycles through the conversion of biomass feedstock. *Biofuel. Bioprod. Bior.* **2021**, *15*, 430-453.
- [29] Chen, G.-Q.; Patel, M.K. Plastics derived from biological sources: Present and future: A technical and environmental review. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2082-2099.
- [30] Harmsen, P.F.H.; Hackmann, M.M.; Bos, H.L. Green building blocks for bio-based plastics. *Biofuel. Bioprod. Bior.* **2014**, *8*, 306-324.
- [31] van Haveren, J.; Scott, E.L.; Sanders, J. Bulk chemicals from biomass. *Biofuel. Bioprod. Bior.* **2008**, *2*, 41-57.
- [32] Tachibana, Y.; Kimura, S.; Kasuya, K.-i. Synthesis and verification of biobased terephthalic acid from furfural. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8249.
- [33] Miller, K.K.; Zhang, P.; Nishizawa-Brennen, Y.; Frost, J.W. Synthesis of biobased terephthalic acid from cycloaddition of isoprene with acrylic acid. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2053-2056.
- [34] Zhang, M.; Lai, W.; Su, L.; Lin, Y.; Wu, G. A synthetic strategy toward isosorbide polycarbonate with a high molecular weight: The effect of intermolecular hydrogen bonding between isosorbide and metal chlorides. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3380-3389.
- [35] Hauenstein, O.; Agarwal, S.; Greiner, A. Bio-based polycarbonate as synthetic toolbox. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11862.
- [36] Park, S.-A.; Jeon, H.; Kim, H.; Shin, S.-H.; Choy, S.; Hwang, D.S.; Koo, J.M.; Jegal, J.; Hwang, S.Y.; Park, J., *et al.* Sustainable and recyclable super engineering thermoplastic from biorenewable monomer. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2601.
- [37] Miao, S.; Zhang, S.; Su, Z.; Wang, P. Synthesis of bio-based polyurethanes from epoxidized soybean oil and isopropanolamine. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1929-1936.
- [38] Biswas, A.; Cheng, H.N.; Kim, S.; Appell, M.; Boddu, V.; Alves, C.R.; Furtado, R.F. Preparation of sorbitol-based polyurethanes and their semiinterpenetrating polymer networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47602.
- [39] Khanderao, J.C.; Gite, V.V. Fully biobased polyester polyols derived from renewable resources toward preparation of polyurethane and their application for coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47558.
- [40] Skoog, E.; Shin, J.H.; Saez-Jimenez, V.; Mapelli, V.; Olsson, L. Biobased adipic acid - the challenge of developing the production host. *Biotechnol. Adv.* **2018**, *36*, 2248-2263.

- [41] Dros, A.B.; Larue, O.; Reimond, A.; De Campo, F.; Pera-Titus, M. Hexamethylenediamine (HMDA) from fossil- vs. Bio-based routes: An economic and life cycle assessment comparative study. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4760-4772.
- [42] Beerthuis, R.; Rothenberg, G.; Shiju, N.R. Catalytic routes towards acrylic acid, adipic acid and epsilon-caprolactam starting from biorenewables. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1341-1361.
- [43] Martino, L.; Basilissi, L.; Farina, H.; Ortenzi, M.A.; Zini, E.; Di Silvestro, G.; Scandola, M. Bio-based polyamide 11: Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures. *Eur. Polym. J.* **2014**, *59*, 69-77.
- [44] Ma, W.; Chen, K.; Li, Y.; Hao, N.; Wang, X.; Ouyang, P. Advances in cadaverine bacterial production and its applications. *Engineering* **2017**, *3*, 308-317.
- [45] Abedini, F.; Ebrahimi, M.; Roozbehani, A.H.; Domb, A.J.; Hosseinkhani, H. Overview on natural hydrophilic polysaccharide polymers in drug delivery. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29*, 2564-2573.
- [46] Lenz, R.W.; Marchessault, R.H. Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1-8.
- [47] Hammann, F.; Schmid, M. Determination and quantification of molecular interactions in protein films: A review. *Materials* **2014**, *7*, 7975-7996.
- [48] Esa, F.; Tasirin, S.M.; Rahman, N.A. In *Overview of bacterial cellulose production and application*, 2nd International Conference on Agricultural and Food Engineering (CAFE), Kuala Lumpur, MALAYSIA, 2014; Kuala Lumpur, MALAYSIA, **2014**; pp 113-119.
- [49] Moon, R.J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3941-3994.
- [50] Nechyporchuk, O.; Belgacem, M.N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind. Crop. Prod.* **2016**, *93*, 2-25.
- [51] Anitha, A.; Sowmya, S.; Kumar, P.T.S.; Deepthi, S.; Chennazhi, K.P.; Ehrlich, H.; Tsurkan, M.; Jayakumar, R. Chitin and chitosan in selected biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1644-1667.
- [52] Deng, H.; Jia, Y.; Zhang, Y. Protein structure prediction. *Int. J. Mod. Phys. B* **2018**, *32*, 1840009.
- [53] Zubeldia, F.; Ansorena, M.R.; Marcovich, N.E. Wheat gluten films obtained by compression molding. *Polym. Test.* **2015**, *43*, 68-77.
- [54] Yue, L.; Meng, Z.; Yi, Z.; Gao, Q.; Mao, A.; Li, J. Effects of different denaturants on properties and performance of soy protein-based adhesive. *Polymers* **2019**, *11*, 1262.

- [55] Rojas-Lema, S.; Nilsson, K.; Trifol, J.; Langton, M.; Gomez-Caturla, J.; Balart, R.; Garcia-Garcia, D.; Moriana, R. Faba bean protein films reinforced with cellulose nanocrystals as edible food packaging material. *Food Hydrocolloid*. **2021**, *121*, 107019.
- [56] Schwarzenbrunner, R.; Barbu, M.C.; Petutschnigg, A.; Tudor, E.M. Water-resistant casein-based adhesives for veneer bonding in biodegradable ski cores. *Polymers* **2020**, *12*, 1745.
- [57] Danganan, K.; Tomasula, P.M.; Qi, P. Structure and function of protein-based edible films and coatings. in *Edible Films and Coatings for Food Applications*, SpringerLink **2009**; pp. 25-56.
- [58] Suriyamongkol, P.; Weselake, R.; Narine, S.; Moloney, M.; Shah, S. Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants - a review. *Biotechnol. Adv.* **2007**, *25*, 148-175.
- [59] Grigore, M.E.; Grigorescu, R.M.; Iancu, L.; Ion, R.-M.; Zaharia, C.; Andrei, E.R. Methods of synthesis, properties and biomedical applications of polyhydroxyalkanoates: A review. *J. Biomat. Sci-Polym. E.* **2019**, *30*, 695-712.
- [60] McAdam, B.; Brennan Fournet, M.; McDonald, P.; Mojicevic, M. Production of polyhydroxybutyrate (PHB) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics. *Polymers* **2020**, *12*.
- [61] Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. Review - properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *J. Mat. Sci.* **2000**, *35*, 523-545.
- [62] Chen, Y.; Hung, S.-T.; Chou, E.; Wu, H.-S. Review of polyhydroxyalkanoates materials and other biopolymers for medical applications. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2018**, *15*, 105-121.
- [63] Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Alvarez, V. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polym. Lett.* **2014**, *8*, 791-808.
- [64] Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable polymers. *Materials* **2009**, *2*, 307-344.
- [65] Luijsterburg, B.; Goossens, H. Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. *Resour. Conserv. Recy.* **2014**, *85*, 88-97.
- [66] Huang, S.; Wang, H.; Ahmad, W.; Ahmad, A.; Ivanovich Vatin, N.; Mohamed, A.M.; Deifalla, A.F.; Mehmood, I. Plastic waste management strategies and their environmental aspects: A scientometric analysis and comprehensive review. *Int. J. Env. Res. Pub. He.* **2022**, *19*, 4556.
- [67] Schyns, Z.O.G.; Shaver, M.P. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000415.

- [68] Rahimi, A.; Garcia, J.M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0046.
- [69] Li, C.T.; Zhuang, H.K.; Hsieh, L.T.; Lee, W.J.; Tsao, M.C. Pah emission from the incineration of three plastic wastes. *Environ. Int.* **2001**, *27*, 61-67.
- [70] Boz, Z.; Korhonen, V.; Sand, C.K. Consumer considerations for the implementation of sustainable packaging: A review. *Sustainability* **2020**, *12*, 2192.
- [71] Al-Salem, S.M.; Lettieri, P.; Baeyens, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Prog. Energ. Combust.* **2010**, *36*, 103-129.
- [72] Jiun, Y.L.; Tze, C.T.; Moosa, U.; Tawawneh, M.a.A. Effects of recycling cycle on used thermoplastic polymer and thermoplastic elastomer polymer. *Polym. Polym. Compos.* **2016**, *24*, 735-739.
- [73] Inculet, II; Castle, G.S.P.; Brown, J.D. Electrostatic separation of plastics for recycling. *Particul. Sci. Technol.* **1998**, *16*, 91-100.
- [74] Zhao, Y.-B.; Lv, X.-D.; Ni, H.-G. Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere* **2018**, *209*, 707-720.
- [75] Agüero, A.; del Carmen Morcillo, M.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding. *Polymers* **2019**, *11*, 1908.
- [76] Okan, M.; Aydin, H.M.; Barsbay, M. Current approaches to waste polymer utilization and minimization: A review. *J. Chem. Technol. Biot.* **2019**, *94*, 8-21.
- [77] de Marco, I.; Caballero, B.; Torres, A.; Laresgoiti, M.F.; Chomon, M.J.; Cabrero, M.A. Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis. *J. Chem. Technol. Biot.* **2002**, *77*, 817-824.
- [78] Stelmachowski, M. Feedstock recycling of waste polymers by thermal cracking in molten metal: Thermodynamic analysis. *J. Mater. Cycles Waste* **2014**, *16*, 211-218.
- [79] Sinha, V.; Patel, M.R.; Patel, J.V. PET waste management by chemical recycling: A review. *J. Polym. Environ.* **2010**, *18*, 8-25.
- [80] Lea, W.R. Plastic incineration versus recycling: A comparison of energy and landfill cost savings. *J. Hazard. Mater.* **1996**, *47*, 295-302.
- [81] Sharma, R.; Sharma, M.; Sharma, R.; Sharma, V. The impact of incinerators on human health and environment. *Rev. Environ. Health* **2013**, *28*, 67-72.
- [82] Kyrikou, I.; Briassoulis, D. Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review. *J. Polym. Environ.* **2007**, *15*, 125-150.

- [83] Li, X.; He, Y.; Dong, X.; Ren, X.; Gao, H.; Hu, W. Effects of hydrogen-bonding density on polyamide crystallization kinetics. *Polymer* **2020**, *189*, 122165.
- [84] Sato, Y.; Ito, A.; Maeda, S.; Yamaguchi, M. Structure and optical properties of transparent polyamide 6 containing lithium bromide. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.* **2018**, *56*, 1513-1520.
- [85] Xu, S.; Sun, L.; He, J.; Han, H.; Wang, H.; Fang, Y.; Wang, Q. Effects of licl on crystallization, thermal, and mechanical properties of polyamide 6/ wood fiber composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E1574-E1580.
- [86] Li, M.; Zhong, Y.; Wang, Z.; Fischer, A.; Ranft, F.; Drummer, D.; Wu, W. Flame retarding mechanism of polyamide 6 with phosphorus-nitrogen flame retardant and DOPO derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 42932.
- [87] Pant, H.R.; Bajgai, M.P.; Ki Taek, N.; Seo, Y.A.; Pandeya, D.R.; Hong, S.T.; Kim, H.Y. Electrospun nylon-6 spider-net like nanofiber mat containing TiO₂ nanoparticles: A multifunctional nanocomposite textile material. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 124-130.
- [88] van den Broek, L.A.M.; Knoop, R.J.I.; Kappen, F.H.J.; Boeriu, C.G. Chitosan films and blends for packaging material. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *116*, 237-242.
- [89] Desio, G.P. Characterization and properties of polyphthalamide/polyamide blends and polyphthalamide/polyamide/polyolefin blends. *J. Vinyl Addit. Tech.* **1996**, *2*, 229-234.
- [90] Lyons, J.S.; Tinio, E.G.; Berry, S.F. Creep, stress rupture, and isothermal aging of reinforced polyphthalamide. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 1169-1177.
- [91] Ferrito, S.J.; Ieee, D.; Elect Insulat, S.O.C. In *An analytical approach toward monitoring degradation in engineering thermoplastic materials used for electrical applications*, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Millbrae, Ca, **1996**.
- [92] Siengchin, S.; Chuaping, S.; Mann, T. Glass fiber/polyphthalamide composites for 3D-molded interconnect devices application: Structure and properties. *Polym-Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55*, 1613-1622.
- [93] Ficici, F. Investigation of thrust force in drilling polyphthalamide (PPA) composites. *Measurement* **2021**, *182*, 1095005.
- [94] Finocchiaro, P.; Consiglio, G.A.; Imbrogiano, A.; Failla, S.; Samperi, F.; Sebastiano, B.; Concetto, P.; Giuseppina, S. Synthesis and characterization of novel polyamides from new aromatic phosphonate diamine monomer. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2639-2651.
- [95] Bahners, T.; Schlosser, U.; Gutmann, J. Characterization of the mechanical properties of technical fibers at extreme strain rates. *Macromol. Mat. Eng.* **2012**, *297*, 550-558.

- [96] Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; de la Pena, J.L. High-performance aromatic polyamides. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 623-686.
- [97] van Velthoven, J.L.J.; Gootjes, L.; Noordover, B.A.J.; Meuldijk, J. Bio-based, amorphous polyamides with tunable thermal properties. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 57-66.
- [98] Kind, S.; Neubauer, S.; Becker, J.; Yamamoto, M.; Volkert, M.; von Abendroth, G.; Zelder, O.; Wittmann, C. From zero to hero - production of bio-based nylon from renewable resources using engineered *corynebacterium glutamicum*. *Metab. Eng.* **2014**, *25*, 113-123.
- [99] Nguyen, A.Q.D.; Schneider, J.; Reddy, G.K.; Wendisch, V.F. Fermentative production of the diamine putrescine: System metabolic engineering of *corynebacterium glutamicum*. *Metabolites* **2015**, *5*, 211-231.
- [100] Mutlu, H.; Meier, M.A.R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 10-30.
- [101] Jiang, Y.; Loos, K. Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides. *Polymers* **2016**, *8*, 243.
- [102] Yasuda, M.; Miyabo, A. Polyamide derived from castor oil. *Sen-I Gakkaishi* **2010**, *66*, P137-P142.
- [103] Ogunsona, E.O.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Sustainable biocomposites from biobased polyamide 6,10 and biocarbon from pyrolyzed miscanthus fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44221.
- [104] Kyulavska, M.; Toncheva-Moncheva, M.; Rydz, J. Biobased polyamide ecomaterials and their susceptibility to biodegradation. In *Handbook of ecomaterials*, Springer Nature Switzerland AG: **2019**; pp 2901-2934.
- [105] Phan Huy, N.; Spoljaric, S.; Seppala, J. Redefining polyamide property profiles via renewable long-chain aliphatic segments: Towards impact resistance and low water absorption. *Eur. Polym. J.* **2018**, *109*, 16-25.
- [106] Paterson, M.W.A.; White, J.R. Effect of water-absorption on residual-stresses in injection-molded nylon 6,6. *J. Mat. Sci.* **1992**, *27*, 6229-6240.
- [107] Lai, C.-C.; Chen, S.-Y.; Chen, M.-H.; Chen, H.-L.; Hsiao, H.-T.; Liu, L.-C.; Chen, C.-M. Preparation and characterization of heterocyclic polyamide 6 (PA 6) with high transparencies and low hygroscopicities. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1175*, 836-843.
- [108] Choi, S.S. Filler-polymer interactions in both silica and carbon black-filled styrene-butadiene rubber compounds. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.* **2001**, *39*, 439-445.
- [109] Moczo, J.; Pukanszky, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, *14*, 535-563.

- [110] Leprince, J.; Palin, W.M.; Mullier, T.; Devaux, J.; Vreven, J.; Leloup, G. Investigating filler morphology and mechanical properties of new low-shrinkage resin composite types. *J. Oral Rehabil.* **2010**, *37*, 364-376.
- [111] Chung, T.-S.; Jiang, L.Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 483-507.
- [112] Spoerk, M.; Savandaiah, C.; Arbeiter, F.; Sapkota, J.; Holzer, C. Optimization of mechanical properties of glass-spheres-filled polypropylene composites for extrusion-based additive manufacturing. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 638-651.
- [113] Owuamanam, S.; Cree, D. Progress of bio-calcium carbonate waste eggshell and seashell fillers in polymer composites: A review. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 70.
- [114] Garcia-Garcia, D.; Carbonell, A.; Samper, M.D.; Garcia-Sanoguera, D.; Balart, R. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Compos. Part B-Eng.* **2015**, *78*, 256-265.
- [115] Sutivisedsak, N.; Cheng, H.N.; Burks, C.S.; Johnson, J.A.; Siegel, J.P.; Civerolo, E.L.; Biswas, A. Use of nutshells as fillers in polymer composites. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20*, 305-314.
- [116] Ramos, R.R.F.; Siqueira, D.D.; Wellen, R.M.R.; Leite, I.F.; Glenn, G.M.; Medeiros, E.S. Development of green composites based on polypropylene and corncob agricultural residue. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 1677-1685.
- [117] Mirmehdi, S.M.; Zeinaly, F.; Dabbagh, F. Date palm wood flour as filler of linear low-density polyethylene. *Compos. Part B-Eng.* **2014**, *56*, 137-141.
- [118] Lou, C.-W.; Lin, C.-W.; Huang, C.-H.; Hsieh, C.-T.; Lin, J.-H. Compatibility and mechanical properties of maleic anhydride modified the wood plastic composite. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2013**, *32*, 802-810.
- [119] Tabari, H.Z.; Nourbakhsh, A.; Ashori, A. Effects of nanoclay and coupling agent on the physico-mechanical, morphological, and thermal properties of wood flour/polypropylene composites. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 272-277.
- [120] Fuqua, M.A.; Chevali, V.S.; Ulven, C.A. Lignocellulosic byproducts as filler in polypropylene: Comprehensive study on the effects of compatibilization and loading. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 862-868.
- [121] Yang, J.; Ching, Y.C.; Chuah, C.H. Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review. *Polymers* **2019**, *11*, 751.
- [122] Bocque, M.; Voirin, C.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Robin, J.-J. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* **2016**, *54*, 11-33.

- [123] Rahman, M.; Brazel, C.S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1223-1248.
- [124] Camino, G.; Costa, L.; Dicortemiglia, M.P.L. Overview of fire retardant mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *33*, 131-154.
- [125] Zanetti, M.; Camino, G.; Canavese, D.; Morgan, A.B.; Lamelas, F.J.; Wilkie, C.A. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 189-193.
- [126] Levchik, S.V.; Bright, D.A.; Alessio, G.R.; Dashevsky, S. New halogen-free fire retardant for engineering plastic applications. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2001**, *7*, 98-103.
- [127] Braun, U.; Bahr, H.; Scharrel, B. Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6. *E-Polymers* **2010**, *10*, 041.
- [128] Liu, Y.; Gao, Y.; Wang, Q.; Lin, W. The synergistic effect of layered double hydroxides with other flame retardant additives for polymer nanocomposites: A critical review. *Dalton T.* **2018**, *47*, 14827-14840.
- [129] Mengeloglu, F.; Matuana, L.M.; King, J.A. Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2000**, *6*, 153-157.
- [130] Hanifpour, A.; Bahri-Laleh, N.; Nekoomanesh-Haghighi, M.; Mirmohammadi, S.A. Poly(1-hexene): New impact modifier in HIPS technology. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43882.
- [131] Peng, J.; Qiao, J.L.; Zhang, S.J.; Wei, G.S. A novel impact modifier for nylon 6. *Macromol. Mat. Eng.* **2002**, *287*, 867-870.
- [132] Nazari, D.; Bahri-Laleh, N.; Nekoomanesh-Haghighi, M.; Jalilian, S.M.; Rezaie, R.; Mirmohammadi, S.A. New high impact polystyrene: Use of poly(1-hexene) and poly(1-hexene-co-hexadiene) as impact modifiers. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29*, 1603-1612.
- [133] Kockott, D. Natural and artificial weathering of polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, *25*, 181-208.
- [134] Raziq, N.; Saeed, M.; Ali, M.S.; Lateef, M.; Shahid, M.; Akbar, S.; Zafar, S. Muriolide, a novel antioxidant lactone from *ranunculus muricatus*. *Nat. Prod. Res.* **2021**, *35*, 4994-5000.
- [135] Gadioli, R.; Waldman, W.R.; De Paoli, M.A. Lignin as a green primary antioxidant for polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43558.

- [136] Chang, T.C.; Yu, P.Y.; Hong, Y.S.; Wu, T.R.; Chiu, Y.S. Effect of phenolic phosphite antioxidant on the thermo-oxidative degradation of PMMA. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *77*, 29-34.
- [137] Yousif, E.; Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *Springerplus* **2013**, *2*, 398.
- [138] Zhao, Y.; Dan, Y. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4541-4551.
- [139] Gugumus, F. Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *40*, 167-215.
- [140] Dintcheva, N.; La Mantia, F.P.; Arrigo, R. Natural compounds as light stabilizer for a starch-based biodegradable polymer. *J. Polym. Eng.* **2014**, *34*, 441-449.
- [141] Samper, M.D.; Fages, E.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Balart, R. The potential of flavonoids as natural antioxidants and uv light stabilizers for polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1707-1716.
- [142] Olmos, D.; Gonzalez-Benito, J. Polymeric materials with antibacterial activity: A review. *Polymers* **2021**, *13*, 613.
- [143] Tankhiwale, R.; Bajpai, S.K. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloid. Surface. B* **2012**, *90*, 16-20.
- [144] Tamayo, L.; Azocar, M.; Kogan, M.; Riveros, A.; Paez, M. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Mat. Sci. Eng. C-Mater.* **2016**, *69*, 1391-1409.
- [145] Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Mondaca, M.A. Biostatic behavior of side chain charged-polycations and polymer-Ag complexes. *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 327-333.
- [146] Maile, F.J.; Pfaff, G.; Reynders, P. Effect pigments - past, present and future. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *54*, 150-163.
- [147] Braun, J.H.; Baidins, A.; Marganski, R.E. TiO₂ pigment technology - a review. *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 105-138.
- [148] Jin, F.-L.; Zhao, M.; Park, M.; Park, S.-J. Recent trends of foaming in polymer processing: A review. *Polymers* **2019**, *11*, 953.
- [149] Heck, R.L. A review of commercially used chemical foaming agents for thermoplastic foams. *J. Vinyl Addit. Technol.* **1998**, *4*, 113-116.
- [150] Mohebbi, A.; Mighri, F.; Aji, A.; Rodrigue, D. Current issues and challenges in polypropylene foaming: A review. *Cell. Polym.* **2015**, *34*, 299-337.

- [151] Utracki, L.A. Compatibilization of polymer blends. *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80*, 1008-1016.
- [152] Jiang, G.; Wu, H.; Guo, S. Reinforcement of adhesion and development of morphology at polymer-polymer interface via reactive compatibilization: A review. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 2273-2286.
- [153] Muthuraj, R.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 45726.
- [154] Galloway, J.A.; Jeon, H.K.; Bell, J.R.; Macosko, C.W. Block copolymer compatibilization of cocontinuous polymer blends. *Polymer* **2005**, *46*, 183-191.
- [155] De Paoli, M.A.; Waldman, W.R. Bio-based additives for thermoplastics. *Polimeros* **2019**, *29*, e2019030.
- [156] Hornsby, P.R. Fire retardant fillers for polymers. *Int. Mater. Rev.* **2001**, *46*, 199-210.
- [157] Camino, G.; Costa, L. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers - a review. *Polym. Degrad. Stab.* **1988**, *20*, 271-294.
- [158] Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.M.; Dubois, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **2009**, *63*, 100-125.
- [159] Chiu, S.H.; Wang, W.K. Dynamic flame retardancy of polypropylene filled with ammonium polyphosphate, pentaerythritol and melamine additives. *Polymer* **1998**, *39*, 1951-1955.
- [160] Mazela, B.; Batista, A.; Grzeskowiak, W. Expandable graphite as a fire retardant for cellulosic materials-a review. *Forests* **2020**, *11*, 755.
- [161] Bourbigot, S.; Duquesne, S. Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2283-2300.
- [162] Martin, C.; Hunt, B.J.; Ebdon, J.R.; Ronda, J.C.; Cadiz, V. Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1047-1054.
- [163] Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Leeuwendal, R.; Shen, K.K.; Schubert, D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 419-425.
- [164] Bachtiar, E.V.; Kurkowiak, K.; Yan, L.; Kasal, B.; Kolb, T. Thermal stability, fire performance, and mechanical properties of natural fibre fabric-reinforced polymer composites with different fire retardants. *Polymers* **2019**, *11*, 699.

- [165] Hornsby, P.R. The application of hydrated mineral fillers as fire retardant and smoke suppressing additives for polymers. *Macromol. Symp.* **1996**, *108*, 203-219.
- [166] Lewin, M.; Weil, E.D. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers in *Fire Retardant Materials* Woodhead Publishing Limited **2001**, pp. 31-68.
- [167] Lu, S.Y.; Hamerton, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1661-1712.
- [168] Xu, Z.; Xie, X.; Yan, L.; Feng, Y. Fabrication of organophosphate-grafted kaolinite and its effect on the fire-resistant and anti-ageing properties of amino transparent fire-retardant coatings. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *188*, 109589.
- [169] Jou, W.S.; Chen, K.N.; Chao, D.Y.; Lin, C.Y.; Yeh, J.T. Flame retardant and dielectric properties of glass fibre reinforced nylon-66 filled with red phosphorous. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 239-245.
- [170] Allen, C.W. The use of phosphazenes as fire-resistant materials. *J. Fire Sci.* **1993**, *11*, 320-328.
- [171] Vothi, H.; Nguyen, C.; Pham, L.H.; Hoang, D.; Kim, J. Novel nitrogen-phosphorus flame retardant based on phosphoramidate: Thermal stability and flame retardancy. *ACS Omega* **2019**, *4*, 17791-17797.
- [172] Muiambo, H.F.; Focke, W.W.; Asante, J.K.O. In *Flame retardant properties of polymer composites of urea complex of magnesium and vermiculite*, Europe/Africa Regional Dresden Conference of the Polymer-Processing-Society (PPS), Dresden, GERMANY, **2019**.
- [173] Lv, Y.F.; Thomas, W.; Chalk, R.; Singamneni, S. In *Flame retardant polymeric materials for additive manufacturing*, 2nd International Conference on Processing and Characterization of Materials (ICPCM), NIT Rourkela, Rourkela, INDIA, **2020**, pp 5720-5724.
- [174] Gilman, J.W.; Jackson, C.L.; Morgan, A.B.; Harris, R.; Manias, E.; Giannelis, E.P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S.H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1866-1873.
- [175] Giannelis, E.P. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 29-35.
- [176] Uddin, K.M.A.; Ago, M.; Rojas, O.J. Hybrid films of chitosan, cellulose nanofibrils and boric acid: Flame retardancy, optical and thermo-mechanical properties. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *177*, 13-21.
- [177] Xiao, Y.; Jiang, G.; Ma, C.; Zhou, X.; Wang, C.; Xu, Z.; Mu, X.; Song, L.; Hu, Y. Construction of multifunctional linear polyphosphazene and molybdenum

- diselenide hybrids for efficient fire retardant and toughening epoxy resins. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131839.
- [178] Fielding, W.R.; Elliott, J.L. Functional copolymers of dibromostyrene as flame retardants for thermoplastic polyamides and polyesters. *J. Vinyl Addit. Technol.* **1997**, *3*, 233-236.
- [179] Lewin, M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 13-19.
- [180] Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Yvon, J. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80*, 151-165.
- [181] Ghanadpour, M.; Carosio, F.; Larsson, P.T.; Wagberg, L. Phosphorylated cellulose nanofibrils: A renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 3399-3410.
- [182] Ghanadpour, M.; Wicklein, B.; Carosio, F.; Wagberg, L. All-natural and highly flame-resistant freeze-cast foams based on phosphorylated cellulose nanofibrils. *Nanoscale* **2018**, *10*, 4085-4095.
- [183] Dorez, G.; Ferry, L.; Sonnier, R.; Taguet, A.; Lopez-Cuesta, J.M. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *107*, 323-331.
- [184] Wang, J.; Ren, Q.; Zheng, W.; Zhai, W. Improved flame-retardant properties of poly(lactic acid) foams using starch as a natural charring agent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 1422-1430.
- [185] Sakharov, A.M.; Sakharov, P.A.; Lomakin, S.M.; Zaikov, G.E. In *Novel class of eco-flame retardants based on the renewable raw materials*, 6th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, Ischia, ITALY, 2012; Ischia, ITALY, **2012**; pp 316-318.
- [186] Costes, L.; Laoutid, F.; Brohez, S.; Dubois, P. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **2017**, *117*, 1-25.
- [187] Hu, S.; Song, L.; Pan, H.; Hu, Y.; Gong, X. Thermal properties and combustion behaviors of flame retarded epoxy acrylate with a chitosan based flame retardant containing phosphorus and acrylate structure. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *97*, 109-115.
- [188] Laufer, G.; Kirkland, C.; Cain, A.A.; Grunlan, J.C. Clay-chitosan nanobrick walls: Completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1643-1649.
- [189] Ferry, L.; Dorez, G.; Taguet, A.; Otazaghine, B.; Lopez-Cuesta, J.M. Chemical modification of lignin by phosphorus molecules to improve the fire behavior of polybutylene succinate. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *113*, 135-143.

- [190] De Chirico, A.; Armanini, M.; Chini, P.; Cioccolo, G.; Provasoli, F.; Audisio, G. Flame retardants for polypropylene based on lignin. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *79*, 139-145.
- [191] Savas, L.A.; Dogan, M. Flame retardant effect of zinc borate in polyamide 6 containing aluminum hypophosphite. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *165*, 101-109.
- [192] Wang, Y.; Liu, C.; Lai, J.; Lu, C.; Wu, X.; Cai, Y.; Gu, L.; Yang, L.; Zhang, G.; Shi, G. Soy protein and halloysite nanotubes-assisted preparation of environmentally friendly intumescent flame retardant for poly (butylene succinate). *Polym. Test.* **2020**, *81*, 106174.
- [193] Levchik, S.V.; Weil, E.D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants. *J. Fire Sci.* **2006**, *24*, 345-364.
- [194] ScharTEL, B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development? *Materials* **2010**, *3*, 4710-4745.
- [195] Tang, G.; Wang, X.; Xing, W.; Zhang, P.; Wang, B.; Hong, N.; Yang, W.; Hu, Y.; Song, L. Thermal degradation and flame retardance of biobased polylactide composites based on aluminum hypophosphite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12009-12016.
- [196] Tirri, T.; Aubert, M.; Aziz, H.; Brusentsev, Y.; Pawelec, W.; Wilen, C.-E. Sulfenamides in synergistic combination with halogen free flame retardants in polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *164*, 75-89.
- [197] Zhu, Z.-M.; Rao, W.-H.; Kang, A.H.; Liao, W.; Wang, Y.-Z. Highly effective flame retarded polystyrene by synergistic effects between expandable graphite and aluminum hypophosphite. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *154*, 1-9.
- [198] Horrocks, R.; Sitpalan, A.; Zhou, C.; Kandola, B.K. Flame retardant polyamide fibres: The challenge of minimising flame retardant additive contents with added nanoclays. *Polymers* **2016**, *8*, 288.
- [199] Qi, Y.; Wu, W.; Liu, X.; Qu, H.; Xu, J. Preparation and characterization of aluminum hypophosphite/reduced graphene oxide hybrid material as a flame retardant additive for PBT. *Fire Mater.* **2017**, *41*, 195-208.
- [200] Jasinski, E.; Bounor-Legare, V.; Taguet, A.; Beyou, E. Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *183*, 109407.
- [201] Fan, S.; Sun, Y.; Wang, X.; Yu, J.; Wu, D.; Li, F. A novel organic-inorganic flame retardant of ammonium polyphosphate chemically coated by schiff base-containing branched polysiloxane for polyamide 6. *Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31*, 2763-2774.
- [202] ScharTEL, B.; Kunze, R.; Neubert, D. Red phosphorus-control led decomposition for fire retardant PA 66. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 2060-2071.

- [203] Levchik, S. *Phosphorus-based FRs*. 2014; Wiley Online Library **2014**, pp. 17-74.
- [204] Laachachi, A.; Cochez, M.; Leroy, E.; Ferriol, M.; Lopez-Cuesta, J.M. Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 61-69.
- [205] Tao, W.; Li, J. Melamine cyanurate tailored by base and its multi effects on flame retardancy of polyamide 6. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *456*, 751-762.
- [206] Beyer, G. Flame retardant properties of eva-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate. *Fire Mater.* **2001**, *25*, 193-197.
- [207] Zhu, J.; Uhl, F.M.; Morgan, A.B.; Wilkie, C.A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4649-4654.
- [208] Casetta, M.; Michaux, G.; Ohl, B.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. Key role of magnesium hydroxide surface treatment in the flame retardancy of glass fiber reinforced polyamide 6. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *148*, 95-103.
- [209] Mandlekar, N.; Cayla, A.; Rault, F.; Giraud, S.; Salaun, F.; Malucelli, G.; Guan, J. Thermal stability and fire retardant properties of polyamide 11 microcomposites containing different lignins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 13704-13714.
- [210] Mandlekar, N.; Cayla, A.; Rault, F.; Giraud, S.; Salaun, F.; Guan, J. Valorization of industrial lignin as biobased carbon source in fire retardant system for polyamide 11 blends. *Polymers* **2019**, *11*, 180.
- [211] Xia, Z.; Kiratitanavit, W.; Facendola, P.; Yu, S.; Kumar, J.; Mosurkal, R.; Nagarajan, R. A bio-derived char forming flame retardant additive for nylon 6 based on crosslinked tannic acid. *Thermochim. Acta* **2020**, *693*, 178750.
- [212] Liu, W.; Shi, R.; Ge, X.; Huang, H.; Chen, X.; Mu, M. A bio-based flame retardant coating used for polyamide 66 fabric. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *156*, 106271.

OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

II.1 HIPÓTESIS.

II.1.1 Objetivo general.

Tradicionalmente, se viene empleado una gran cantidad de plásticos en los envases de los objetos que empleamos día a día (alimentación, prendas de vestir, complementos,...). Todos estos envases pasan a formar un problema importante para el medioambiente cuando se convierten en residuos a eliminar. Se trata generalmente de plásticos de origen petroquímico, los cuales son muy difícilmente degradables. El aumento de la concienciación para con el medioambiente ha empujado a desarrollar materiales nuevos que surgen como alternativas a los envases empleados convencionalmente con el valor añadido de ser biodegradables. Por otro lado, los materiales empleados en determinados usos, deben cumplir con unas prestaciones que aportan seguridad para los usuarios y para el entorno. Una de las cualidades que debe tener un material destinado a la construcción o el transporte es un buen comportamiento frente al fuego. Para mejorar las características del material al exponerse al fuego, de manera convencional, se han utilizado aditivos basados en fosfatos o fosfitos generalmente. El inconveniente de estos aditivos es que pueden suponer un aumento de la toxicidad en la emisión de humos durante su combustión. Actualmente, se está trabajando en lograr reducir el uso de estos aditivos por otros que puedan ser menos tóxicos. Ya sea empleando otros agentes ignífugantes como el grafito expandido o reduciendo el total de agentes ignífugantes convencionales añadiendo otros polímeros naturales como la celulosa o el almidón.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la hipótesis de partida de esta investigación es la mejora del comportamiento al fuego y mejora de propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de plásticos técnicos derivados de la poliamida de origen renovable, mediante la incorporación de compuestos retardantes de llama con diversos mecanismos de actuación, con la finalidad de ampliar las aplicaciones técnicas de estos polímeros.

II.1.2 Objetivos parciales.

Desde el inicio de la tesis, se elaboraron una serie de objetivos parciales planteados para poder alcanzar el objetivo principal anteriormente mencionado. Estos objetivos específicos se han englobado en tres bloques para cada una de las distintas publicaciones que componen el trabajo completo.

Con respecto al primer trabajo:

- Obtención de mezclas formadas por la incorporación de cargas de HNTs sobre poliamida 610 de origen bio.
- Analizar las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y morfológicas de las mezclas obtenidas.

Con respecto al segundo trabajo:

- Analizar de las propiedades de comportamiento al fuego de mezclas formadas por PA610 de origen bio con cargas de HNTs.
- Estudiar el mecanismo de ignifugación de los HNTs cuando son sometidos a diferentes fuentes de calor.

Con respecto al tercer trabajo:

- Obtención de mezclas poliméricas formadas por poliamida 1010 proveniente 100% de origen renovable con cargas de grafito expandible.
- Analizar las propiedades mecánicas, morfológicas, térmicas, termomecánicas así como la captación de humedad, estudio de la hidrofobia y el color de las mezclas obtenidas.
- Analizar las propiedades de comportamiento frente al fuego para estudiar el efecto del grafito expandido en la matriz polimérica de PA1010.

II.2 PLANIFICACIÓN.

A continuación se muestra de manera esquemática las diferentes fases y tareas elaboradas durante todo el proceso de elaboración de la presente tesis:

Fase 1. Estudio del estado del arte.

Tarea 1.1. Antecedentes y obtención de polímeros.

Tarea 1.2. Clasificación de polímeros.

Tarea 1.3. Tecnología de poliamidas.

Tarea 1.4. Modificación de polímeros.

Tarea 1.5. Tecnología de termoplásticos con comportamiento ignífugo.

Tarea 1.6. Tecnología de poliamidas con comportamiento al fuego y diferentes estrategias de mejora.

Fase 2. Desarrollo de compuestos de técnicos con matriz de poliamida 610 con nanotubos de halloysita.

Tarea 2.1. Fabricación de compuestos de poliamida 610 con nanotubos de halloysita.

Tarea 2.2. Caracterización de las propiedades mecánicas de compuestos de poliamida 610 con diferente contenido de HNTs.

Tarea 2.3. Estudio de la morfología de compuestos de poliamida 610 con diferente contenido de HNTs.

Tarea 2.4. Estudio de la influencia del contenido de HNTs en las propiedades térmicas de compuestos con poliamida 610.

Tarea 2.5. Evaluación del efecto del contenido de HNTs en las propiedades termomecánicas de compuestos con poliamida 610.

Fase 3. Caracterización del comportamiento frente al fuego de compuestos técnicos de poliamida 610 y nanotubos de halloysita.

Tarea 3.1. Caracterización de las propiedades de comportamiento al fuego de compuestos de poliamida 610 con diferente contenido de HNTs mediante diferentes ensayos de reacción al fuego.

Fase 4. Desarrollo y caracterización de compuestos técnicos de poliamida 1010 y grafito expandido, con comportamiento al fuego mejorado.

Tarea 4.1. Fabricación de compuestos de poliamida 1010 con grafito expandido.

Tarea 4.2. Caracterización de las propiedades mecánicas de compuestos de poliamida 1010 con diferente contenido de grafito expandido.

Tarea 4.3. Estudio de la morfología de compuestos de poliamida 1010 con diferente contenido de grafito expandido.

Tarea 4.4. Evaluación del efecto del contenido de grafito expandido en las propiedades termomecánicas de compuestos con poliamida 1010.

Tarea 4.5. Caracterización de las propiedades de comportamiento al fuego de compuestos de poliamida 1010 con diferente contenido de grafito expandido.

Seguidamente se adjunta esquema visual de la planificación seguida para su mejor comprensión.

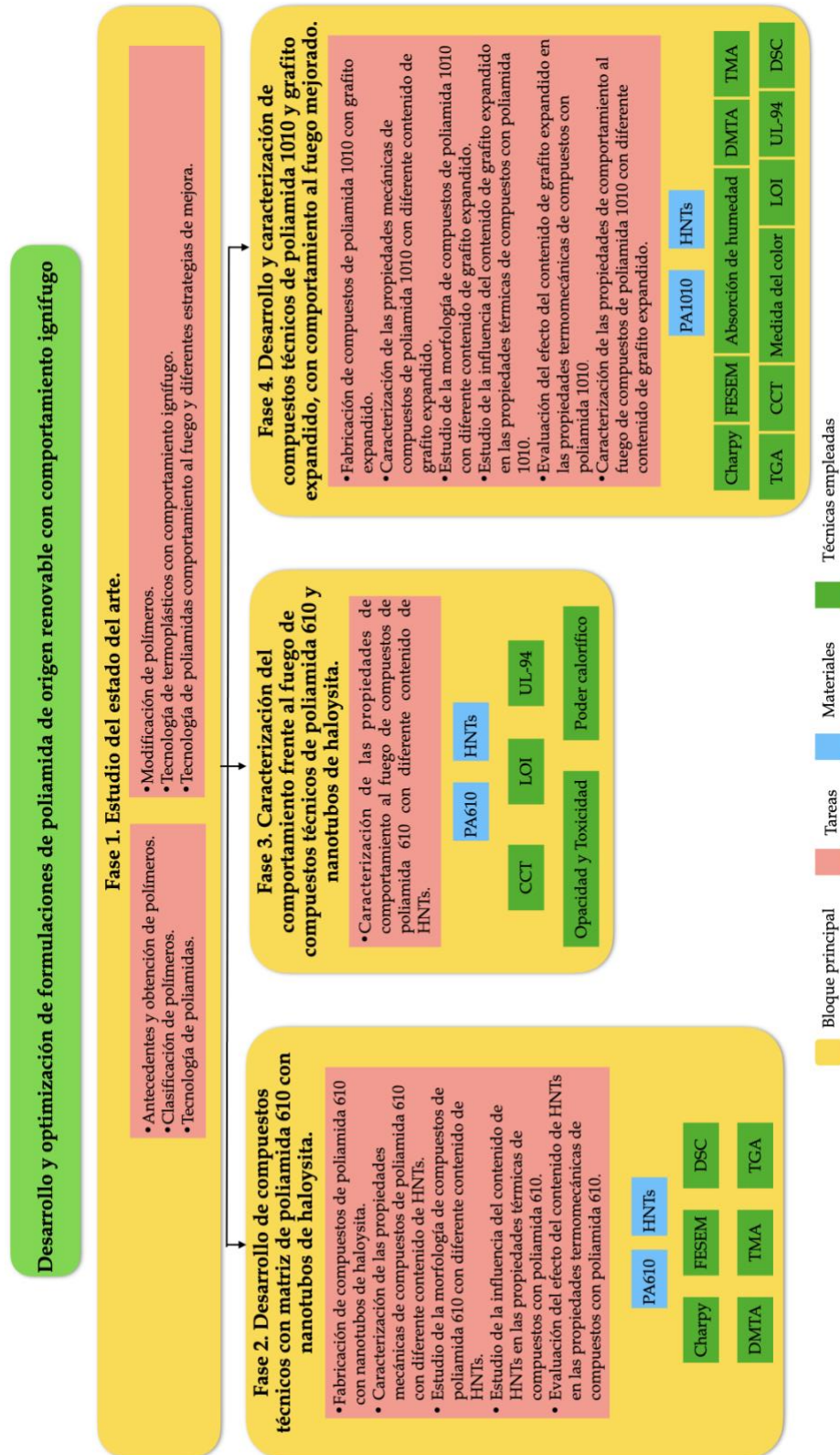


Figura III.2.1. Esquema del trabajo realizado en la presente tesis doctoral.

RES **U**LTADOS Y DISCUS **I**ÓN

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESUMEN DE CONTENIDOS POR COMPENDIO DE ARTÍCULOS.

Capítulo III.1. Adaptación del artículo:

“Injection-Molded Parts of Partially Biobased Polyamide 610 and Biobased Halloysite Nanotubes”

David Marset, Celia Dolza, Teodomiro Boronat, Nestor Montanes, Rafael Balart, Lourdes Sanchez-Nacher, Luis Quiles-Carrillo

Polymers 2020, 12(7), 1503; <https://doi.org/10.3390/polym12071503>

Este trabajo se centra en el desarrollo de compuestos que sean respetuosos medioambientalmente a partir de poliamida 610 con origen parcialmente biológico, junto a un material de relleno inorgánico natural de dimensiones nanométricas como lo son los nanotubos de halloysita (HNTs). Se obtuvieron composites de PA610 con una carga de 10, 20 y 30% de HNTs por extrusión mediante extrusora co-rotante de doble husillo para evaluar los posibles cambios en las prestaciones del material. Posteriormente se moldearon las muestras obtenidas por inyección para poder ser caracterizadas. Se analizaron las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas para estudiar el efecto de la carga de HNTs en la matriz de PA610. Mecánicamente, la mayor carga de HNT supuso una mejora en el módulo de tracción hasta el doble del valor obtenido para el polímero sin carga, de este modo se demuestra el efecto de la halloysita en el aumento de rigidez. La estabilidad térmica mejoró ligeramente. El aumento de carga de HNTs mejoró notablemente la resistencia termomecánica. Los resultados obtenidos indican que se pueden obtener compuestos con alto contenido de base biológica con un termoplástico de ingeniería, es decir, PA610, y un relleno inorgánico natural en forma de nanotubo, es decir, HNT, con propiedades mecánicas equilibradas y un comportamiento atractivo frente a altas temperaturas.

Capítulo III.2. Adaptación del artículo:

“The Effect of Halloysite Nanotubes on the Fire Retardancy Properties of Partially Biobased Polyamide 610”

David Marset, Celia Dolza, Eduardo Fages, Eloi Gongá, Oscar Gutierrez, Jaume Gomez-Caturla, Juan Ivorra-Martinez, Lourdes Sanchez-Nacher, Luis Quiles-Carrillo

Polymers 2020, 12(12), 3050; <https://doi.org/10.3390/polym12123050>

El objetivo del capítulo III.2 fue analizar y evaluar el uso de nanotubos de halloysita HNT como material de relleno que actúa al mismo tiempo como aditivo retardante de llama en poliamida 610 con un 63% de origen biológico. Se prepararon muestras con un 10, 20 y 30% en peso de carga de HNTs en la matriz de PA610 por extrusión co-rotante de doble husillo y posteriormente se moldearon las muestras por inyección para elaborar las diferentes técnicas de reacción frente al fuego. 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% HNTs consiguió una reducción significativa en cuanto a los valores pico obtenidos de la tasa de calor liberado HRR. La reducción en el calor liberado produce un retraso en la transferencia de masa de los productos de descomposición volátiles, que quedan atrapados dentro de los nanotubos de halloysita y dificulta la combustión del material. Por el contrario, los resultados muestran una reducción en el tiempo de ignición, de modo que las muestras llegan a empezar la inflamación en 20s menos que para el polímero base. De todos modos, los resultados indican que es posible obtener formulaciones de polímeros con un alto contenido renovable como PA610, y un relleno inorgánico natural en forma de nanotubo como son los HNTs, con buenas propiedades ignífugas en términos de toxicidad, densidad óptica y prueba de UL94.

Capítulo III.3. Adaptación del artículo:

“Development and Characterization of High Environmentally Friendly Composites of Bio-Based Polyamide 1010 with Enhanced Fire Retardancy Properties by Expandable Graphite”

David Marset, Eduardo Fages, Eloi Gongga, Juan Ivorra-Martinez, Lourdes Sanchez-Nacher, Luis Quiles-Carrillo

Polymers 2022, 14(9), 1843; <https://doi.org/10.3390/polym14091843>

En el presente trabajo se combinó por fusión poliamida 1010 de base biológica con grafito expandido (EGr) en cargas de 2,5%, 5%, 7,5% y 10% en peso. De esta forma se propone una solución ecológica para mejorar las propiedades ignífugas del polímero, además de estudiar las propiedades mecánicas, morfológicas y térmicas (entre otras). La principal motivación del artículo radica en el uso de poliamida totalmente renovable. Se analizó y caracterizó el efecto de la incorporación de EGr en las propiedades de este polímero. La incorporación de EGr en la matriz PA1010 condujo a resultados muy prometedores. Mecánicamente, el EGr proporcionó una mayor rigidez y una resistencia a la tracción, lo que verifica un buen desempeño mecánico. Los resultados del DMTA también muestran cómo la incorporación de EGr en la matriz PA1010 aumenta claramente la rigidez de los composites en todo el rango de temperatura analizado. En términos de propiedades físicas, la absorción de agua de PA1010 se redujo particularmente en el 10% de EGr, lo que reduce la absorción de agua de PA1010. En cuanto a las propiedades ignífugas, con la incorporación de EGr, se puede observar una reducción significativa en los valores de la tasa de liberación de calor (HRR) a medida que aumenta la concentración del aditivo y se puede observar una reducción en la tasa máxima de liberación de calor (pHRR) para todos compuestos. En concreto, se pasa de 934 kW/m² para poliamida pura a un valor de 374 kW/m² con 10% EGr. Finalmente, también se observó una mejora en la clasificación UL-94 de los composites 7,5 y 10% EGr, pasando de V-2 en el PA a V-1 en estos composites.

III.1 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “Injection-Molded Parts of Partially Biobased Polyamide 610 and Biobased Halloysite Nanotubes”.

ABSTRACT.

This work focuses on the development of environmentally friendly composites with a partially biobased polyamide 610 (PA610), containing 63% biobased content, and a natural inorganic filler at the nanoscale, namely, halloysite nanotubes (HNTs). PA610 composites containing 10, 20, and 30 wt% HNTs were obtained by melt extrusion in a twin screw co-rotating extruder. The resulting composites were injection-molded for further characterization. The obtained materials were characterized to obtain reliable data about their mechanical, thermal, and morphological properties. The effect of the HNTs wt% on these properties was evaluated. From a mechanical standpoint, the addition of 30 wt% HNTs gave an increase in tensile modulus of twice the initial value, thus verifying how this type of natural load provides increased stiffness on injection molded parts. The materials prepared with HNTs slightly improved the thermal stability, while a noticeable improvement on thermomechanical resistance over a wide temperature range was observed with increasing HNTs content. The obtained results indicate that high biobased content composites can be obtained with an engineering thermoplastic, *i.e.*, PA610, and a natural inorganic nanotube-shaped filler, *i.e.*, HNTs, with balanced mechanical properties and attractive behavior against high temperature.

KEYWORDS.

PA610; halloysite nanotubes (HNTs); flame retardant; thermomechanical resistance

III.1.1 INTRODUCTION.

Currently, there is great social awareness concerning the use of biopolymers capable of minimizing and/or overcoming the environmental impact of fossil fuels. In the last years consumer habits have changed in a remarkable way, especially to purchase more sustainable products [1,2,3,4]. For this reason, a great interest has been generated in the last few decades to research and use biobased materials that could play a key role in the partial/total replacement of synthetic materials [5,6].

In this context, polyamides have been used since their appearance in the 1930s in a multitude of applications. They were mainly used as fibers, but in recent years, due to their excellent properties, they have found interesting uses in a wide range of technical applications, including engineered injection-molded and extruded parts [7]. Furthermore, in sectors such as the automotive [8] and textile industry [9], polyamide 6 (PA6) has always received great attention thanks to its good mechanical performance and high thermal resistance, which are the result of the strong hydrogen bonds contained in its chemical structure [10]. Polyamides are generally linear and semi-crystalline polymers, with recurrent amide groups as an integral part of the main polymer chain. These are commonly known in the plastic industry as “nylons”, which refer to any polyamide having less than 85% of the amide groups directly connected to two aromatic groups [11].

Thanks to the new trends in the biobased industry, high-performance polymers can be obtained not only from fossil fuels, but can also be partially or fully synthesized from biobased raw materials [12,13]. In particular, the development of biobased polyamides (bio-PA) has gained great interest thanks to the new social awareness in favor of the environment [14]. In this context, castor oil (CO) plays an important role in obtaining bio-PA [15]. This vegetable oil is completely natural, as well as economic. It is a triglyceride with 85–95% ricinoleic acid. CO is available in its triglyceride esters and allows the obtainment of different types of biobased polyamides [16]. In the case of polyamide 6 (PA6), there is a biobased counterpart with different chemical structure. This is polyamide 610 (PA610), with very similar properties, but with the advantage of containing renewable 10 carbon atom-chains (C10) monomers derived from castor oil. In this sense, dicarboxylic acid C10 can easily react with petroleum-based 1,6-hexamethylenediamine (HMDA), obtained from butadiene, by

polycondensation to produce aliphatic polyamide 610 (PA610). As a result, PA610 has 60–63% renewable content [17].

On the other hand, the use of fillers and additives is currently a promising approach for improving the range of possible applications of this type of biopolymers [18]. Currently, a large number of these are used such as silicate clays [19], carbon black [20,21], graphite [22,23], graphene [24] or fibers [25,26], with the aim of improving and modifying some properties of polyamides to obtain tailored properties. Moreover, it is necessary to bear in mind that one of the main targets of the polymer industry is to obtain fully renewable and natural products, so that, the search for these products is of key importance [27,28]. Over the past two decades, nanocomposites based on inorganic clay minerals have attracted a great deal of attention. Due to the nanoscale structure, nanocomposites exhibit significant improvements in properties, such as improved mechanical properties, reduced gas permeability, increased thermal stability and improved flame retardancy [29,30,31,32], among others. For this reason, the use of halloysite nanotubes (HNTs) is becoming increasingly important. HNTs are naturally occurring aluminosilicate clays, which have a composition similar to kaolinite. They are naturally produced by the prolonged erosion of alumina silicates and can be found in the form of fine tubular structures with a length of 300–1500 nm, and internal diameter (lumen) and external diameters of 15–100 and 40–120 nm, respectively [33]. With this tubular characteristic, they have a large active surface, and can also be used as containers for various functional reagents such as antioxidants [34]. In recent years, HNTs have become the focus of research as a new type of multifunctional filler to improve mechanical properties [33,35], thermal behavior [35], crystallization [36] and flame retardancy [37,38].

These highly efficient composites could be used to manufacture engineering parts and assemblies with good and balanced mechanical properties, good dimensional stability, and potential fire retardancy properties, since HNTs have been proved to provide this particular feature as above-mentioned. High technological sectors such as the automotive and construction industries are the main candidates for incorporating this type of composites. Currently, there are different direct applications of HNTs as multifunctional additives in polymer matrices. It is worthy to note the increasing use of HNTs in active packaging [39,40], automotive [41,42], construction [43,44], and medicine [33,45] industries, among others.

This study focuses on the use of halloysite nanotubes (HNTs) as filler in partially biobased polyamide 610 (PA610) to analyze how their incorporation affects their mechanical, thermal, and morphological properties. The main aim is to obtain balanced mechanical properties on PA610/HNT composites and evaluate the influence of temperature on both thermal degradation and dynamic-mechanical behavior.

III.1.2 MATERIALS AND METHODS.

i. Materials.

PA610 was supplied, in the form of pellets (NP BioPA610-201) by NaturePlast (Iffs, France). According to the manufacturer, this is a biobased medium-viscosity injection-grade homopolyamide with a density of 1.06 g/cm³ and a viscosity number (VN) of 160 cm³/g. This polyamide has 63% renewable content. Halloysite nanotubes were supplied by Sigma Aldrich with CAS number 1332-58-7.

ii. Sample preparation.

PA610 and HNTs were dried at 60 °C for 48 h in a dehumidifying dryer model MDEO from Industrial Marsé (Barcelona, Spain) to remove any residual moisture prior to processing. The two different components were mechanically pre-homogenized in a zipper bag according to compositions in **Table III.1.1**.

Table III.1.1. Summary of compositions according to the weight percentage content (wt%) of polyamide 610 (PA610) and halloysite nanotubes (HNTs).

Code	PA610 (wt%)	HNTs (wt%)
PA610	100	0
PA610/10HNTs	90	10
PA610/20HNTs	80	20
PA610/30HNTs	70	30

The materials were then fed into the main hopper of a co-rotating twin-screw extruder from Construcciones Mecánicas Dupra S.L. (Alicante, Spain). The screws feature a 25 mm diameter, with a length-to-diameter ratio (L/D) of 24. The extrusion process was carried out at 20 rpm. The temperature profile was set (from the hopper to the die) as follows: 215–225–235–245 °C. The different

PA610/HNTs composites were extruded through a round die to produce strands and, subsequently, were pelletized using an air-knife unit. In all cases, the residence time was approximately 1 min.

The compounded pellets were, thereafter, shaped into standard samples by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu and Solé (Barcelona, Spain). Two different shapes were injection-molded to obtain samples for further characterization. Dog bone-shaped samples of $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ as indicated by ISO 527-1:2012 were obtained for tensile tests. In addition, rectangular $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ samples were obtained for other characterizations. The temperature profile in the injection molding unit was 220 (hopper), 225, 230, and 235 °C (injection nozzle). A clamping force of 75 tons was applied while the cavity filling and cooling times were set to 1 and 10 s, respectively. Moreover, a constant filling time of 1 s was maintained for all samples.

iii. Characterization techniques.

Mechanical Tests.

Tensile tests were carried out in a universal testing machine ELIB 50 from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) using injection-molded dog bone-shaped samples. A 5 kN load cell was used and the cross-head speed was set to 5 mm/min. Shore hardness was measured in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain). Toughness was also studied on injection-molded rectangular samples by the Charpy impact test with a 1-J pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) on notched samples (0.25 mm radius v-notch), following the specifications of ISO 179-1:2010. All tests were performed at room temperature, that is, 25 °C, and at least 6 samples of each material were tested, and their corresponding properties were averaged.

Morphology.

The morphology of the fracture surfaces of the PA610/HNTs composite parts, obtained from impact tests, was observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 from Oxford Instruments (Abingdon, UK) microscope. Before placing the samples in the vacuum chamber, samples were sputtered with a gold-palladium alloy in an EMITECH sputter coating SC7620 model from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK). An acceleration voltage of 2 kV was applied.

Thermal Analysis.

The main thermal transitions of the injection-molded PA610/HNTs composite parts were obtained by differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). An average sample weight ranging from 5 to 7 mg was subjected to a three-stage dynamic thermal cycle as follows: first heating from 20 to 250 °C followed by cooling to 0 °C, and second heating to 350 °C. Heating and cooling rates were set to 10 °C/min. All tests were run in nitrogen atmosphere with a flow of 66 mL/min using standard sealed aluminum crucibles (40 μ L). The degree of crystallinity (χ_c) was determined following the **equation III.1.1**:

$$\chi_c (\%) = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times (1 - w)} \right] \times 100 \quad \text{equation III.1.1}$$

where ΔH_m (J/g) stands for the melting enthalpy of the sample, ΔH_m^0 (J/g) represents the theoretical melting enthalpy of a fully crystalline PA610, that is, 197 J/g [46], and w corresponds to the weight fraction of HNTs in the formulation.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a LINSEIS TGA 1000 (Selb, Germany). Samples with an average weight between 5 and 7.5 mg were placed in standard alumina crucibles of 70 μ L and subjected to a heating program from 30 to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min in air atmosphere. The first derivative thermogravimetric (DTG) curves were also determined, expressing the weight loss rate as function of time. All tests were carried out in triplicate to obtain reliable results.

Thermomechanical Characterization.

Dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) was carried out in a DMA-1 dynamic analyzer from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland), working in single cantilever flexural conditions. Injection-molded samples with dimensions of 20 \times 6 \times 2.7 mm³ were subjected to a dynamic temperature sweep from -60 to 160 °C at a constant heating rate of 2 °C/min. The selected frequency was 1 Hz and the maximum flexural deformation or deflection was set to 10 μ m.

The dimensional stability of the PA610/HNTs composites was studied by thermomechanical analysis (TMA) in a Q400 thermomechanical analyzer from TA Instruments (New Castle, DE, USA). The applied force was set to 0.02 N and

the temperature program was scheduled from -60 to 160 °C in an air atmosphere (50 mL/min) at a constant heating rate of 2 °C/min. The coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of PA610/HNTs composites, both below and above T_g , were determined from the change in dimensions versus temperature.

III.1.3 RESULTS.

i. Mechanical properties of PA610/HNTs composite parts.

The mechanical properties obtained from mechanical tests are shown in **Table III.1.2**. In particular, the values of tensile modulus (E), maximum tensile stress (σ_{max}) and elongation at break (ϵ_b) of PA610 composites with different wt% of HNTs obtained from tensile tests are reported. In relation to neat material, PA610 shows E and σ_{max} values of 1992 MPa and 48.1 MPa respectively, while ϵ_b is 250%.

Table III.1.2. Summary of mechanical properties of the injection-molded parts of polyamide610 (PA610) with HNTs, in terms of: tensile modulus (E), maximum tensile strength (σ_{max}), and elongation at break (ϵ_b), Shore D hardness, and impact strength.

Code	E (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_b (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m ²)
PA610	1992 ± 80	48.1 ± 2.1	250.0 ± 55.2	77.4 ± 0.6	6.5 ± 0.3
PA610/10HNTs	2716 ± 120	38.5 ± 2.4	11.4 ± 0.9	78.2 ± 0.5	1.8 ± 0.2
PA610/20HNTs	3230 ± 140	42.8 ± 1.4	12.9 ± 1.0	79.4 ± 0.5	1.5 ± 0.3
PA610/30HNTs	4431 ± 155	43.1 ± 2.3	11.3 ± 0.9	80.2 ± 0.8	1.5 ± 0.2

These values indicate PA610 has moderate-to-high stiffness and strength, while its deformation is very high, being materials very suitable for technical applications due to a high toughness. On the other hand, the incorporation of HNTs induced a significant increase in the rigidity of the injection-molded samples. In particular, the E increased from 1992 MPa to 2716 MPa, for the addition of 10 wt% HNTs, to 3230 MPa for 20 wt% load, and to 4431 MPa for 30 wt% HNTs. In the case of 30% HNTs this means an increase of more than double the initial stiffness. It seems that with low percentages, polyamide 610 behaves similarly to non-biobased PA6. Other authors such as Handge *et al.* [47] showed that for petroleum-derived polyamides such as PA6, the incorporation of high HNTs loadings led to a great increase in the stiffness. They reported a tensile

modulus value of 4000 MPa for HNTs loading close to 30 wt%. These results confirm how the stiffness of polyamide 610 is very similar to the conventional polyamide 6, with very similar results after the incorporation of HNTs.

On the other hand, addition of HNTs into the PA610 matrix produces a slight decrease in the value of σ_{max} . Interestingly, the lowest value is 38.5 MPa with the addition of 10 wt% HNTs, compared to 48 MPa for neat material. However, addition of 30 wt% HNTs to PA610 gives a tensile strength of 43 MPa, which is slightly lower than that of neat PA610. This initial reduction may be due to the PA610 structure, since other authors have reported improvements in the maximum tensile strength of PA6 filled with HNTs [47]. However, Francisco *et al.* [48] reported similar results as seen in this work with biobased polyamide 11. They show how, depending on the composition of the polyamide, the tensile strength (maximum stress) can be affected by different HNTs loadings. Finally, it can be appreciated how addition of HNTs promote a dramatic decrease in the elongation at break, from 250% (neat PA610) to values between 11–13% for all PA610-HNTs compositions. This behavior is typical of particle-filled polymers. It is worthy to note that the tensile modulus depends on both the applied stress and the corresponding elongation in the linear region, since it stands for the stress to strain ratio in this region ($E = \sigma / \varepsilon$). Therefore, as tensile tests have revealed, the decrease in the tensile strength is not as pronounced as that obtained for the elongation at break. Since the elongation (ε) is placed in the denominator, it is expectable an increase in the E value, as described previously. Boonkongkaew *et al.* [38] showed similar results by incorporating HNTs to thermoplastic PA6, leading to a reinforcement effect on the obtained composites. In addition, the improvement on tensile modulus and strength caused a dramatic drop in elongation at break. This effect is not as pronounced if the filler shows somewhat compatibility. HNTs are highly hydrophilic while PA610, despite it shows some moisture sensitiveness, offers a hydrophobic behavior. This difference does not allow strong polymer–particle interactions and therefore, the filler promotes some stress concentration phenomenon.

Following with the mechanical properties, the Shore D hardness values follows a similar trend, offering higher hardness as the HNTs content increases. In this sense, it changes from 77.4 for neat PA610 to 80.2 for composites with 30 wt% HNTs. This increase is directly related to the improvement in stiffness provided by the addition of an inorganic filler into PA610 matrix. The incorporation of inorganic nano-fillers as fire retardants directly increases the hardness of the obtained composites. TF da Silva *et al.* [49], showed that there is generally a tendency to increase the hardness of nanocomposites by increasing

the content of fire-retardant fillers such as ATP or HNTs. In terms of impact strength, composites with HNTs offer decreased values. It can be observed how the value of 6.5 kJ/m² (neat PA610) changes to 1.8 and 1.5 kJ/m², for 10 wt% of HNTs and 20 and 30 wt% respectively. This reduction is due to the possible stress concentration phenomena that are generated in the matrix due to the dispersed HNTs as above-mentioned. This parameter could be relevant when selecting this type of composites in applications that require high toughness. Despite this, it is worthy to note, that it was necessary to use notched samples to break them and obtain the impact strength.

ii. Morphology of PA610/HNTs composites.

Figure III.1.1 depicts the FESEM images corresponding to the impact fracture surfaces of the specimens, in order to analyze how the incorporation of the nano-loads affects their structure. **Figure III.1.1a** shows the morphology of the neat PA610 fracture surface, at 2000×. In this image, a relatively rough morphology can be clearly seen. The small steps that give rise to this roughness do not have sharp edges or straight crack fronts. This morphology corresponds to the typical fracture of ductile polymers. This fracture morphology corroborates the previous mechanical characterization results of PA610, with high elongation at break which is representative for its high plastic deformation. Polyamides usually have this type of rough and cavernous surface structures after fracture, verifying the excellent technical properties of the material [50,51].

On the other hand, the images corresponding to PA610 with different HNTs content, show a fracture surface characterized by a structure with a homogeneous polymeric matrix phase and a dispersed HNTs particles phase. The dispersed phase has a fine distribution, with higher density than the higher wt% HNTs in the composite. During the fracture process, part of this dispersed phase is pulled out of the matrix, giving rise to the formation of micro-holes visible on the corresponding images. In addition, the finely dispersed particles interrupt the matrix continuity. This is responsible for a poor stress transmission when the material is subjected to external stresses. This has a negative effect on plastic deformation. Both the dispersed particles and the micro-holes cause a marked loss of ductility of the PA610/HNTs composites, as seen in the previous section. **Figure III.1.1b,c** shows the FESEM images corresponding to the fracture surfaces of composites containing 10 and 20 wt% of HNTs, respectively. In both cases, a good filler dispersion can be observed, however a smoother surface with less roughness can be seen, which in accordance to the above-mentioned

reduction of the ductile properties on PA610/HNT composites. In this context, Boonkongkaew *et al.* [52], showed how the incorporation of low HNTs loading into a polyamide 6 matrix revealed a homogeneous dispersion of individual isolated nanotubes with an average diameter of ~ 60 nm in PA6 composites containing 5 to 10 wt% HNTs.

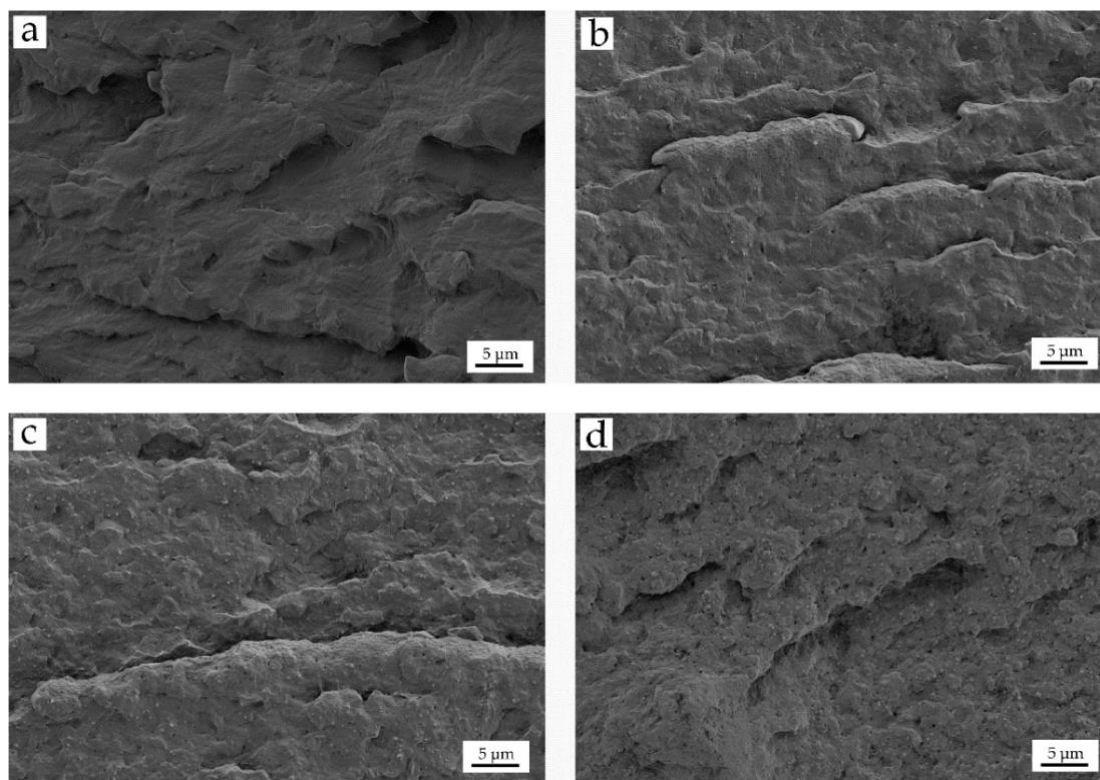


Figure III.1.1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at $2000\times$ of the fracture surfaces of PA610/HNT composites: (a) PA610; (b) PA610/10HNTS; (c) PA610/20HNTS and (d) PA610/30HNTS.

This phenomenon could be observed in more detail in **Figure III.1.2a**, where at low HNTs loading, a uniform dispersion with a low amount of agglomerates can be seen. In **Figure III.1.2b**, it can be seen how for 20 wt% HNTs, there is still a good dispersion, but with some specific agglomerates due to the large amount of load incorporated. **Figure III.1.2c** shows (in more detail than **Figure III.1.1d**) a larger number of nanotubes, with a good dispersion, but with a higher density of aggregates and micro-holes. With high wt% HNTs, the generation of this type of aggregate is common, as it has been observed in other studies. Sahnoune *et al.* [53], reported how during the incorporation of HNTs into PA11, a homogeneous and uniform dispersion appears for HNTs, most of them dispersed at the nanometer scale. However, some particles were visible as

aggregates, but with very small sizes. Furthermore, they also showed how a certain number of holes were generated.

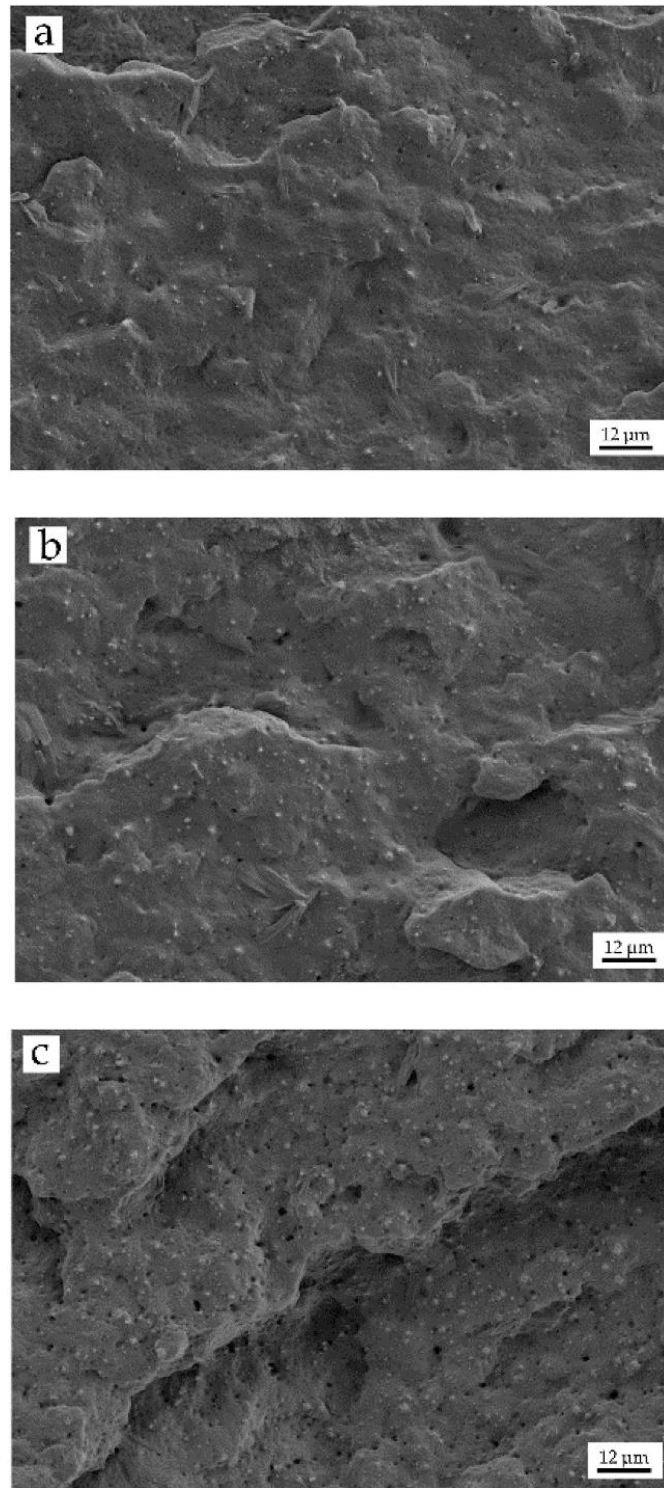


Figure III.1.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 5000 \times of the fracture surfaces of PA610/HNT composites: (a) PA610/10HNTs; (b) PA610/20HNTs and (c) PA610/30HNTs.

In this work, PA610/HNTs composites with different HNTs content, show an excellent dispersion of the nanotubes. This phenomenon is due to the fact that HNTs have a unique surface chemical property due to the multi-layer structure, with only a few hydroxyl groups located on the external surface of the nanotubes [54]. Therefore, HNTs can be easily dispersed in a non-polar polymer matrix, due to the weak secondary interactions between the hydrogen-bonded nanotubes and the Van der Waal forces [55]. In addition, the high polarity of the polyamide (compared with other polymers) matrix allows efficient dispersion of the nanotubes by forming H-bonds between the polymer and the filler. Nevertheless, these interactions are not strong and do not allow good stress transfer which has negative effect on cohesion-related properties such as tensile strength, and specifically on elongation at break.

iii. Thermal properties of PA610/HNTs composites.

Figure III.1.3 shows the DSC thermograms obtained during the second heating cycle of PA610 composites with different HNT loads. In addition, **Table III.1.3** summarizes the main data obtained during the thermal characterization.

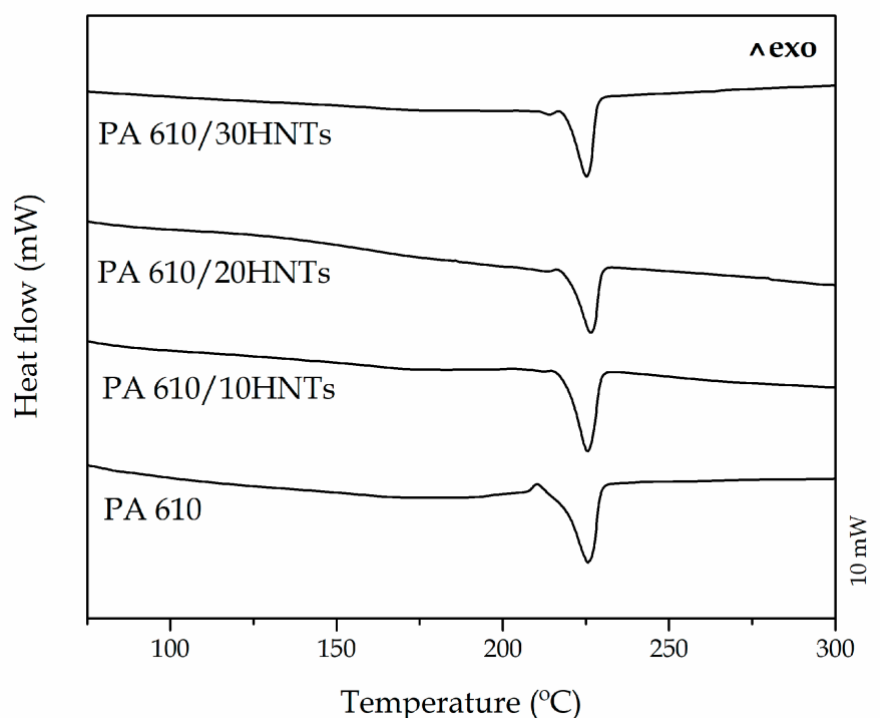


Figure III.1.3. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of PA610 composites with different HNTs loading.

Table III.1.3. Main thermal parameters of the injection-molded parts of polyamide 610 (PA610) with HNTs in terms of: melting temperature (T_m), normalized melting enthalpy (ΔH_m), and percentage of crystallinity (χ_c).

Code	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
PA610	224.2 ± 1.5	62.9 ± 0.9	31.9 ± 0.8
PA610/10HNTs	225.4 ± 1.1	43.4 ± 1.1	24.5 ± 0.9
PA610/20HNTs	225.6 ± 0.9	40.3 ± 1.2	25.6 ± 1.0
PA610/30HNTs	225.8 ± 0.8	34.6 ± 0.9	25.1 ± 0.8

The PA610 thermogram showed a single endothermic peak at 224 °C, corresponding to the polymer melting process. The melting enthalpy, 62.9 J/g, allows the calculation of the degree of crystallinity (χ_c) of PA610, with a value of 32%. Similar results were reported by Wu *et al.* [56], who showed a melting peak around 223 °C and a χ_c of 34%. However, both neat PA610 and the composite with 30 wt% HNTs show a slight peak before melting, which may be linked to the presence of different crystalline forms where different crystalline lamellae coexist, *i.e.*, α , β and γ . These types of peaks are much more noticeable in non-renewable resource polyamides 6 [57], however, the PA610 with the addition of nano-fillers, appears to have a slight double spike in melting. In this sense, Pai *et al.* [58] showed similar results in a PA610, with a small double peak, which was attributed to the formation of two different morphological species related to different forms of crystalline lamellae. This type of behavior is due to the reorganization of the lamellae and is related to their thickness. The smaller melting peak is associated with the thin films formed during cooling, while the main melting temperature is due to the melting of the thicker films during the heating process [59].

The incorporation of HNTs to the PA610 has no significant effect on the thermal behavior of the developed composites. The characteristic DSC curves of PA610/HNTs are very similar to those obtained for neat PA610. The small variation of T_m , in only 1 °C to that of neat PA610, indicates that the addition of different wt% HNTs to PA610 does not influence its thermal transitions. With respect to the obtained crystallinity, the incorporation of HNTs means a slight decrease in the crystallinity of PA610. With 10 wt% HNTs the χ_c decreases to 24.5% with respect to 31.9% of neat PA610. On the other hand, the increase in the HNTs content in composites, practically does not influence the crystallinity with an almost constant value of 25%. This means that the addition of this type of filler does not favor the formation of ordered regions, or nucleant effect. In particular, Jeong *et al.* [59] showed that P-MWNT (pristine multiwalled carbon nanotubes)

slightly reduce the crystallinity of composites with PA610, which means in some cases a worse distribution of the load, however, in the studied case and as seen above, the HNTs manage to disperse well in the biopolyamides.

In this sense, Zhang *et al.* [60], showed that the incorporation of montmorillonite (MMT) can modify the crystallization of biopolyamides. In addition, the physical barrier of the silicate layers affected the second melting peak more than the first one. Therefore, it can be noted that the incorporation of high amounts of HNTs nanotubes could modify the folding process in the biopolymer, thus generating the segmental immobilization of polymer chains, and directly creating a double melting peak.

The influence of HNTs on the overall thermal stability of PA610 was investigated by thermogravimetry (TGA). The obtained TGA thermograms are shown in **Figure III.1.4**, while the most relevant properties are summarized in **Table III.1.4**. It should be noted that $T_{5\%}$ corresponds to the characteristic temperature for a 5 wt% mass loss and is representative for the start of thermal degradation. $T_{5\%}$ for neat PA610 was 417 °C, while the temperature corresponding to the maximum degradation rate (T_{deg}), obtained from the peak maximum un DTG plots was 461 °C. Moran *et al.* [7] reported similar degradation parameters for PA410 and PA610, where the degradation temperature was above 440 °C. These results are very interesting since they indicate the PA degradation occurs at high temperatures compared to commodities and some engineering plastics. In relation to the degradation of this type of biopolyamide, Quiles-Carrillo *et al.* [61], showed how in general bio-PA are thermally stable up to 320–340 °C, showing similar thermal degradation profiles [62,63]. It was particularly noted that this mainly involves a transfer reaction mechanism from β -CH, which produces ketoamides as the main degradation products [64]. Furthermore, in general, a high moisture content in the samples was not observed as there was no significant weight loss below 100 °C.

Regarding PA610/HNTs composites, presence of HNTs provide a slight increase in both $T_{5\%}$ and T_{deg} of 0.2–2 °C and 1–5 °C, respectively. In particular, the composite containing 10 wt% HNTs had the highest thermal stability, showing a T_{deg} value of 466.6 °C. On the other hand, composites with 30 wt% HNTs did not show improved thermal stability but remained constant. The improvement in thermal stability related to the addition of 10 and 20 wt% HNTs, could be related to the generation of a mass transport barrier exerted by the inorganic filler to the volatiles produced during the polymer decomposition [61]. In this context, the incorporation HNTs to PA610 offer similar results to other

studies. Shen *et al.* [65], showed how the addition of MWCNT improved the thermal stability of PA6 by a free radical scavenging effect of the fillers.

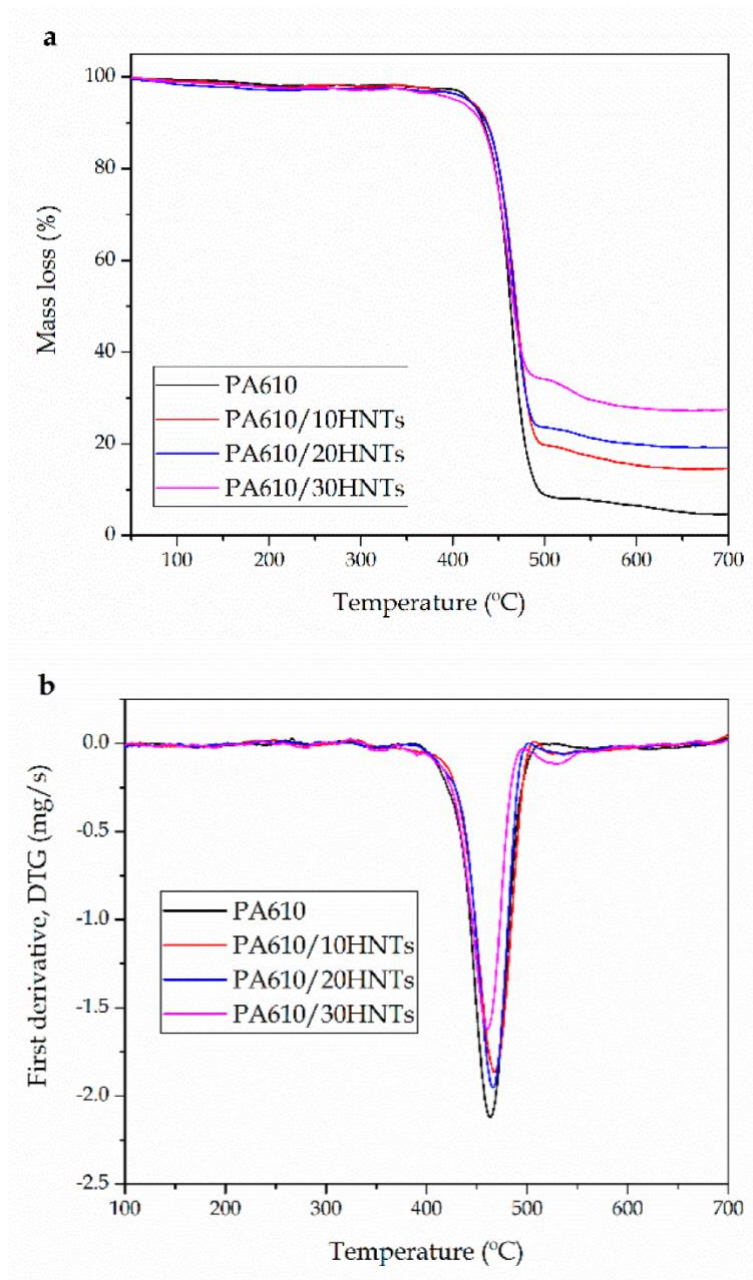


Figure III.1.4. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) of polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loadings.

On the other hand, degradation behavior by TGA analysis has been generally used to check the residual amount of HNTs added to a polymer matrix. It can be seen how the residual mass of the compositions are almost coincident

to the nominal HNTs content. HNTs are organic compounds and offer improved thermal degradation properties compared to polymers.

Table III.1.4. Main thermal degradation parameters of polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loadings in terms of: temperature at a mass loss of 5 wt% ($T_{5\%}$), maximum degradation rate temperature (T_{deg}), and residual mass at 700 °C.

Code	$T_{5\%}$ (°C)	T_{deg} (°C)	Residual weight (%)
PA610	417.4 ± 1.5	461.5 ± 1.8	2.9 ± 0.5
PA610/10HNTs	418.9 ± 1.2	466.6 ± 1.7	12.9 ± 0.9
PA610/20HNTs	419.6 ± 1.1	465.7 ± 0.9	20.8 ± 1.6
PA610/30HNTs	417.6 ± 0.9	461.8 ± 1.2	28.9 ± 1.2

iv. Thermomechanical properties of PA610/HNTs composites.

Figure III.1.5 shows the thermomechanical evolution of PA610 and how it is affected by the incorporation of HNTs. **Figure III.1.5a** shows the evolution of the storage modulus (E') as the temperature increases. Neat PA610 shows an E' value of 860 MPa below its T_g , while at 100 °C (above its T_g) it decreases to a value of 175 MPa. Very similar values have been reported by other authors, for this type of biopolyamides [66].

Below the T_g , the addition of 10 wt% HNTs produces an increase of 200 MPa on E' , thus corroborating the increase in stiffness, previously reported by tensile tests. On the other hand, the addition of 20 wt% of HNTs seems to maintain the stiffness values very close to those of composites with 10 wt%, while the incorporation of 30 wt% generates a clear increase in E' of more than 400 MPa, compared to neat PA610. In this context, addition of HNTs positively contributed to increase in the material's stiffness, both below and above the characteristic T_g of the base material. This phenomenon is closely related to the good dispersion achieved with this type of load, which greatly favors the increase in rigidity related to inhibition of plastic deformation as observed by tensile tests. Marques *et al.* [67] showed how the incorporation of HNTs provided a significant increase in the rigidity of polypropylene (PP) matrix. They demonstrated that the presence of HNTs in the polymer matrix had a reinforcing effect, possibly due to the good filler dispersion into the matrix. These results are very similar to those obtained in this work.

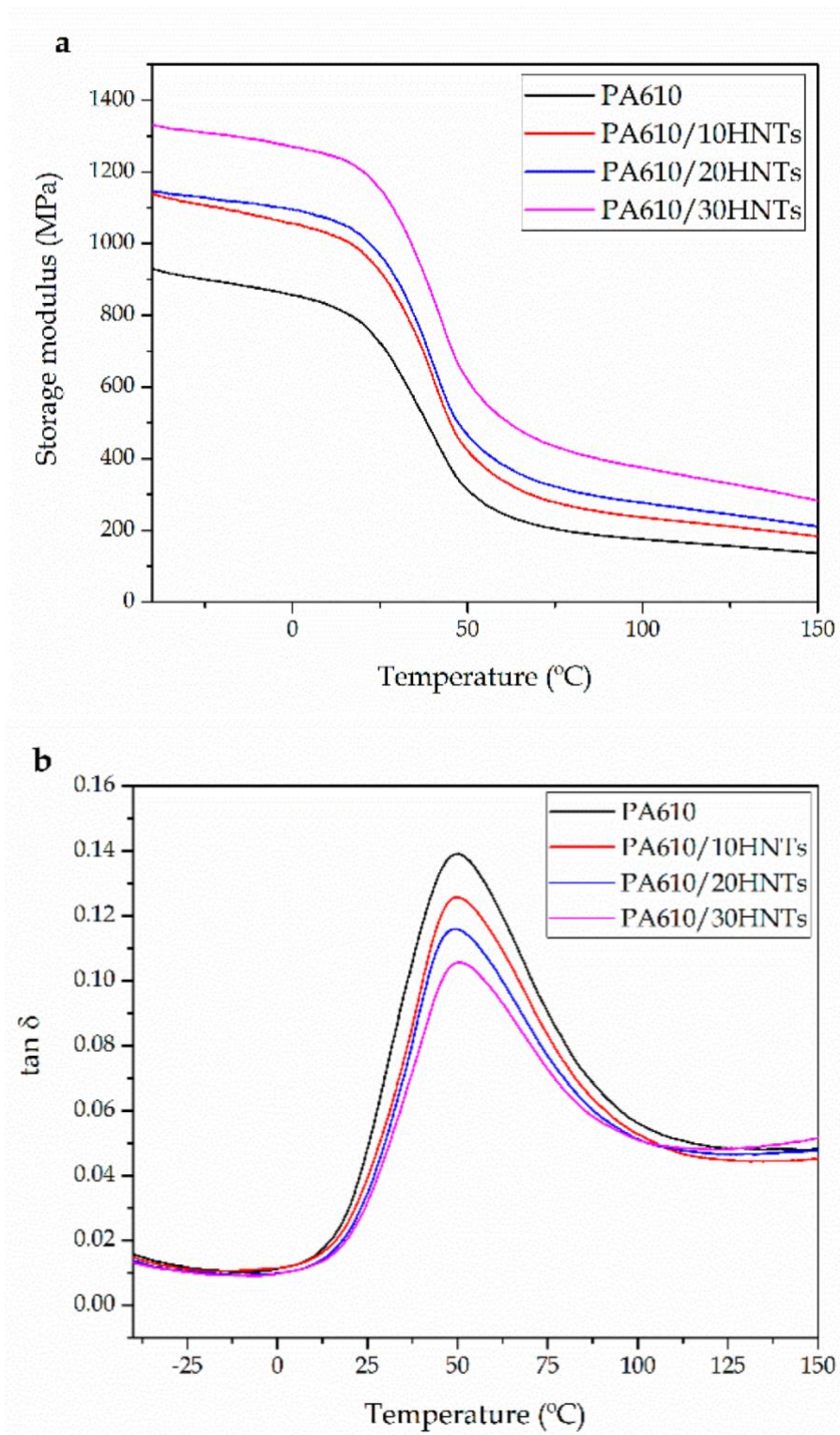


Figure III.1.5. (a) Storage modulus (E') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$) of polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loading.

Additionally, in **Table III.1.5** and **Figure III.1.5b**, the T_g values of each PA610/HNTs composite together with the storage modulus (E') values at different temperatures are shown. If the T_g of the obtained materials is analyzed, it can be seen how the addition of HNTs (in particular 30 wt% loading) in the mixture means a slight increase in the base T_g of PA610, changing from 49.6 °C to 50.6 °C. This increase may not be significant; however, this alteration may be interesting when it comes to commenting an improvement in the interaction between the polymer chains and the load. In this context, some works have reported how the addition of HNTs in a polyamide matrix can have two opposite effects on the glass transition temperature of the base polymer. On one hand, a decrease in T_g associated with reduced interactions between PA chains can be seen due to the presence of the fillers. This phenomenon improves the mobility of the polymer chains [55,68,69]. On the other hand, an increase in T_g may appear. This could be caused by a restriction of the segmental movement of the PA chains located near the surface of the nanotubes. This can only be possible if the hydrogen bonding interactions between the amine groups and the hydroxyl groups located at the surface of HNTs are strong enough. Lecouvet *et al.* [36] showed how in the case of PA12, well-dispersed HNTs reduce the intermolecular hydrogen bond between PA chains and dominate the T_g reduction effect. However, above 10 wt% HNTs loading, this effect is compensated by the interactions between HNTs and PA12 chains, resulting in an overall increase in T_g .

Table III.1.5. Main thermomechanical parameters of the polyamide 610 (PA610) composites with different HNTs loadings.

Code	E' (MPa) at 0 °C	E' (MPa) at 100 °C	T_g (°C)
PA610	860 ± 18	175 ± 5	49.6 ± 0.8
PA610/10HNTs	1060 ± 17	230 ± 8	49.7 ± 0.9
PA610/20HNTs	1100 ± 25	275 ± 7	49.6 ± 1.1
PA610/30HNTs	1270 ± 22	380 ± 14	50.6 ± 1.0

III.1.4 CONCLUSIONS.

This work shows that the incorporation of nano-loads with potential fire retardancy capabilities, such as HNTs, can be effectively used as novel reinforcement in partially biobased PA610 manufactured by extrusion and subsequent injection molding.

PA610/HNTs composites containing 30 wt% HNTs showed a twofold increase in the tensile modulus, while the tensile strength was not reduced in a remarkable way. This increase in stiffness is also related to a dramatic decrease in elongation at break which changes from 250% (neat PA610) to values of 11- 12% for all PA610/HNT composites. Regarding the impact strength, it is worthy to note an important decrease by the addition of HNTs. This reduction could be due to the potential stress concentration that are generated in the matrix due presence of finely dispersed hydrophilic HNTs into the hydrophobic PA610 matrix.

On the other hand, the morphology shows an internal structure with a homogeneous polymeric matrix phase and a dispersed phase of HNTs. In the samples analyzed with different wt% HNTs, an excellent dispersion of the nanotubes was observed. This phenomenon is due to the fact that HNTs have a unique surface chemical property due to the multi-layer structure with hydroxyl groups located on the surface of the nanotubes. The thermal analysis revealed how the incorporation of HNTs did not have a significant impact on the characteristic thermal properties of PA610. Despite this, a slight improvement of the thermal stability of 5 °C was observed. The improvement could be related to the generation of a mass transport barrier (tortuous path) to the generated volatiles, produced by the inorganic filler.

Finally, the incorporation of HNTs implies a clear improvement in the stiffness. Addition of 30 wt% HNTs increases the storage modulus (E') by 400 MPa. The incorporation of HNTs means a great increase in the material's stiffness, both below and above the T_g of the partially biobased PA610 matrix. This phenomenon is closely related to a relatively good filler dispersion obtained by a first extrusion/compounding process and a second injection molding process. The use of PA610 and HNTs can contribute positively to the development of sustainable polymer technologies by decoupling raw materials from fossil fuels. As HNTs have remarkable fire retardancy properties, the mechanical, thermal and thermomechanical properties obtained in this work could serve as the base for the development of environmentally friendly plastic fire retardant formulations with balanced mechanical and thermal properties for uses in technological applications.

FUNDING.

This research was funded by the Ministry of Science, Innovation, and Universities (MICIU) project numbers MAT2017-84909-C2-2-R and AGL2015-63855-C2-1-R.

ACKNOWLEDGEMENTS.

Quiles-Carrillo is recipient of a FPU grant (FPU15/03812) from the Spanish Ministry of Education, Culture, and Sports (MECD).

REFERENCES.

- [1] Ahmann, D.; Dorgan, J.R. Bioengineering for pollution prevention through development of biobased energy and materials state of the science report. *Ind. Biotechnol.* **2007**, *3*, 218–259.
- [2] Stafford, R.; Jones, P.J. Viewpoint–Ocean plastic pollution: A convenient but distracting truth? *Mar. Policy* **2019**, *103*, 187–191.
- [3] Liu, W.; Chen, T.; Fei, M.; Qiu, R.; Yu, D.; Fu, T.; Qiu, J. Properties of natural fiber-reinforced biobased thermoset biocomposites: Effects of fiber type and resin composition. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *171*, 87–95.
- [4] Garcia, D.; Balart, R.; Sanchez, L.; Lopez, J. Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 789–796.
- [5] Mohan, T.; Kanny, K. Compressive characteristics of unmodified and nanoclay treated banana fiber reinforced epoxy composite cylinders. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *169*, 118–125.
- [6] Fombuena, V.; Sánchez-Nácher, L.; Samper, M.; Juarez, D.; Balart, R. Study of the properties of thermoset materials derived from epoxidized soybean oil and protein fillers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2013**, *90*, 449–457.
- [7] Moran, C.S.; Barthelon, A.; Pearsall, A.; Mittal, V.; Dorgan, J.R. Biorenewable blends of polyamide-4, 10 and polyamide-6, 10. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43626.
- [8] Stewart, R. Rebounding automotive industry welcome news for FRP. *Reinf. Plast.* **2011**, *55*, 38–44.
- [9] Horrocks, A.; Kandola, B.K.; Davies, P.; Zhang, S.; Padbury, S. Developments in flame retardant textiles – A review. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 3–12.
- [10] Jacob, A. Carbon fibre and cars–2013 in review. *Reinf. Plast.* **2014**, *58*, 18–19.
- [11] Marchildon, K. Polyamides–still strong after seventy years. *Macromol. React. Eng.* **2011**, *5*, 22–54.
- [12] Carole, T.M.; Pellegrino, J.; Paster, M.D. Opportunities in the industrial biobased products industry. In *Proceedings of the Twenty-Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Breckenridge, CO, USA, 4–7 May 2003; pp. 871–885.
- [13] Torres-Giner, S.; Montanes, N.; Fenollar, O.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. Development and optimization of renewable vinyl plastisol/wood flour composites exposed to ultraviolet radiation. *Mater. Des.* **2016**, *108*, 648–658.
- [14] Feldmann, M.; Bledzki, A.K. Bio-based polyamides reinforced with cellulosic fibres–processing and properties. *Compos. Sci Technol.* **2014**, *100*, 113–120.

- [15] Ogunniyi, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1086–1091.
- [16] Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polym. Rev.* **2012**, *52*, 38–79.
- [17] Ogunsona, E.O.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Sustainable biocomposites from biobased polyamide 6, 10 and biocarbon from pyrolyzed miscanthus fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44221.
- [18] Carbonell-Verdu, A.; Bernardi, L.; Garcia-Garcia, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil. *Eur. Polym. J.* **2015**, *63*, 1–10.
- [19] Sabatini, V.; Farina, H.; Basilissi, L.; Di Silvestro, G.; Ortenzi, M.A. The use of epoxy silanes on montmorillonite: an effective way to improve thermal and rheological properties of PLA/MMT nanocomposites obtained via “*in situ*” polymerization. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 418418.
- [20] Wu, G.; Li, B.; Jiang, J. Carbon black self-networking induced co-continuity of immiscible polymer blends. *Polymer* **2010**, *51*, 2077–2083.
- [21] Šehić, A.; Vasiljević, J.; Demšar, A.; Leskovšek, M.; Bukošek, V.; Medved, J.; Čolović, M.; Jerman, I.; Simončič, B. Polyamide 6 composite fibers with incorporated mixtures of melamine cyanurate, carbon nanotubes, and carbon black. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47007.
- [22] Uhl, F.M.; Yao, Q.; Nakajima, H.; Manias, E.; Wilkie, C.A. Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *89*, 70–84.
- [23] Ho, Q.B.; Osazuwa, O.; Modler, R.; Daymond, M.; Gallerneault, M.T.; Kontopoulou, M. Exfoliation of graphite and expanded graphite by melt compounding to prepare reinforced, thermally and electrically conducting polyamide composites. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *176*, 111–120.
- [24] Xu, Z.; Gao, C. In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6716–6723.
- [25] Tapper, R.J.; Longana, M.L.; Hamerton, I.; Potter, K.D. A closed-loop recycling process for discontinuous carbon fibre polyamide 6 composites. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *179*, 107418.
- [26] Mazur, K.; Kuciel, S.; Salasinska, K. Mechanical, fire, and smoke behaviour of hybrid composites based on polyamide 6 with basalt/carbon fibres. *J. Compos. Mater.* **2019**, *53*, 3979–3991.
- [287] España, J.; Samper, M.; Fages, E.; Sánchez-Nácher, L.; Balart, R. Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt

- fiber composite laminates with biobased epoxy matrices. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 376–381.
- [28] Lascano, D.; Valcárcel, J.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T. Manufacturing of composite materials with high environmental efficiency using epoxy resin of renewable origin and permeable light cores for vacuum-assisted infusion molding. *Ingenius* **2020**, *23*, 62–73.
- [29] Mittal, V. Polymer layered silicate nanocomposites: A review. *Materials* **2009**, *2*, 992–1057.
- [30] Choudalakis, G.; Gotsis, A. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 967–984.
- [31] Yuan, Q.; Awate, S.; Misra, R. Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1994–2003.
- [32] Pandey, J.K.; Reddy, K.R.; Kumar, A.P.; Singh, R. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 234–250.
- [33] Du, M.; Guo, B.; Jia, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review. *Polym. Int.* **2010**, *59*, 574–582.
- [34] Zhong, B.; Lin, J.; Liu, M.; Jia, Z.; Luo, Y.; Jia, D.; Liu, F. Preparation of halloysite nanotubes loaded antioxidant and its antioxidative behaviour in natural rubber. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *141*, 19–25.
- [35] Prashantha, K.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P. Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: Effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. *Express Polym. Lett.* **2011**, *5*, 295–307.
- [36] Lecouvet, B.; Gutierrez, J.; Sclavons, M.; Bailly, C. Structure–property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 226–235.
- [37] Vahabi, H.; Saeb, M.R.; Formela, K.; Cuesta, J.-M.L. Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *119*, 8–14.
- [38] Boonkongkaew, M.; Sirisinha, K. Halloysite nanotubes loaded with liquid organophosphate for enhanced flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 10181–10193.
- [39] Gorrasi, G.; Senatore, V.; Vigliotta, G.; Belviso, S.; Pucciariello, R. PET-halloysite nanotubes composites for packaging application: Preparation, characterization and analysis of physical properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, *61*, 145–156.

- [40] Makaremi, M.; Pasbakhsh, P.; Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Aw, Y.K.; Lee, S.M.; Milioto, S. Effect of morphology and size of halloysite nanotubes on functional pectin bionanocomposites for food packaging applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17476–17488.
- [41] Krishnaiah, P. Development of Polylactide and Polypropylene Composites Reinforced with Sisal Fibres and Halloysite Nanotubes for Automotive and Structural Engineering Applications. Ph.D. Thesis, University of Nottingham, Nottingham, UK, 2017.
- [42] Senthilvel, K.; Prabu, B. Novel Carbon Black-Halloysite Nanotube Reinforced NBR-PVC Hybrid Oil Seals for Automotive Applications. *Recent Pat. Mater. Sci.* **2018**, *11*, 83–90.
- [43] Haw, T.T.; Hart, F.; Rashidi, A.; Pasbakhsh, P. Sustainable cementitious composites reinforced with metakaolin and halloysite nanotubes for construction and building applications. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *188*, 105533.
- [44] Goda, E.S.; Yoon, K.R.; El-sayed, S.H.; Hong, S.E. Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review. *Thermochim. Acta* **2018**, *669*, 173–184.
- [45] Massaro, M.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Noto, R.; Riela, S. Covalently modified halloysite clay nanotubes: Synthesis, properties, biological and medical applications. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 2867–2882.
- [46] Elzein, T.; Brogly, M.; Schultz, J. Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films. *Polymer* **2002**, *43*, 4811–4822.
- [47] Handge, U.A.; Hedicke-Höchstötter, K.; Altstädt, V. Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties. *Polymer* **2010**, *51*, 2690–2699.
- [48] Francisco, D.L.; de Paiva, L.B.; Aldeia, W.; Lugão, A.B.; Moura, E.A. Investigation on mechanical behaviors of polyamide 11 reinforced with halloysite nanotubes. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2019; pp. 693–701.
- [49] da Silva, T.F.; de Melo Morgado, G.F.; do Amaral Montanheiro, T.L.; Montagna, L.S.; Albers, A.P.F.; Passador, F.R. A simple mixing method for polyamide 12/attapulgitite nanocomposites: Structural and mechanical characterization. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 369.
- [50] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Enhancement of the processing window and performance of polyamide 1010/bio-based high-density polyethylene blends by melt mixing with natural additives. *Polym. Int.* **2020**, *69*, 61–71.

- [51] Kausar, A. In-situ modified graphene reinforced polyamide 1010/poly (ether amide): Mechanical, thermal, and barrier properties. *Mater. Res. Innov.* **2019**, *23*, 191–199.
- [52] Boonkongkaew, M.; Hornsby, P.; Sirisinha, K. Structural effect of secondary antioxidants on mechanical properties and stabilization efficiency of polyamide 6/halloysite nanotube composites during heat ageing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45360.
- [53] Sahnoune, M.; Taguet, A.; Otazaghine, B.; Kaci, M.; Lopez-Cuesta, J.-M. Effects of functionalized halloysite on morphology and properties of polyamide-11/SEBS-g-MA blends. *Eur. Polym. J.* **2017**, *90*, 418–430.
- [54] Frost, R.; Shurvell, H. Raman microprobe spectroscopy of halloysite. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 68–72.
- [55] Du, M.; Guo, B.; Cai, X.; Jia, Z.; Liu, M.; Jia, D. Morphology and properties of halloysite nanotubes reinforced polypropylene nanocomposites. *e-Polymers* **2008**, *8*, 130.
- [56] Wu, J.w.; Huang, Y.q.; Li, H.b.; Runt, J.; Yeh, J.t. Properties of polyamide 6, 10/poly (vinyl alcohol) blends and impact on oxygen barrier performance. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 453–462.
- [57] Logakis, E.; Pandis, C.; Peoglos, V.; Pissis, P.; Stergiou, C.; Pionteck, J.; Pötschke, P.; Mičušík, M.; Omastová, M. Structure–property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2009**, *47*, 764–774.
- [58] Pai, F.C.; Lai, S.M.; Chu, H.H. Characterization and properties of reactive poly (lactic acid)/polyamide 610 biomass blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 2563–2571.
- [59] Jeong, J.Y.; Lee, H.J.; Kang, S.W.; Tan, L.S.; Baek, J.B. Nylon 610/functionalized multiwalled carbon nanotube composite prepared from *in-situ* interfacial polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6041–6050.
- [60] Zhang, G.; Yan, D. Crystallization kinetics and melting behavior of nylon 10, 10 in nylon 10, 10–montmorillonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2181–2188.
- [61] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Boronat, T.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tubes prepared by profile extrusion. *Polym. Test.* **2017**, *61*, 421–429.
- [62] Xiuwei, F.; Xiaohong, L.; Laigui, Y.; Zhijun, Z. Effect of in situ surface-modified nano-SiO₂ on the thermal and mechanical properties and crystallization behavior of nylon 1010. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 3339–3347.

- [63] Mosanenzadeh, S.G.; Liu, M.W.; Osia, A.; Naguib, H.E. Thermal composites of biobased polyamide with boron nitride micro networks. *J. Polym. Environ.* **2015**, *23*, 566–579.
- [64] Botelho, E.; Rezende, M. Monitoring of carbon fiber/polyamide composites processing by rheological and thermal analyses. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2006**, *45*, 61–69.
- [65] Shen, Z.; Bateman, S.; Wu, D.Y.; McMahon, P.; Dell'Olio, M.; Gotama, J. The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 239–244.
- [66] Ruehle, D.A.; Perbix, C.; Castañeda, M.; Dorgan, J.R.; Mittal, V.; Halley, P.; Martin, D. Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6, 10. *Polymer* **2013**, *54*, 6961–6970.
- [67] Marques, M.d.F.V.; da Silva Rosa, J.L.; da Silva, M.C.V. Nanocomposites of polypropylene with halloysite nanotubes employing in situ polymerization. *Polym. Bull.* **2017**, *74*, 2447–2464.
- [68] Guo, B.; Zou, Q.; Lei, Y.; Jia, D. Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. *Polym. J.* **2009**, *41*, 835–842.
- [69] Liu, M.; Guo, B.; Du, M.; Lei, Y.; Jia, D. Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites. *J. Polym. Res.* **2008**, *15*, 205–212.

III.2 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “The Effect of Halloysite Nanotubes on the Fire Retardancy Properties of Partially Biobased Polyamide 610”.

ABSTRACT.

The main objective of the work reported here was the analysis and evaluation of halloysite nanotubes (HNTs) as natural flame retardancy filler in partially biobased polyamide 610 (PA610), with 63% of carbon from natural sources. HNTs are naturally occurring clays with a nanotube-like shape. PA610 compounds containing 10%, 20%, and 30% HNT were obtained in a twin-screw co-rotating extruder. The resulting blends were injection molded to create standard samples for fire testing. The incorporation of the HNTs in the PA610 matrix leads to a reduction both in the optical density and a significant reduction in the number of toxic gases emitted during combustion. This improvement in fire properties is relevant in applications where fire safety is required. With regard to calorimetric cone results, the incorporation of 30% HNTs achieved a significant reduction in terms of the peak values obtained of the heat released rate (HRR), changing from 743 kW/m² to about 580 kW/m² and directly modifying the shape of the characteristic curve. This improvement in the heat released has produced a delay in the mass transfer of the volatile decomposition products, which are entrapped inside the HNTs' lumen, making it difficult for the sample to burn. However, in relation to the ignition time of the samples (TTI), the incorporation of HNTs reduces the ignition start time about 20 s. The results indicate that it is possible to obtain polymer formulations with a high renewable content such as PA610, and a natural occurring inorganic filler in the form of a nanotube, *i.e.*, HNTs, with good flame retardancy properties in terms of toxicity, optical density and UL94 test.

KEYWORDS.

PA610; halloysite nanotubes (HNTs); nanocomposites; flame retardant; cone calorimeter.

III.2.1 INTRODUCTION.

The current social awareness about the environmental problems derived from the use of non-renewable polymers and additives is generating a great change in the industry. Moreover, governments are beginning to become concerned about this problem and are starting to develop legislation that favors environmental protection and the use of materials that reduce the harmful impact on nature [1,2]. In particular, a great effort has been made in recent decades to develop and use new materials and additives that are biodegradable and possess sustainable properties as well as a reduced carbon footprint by reducing greenhouse gases during their production [3,4,5,6].

In this context, until relatively recently, high performance polymers such as polyamides (PAs) were materials derived entirely from oil; however, new technologies and research have succeeded in obtaining them from monomers, both fully and partially renewable [7,8]. Monomers of biological origin include, for example, brassilic acid, sebacic acid, 1,4-diaminobutane (putrescine), and 1,5-diaminopentane (cadaverine) [9,10,11,12]. From these types of monomers, different kinds of polyamides can be obtained. It is always desirable to generate polymers with properties similar to those of petrochemical counterparts. This fact is vital for industry, because obtaining biobased polyamides (bio-PA) that behave similarly to PA6 and PA66 regarding stiffness, and similarly to PA12 regarding flexibility, is increasingly important for economic and ecological issues [13,14].

Currently, more than 6 million tons of polyamides are required annually, with growing demand [15]. In particular, polyamide 6 (PA6) and polyamide 66 (PA66) make up approximately 90% of the total polyamide use in the plastic industry [16]. However, as noted, the development of a “green” route for the production of biobased polyamides (bio-PA) has generated increasing interest due to the inevitable stoichiometric waste associated with the classic petrochemical production routes, which are commonly thought to cause global warming and other environmental problems [8,17]. For example, in some applications, PA6 can be replaced with a biobased variant called PA610, which possesses very similar properties, but it is more ductile as well as it exhibits high renewable content. Because of the fact that the dicarboxylic acid can readily be condensed with the petroleum-based 1,6-hexamethylenediamine (HMDA) obtained from butadiene, the material PA610, containing 60–63% natural content, may be obtained [18].

Within the polymer industry, polyamide 6 (PA6) is a highly relevant engineering polymer, which finds applicability in certain areas where high flame retardant and fire retardant properties are required [19]. The development of flame retardant additives that are attractive from an ecological point of view has become the focus of much effort. In particular, halogen-free flame retardants based on renewable sources have attracted great interest [20]. Many of these are phosphorus-based additives [21,22], such as aluminum hypophosphite (AlHP), with very good results for blends considering sustainable polymers such as polylactic acid [23] or polyvinyl alcohol [24], and others such as PA6 [25]. Other elements that are having large application as halogen-free retardants are ammonium polyphosphate (APP) or antimony trioxide, with great application at present in polyolefins [26,27]. Other materials like polyurethane foams, ammonium polyphosphate [28], or triphenyl phosphate (TPhP) [29,30] are often used as intumescent due to their low toxicity, those being halogen-free materials, and highly efficient. In other cases, flame-retardant additives containing elements other than phosphorus, such as expanded graphite [31], nanoclays, and nanosilicates [32,33] or graphite oxides [34], have been utilized. In this context, the search for this type of more natural additives has found elements such as halloysite nanotubes (HNTs) [35].

Blends containing halloysite nanotubes (HNTs) present great potential in the generation of natural fire retardancy polymeric materials distinguished by their high sustainability and low emission of toxic gases and fumes during combustion [36,37]. Normally, one of the main disadvantages of nanofillers is the low dispersion it presents in a polymer matrix, directly affecting both mechanical and flame-retardant properties [38,39]. However, because of their polar structure, HNTs can be efficiently dispersed in different polyamides [40,41]. Over the last two decades, nanocomposites based on inorganic clay minerals have attracted a lot of attention. In addition, due to their nanoscale structure, nanocomposites may exhibit significant improvements in aspects such as mechanical properties, reduced gas permeability, increased thermal stability, and improved flame retardancy compared to the properties of the polymer without these nanocomposites [23,24,25,26]. For this reason, the use of halloysite nanotubes is becoming more attractive. In this context, some authors have incorporated HNTs in polyamides of petrochemical origin such as PA 6 or PA66, providing promising results for blends between 5% and 40% of HNTs regarding mechanical properties and fire protection [42,43]. On the other hand, trying to get away from oil products, authors such as Sahnaoune *et al.* [44] are introducing these types of natural fillers into biobased polyamides such as polyamide 11, taking into

account as a disadvantage the fact that this type of polyamide is more expensive and has less applicability in today's industry. For this reason, the aim of this project is to find a balance between sustainability and direct application in industry for Polyamide 610.

In previous works, the impact of the incorporation of HNTs into biobased PA610 at different levels on mechanical, thermal, and morphological properties have been deeply studied [45]. However, the main objective of the work reported here was the use of different levels of halloysite nanotubes (HNTs) to improve the flame-retardant properties of PA610. The objective was to determine how the incorporation of nanotubes into PA610 affects its fire retardancy and flame-retardant properties in high-performance injected parts. In order to determine the properties of the blends, several samples have been characterized using cone calorimetry, limiting oxygen index (LOI), and a calorimetric pump.

III.2.2 MATERIALS AND METHODS.

i. Materials.

Partially BioBased Polyamide 610 (PA610) was supplied by NaturePlast (Ips, France), in the form of pellets. According to the manufacturer, this is a biobased medium-viscosity injection-grade homopolyamide with a density of 1.06 g/cm^3 and a viscosity number (VN) of $160 \text{ cm}^3/\text{g}$. This polyamide has 63% of biological content. As flame retardant, the halloysite nanotubes (HNTs) were supplied by Sigma Aldrich (Madrid, Spain) with CAS number 1332-58-7. This material had an average tube diameter of 50 nm and inner lumen diameter of 15 nm. Typical specific surface area of this halloysite was $65 \text{ m}^2/\text{g}$.

ii. Sample preparation.

Prior to processing, the biobased PA610 and Halloysite nanotubes were dried at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ for 48 h in the dehumidifying dryer MDEO. Both components were mechanically pre-homogenized in a zipper bag. The materials were then fed into the main hopper of a co-rotating twin-screw extruder (Construcciones Mecánicas Dupra, S.L., Alicante, Spain). The screws featured 25 mm diameter with a length-to-diameter ratio (L/D) of 24. The extrusion process was carried out at 20 rpm, setting the temperature profile, from the hopper to the die, as follows: 215–225–235–245 $^\circ\text{C}$. The different PA610/HNTs composites were extruded through a round die to produce strands and, subsequently, pelletized using an air-knife

unit. In all cases, residence time was approximately 1 min. The four prepared compositions are shown in **Table III.2.1**.

Table III.2.1. Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of polyamide 610 (PA610) and halloysite nanotubes (HNTs).

Code	PA610 (wt%)	HNTs (wt%)
PA610	100	0
PA610/10HNTs	90	10
PA610/20HNTs	80	20
PA610/30HNTs	70	30

In the final step, the compounded pellets were shaped into square plates of $150 \times 150 \times 5 \text{ mm}^3$ by injection molding in a Meteor 270/75 from Mateu and Solé (Barcelona, Spain). The temperature profile in the injection molding unit was $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (hopper), $225 \text{ }^\circ\text{C}$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, and $235 \text{ }^\circ\text{C}$ (injection nozzle). A clamping force of 75 tons was applied while the cavity filling and cooling times were set to 2 and 20 s, respectively.

iii. Material characterization.

Cone Calorimeter Test (CCT).

The cone calorimeter model was 82121 (FIRE Ltd., Surrey, UK) and the tests were performed according to ISO 5660 standard procedures. The dimensions of the samples were $100 \times 100 \times 5 \text{ mm}^3$. Each sample was wrapped in aluminum foil (0.0025 to 0.04 mm thick) and horizontally exposed to an external heat flux of 50 kW/m^2 , 25 mm conical distance, and 20 min test time.

Limiting Oxygen Index (LOI) and UL94.

LOI was carried out in an 82121 model (FIRE Ltd., UK) according to the standard oxygen index test stated in the UNE-EN ISO 4589-2 norm. Type I test pieces and the ignition procedure (A) related only to the upper surface were used. Prior to the test, the specimens were conditioned at $23 \text{ }^\circ\text{C}$ and 50% relative humidity for 24 h. The size of the samples used was $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. Three samples were studied using the LOI test.

The UL-94 horizontal burn tests were carried out following the testing procedure UL 94:2006; EN 60695-11-10:1999/A1:2003 with a test specimen bar that was 150 mm long, 10 mm wide, and about 5 mm thick.

Toxicity and Opacity Test.

The smoke density chamber tests the opacity of the emitted fumes according to the EN ISO 5659-2 norm. This test allows to obtain the optical density using a simple chamber; simultaneously, the toxicity of the fumes was determined according to the UNE-EN 17084 norm. The test was carried out in a chamber model NBS Smoke Chamber (Concept Equipment Ltd., Arundel, UK), and a FTIR model MG2030 MKS Instruments, Inc. (San Diego, USA) to study the toxicity.

The dimensions of the samples were $75 \times 75 \times 5$ mm³. The samples must be conditioned to a constant mass at a temperature of 23 °C and a relative humidity of 50% in accordance with ISO 291. Each sample was wrapped in aluminum foil (0.04 mm thick) and exposed to a radiation of 50 kW/m², 25 mm conical distance, and 600 s test time. Regarding toxicity, a flow rate of 4 L/min was extracted for 30 s at minutes 4 and 8 of the test. Three replicates of each material were performed.

Regarding the calculation of the specific optical density (D_s), **equation III.2.1** was used:

$$D_s(t) = \frac{V}{AL} \log_{10} \frac{100}{T(t)} \quad [\text{Adimensional}] \quad \text{equation III.2.1}$$

where $D_s(t)$ is the specific optical density; V/AL is the ratio between the volume of the camera (V), the exposed area of the specimen (A), and the length of the light path (L). This ratio is equivalent to 132 and, finally, $T(t)$ is the value of transmittance measured in %.

In relation to the toxicity, the concentration of toxic gas (CO_2 , CO , HF , HCl , HCN , NO_2 , SO_2 , HBr) and optical density of smoke were recorded following the previous norm (UNE-EN 17084). During the smoke toxicity test, the concentrations of eight toxic gases were used as quantifying terms for the conventional index of toxicity (CIT). CIT was calculated using **equation III.2.2**.

$$CIT_G = 0.0805 \sum_{i=1}^{i=8} \frac{c_i}{C_i} \quad \text{equation III.2.1}$$

where, CIT_G was the conventional toxicity index for general products, c_i was the concentration of the gas in the chamber, and C_i was the reference concentration of the gas.

Calorific Value.

The equipment used for this test was a PARR 6200 calorimeter (Parr Instrument Company, Moline, IL, USA). The samples in pellet form were turned into fine powder by a grinder and liquid nitrogen was used in order to avoid thermal decomposition in the samples. The temperature of the distilled water was set at 26 °C and the closing pressure was set between 3.0 and 3.5 MPa with no air in the inside. The reagents used were distilled water, pressurized oxygen with purity greater than 99.5%, a standardized benzoic acid tablet, and a pure iron wire of 0.1 mm.

III.2.3 RESULTS.

i. Cone calorimeter test (CCT).

The calorimetric cone test (CCT) provides a great deal of information on the fire behaviour of the material under study when exposed to a variable radiation source [46]. The CCT is based on the principle of oxygen consumption, simulating the combustion of polymers in real fire situations, demonstrating great utility in research studies, and allowing the development of new materials with excellent fire-retardant properties [47,48]. **Table III.2.2** summarizes the main results obtained from this test in relation to thermal parameters and **Table III.2.3** summarizes the results of smoke parameters.

Table III.2.2. Summary of thermal parameters obtained with the calorimetric cone test (CCT) on the PA610 and HNTs samples.

Code	TTI (s)	t_{SOS} . inflammability (s)	$pHRR$ (kW/m ²)	$tpHRR$ (s)	EHC (MJ/m ²)	THR (MJ/m ²)	FRI
PA610	73.5 ± 0.5	621 ± 3	743 ± 4	272 ± 3	31.7 ± 1.9	128.1 ± 10.2	1.0 ± 0.1
PA610/10HNTs	45.5 ± 0.3	853 ± 4	800 ± 10	290 ± 4	52.2 ± 2.4	160.8 ± 8.3	0.46 ± 0.2
PA610/20HNTs	47.0 ± 0.4	694 ± 4	738 ± 10	300 ± 2	32.3 ± 1.6	164.3 ± 7.4	0.50 ± 0.3
PA610/30HNTs	45.0 ± 0.2	695 ± 3	581 ± 8	268 ± 2	39.3 ± 1.5	147 ± 9.9	0.68 ± 0.2

Table III.2.3. Summary of smoke parameters obtained with the CCT on the PA610 and HNT samples.

Code	SEA (m ² /kg)	CO ₂ Yield _{max} (kg/kg)	CO Yield _{max} (kg/kg)	Total smoke (m ² /m ²)
PA610	360 ± 15	2.2 ± 0.5	0.037 ± 0.003	915.5 ± 16.5
PA610/10HNTs	1344 ± 32	3.6 ± 0.3	0.035 ± 0.002	1993.1 ± 25.1
PA610/20HNTs	403 ± 12	2.2 ± 0.4	0.067 ± 0.004	1245 ± 23.6
PA610/30HNTs	517 ± 26	2.7 ± 0.2	0.056 ± 0.002	1190.1 ± 19.8

In relation to the ignition time of the samples (*TTI*), the incorporation of halloysite reduces the ignition start time by about 25 s in all the cases studied. Furthermore, the total duration of the inflammation does not present great variations, except for PA610/HTN10, which reaches values of 850s. Authors like Marney *et al.* [49] showed similar behaviour in PA6 mixtures with HNTs, where a reduction in the ignition time of the halloysite mixtures was observed. This factor may be due to the early release of the internal elements of the HNTs, which leads to the formation of small combustible molecules and results in an accelerated decomposition.

The flame retardant effect of aluminum phosphinate is in combination with zinc borate, borophosphate, and nanoclay in polyamide-6Mehmet. It is sometimes difficult to evaluate the performance of incorporating a flame-retardant additive because the results obtained are expressed in terms of time or released energy, thus generating problems of comparison. To overcome this issue, Vahabi *et al.* [50] have defined a dimensionless concept called the “Flame Retardancy Index” (*FRI*), which allows a very simple comparison between the pure polymer and its fire retardancy composite. This dimensionless concept is born from the following **equation III.2.3**.

$$FRI = \frac{\left[THR \cdot \frac{pHRR}{TTI} \right]_{Neat\ Polymer}}{\left[THR \cdot \frac{pHRR}{TTI} \right]_{Composite}} \quad \text{equation III.2.3}$$

Thanks to the use of the *FRI*, a better comparison can be made between the different values obtained from the calorimetric cone test, obtaining a direct comparison between the pure polymer and its compounds.

If the *FRI* values in **Table III.2.2** are analyzed, it can be seen directly whether the HNTs improve the fire-retardant characteristics. Initially, it is expected that by introducing the flame-retardant additive and dividing the term calculated for the neat polymer by that of its composite with HNTs, a dimensionless quantity greater than 1 is obtained. However, it can be seen how the incorporation of 10% of HNTs into the mixture reduces the value to 0.46, obtaining a very poor value. The incorporation of a higher amount of HNTs progressively improved the previous results. In particular, 30% of HNTs improve by more than 47% of the previous value, but both are below the unit. Following the guidelines of Vahabi's work, any compound that has an *FRI* value below 1 is taken as the "Poor" level of performance in terms of fire retardancy. Following these general premises, HNTs seem to not provide a fire retardancy improvement when compounded with PA610. This factor may be related to the large fire-retardant capacity of PA, an engineering plastic with intrinsic fire retardancy properties, due to its base structure.

Some characteristic results of the calorimetric cone test are presented above.

a) Heat Release Rate (HRR).

The *HRR* measured by cone calorimeter is a very important parameter as it expresses the intensity of fire [51]. In this section, **Table III.2.2** and **Figure III.2.1** show the results related to the heat released by the samples through the CCT. Referring to the maximum peak of heat released (*pHRR*), most of the samples exhibit a decrease in the heat released thanks to the presence of halloysite, with the exception of PA610/HTN10, which presents a higher peak than the base compound without additive, possibly due to a low concentration of the additive. This reduction of the peak indicates that little energy has been released to the system, verifying the possible application of HNTs as fire retardancy additives in certain applications. In relation to the time when the maximum *pHRR* value is produced, there seems to be no apparent relationship between this value and the amount of halloysite.

On the other hand, **Figure III.2.1** shows the evolution of the heat release rate as a function of time. A heat reduction can be observed for the first 10 min of the test, reaching maximum values around 300 s. The results show a slight increase in heat release in the PA610/HTN10 sample and a very slight reduction in the heat released in the PA610/HTN20 sample, both compared to the polymer without load.

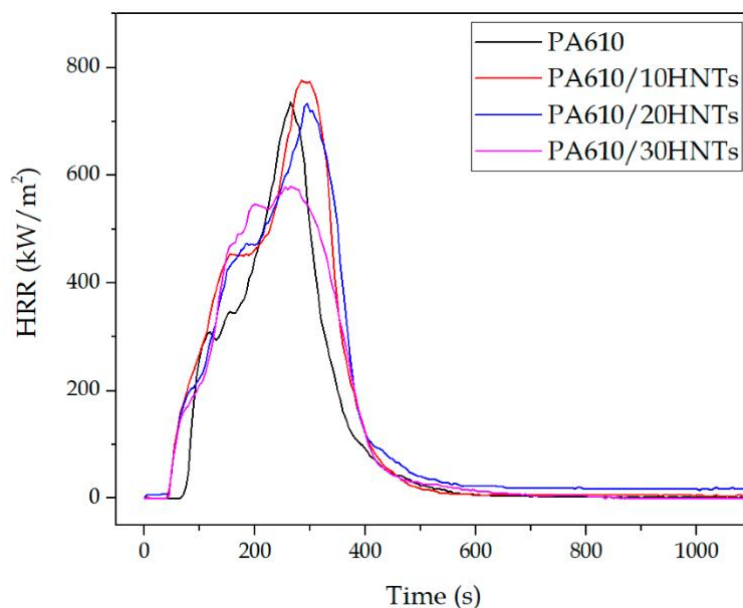


Figure III.2.1. Heat release rate as a function of time.

However, in the case of 30% halloysite, a significant reduction is achieved in terms of the maximum values obtained, going from 743 to about 580 kW/m² and directly modifying the shape of the curve. This improvement in the heat released is produced by the carbonization of the halloysite, forming a layer that acts as a barrier that slows down the combustion of the polyamide, making it difficult for the sample to burn. In this context, authors like Marney *et al.* [42] showed similar results with the incorporation of HNTs in petrochemical polyamides. This happens due to the formation of a thin layer of carbon (or skin) on the surface, which breaks during the first stages of combustion, as shown by the small plateau at about 100, verifying how the modification in the shape of the curve is directly related to the formation of carbon in the external layers [52]. In addition, the *HRR* increases until it reaches a peak because of the increasing amount of combustible volatile compounds caused by the rise in total temperature of the substrate. The apparent temperature increases because the material properties are changing so that the unexposed surface reaches temperatures close to that of the exposed surface at the time of ignition. When the release of combustible volatiles has been exhausted, the combustion reaction ceases, and the peak is usually followed by a sharp linear decrease to zero.

The integration of the *HRR* curves allows to obtain the *THR* (total heat realised) values. The PA610 produced 128.1 MJ/m²; the introduction of HNTs slightly increased the heat to 164.3 for the PA610/20HNTs. The range of values

obtained matches with the proposed by Doğan *et al.* [53] for a polyamide-6 and different flame-retardant additives.

b) *Effective Heat Combustion (EHC).*

In the CCT, the effective heat of combustion (*EHC*) represents the heat released during combustion per unit mass. **Figure III.2.2** shows the graph of the results obtained as a function of time. A slight increase in the effective heat of combustion in the samples with HNTs can be seen, which is determined by the values of *HRR* and mass loss of the different materials during the test. Particularly, it can be seen how the PA610/10HNTs sample has provoked an increase of 20 MJ/kg compared to the sample of PA without any load. Qin *et al.* [54] showed similar results with the incorporation of montmorillonite to polyamide 66, where the average *EHC* value of PA66 increased after the addition of nano-loads, which were obtained from decomposition processes. This increase in *EHC* may be related to a low load concentration in the mixture, which generates an increase in the amount of energy released. This can be seen directly in samples where the amount of HNTs is higher, as it can be observed in 20% and 30% HNT samples, where the *EHC* is close to the PA610.

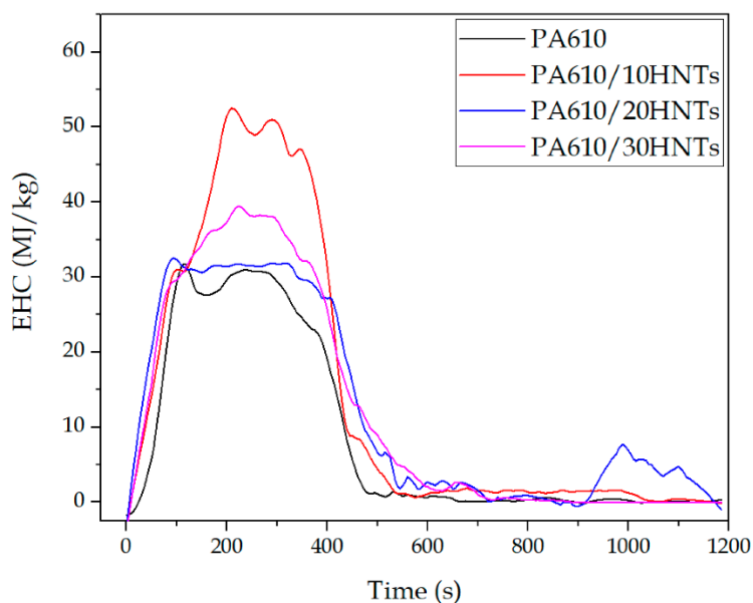


Figure III.2.2. Effective heat of combustion as a function of time.

c) CO and CO₂ Production.

Another important aspect to consider during a combustion produced by fire is the amount of CO and CO₂ that is released from the burned products, mainly because a great release could cause anoxia conditions, making it difficult to evacuate the site. **Table III.2.3** shows the maximum production values for these gases. The analyzer of the equipment used is able to determine the concentration of CO and CO₂ during the course of the test, making the analysis of the emission of these gases deeper.

Figure III.2.3 shows the values of CO₂ produced during the test in relation to the quantity released in kg per kg of material analysed and according to the release rate.

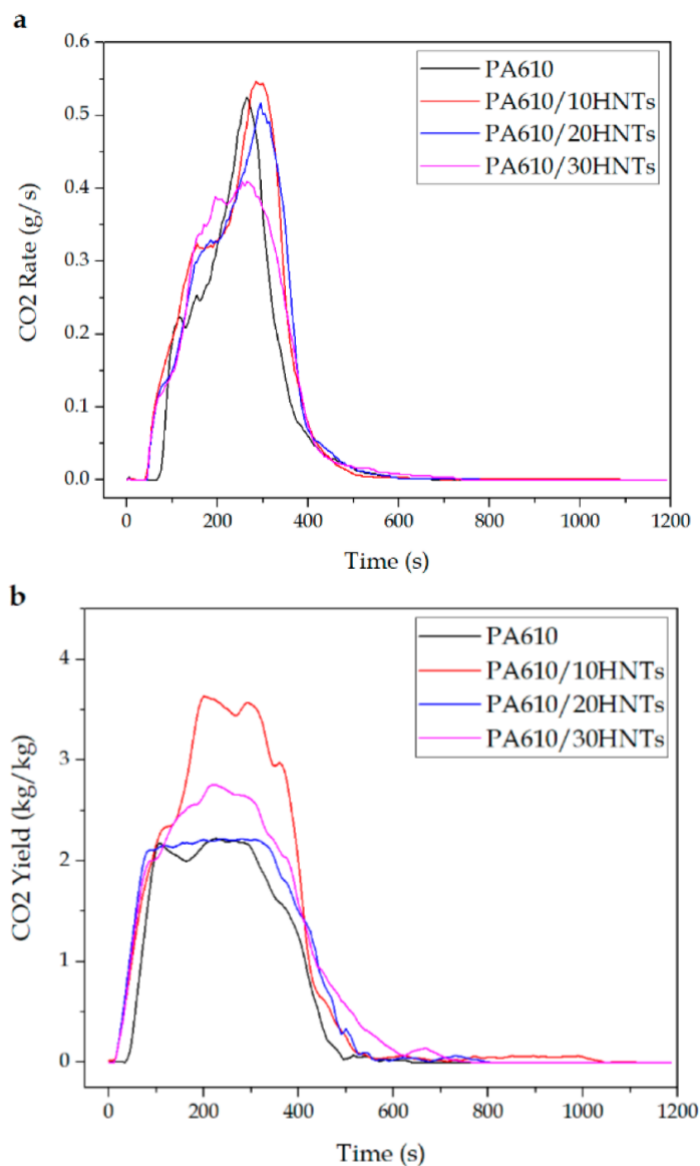


Figure III.2.3. CO₂ production during the CCT test: (a) CO₂ rate and (b) CO₂ yield.

Regarding the emitted quantity, a slight increase can be observed in the 20% and 30% HNT samples compared to the base material, while in the case of the 10% HNT sample, the emission of CO₂ doubles the quantity emitted by the base polyamide. On the other hand, referring to the release rate, although it seems that the amount of total CO₂ emitted is greater as the additive load is increased, as observed with the 10% and 20% HNT samples, a significant reduction in the maximum peak for the CO₂ rate in the case of the 30% HNT sample can be observed. This fact could mean that the multi-layered porous nature of the HNT structure may prevent those evolved gases from entering the combustion zone of the burned sample. In addition, the heat feedback from the flame zone to ensure a faster polymer decomposition may also be restricted by the insulating nature of the carbon structure in the HNTs [55].

In relation to the values obtained for CO, **Figure III.2.4** shows how the values obtained both in total production and ratio are relatively low for all samples. However, from a global point of view, it can be seen how the incorporation of HNTs into the PA610 matrix means a slight decrease in the amount of CO generated during combustion. However, these values are not as representative as those obtained for the CO₂ produced. This factor indicates that the compounds are burned reasonably efficiently (since carbon monoxide can be measured due to an incomplete combustion) [42]. In this sense, Gilman *et al.* [56] studied silicate nanocomposites in PA6 and suggested that if *EHC*, smoke extinguishing area (*SEA*), and CO yields did not change, flame inhibition of the condensed phase was involved, and this was accompanied by a decrease in PHRR and mass loss ratio (*MLR*) as well as a change in carbon yield.

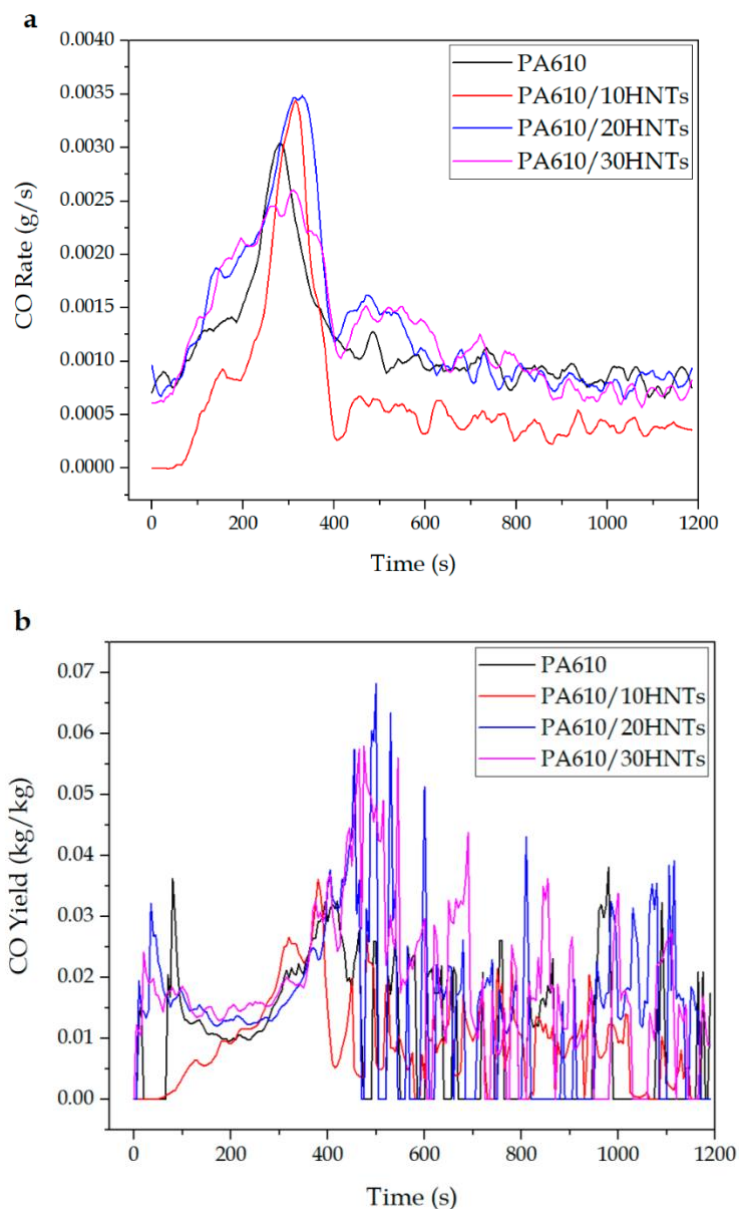


Figure III.2.4. CO production during the CCT test: (a) CO rate and (b) CO yield.

d) Rate of Smoke Production (RSP).

The smoke performance of a fire retardancy material is a vital parameter in terms of fire safety. In the case studied, the significant increase in the amount of smoke produced is related to HNTs incorporation into the blends. This increase can be linked to the formation of a carbonized layer of material during combustion produced by halloysite itself. It is this outer layer on the surface of the test piece that could cause the combustion to release a greater amount of smoke. It should be noted that an increase in the amount of carbonized residue is observed at the end of the test in materials with halloysite. The appearance of

carbonized combustion products generates an emission of darker fumes, which causes an increase in the *RSP* as shown in **Figure III.2.5**. Similar results were reported by Levchik *et al.* [57] where they showed that the amount of smoke produced by the incorporation of HNTs was almost double than that of the original polymer because HNTs appear to aid the process of carbon formation in the composite material by acting as a “glue” between the HNTs, thus ensuring the formation of a consistent and strong porous carbon layer over the polymer.

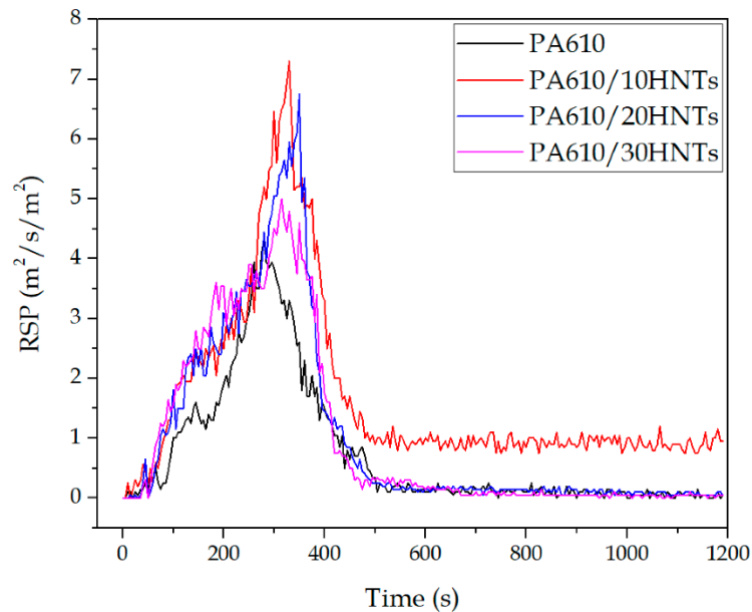


Figure III.2.5. Smoke production rate of samples with HNTs.

The increase in the *RSP* value during the test is strongly related to the smoke formation as determined by the smoke extinguishing area (*SEA*) (**Figure III.2.6**) during the combustion of HNT-containing compounds; however, it does not seem to depend on the amount of HNT. The presence of HNTs seems to accelerate the rate of PA610 smoke production during the first stages of the combustion process, being that this effect is especially marked in the 10% HNT sample. Similar results were reported by Marney *et al.* [42].

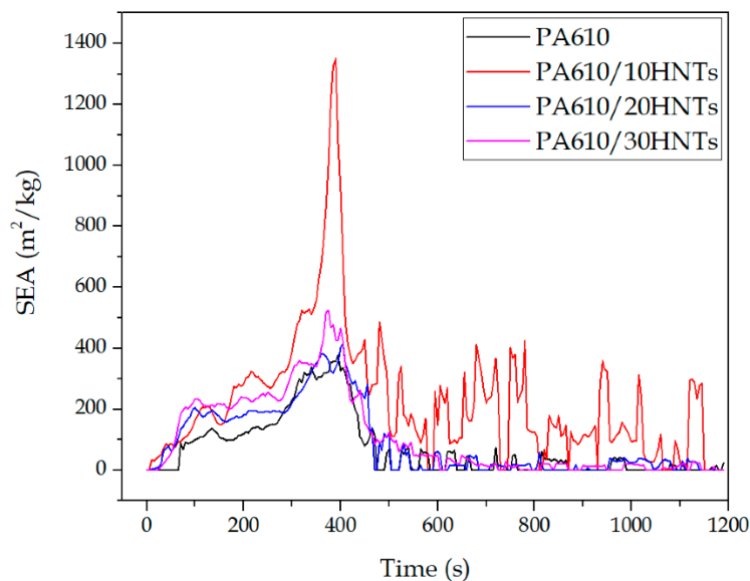


Figure III.2.6. Specific extinction area for PA610 samples loaded with HNTs.

e) MASS.

Regarding the amount of final mass obtained after the test, **Figure III.2.7** shows the results obtained in terms of mass loss ratio and percentage of residual mass. In particular, **Figure III.2.7a** shows an increase in residual mass with the incorporation of HNTs. This increase is closely related to the amount of carbonized mass remaining as waste at the end of the test, which is largely made up of carbonized halloysite. The creation of this layer of carbonized material has been reported by various authors even with the use of other flame retardants such as APP or TiO_2 [58]. An intumescent carbon layer may appear on the surface of materials during combustion, creating a physical protective barrier able to contain heat and mass transfers. The carbon layer limits the diffusion of oxygen to the underlying part of the material or insulates it from heat and combustible gases; it also further delays the pyrolysis of the material. The mass loss decrease was attributed to the formation of carbon and the morphological structure at the surface of the materials [59,60]. Similarly, the result of each test specimen before and after exposure to cone radiation can be seen in **Figure III.2.8**. In the case of PA610, total disappearance of the material can be seen, while in the rest of the tests, a layer of carbonized material appears, formed mainly by halloysite remains. These remains may be evidence of the increase in smoke generation previously observed.

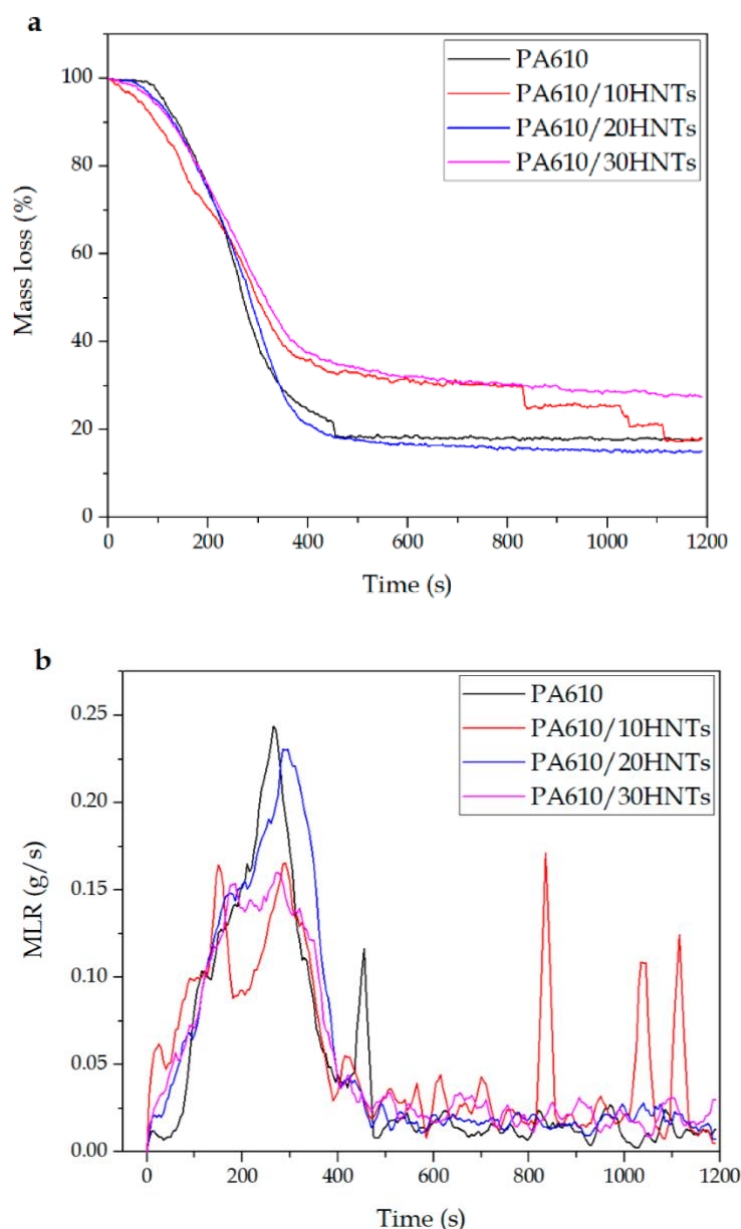


Figure III.2.7. (a) Percentage of residual mass during the testing of PA610 samples with HNTs; (b) Loss of mass ratio of PA610 samples with HNTs.

In this sense, the incorporation of HNTs in relation to the residual mass is closely related to the values obtained in TGA degradation behavior in the previous work [45], focused on mechanical, thermal, morphological, and thermomechanical properties. The previous TGA results on the PA610/HNT system indicated a slight increase in the onset degradation temperature from 417.4 °C up to 419.6 °C, as well as the maximum degradation rate temperature (from 461.5 °C up to 466.6 °C). The residual weight is, as expected, close to 10, 20, and 30 wt%, as HNTs do not decompose below 700 °C. In the previous work,

scanning electron microscopy images (FESEM) also revealed good particle dispersion (especially for 10 wt% and 20 wt% HNTs). It can be seen how the residual mass of the compositions are almost coincident with the nominal HNTs content.

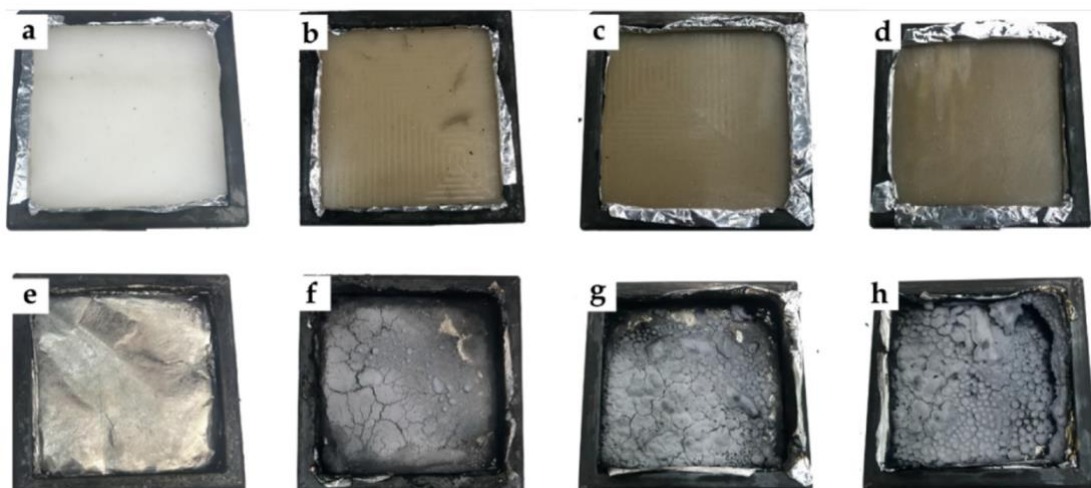


Figure III.2.8. Visual difference between samples before and after the CCT test: (a) PA1010 before, (b) PA1010 /10HNTs before, (c) PA1010/20HNTs before, (d) PA1010/30HNTs before and (e) PA1010 after, (f) PA1010/10HNTs after, (g) PA1010/20HNTs after, (h) PA1010/30HNTs after.

On the other hand, **Figure III.2.7b** shows the mass loss ratio (*MLR*), which is a relevant factor in terms of selecting a fire retardancy additive, as it provides valuable information about the behavior against fire of the analyzed materials. The results obtained in the *MLR* are closely related to those observed in the smoke extinction area (*SEA*) in **Figure III.2.6**, where the samples with halloysite present lower mass loss than the PA610 samples. Some authors have shown how the HNTs reduce the fire hazard of the butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) vulcanizates. They clearly extend the time to ignition (TTI), and positively influence the average mass loss rate (*MLR*) parameter. Because of the synergetic relation between flame retardants and halloysite nanotubes, the parameters connected with the amount of heat released during NBR composites' combustion are reduced [36].

f) The maximum average heat rate of emission (MARHE)

The maximum average heat emission index (*MARHE*) is a parameter used in the EN 45545-2:2013+A1:2015 standard to classify the materials to be tested for railway applications. This value is obtained by dividing the maximum heat

emission value recorded (in kW) by the area of the test specimen (0.01 m²). The maximum heat emission value per unit area (kW/m²) alongside other results such as opacity and smoke toxicity are used to classify the tested material according to the applicable risk stated in the standard norm stated above. In this context, **Table III.2.4** shows MARHE's results obtained in the tests carried out.

Table III.2.4. Summary of results of maximum average heat emission index (*MARHE*).

Code	MARHE (kW/m ²)
PA610	337.8 ± 5.2
PA610/10HNTs	409.4 ± 8.1
PA610/20HNTs	396.9 ± 7.5
PA610/30HNTs	363.4 ± 9.8

The values obtained in all cases were very high. The PA610 shows values above 335 kW/m² and the incorporation of HNTs increases this value up to 409 kW/m² for a concentration of 10% HNTs. In the European context, the *MARHE* value must be inferior to 90 kW/m² for these materials to be used in railway applications; the green composites studied here exhibit higher *MARHE* values (330–400). Additional flame-retardant additives or protective coatings for these biocomposites should be able to reduce their *MARHE* value, but for the time being, these green composites are not suitable for European rail applications due to the limitation exposed [61].

ii. Limiting oxygen index (*LOI*) and UL94 results.

This test is defined as the minimum percentage of oxygen needed in a mixture in order to maintain the combustion of the sample after ignition. *LOI* tests are widely used to evaluate fire-retardant properties of materials, especially for the screening of fire-retardant polymer formulations. In this context, **Figure III.2.9** shows the *LOI* values obtained for PA610 with different concentrations of HNTs in their structure.

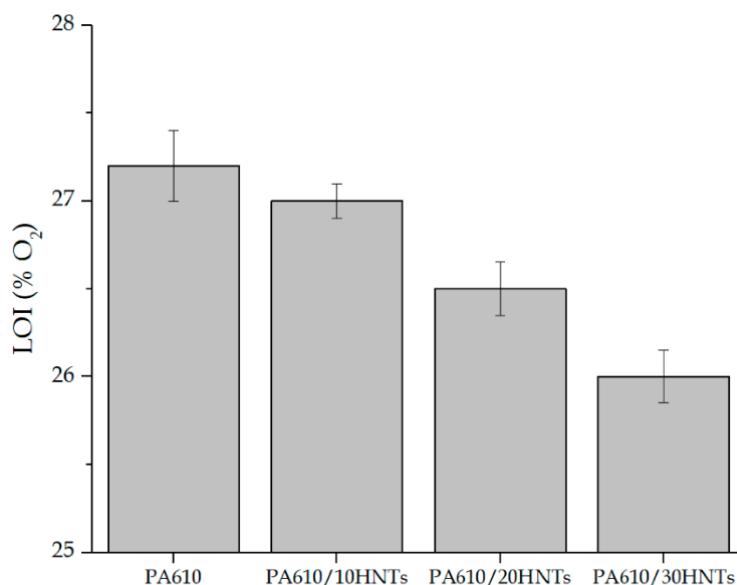


Figure III.2.9. Graphic representation of the limiting oxygen index (*LOI*) values of each sample.

The mean of the results obtained for the PA610 without HNTs stands at 27.2%. This value is relatively high for this type of polymer. Other authors have reported values close to 20–25% for PA6 [42,53], verifying the good application that this type of biopolyamide can have from the point of view of flammability. The inclusion of HNTs means a slight decrease in the *LOI* values, standing at 26% for a 30% load of HNTs. Authors like Li *et al.* [62] showed how the incorporation of 2% HNTs into PA6 slightly improved the *LOI* values of this polymer, but always remained in values below 25%. In general, from the experimental results obtained for *LOI*, a decrease in the oxygen limit value could be observed. This means that the increase of halloysite in the polyamide makes the combustion of the material easier in low oxygen concentration conditions. In spite of this fact, variations in numerical results do not suppose a considerable change leaving aside the facility for ignition of the compound (differences smaller than a 2% of concentration in volume of O₂). Similar results have been reported by Sol *et al.* [63], where the increase of HNTs in the mixtures supposed a slight decrease in the *LOI* values, but always stayed at values superior to 24% of *LOI*.

The incorporation of HNTs in large quantities does not improve flammability for PA610 due to its good initial results. Authors like Vahabi *et al.* [64] have reported that the best results of HNTs as flame retardants are found in percentages close to 10%, verifying the results obtained in this experiment relating to *LOI* values.

The UL-94 test shows that all the samples comply remarkably with the test, providing in all cases a V-0 classification. This factor verifies that the incorporation of HNT does not impair the original properties of PA610, showing promising results.

iii. Smoke density and toxicity analysis.

Among the parameters that can be obtained by means of the CCT, the specific optical density (D_s) is a measurement of the degree of opacity of smoke, taken as the negative decimal logarithm of the relative light transmission. **Figure III.2.10** shows the optical density evolution along time. Except for the 20% HNTs mixture, the incorporation of nanotubes generates a slight decrease in the maximum values obtained for optical density as the halloysite load in the polyamide matrix increases. In addition, an increase in the time needed to generate smoke can be seen in the samples with HNTs. This type of behavior is very important in applications where properties against fire are needed, verifying the applicability of these types of natural loads in different fields.

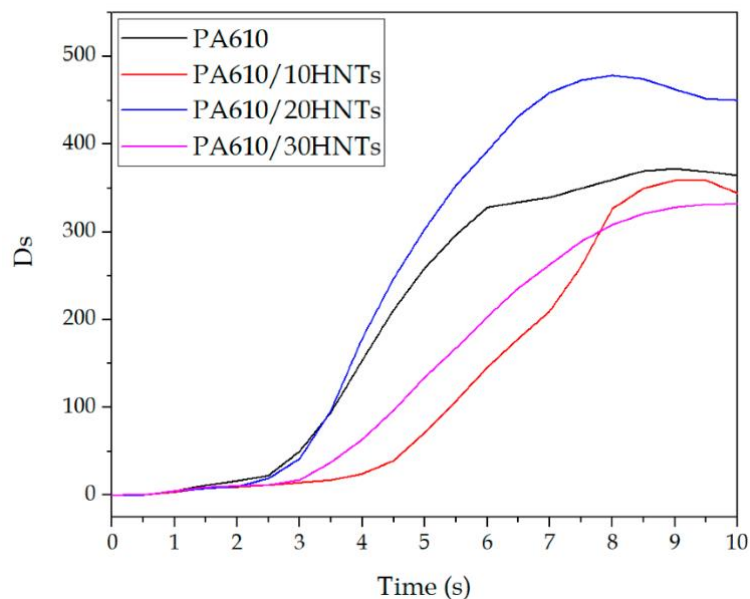


Figure III.2.10. Evolution of optical density as a function of time.

In addition, the representation of density evolution as a function of time is shown according to the UNE-EN ISO 5659 standard. It is also important to point out the specific optical density values after 10 min of testing, as well as the maximum value (D_{smax}). In this context, **Table III.2.5** shows values obtained by

equation III.2.1. These values are closely related to those that can be seen in **Figure III.2.10.**

Table III.2.5. Summary of results of the maximum specific optical density values (D_{smax}) and at 10 min of testing (D_{s10}).

Code	D_{s10}	D_{smax}
PA610	364.3 ± 4.2	372.2 ± 5.9
PA610/10HNTs	344.2 ± 5.5	358.8 ± 4.8
PA610/20HNTs	450.5 ± 6.1	478.5 ± 5.4
PA610/30HNTs	332.1 ± 4.0	332.1 ± 4.5

The results obtained here are very similar to those obtained by Zhang *et al.* [65]. These authors reported that the addition of 5% in weight of HNT in a thermosetting resin managed to reduce the density of the smoke emitted by the mixtures. This result means that the incorporation of this additive generates a synergetic effect on the suppression of smoke from the resin, PA610 being the case studied. The reduction in optical density may be related to good dispersion of HNTs in the PA610 matrix. As already verified by mechanical properties, reducing agglomerates makes the HNTs act more adequately.

The smoke toxicity test procedure for railway industry applications follows EN 45545-2/ISO 5659-2 standards [66] performed at 50 kW/m². Related to toxicity, one of the main causes of death in cases where fire is involved is toxic gases generation [48]. **Table III.2.6** shows the results obtained in terms of toxicity of the analysed fumes, such as CO₂, CO, HCl, HF, HCN, NO₂, SO₂, and NO. It can be seen how the incorporation of HNTs produces, in most cases, a clear reduction in the emission of certain gases, such as CO₂ and NO₂. In particular, it can be seen how the 30% HNTs mixture reduces this value from 437.6 kg/kg to 151.2 kg/kg in the case of CO₂. Those are quite promising values referring to this type of material. Attia *et al.* [67] showed similar gas reduction results with the incorporation of different HNT loads in an ABS matrix. In addition, certain charges present in silicates, such as iron oxides, can participate in the flame-retardant mechanism by trapping radicals during polymer degradation, thus improving thermal stability and flammability properties for these nanocomposites [68,69].

Table III.2.6. Volumetric fraction of the combustion gases.

	Volumetric fraction ($\mu\text{L/L}$)							
	PA		PA/10HNTs		PA/20HNTs		PA/30HNTs	
	4 min	8 min	4 min	8 min	4 min	8 min	4 min	8 min
CO ₂	169.51	437.59	253.99	478.68	114.16	102.94	112.31	151.19
CO	0.18	0.10	2.83	2.97	0.17	0.01	0.36	0.23
HCl	0.11	0.15	0.12	0.33	0.02	0.02	0.27	0.20
HF	0.05	0.04	0.16	0.17	0.05	0.07	0.03	0.06
HCN	0.16	0.03	0.81	0.95	0.38	0.46	0.12	0.06
NO ₂	0.42	0.58	0.06	0.81	0.31	0.16	0.29	0.29
SO ₂	33.15	29.38	58.73	57.71	22.85	22.51	25.63	26.03
NO	0.36	0.65	0.23	1.22	0.15	0.13	0.18	0.25

In order to make a deeper analysis of the final toxicity of the samples, the CITG was obtained. This value is a dimensionless index that provides information about the overall toxicity of all the combustion gases analyzed.

Table III.2.7 shows the results obtained from the CITG index. It can be seen that most of the samples with halloysite present a notable reduction in emitted gases concentration compared to pure PA610. However, the 10% HNTs sample shows a slight increase in the final concentration of emitted gases, which results in a higher index in comparison to the base material (PA).

Table III.2.7. Summary of the results of the conventional index of toxicity (CITG) index.

Code	CIT _G	
	4 min	8 min
PA610	0.125 ± 0.005	0.111 ± 0.005
PA610/10HNTs	0.221 ± 0.005	0.220 ± 0.005
PA610/20HNTs	0.087 ± 0.005	0.085 ± 0.005
PA610/30HNTs	0.096 ± 0.005	0.098 ± 0.005

iv. Calorific value.

The calorific value test is obtained by means of a calorimetric pump. It is used to establish the combustion power in MJ/kg of the material to be characterized, and to analyze the existing difference made by the incorporation of fire retardancy additives. To carry out this test, the material is first introduced in a crucible together with an ignition wire, inside an airtight container with oxygen under pressure. It is then filled with pressurized oxygen gas. Next, the

determination of combustion energy is carried out, so it is introduced inside a container with water and two electrodes are connected to each side of the previously introduced ignition wire. Finally, by means of agitation made by the equipment, the temperature of water is maintained homogeneous so that the temperature probe determines the increase in centigrade degrees of water produced by the material combustion.

Table III.2.8 shows combustion energy and temperature difference values for the characterized samples. It can be seen how the incorporation of HNTs supposes a clear reduction of the combustion heat, verifying the application of these types of natural loads as fire retardancy additives. The combustion energy value for PA610 is 33.2 MJ/kg, while the samples with HNTs as additives, particularly the mixture with 30% HNTs, reduce the combustion value to 23.9 MJ/kg. This reduction is a clear advantage of this type of nanocomposites, since they have direct impact on flammability. During combustion, a halloysite-rich barrier is formed, delaying mass loss/transfer (*i.e.*, less fuel available in the flame zone). Additionally, the refractory nature of the HNT limits the heat conduction and results in the reduction of available energy, as proposed by Marney or Smith [42,70]. There have been proposed several fire retardancy mechanisms that HNTs can exert. One of the proposed mechanisms is the typical formation of a char layer that prevents direct contact of the polymer with oxygen and slows down the escape of volatile products. Another mechanism considers that iron oxides contained in HNTs can trap free radicals during the decomposition, thus allowing to delay the burning process as observed in other iron-containing nanoparticle systems for improved flammability [71]. Nevertheless, the amount of iron oxide in HNTs is relatively low (0.29 wt.%), and there would be not enough iron oxide to play main role in fire retardancy with HNTs [72]. Du *et al.* [68] reported that the particular nanotube structure of HNTs allows entrapment of the decomposition products in the lumen, with a positive effect on delaying the mass transport and thus, leading to increased thermal stability. This phenomenon that allows to improve the fire retardancy properties has been represented in **Figure III.2.11**. Authors like Hajibeygi *et al.* [73] obtained similar energy values for polyamide, besides corroborating the reduction of heat release thanks to the incorporation of additives such as zinc oxide (ZnO) nanoparticles. On the other hand, regarding the incorporation of natural nanocomposites as fire retardancy additives, Majka *et al.* [74] showed very similar heat release results for polyamide 6 with montmorillonite (MMT), justifying the incorporation of natural additives as fire retardancy elements.

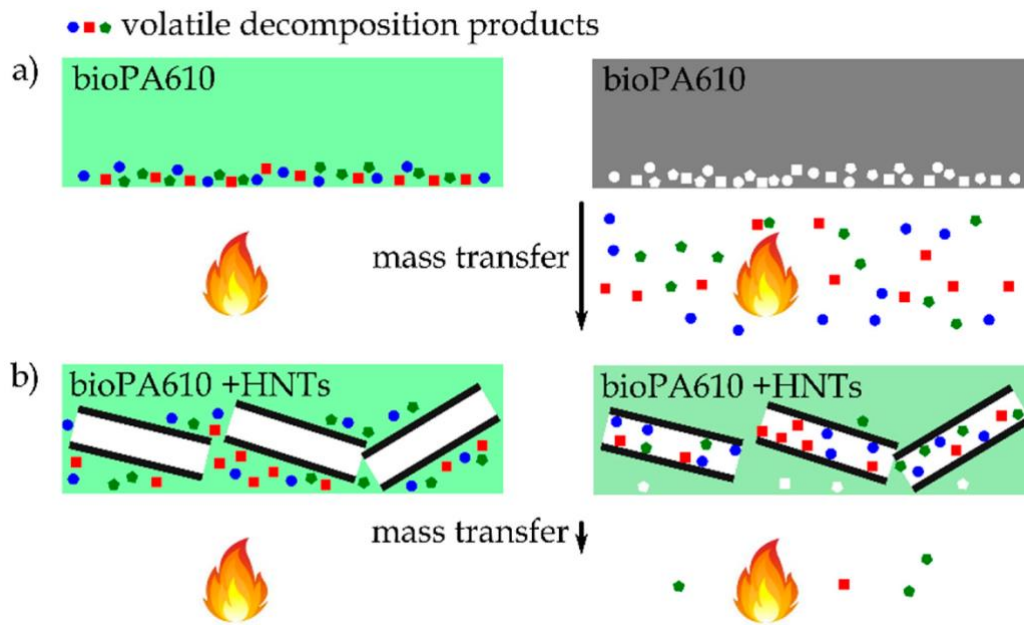


Figure III.2.11. Scheme of the fire retardancy enhancement by HNTs by the entrapment of volatile decomposition products and delaying the mass transfer in (a) bioPA610 and (b) bioPA610+HNTs.

Table III.2.8. Summary of calorific values results obtained in the PA610/HNT samples.

Code	Heat release (MJ/kg)	ΔT (°C)
PA610	33.2 ± 0.2	1.7 ± 0.1
PA610/10HNTs	30.2 ± 0.1	1.5 ± 0.1
PA610/20HNTs	27.3 ± 0.1	1.4 ± 0.1
PA610/30HNTs	23.9 ± 0.2	1.2 ± 0.1

This improvement in heat release may be closely related to the good dispersion obtained by HNTs in PA610. This factor can be seen directly in the mechanical properties section, and in particular, in the morphology of the samples from the previous work [45].

III.2.4 CONCLUSIONS.

This work shows that the incorporation of nano-loads with fire-retardant properties, such as HNTs, can be effectively used as new reinforcement elements in partially biobased PA610 parts prepared by conventional industrial processes for thermoplastic materials, such as injection molding.

In relation to cone calorimetric values, the incorporation of 30% HNTs achieved a significant reduction in terms of the maximum values obtained of HRR, changing from 743 kW/m² to about 580 kW/m² and directly modifying the shape of the curve. This improvement in the heat released is produced by the entrapment of the volatile decomposition products into the HNTs' lumen, which slows down the combustion of the polyamide, making it difficult for the sample to burn. However, in relation to ignition time of the samples (*TTI*), the incorporation of HNTs reduces the ignition start time about 20 s. This factor causes the *FIR* value of the compounds with HNTs to be below 1, showing poor behavior in terms of fire-retardant characteristics. In addition, the incorporation of these natural nano-loads favors the delay of the time needed to provoke an increase in generated smoke. From the point of view of gas emission and average toxicity, the *CIT_g* index, the incorporation of 20 and 30% HNTs, generates a clear reduction in emitted gases concentration, close to 50%, compared to neat PA610.

On the other hand, considering released energy during combustion, a clear reduction can be seen in all the cases where HNTs have been added as nano-loads. The incorporation of 30% of HNTs generates a reduction of 9 MJ/kg of energy released in relation to pure PA610. The good dispersion analysed in the previous work between the HNTs and the PA610 matrix could be the cause of the good results obtained in energy release. Because it prevents HNTs agglomerates from being generated and avoids the loss of fire properties.

The presence of HNTs in the PA610 matrix means a notable reduction in the number of toxic gases emitted. Especially in the case of the 30% HNTs mixture, which reduces the quantity of CO₂ emitted from 437.6 kg/kg to 151.2 kg/kg. The results obtained indicate that it is possible to obtain compounds with high renewable content such as PA610, and natural inorganic filler with nanotube structure, that is, HNTs, which exhibit acceptable fire-retardant properties, at the same time that it is possible to obtain a highly balanced material from the mechanical, thermal, and flame-retardant point of view. This improvement in properties against fire is very relevant in many applications where fire safety is crucial.

FUNDING.

This research was funded by the Ministry of Science, Innovation, and Universities (MICIU) project numbers MAT2017-84909-C2-2-R and AGL2015-63855-C2-1-R.

ACKNOWLEDGEMENTS.

J.I.-M. wants to thank Universitat Politècnica de València for his FPI grant from (SP20190011) and Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities for his FPU grant (FPU19/01759). AITEX wants to thank the European Regional Development Fund (ERDF) from the European Union, for co-funding the project “NABITEX – Innovative technical textiles based on SUDOE natural fibers to be applied in Habitat Sector” through the Interreg SUDOE Program. This publication (communication) is the sole responsibility of its author. The Management Authority is not responsible for the use that may be made of the information herein disclosed.

REFERENCES.

- [1] Ivorra-Martinez, J.; Manuel-Mañogil, J.; Boronat, T.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. 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* **2020**, *12*, 1097.
- [2] Agüero, A.; Morcillo, M.d.C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding. *Polymers* **2019**, *11*, 1908.
- [3] España, J.; Samper, M.; Fages, E.; Sánchez-Nácher, L.; Balart, R. Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 376–381.
- [4] Garcia, D.; Balart, R.; Sanchez, L.; Lopez, J. Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 789–796.
- [5] Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil. *Mater. Des.* **2018**, *140*, 54–63.
- [6] Juárez, D.; Ferrand, S.; Fenollar, O.; Fombuena, V.; Balart, R. Improvement of thermal inertia of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) polymers by addition of microencapsulated phase change materials (PCMs). *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 153–161.
- [7] Carole, T.M.; Pellegrino, J.; Paster, M.D. Opportunities in the Industrial Biobased Products Industry. In *Proceedings of the Twenty-Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Breckenridge, CO, USA, 4–7 May **2003**; pp. 871–885.
- [8] Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Injection-molded parts of fully bio-based polyamide 1010 strengthened with waste derived slate fibers pretreated with glycidyl-and amino-silane coupling agents. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105875.
- [9] Jasinska, L.; Villani, M.; Wu, J.; van Es, D.; Klop, E.; Rastogi, S.; Koning, C.E. Novel, fully biobased semicrystalline polyamides. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3458–3466.
- [10] Wu, J.; Jasinska-Walc, L.; Dudenko, D.; Rozanski, A.; Hansen, M.R.; Van Es, D.; Koning, C.E. An investigation of polyamides based on isodide-2, 5- dimethyleneamine as a green rigid building block with enhanced reactivity. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9333–9346.

-
- [11] Kind, S.; Neubauer, S.; Becker, J.; Yamamoto, M.; Völkert, M.; von Abendroth, G.; Zelder, O.; Wittmann, C. From zero to hero—production of bio-based nylon from renewable resources using engineered *Corynebacterium glutamicum*. *Metab. Eng.* **2014**, *25*, 113–123.
- [12] Nguyen, A.Q.; Schneider, J.; Reddy, G.K.; Wendisch, V.F. Fermentative production of the diamine putrescine: System metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum*. *Metabolites* **2015**, *5*, 211–231.
- [13] Winnacker, M.; Rieger, B. Biobased polyamides: Recent advances in basic and applied research. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1391–1413.
- [14] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Boronat, T.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tubes prepared by profile extrusion. *Polym. Test.* **2017**, *61*, 421–429.
- [15] Fischer, M. Polyamides (PA). *Kunstst. Plast Eur.* **2004**, *94*, 90–95.
- [16] Marchildon, K. Polyamides—Still strong after seventy years. *Macromol. React. Eng.* **2011**, *5*, 22–54.
- [17] Nakayama, A. Development of biobased polyamides. *Sen'i Gakkaishi* **2010**, *66*, 368–372.
- [18] Ogunsona, E.O.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Sustainable biocomposites from biobased polyamide 6, 10 and biocarbon from pyrolyzed miscanthus fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44221.
- [19] Savas, L.A.; Dogan, M. Flame retardant effect of zinc borate in polyamide 6 containing aluminum hypophosphite. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *165*, 101–109.
- [20] Wang, Y.; Liu, C.; Lai, J.; Lu, C.; Wu, X.; Cai, Y.; Gu, L.; Yang, L.; Zhang, G.; Shi, G. Soy protein and halloysite nanotubes-assisted preparation of environmentally friendly intumescent flame retardant for poly (butylene succinate). *Polym. Test.* **2020**, *81*, 106174.
- [21] Scharrel, B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—Old hat or a starting point for future development? *Materials* **2010**, *3*, 4710–4745.
- [22] Levchik, S.V.; Weil, E.D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants. *J. Fire Sci.* **2006**, *24*, 345–364.
- [23] Tang, G.; Wang, X.; Xing, W.; Zhang, P.; Wang, B.; Hong, N.; Yang, W.; Hu, Y.; Song, L. Thermal degradation and flame retardance of biobased polylactide composites based on aluminum hypophosphite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12009–12016.

- [24] Yuan, B.; Bao, C.; Guo, Y.; Song, L.; Liew, K.M.; Hu, Y. Preparation and characterization of flame-retardant aluminum hypophosphite/poly (vinyl alcohol) composite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14065–14075.
- [25] Xu, M.J.; Liu, C.; Ma, K.; Leng, Y.; Li, B. Effect of surface chemical modification for aluminum hypophosphite with hexa-(4-aldehyde-phenoxy)-cyclotriphosphazene on the fire retardancy, water resistance, and thermal properties for polyamide 6. *Polym. Adv. Technol.* **2017**, *28*, 1382–1395.
- [26] Duquesne, S.; Futterer, T. *Intumescent Systems*; Wiley Online Library: New York, NY, USA, **2014**; pp. 293–346.
- [27] Tirri, T.; Aubert, M.; Aziz, H.; Brusentsev, Y.; Pawelec, W.; Wilén, C.-E. Sulfenamides in synergistic combination with halogen free flame retardants in polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *164*, 75–89.
- [28] Chen, Y.; Li, L.; Xu, L.; Qian, L. Phosphorus-containing silica gel-coated ammonium polyphosphate: Preparation, characterization, and its effect on the flame retardancy of rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46334.
- [29] Shi, Y.-Q.; Fu, T.; Xu, Y.-J.; Li, D.-F.; Wang, X.-L.; Wang, Y.-Z. Novel phosphorus-containing halogen-free ionic liquid toward fire safety epoxy resin with well-balanced comprehensive performance. *Chem. Eng. J.* **2018**, *354*, 208–219.
- [30] Thirumal, M.; Singha, N.K.; Khastgir, D.; Manjunath, B.; Naik, Y. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: Effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2260–2268.
- [31] Zhu, Z.-M.; Rao, W.-H.; Kang, A.-H.; Liao, W.; Wang, Y.-Z. Highly effective flame retarded polystyrene by synergistic effects between expandable graphite and aluminum hypophosphite. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *154*, 1–9.
- [32] Horrocks, R.; Sitpalan, A.; Zhou, C.; Kandola, B.K. Flame retardant polyamide fibres: The challenge of minimising flame retardant additive contents with added nanoclays. *Polymers* **2016**, *8*, 288.
- [33] Kausar, A. Flame retardant potential of clay nanoparticles. In *Clay Nanoparticles*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2020**; pp. 169–184.
- [34] Qi, Y.; Wu, W.; Liu, X.; Qu, H.; Xu, J. Preparation and characterization of aluminum hypophosphite/reduced graphene oxide hybrid material as a flame retardant additive for PBT. *Fire Mater.* **2017**, *41*, 195–208.
- [35] Jasinski, E.; Bounor-Legaré, V.; Taguet, A.; Beyou, E. Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *183*, 109407.

- [36] Rybiński, P.; Janowska, G. Influence synergetic effect of halloysite nanotubes and halogen-free flame-retardants on properties nitrile rubber composites. *Thermochim. Acta* **2013**, *557*, 24–30.
- [37] Chrissafis, K.; Bikiaris, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochim. Acta* **2011**, *523*, 1–24.
- [38] Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Dubois, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, *63*, 100–125.
- [39] Pascual, J.; Fages, E.; Fenollar, O.; García, D.; Balart, R. Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay. *Polym. Bull.* **2009**, *62*, 367–380.
- [40] Prashantha, K.; Schmitt, H.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P. Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 1859–1866.
- [41] Francisco, D.L.; de Paiva, L.B.; Aldeia, W.; Lugão, A.B.; Moura, E.A. Investigation on mechanical behaviors of polyamide 11 reinforced with halloysite nanotubes. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019*; Springer: Berlin, Germany, **2019**; pp. 693–701.
- [42] Marney, D.; Russell, L.; Wu, D.; Nguyen, T.; Cramm, D.; Rigopoulos, N.; Wright, N.; Greaves, M. The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1971–1978.
- [43] Karahan Toprakci, H.A.; Turgut, A.; Toprakci, O. Nailed-bat like halloysite nanotube filled polyamide 6, 6 nanofibers by electrospinning. *Polym. Plast. Technol. Mater.* **2020**, *132*, 1–14.
- [44] Sahnoune, M.; Taguet, A.; Otazaghine, B.; Kaci, M.; Lopez-Cuesta, J.M. Fire retardancy effect of phosphorus-modified halloysite on polyamide-11 nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59*, 526–534.
- [45] Maset, D.; Dolza, C.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Sanchez-Nacher, L.; Quiles-Carrillo, L. Injection-molded parts of partially biobased polyamide 610 and biobased halloysite nanotubes. *Polymers* **2020**, *12*, 1503.
- [46] Price, D.; Pyrah, K.; Hull, T.R.; Milnes, G.J.; Ebdon, J.R.; Hunt, B.J.; Joseph, P. Flame retardance of poly (methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *77*, 227–233.
- [47] Park, W.-H.; Yoon, K.-B. Optimization of pyrolysis properties using TGA and cone calorimeter test. *J. Therm. Sci.* **2013**, *22*, 168–173.
- [48] Zheng, T.; Ni, X. Loading an organophosphorous flame retardant into halloysite nanotubes for modifying UV-curable epoxy resin. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57122–57130.

- [49] Marney, D.; Yang, W.; Russell, L.; Shen, S.; Nguyen, T.; Yuan, Q.; Varley, R.; Li, S. Phosphorus intercalation of halloysite nanotubes for enhanced fire properties of polyamide 6. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 1564–1571.
- [50] Vahabi, H.; Kandola, B.K.; Saeb, M.R. Flame retardancy index for thermoplastic composites. *Polymers* **2019**, *11*, 407.
- [51] Tewarson, A. Heat release rate in fires. *Fire Mater.* **1980**, *4*, 185–191.
- [52] Porter, D.; Metcalfe, E.; Thomas, M. Nanocomposite fire retardants-a review. *Fire Mater.* **2000**, *24*, 45–52.
- [53] Doğan, M.; Bayramlı, E. The flame retardant effect of aluminum phosphinate in combination with zinc borate, borophosphate, and nanoclay in polyamide-6. *Fire Mater.* **2014**, *38*, 92–99.
- [54] Qin, H.; Su, Q.; Zhang, S.; Zhao, B.; Yang, M. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer* **2003**, *44*, 7533–7538.
- [55] Straka, P.; Nahunkova, J.; Brožová, Z. Kinetics of copyrolysis of coal with polyamide 6. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 213–221.
- [56] Gilman, J.W.; Jackson, C.L.; Morgan, A.B.; Harris, R.; Manias, E.; Giannelis, E.P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S.H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1866–1873.
- [57] Levchik, S.V.; Weil, E.D. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1033–1073.
- [58] Chen, X.; Wang, Y.; Jiao, C. Influence of TiO₂ particles and APP on combustion behavior and mechanical properties of flame-retardant thermoplastic polyurethane. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *132*, 251–261.
- [59] Schartel, B.; Hull, T.R. Development of fire-retarded materials – Interpretation of cone calorimeter data. *Fire Mater. Int. J.* **2007**, *31*, 327–354.
- [60] Lin, M.; Li, B.; Li, Q.; Li, S.; Zhang, S. Synergistic effect of metal oxides on the flame retardancy and thermal degradation of novel intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 1951–1960.
- [61] Nakamura, R.; Netravali, A.; Morgan, A.; Nyden, M.; Gilman, J. Effect of halloysite nanotubes on mechanical properties and flammability of soy protein based green composites. *Fire Mater.* **2013**, *37*, 75–90.
- [62] Li, L.; Wu, Z.; Jiang, S.; Zhang, S.; Lu, S.; Chen, W.; Sun, B.; Zhu, M. Effect of halloysite nanotubes on thermal and flame retardant properties of polyamide 6/melamine cyanurate composites. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 892–896.

- [63] Sun, J.; Gu, X.; Coquelle, M.; Bourbigot, S.; Duquesne, S.; Casetta, M.; Zhang, S. Effects of melamine polyphosphate and halloysite nanotubes on the flammability and thermal behavior of polyamide 6. *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25*, 1552-1559.
- [64] Vahabi, H.; Saeb, M.R.; Formela, K.; Cuesta, J.-M.L. Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *119*, 8-14.
- [65] Zhang, Z.; Xu, W.; Yuan, L.; Guan, Q.; Liang, G.; Gu, A. Flame-retardant cyanate ester resin with suppressed toxic volatiles based on environmentally friendly halloysite nanotube/graphene oxide hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46587.
- [66] Standard, I. 5659-2, *Plastics--Smoke Generation-Part 2: Determination of Optical Density by a Single-Chamber Test*; The International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, **2006**.
- [67] Attia, N.F.; Hassan, M.A.; Nour, M.A.; Geckeler, K.E. Flame-retardant materials: Synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile-butadiene-styrene composites. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 1168-1173.
- [68] Du, M.; Guo, B.; Jia, D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene). *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1362-1369.
- [69] Kashiwagi, T.; Grulke, E.; Hilding, J.; Harris, R.; Awad, W.; Douglas, J. Thermal degradation and flammability properties of poly (propylene)/carbon nanotube composites. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 761-765.
- [70] Smith, R.J.; Holder, K.M.; Ruiz, S.; Hahn, W.; Song, Y.; Lvov, Y.M.; Grunlan, J.C. Environmentally benign halloysite nanotube multilayer assembly significantly reduces polyurethane flammability. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703289.
- [71] Zhu, J.; Uhl, F.M.; Morgan, A.B.; Wilkie, C.A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4649-4654.
- [72] Goda, E.S.; Yoon, K.R.; El-sayed, S.H.; Hong, S.E. Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review. *Thermochim. Acta* **2018**, *669*, 173-184.
- [73] Hajibeygi, M.; Shabaniyan, M.; Omid-Ghallemohamadi, M.; Khonakdar, H.A. Optical, thermal and combustion properties of self-colored polyamide nanocomposites reinforced with azo dye surface modified ZnO nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *416*, 628-638.
- [74] Majka, T.M.; Witek, M.; Radzik, P.; Komisarz, K.; Mitoraj, A.; Pielichowski, K. Layer-by-layer deposition of copper and phosphorus compounds to develop flame-retardant polyamide 6/montmorillonite hybrid composites. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 5007.

III.3 ADAPTACIÓN DEL ARTÍCULO “Development and Characterization of High Environmentally Friendly Composites of Bio-Based Polyamide 1010 with Enhanced Fire Retardancy Properties by Expandable Graphite”.

ABSTRACT.

Bio-based polyamide 1010 was melt-compounded with different percentages (2.5 to 10.0 wt.%) of expandable graphite (EGr) as an environmentally friendly solution to improve the flame retardancy properties. The mechanical, morphological, thermal and fire retardancy properties (among others) are analysed. The novelty of the article lies in the use of fully removable polyamide. The effect of the incorporation of EGr in the properties of this polymer was analysed and characterised. The incorporation of EGr into the PA1010 matrix led to very promising results. Mechanically, the EGr provided increased stiffness and a tensile strength up to 7.5 wt.%, verifying good mechanical performance. The DMTA results also show how the incorporation of EGr in the PA1010 matrix clearly increases the stiffness of the composites over the entire temperature range analysed. In terms of physical properties, water absorption of PA1010 was reduced particularly in the 10% EGr, which reduces the water absorption of PA1010 by 20%. In terms of flame retardant properties, with the incorporation of EGr, a significant reduction in the heat release rate (HRR) values as the concentration of the additive increases and a reduction in the maximum peak heat release rate (pHRR) can be observed for all compounds. In particular, it goes from 934 kW/m² for neat polyamide to a value of 374 kW/m² with 10% EGr. Finally, an improvement in the UL-94 rating of the 7.5 and 10% EGr composites was also observed, going from V- 2 in the PA to V-1 in these composites.

KEYWORDS.

PA1010; expandable graphite; mechanical properties; flame retardant; environmentally friendly composites.

III.3.1 INTRODUCTION.

In the last decades, social awareness in the search for new environmentally friendly materials has been widely supported by the scientific community and the producing industries. These trends have been boosted by the 2030 sustainable development agenda, where the United Nations has proposed a number of measures to increase sustainability and improve the exploitation of natural resources [1]. One of the most committed industries to the creation of new environmentally friendly materials and additives has been the plastics industry, as polymers are nowadays a basic aspect of our daily lives. They are widely used in different essential and technical sectors of society, such as the production of automobiles, household appliances, packaging and medicine [2,3,4]. This predisposition in the search for highly eco-efficient materials far removed from dependence on oil brings into play polymeric materials of biological and renewable origin [5]. These bio-based materials can be obtained from a variety of natural resources, in the vast majority of cases maintaining very similar properties to their petrochemical counterparts. Thanks to these new trends, more than 2.62 million tons of bio-based polymers are expected to be produced by 2023, a figure that will continue to grow steadily until 2030 [6].

At present, among those biological materials we can find a wide variety of polyamides. Until recently, polyamides were linear and semi-crystalline polymers obtained from petroleum; however, thanks to these new trends, several polyamides have been obtained partly or entirely from bio-based building blocks [7]. In this context, the use of monomers of biological origin such as sebacic acid, 1,4-diaminobutane (putrescine), dicarboxylic acid or 1,5-diaminopentane (cadaverine) can be used to obtain different types of polyamides with very similar properties to those of their petrochemical counterparts [8,9,10]. In particular, polyamide 1010 (PA1010) can be synthesized from an all-natural source such as castor oil, which plays an important role in the production of bio-based polyamides [11,12]. This is because both carboxylic acid and sebacic acid are obtained from castor oil, resulting in a fully bio-based polyamide [13]. This type of polyamide is particularly useful in engineering applications requiring good heat resistance and flexibility [14]. Despite the excellent properties and applications of polyamides in many engineering sectors, they are inherently flammable. This characteristic limits their use and means that other solutions or additives are required to improve their flame retardant properties [15].

Halogenated flame retardant additives have been used in industry for decades with very positive results and performance. Nevertheless, new trends and environmental standards have limited their use, leading to a search for more environmentally friendly non-halogenated flame retardants additives [16]. This problem has generated a great deal of interest in the search for and development of flame retardant (FR) additives that are attractive from an ecological point of view [17]. In recent years, a large number of halogen-free flame retardant alternatives have emerged, facilitating their incorporation into conventional and bio-based polymers. In this block of new FRs, one can find some based on metal hydroxides such as magnesium hydroxide (MH), aluminium hydroxide (AH) or zinc borate (ZB) [18]. Additives such as ammonium polyphosphate (APP) or antimony trioxide (Sb_2O_3) have a high capacity in polyolefins [19,20], while those based on phosphorus, such as aluminium hypophosphite (AlHP) or titanium oxide (TiO_2), have a wide application in general industry [21,22]. However, on many occasions, the incorporation of this type of additive generates a reduction of the mechanical properties of the polymeric matrix, causing certain limitations [23]. Other natural alternatives, such as halloysite nanotubes (HNT), have attracted research attention as fillers for polymer nanocomposites due to their improved flame retardant properties, without losing a large amount of mechanical performance [24,25]. On the other hand, it has been reported that expandable graphite (EGr) is an efficient alternative with a view to improving the flame retardant properties of the material, improving the main problem that polyamides have in terms of heat and flame generation, trying to find a balance of mechanical properties [26,27].

EGr is an intumescent flame retardant additive, highly effective in polymeric materials as it is able to exfoliate and expand at the C-axis of the crystal structure by hundreds of times due to the intercalation agent generating gas via a blowing reaction [28,29]. When this additive is heated above 200 °C, it expands rapidly, becoming a swollen and multi-voided “worm-like” structure. This process results in a large amount of carbonised residues covering the surface of the polymer [30]. In addition, due to its structure and composition, chemical compounds such as CO_2 , H_2O and SO_2 are released during its expansion, which dilutes the concentration of flammable gasses released in the flame area [31]. Thanks to the expansion of the graphite layers, this additive is able to consume a large amount of heat, which reduces the combustion heat and burning rate [32]. Several authors have demonstrated that EGr is an effective additive, acting both as a foaming agent and as a carbonizing agent [33]. In recent years, it has proven to be a flame retardant additive with excellent properties when incorporated into

materials such as polyethylene (PE) [34,35], polystyrene (PS) [36], ABS [31] or even in conventional polyamides such as PA6 [27,37]. In this context, it has been reported that polymers containing EGr have proven to be particularly efficient in fully developed fires but sometimes show less efficient properties with regard to flammability and self-extinguishing tests [27].

The main objective of this work is to obtain, analyse and characterize polymeric composites with flame retardant capabilities of high environmental efficiency via injection moulding processes introducing different proportions of expandable graphite (EGr) in a PA1010 matrix of totally renewable origin. The main idea has been to evaluate how the incorporation of different percentages of expanded graphite affects the mechanical, thermal and thermo-mechanical properties, as well as to deeply analyse the improvements in terms of flame retardant properties that this additive provides. Currently, expandable graphite is used in an eco-efficient way as a flame retardant, but the novelty and distinctiveness of this work lies in evaluating its use in a fully renewable polyamide matrix, with the aim of analysing how its incorporation affects mechanical, thermal, thermo-mechanical, morphological and fire retardant properties, among others. In addition to the search for a highly efficient compound, in the vast majority of the research mentioned above, only the fire properties of this additive are evaluated. This is intended to provide a wealth of information on this type of high-performance mixture for applications where mechanical properties, efficiency and fire restrictions are essential.

III.3.2 MATERIALS AND METHODS.

i. Materials.

NaturePlast (Ips, France) supplied the renewable PA1010 as NP BioPA1010-201. The manufacturer supplies this homopolyamide in pellets as fully bio-based (100% renewable content) and medium-viscosity grade for injection moulding applications. It presents a density of 1.05 g/cm³ and a viscosity number (VN) of 160 cm³/g. Expandable graphite (C₂₄(HSO₄)(H₂SO₄)) was supplied by Sigma Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France) with CAS number 808121 (**Figure III.3.1**).

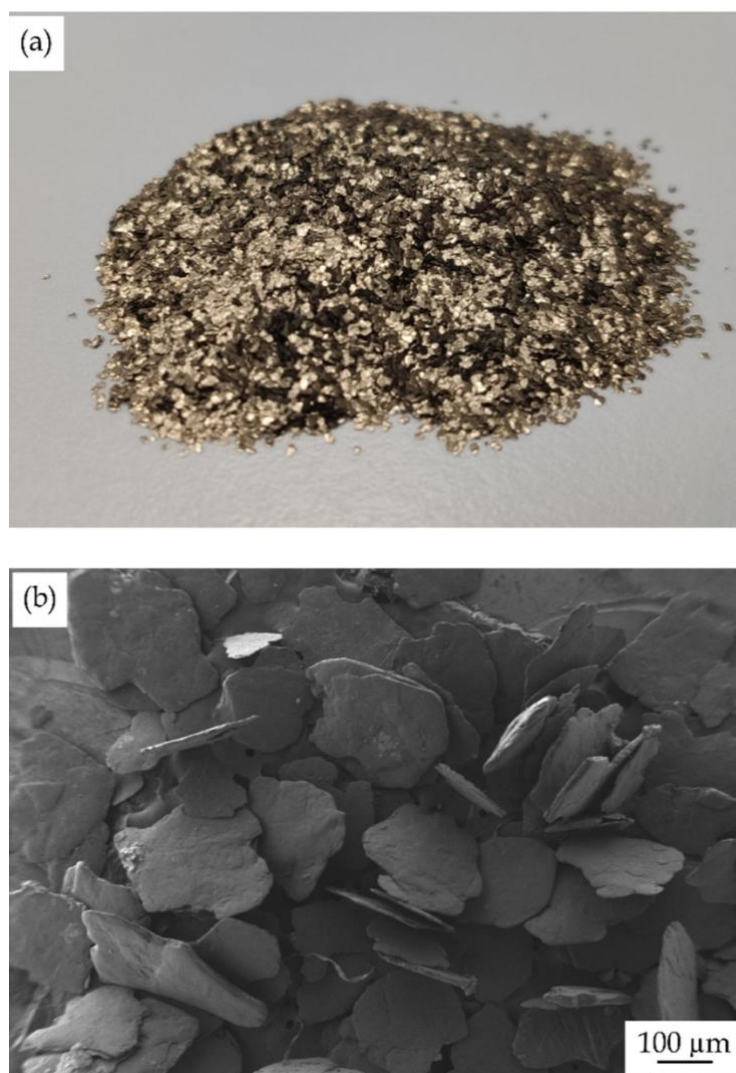


Figure III.3.1. (a) Visual aspect and (b) field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 30× expandable graphite.

ii. Sample preparation.

To avoid moisture problems during the processing of the materials, PA1010 was dried at 60 °C for 36 h in a dehumidifying dryer, model MDEO from Industrial Marsé (Barcelona, Spain), to remove any residual moisture prior to processing. PA1010 and the expandable graphite were mechanically pre-homogenized in a zipper bag according to the compositions in **Table III.3.1**. The selection of the EGr loading was established taking into account the values used in other similar works, where between 5 and 30% of EGr is incorporated [26,38]. In this work, the compositions were selected to evaluate a linear range between

2.5 and 10% of additive, trying to find a balance between mechanical properties and flame retardancy.

Table III.3.1. Summary of compositions according to the weight content (wt.%) of PA1010 and different proportions of expandable graphite (EGr).

Code	PA1010 (wt.%)	EGr (wt.%)
PA1010	100	0
PA1010/2.5EGr	97.5	2.5
PA1010/5EGr	95	5
PA1010/7.5EGr	92.5	7.5
PA1010/10EGr	90	10

The extrusion was carried out with a twin-screw co-rotating extruder from Construcciones Mecánicas Dupra, SL (Alicante, Spain), with 25 mm diameter screws with a length/diameter (L/D) ratio of 24. The materials were then fed into the main hopper and the rotation speed during extrusion was 18 rpm. The following temperature profile was set: 210 °C (hopper)–215 °C–220 °C–225 °C (nozzle).

The PA1010/EGr composites were extruded through a round die which produced strands that were finally pelletised with an air knife unit. The residence time was approximately 1 min.

The compounded pellets were, thereafter, shaped into standard samples via injection moulding in a Meteor 270/75 from Mateu and Solé (Barcelona, Spain). Three different shapes were injection-moulded to obtain samples for further characterization. Dog bone-shaped samples of 150 × 10 × 4 mm³ as indicated by ISO 527-1:2012 were obtained for tensile tests. Rectangular 80 × 10 × 4 mm³ samples were obtained for other characterizations and square 150 × 150 × 5 mm³ samples were obtained for fire retardancy essays. The temperature profile in the injection moulding unit was 210 °C (hopper), 215 °C, 220 °C, and 225 °C (injection nozzle). A clamping force of 75 tons was applied while the cavity filling and cooling times were set to 1 and 20 s, respectively. Moreover, a constant filling time of 1 s was maintained for all samples.

iii. Material characterization.

Mechanical tests.

To obtain the mechanical properties of the composites, tensile tests were carried out on an ELIB 50 universal testing machine from S.A.E. Ibertest (Madrid, Spain) using injection moulded samples in the shape of a dog bone according to ISO 527-1:2012. A 5-kN load cell was used and the cross-head speed was set to 5 mm/min. In addition, shore hardness was measured in a 676-D durometer from J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), using the D-scale, on injection-moulded samples with dimensions $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, according to ISO 868:2003. Finally, toughness was also studied on injection-moulded rectangular samples with dimensions of $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ using the Charpy impact test with a 1-J pendulum from Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) on notched samples (0.25 mm radius v-notch), following the specifications of ISO 179-1:2010. All tests were performed at room temperature (25 °C), and at least 5 samples of each material were tested and their values averaged.

Morphology.

The morphology of the fracture surfaces of the PA1010/EGr composites, obtained from the impact tests, was observed via field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a ZEISS ULTRA 55 microscope from Oxford Instruments (Abingdon, UK), working at an acceleration voltage of 2 kV. Before placing the samples in the vacuum chamber, they were sputtered with a gold-palladium alloy in an EMITECH sputter coating SC7620 model from Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK).

Thermal analysis.

The main thermal transitions, PA1010/EGr composites were obtained via differential scanning calorimetry (DSC) in a Mettler-Toledo 821 calorimeter (Schwerzenbach, Switzerland). An average sample weight ranging from 5 to 7 mg was subjected to the following three-stage dynamic thermal cycle: first heating from 30 °C to 250 °C followed by cooling to 0 °C and a second heating to 300 °C. Heating and cooling rates were set to 10 °C/min. All tests were run in nitrogen atmosphere with a flow rate of 66 mL/min using standard sealed aluminium crucibles (40 μL). The degree of crystallinity (χ_c) was determined following **equation III.3.1**.

$$\chi_c (\%) = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100 \quad \text{equation III.3.1}$$

where ΔH_m (J/g) stands for the melting enthalpy of the sample, ΔH_m^0 (J/g) represents the theoretical melting enthalpy of a fully crystalline PA1010, that is, 244.0 J/g [39], and w corresponds to the weight fraction of different fibres in the formulation.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a LINSEIS TGA 1000 (Selb, Germany). Samples with an average weight between 15 and 25 mg were placed in standard alumina crucibles of 70 μ L and subjected to a heating program from 30 °C to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min in air atmosphere. The first derivative thermogravimetric curves (DTG) were also determined, expressing the weight loss rate as the function of time. All tests were carried out in triplicate.

Thermomechanical characterization.

With the aim of obtaining more information about the samples, a DMA1 dynamic analyser from Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland) was used for dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Injection-melted samples with dimensions of 20 \times 6 \times 2.7 mm³ were subjected to a dynamic temperature sweep from -80 °C to 150 °C at a constant heating rate of 2 °C/min, a frequency of 1 Hz and a maximum cantilever deflection of 10 μ m. All tests were carried out working in single cantilever flexural conditions.

Colour measurements.

To analyse the colour change of the samples with the addition of expandable graphite, a Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2 colourimeter, from Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA, USA) was used for colour measurement in CIELab and CIELCh scales. CIELab colour indexes (L^* , a^* , and b^*) were measured according to the following criteria: L^* is the lightness and changes from 0 to 100; a^* stands for the green ($a^* < 0$) to red ($a^* > 0$) colour coordinate, while b^* , represents the blue ($b^* < 0$) to yellow ($b^* > 0$) colour coordinate. CIELCh colour indexes (L^* , C^* and h^*) are according to the following criteria: L^* is the lightness ranged from 0 to 100, C^* the colour tone and the h^* represents the hue angle (0 = red, 90 = yellow, 180 = green and 270 = blue). Measurements were done in quintuplicate.

Wetting characterization.

Contact angle measurements were carried out with an EasyDrop Standard goniometer model FM140 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Deutschland) which is equipped with a video capture kit from Drop Shape Analysis SW21 from KRÜSS (Bristol, United Kingdom) coupled with the DSA1 (v1.9) analysis software from the same company. Double distilled water was used as test liquid. The wetting properties were evaluated on the surface of rectangular $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ samples. At least 12 measurements of the water contact angle were collected and averaged.

Water uptake characterization.

The evolution of water absorption was studied using rectangular samples of $4 \times 10 \times 80 \text{ mm}^3$, which were immersed in distilled water at $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. The samples were taken out and weighed weekly using an analytical balance with a precision of $\pm 0.1 \text{ mg}$, after removing the residual water with a dry cloth. The evolution of the water absorption was followed for a period of 15 weeks. Measurements were performed in triplicate.

Cone calorimeter test (CCT).

The cone calorimeter model was 82121 (FIRE Ltd., Surrey, UK) and the tests were performed according to ISO 5660 standard procedures. The dimensions of the samples were $100 \times 100 \times 5 \text{ mm}^3$. Each sample was wrapped in aluminium foil (0.0025 to 0.04 mm thick) and horizontally exposed to an external heat flux of 50 kW/m^2 , 25 mm conical distance and 20 min test time.

Limiting oxygen index (LOI) and UL94.

LOI was carried out in an 82121 model (FIRE Ltd., Surrey, UK) according to the standard oxygen index test stated in the UNE-EN ISO 4589-2 norm. Type I test pieces and the ignition procedure (A) related only to the upper surface were used. Prior to the test, the specimens were conditioned at $23 \text{ }^\circ\text{C}$ and 50% relative humidity for 24 h. The size of the samples used was $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. Three samples were studied using the LOI test.

The UL-94 horizontal burn tests were carried out following the testing procedure UL 94:2006; EN 60695-11-10:1999/A1:2003 with a test specimen bar that was 125 mm long, 13 mm wide and about 5 mm thick.

III.3.3 RESULTS.

i. Mechanical properties of PA1010/EGr composites.

The mechanical behaviour of PA1010 composites with an increasing amount of expandable graphite provides information on the possible applications in which PA1010/EGr composites with fire retardant properties can be used. **Table III.3.2** shows the most relevant results after the mechanical characterization such as the elastic modulus (E), the maximum tensile strength (σ_{max}) and elongation at break (ϵ_b), shore D hardness and the impact strength measured by means of the Charpy method. In this work, the compounds were prepared in a twin-screw extruder in a process known as melt blending or mechanical mixing due to it being the most economically attractive mixing method for an industrial scale-up and that it avoids the use of organic solvents in the process [40]. The use of graphite-type additives often leads to the formation of agglomerates; in some works, this phenomenon is reduced with the aid of ultrasounds to improve particle dispersion within a solvent prior to the mixing process [41,42]. Another technique employed to achieve good dispersion is the use of an in situ polymerization process [43].

Table III.3.2. Summary of mechanical properties of the PA1010/EGr composites in terms of: tensile modulus (E), maximum tensile strength (σ_{max}), elongation at break (ϵ_b), Shore D hardness and impact strength.

Code	E (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_b (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m ²)
PA1010	1701 ± 5	45.5 ± 0.8	237 ± 11.3	74.2 ± 0.3	9.5 ± 0.2
PA1010/2.5EGr	2046 ± 8	50.5 ± 0.5	18.1 ± 0.7	74.6 ± 0.3	5.1 ± 0.2
PA1010/5EGr	2067 ± 22	48.4 ± 0.3	13.3 ± 0.3	75.1 ± 0.2	4.5 ± 0.2
PA1010/7.5EGr	2085 ± 12	46.5 ± 0.7	6.9 ± 0.4	75.3 ± 0.2	2.5 ± 0.3
PA1010/10EGr	2164 ± 15	42.9 ± 0.7	5.7 ± 0.2	76.1 ± 0.3	2.0 ± 0.2

With regard the tensile modulus, the incorporation of EGr to obtain composites allowed the stiffness to be increased from 1701 MPa of the PA1010 up to 2164 MPa for the PA1010/10EGr composite. The stiffening effect of polyamide composites after the incorporation of different carbon particles is a common phenomenon as observed by Faridirad *et al.* when analysing the behaviour polyamide composites with different carbon nanoparticles [44].

PA1010 resulted in a tensile strength of 45.5 MPa; other authors such as Nikiforov *et al.* reported similar values for this kind of unmodified polyamide [45]. Depending on the amount of EGr considered, different results were obtained. The tensile strength for the PA1010/2.5EGr composite was 50.5 MPa, showing a clear reinforcing effect. Yu *et al.* was also able to reinforce polyamide 6 with the incorporation of exfoliated graphene up to a proportion of 0.3 wt.%; with a higher amount of graphene the proper dispersion was not acquired, promoting a decrease in the mechanical properties [46]. In this work, the difficulty in achieving a good dispersion for the 5 and 7.5 wt.% composites gave a tensile strength of 48.4 MPa and 46.5 MPa, respectively. Despite the reduction obtained compared with the PA1010/2.5EGr, a higher tensile strength than that obtained for the unmodified polymer was observed. In contrast, the composite with the highest amount of EGr exhibited a tensile strength of 42.9 MPa, which is lower than the neat PA1010, showing that the effect of the agglomerates had more impact than the reinforcement obtained with the EGr. This behaviour, in which the addition of carbon nanomaterials reduces the tensile stress, has been reported by authors such as Dittrich *et al.* [47]. After analysing different PP (polypropylene) composites, a reduction of the mechanical properties was observed mainly due to the difficulty of achieving a good filler dispersion in the polymer matrix. This mechanical behaviour was improved by functionalizing the additives to improve the interaction with PP, resulting in an improvement of the tensile strength. Despite being able to increase the stiffness and strength of the material, the elongation showed a decreasing trend as a function of the amount of expandable graphite considered. The elongation at break obtained was 237.4% for PA1010 and only 5.7% for the sample with 10 wt.% of EGr. This same behaviour was reported by W. He *et al.* when introducing different flame retardant additives in a PA6 polymeric matrix [48]. There are different reasons for the reduced elongation of the composites with the introduction of expandable graphite as proposed by Sever *et al.* [49]. The introduction of the expandable graphite leads to a reduction of the movement of the polymer chains and also the formation of aggregates due to poor dispersion of the additive, promoting the reduction of the ductile properties. The hardness of the composites as a function of the amount of EGr follows a similar trend to the tensile modulus, resulting in the hardness of PA1010 going from 74.2 Shore D to 76.1 Shore D. As mentioned above, the introduction of EGr particles results in a lower mobility of the polymeric chains, thus providing a reinforcement function. Similar results were described by Piana *et al.* after incorporating expandable graphite into a polyurethane polymeric matrix [50]. The impact strength of the polyamide showed a highly ductile behaviour with 9.5 kJ/m². The incorporation of graphite

resulted in a reduction of the energy absorption capacity during impact. In this sense the incorporation of 2.5 wt.% EGr results in 5.1 kJ/m² and this value was reduced to 2.0 kJ/m² with the incorporation of 10 wt.% EGr following the same trend that occurs with the elongation at break of the composites. The presence of EGr has been reported as the origin of agglomerate formation due to the dispersion problems that arise, leading to stress concentrators and micro-cracks that resulted in the loss of ductile properties [51].

ii. Morphology of PA1010/EGr composites.

The surface of the fractured specimens in the Charpy impact test was analysed using FESEM (field emission scanning electron microscopy) so that the behaviour of the composites during fracture could be assessed. **Figure III.3.2a** shows the morphology of PA1010 during fracture, which shows signs of having undergone plastic deformation as inferred from the presence of a rough surface [12]. The incorporation of EGr makes it possible to observe the presence of particles embedded within the polymeric matrix in the form of agglomerates in the 5 wt.% sample (**Figure III.3.2c**). As the mechanical results suggest, the expanded graphite particles could not be properly dispersed within the polymeric matrix, a clear example of which is **Figure III.3.2e** showing the PA1010/10EGr composite, in which a large agglomerate can be observed. Kim *et al.* also reported the presence of agglomerates by analysing the morphology in polyamide 66 composites with graphene [52]. As a result of the incorporation of graphite, an additional modification could be appreciated. The morphology of the polyamide changed from a rough surface characteristic of plastic deformation to a smooth surface of a polymer with a low plastic deformation capacity. This modification is linked with the reduction of the ductile properties of the polyamide as a consequence of the incorporation of graphite [53].

The correct interaction between the polymer and the filler can be analysed via the presence of deboned particles in the fracture surface, as suggested by Kodal *et al.* [54]. In this case, there are no clear signs that the graphite particles were deboned during breakage, suggesting that there is a good interaction between the two components, which allowed the reinforcing effect of the composites that improved the tensile strength of PA1010 at fire additive ratios between 2.5 wt.% and 7.5 wt.%.

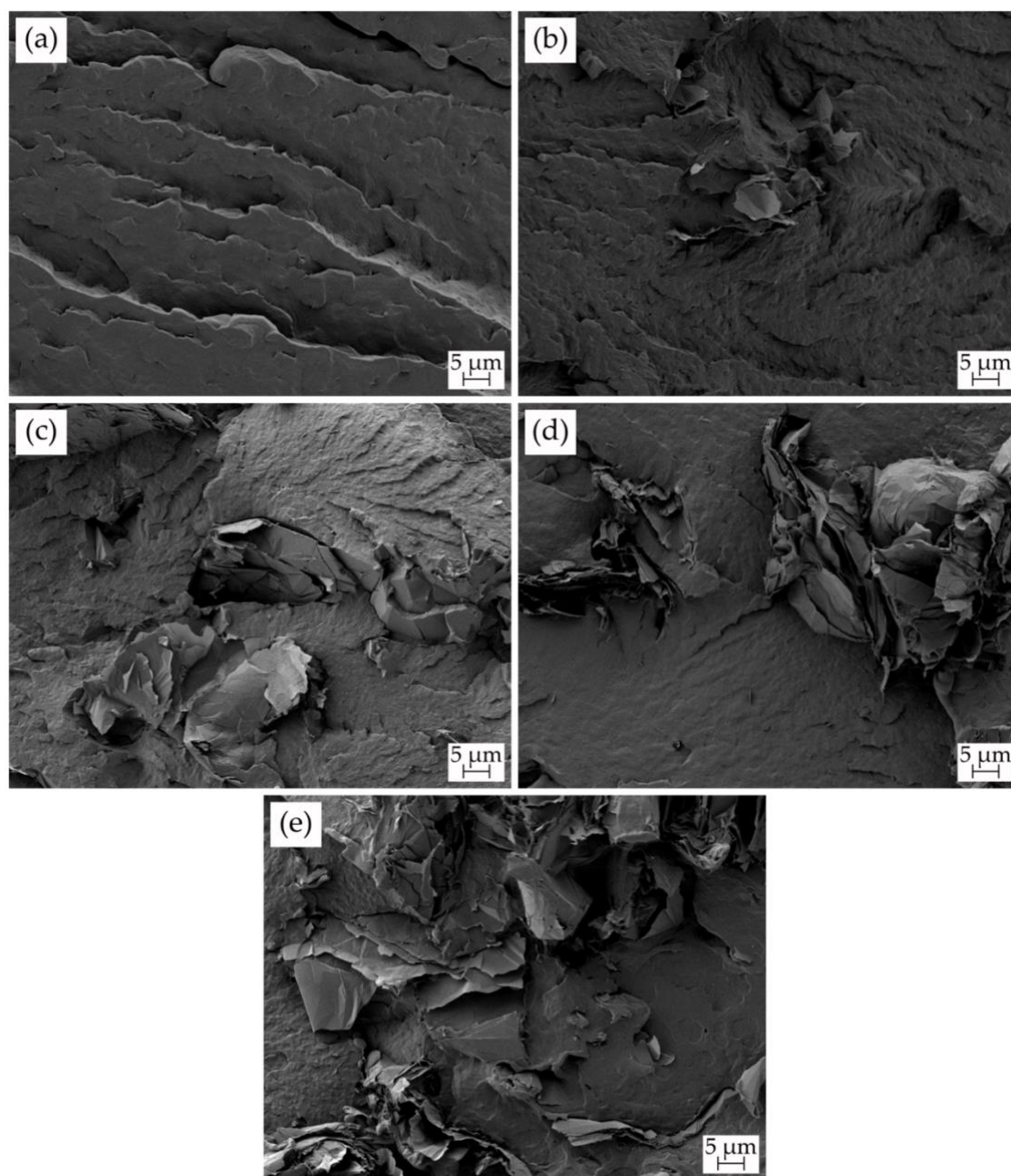


Figure III.3.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images at 1000 \times of the fracture surfaces of the PA1010/EGr composites: (a) PA1010; (b) PA1010/2.5EGr; (c) PA1010/5EGr; (d) PA1010/7.5EGr; (e) PA1010/10EGr.

iii. Thermal properties of PA1010/EGr composites.

Figure III.3.3 shows the heating thermograms obtained via differential scanning calorimetry (DSC) of the PA1010/EGr composites; additionally, the most relevant parameters obtained during the analysis are shown in **Table III.3.3**.

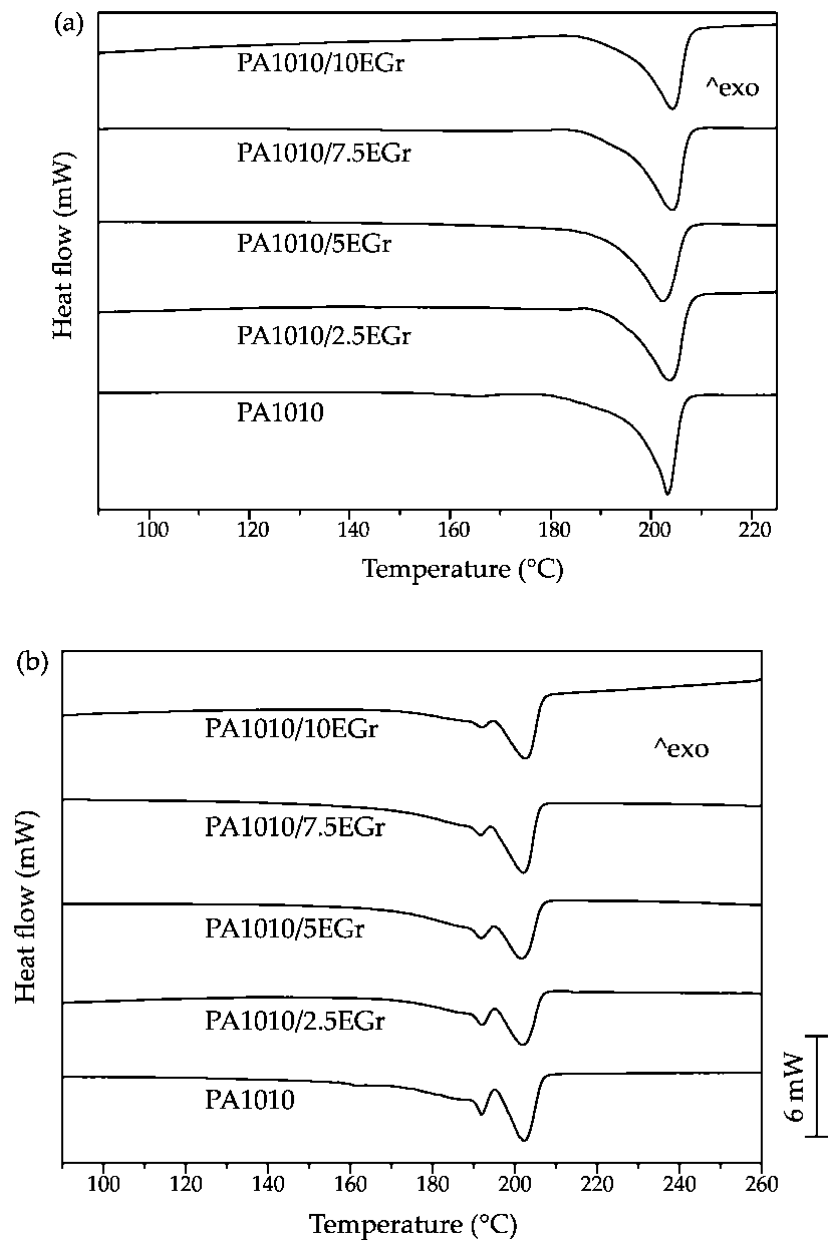


Figure III.3.3. Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of PA1010/EGr composites, (a) first heating cycle and (b) second heating cycle.

The only thermal transitions that could be identified via dynamic DSC in the considered temperature range are the melting peaks of the PA1010 between 190 °C and 210 °C due to its semicrystalline structure. Different melting behaviour between the first heating cycle and the second (**Figure III.3.3a,b**) were observed. During the first cycle, samples were obtained from a fragment of a tensile specimen made via an injection process. As a result, PA1010 was cooled down to room temperature in only 20 s. In contrast, the second heating cycle was

performed after controlled cooling at 10 °C/min. The crystalline structure obtained during the injection moulding process showed a single melting peak obtained around 203 °C, while during the second heating cycle an additional melting peak appears at 192 °C. The same behaviour between both thermal cycles in PA1010 could also be observed by Nishitani *et al.* [55]. The presence of a single melting peak is promoted by a single crystalline form, whereas the presence of several melting peaks is common in short-chain polyamides due to polymorphism where different crystal structures are formed as a consequence of the crystallization conditions that took place [13]. For the PA1010, different crystal forms have been reported such as the triclinic alpha-crystal structure and the pseudo γ -hexagonal crystal [56]. In addition, the incorporation of expandable graphite had no effect on the melting temperatures observed in both heating cycles, as reported by Yan *et al.* and Nishitani *et al.* [39,55].

Table III.3.3. Thermal parameters of the composites with different amounts of expandable graphite in terms of: melting temperature (T_m), normalized melting enthalpy (ΔH_m) and degree of crystallinity (χ_c).

First heating				
Code	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)	
PA1010	203.4 ± 0.3	49.5 ± 0.4	20.3 ± 0.3	
PA1010/2.5EGr	203.7 ± 0.3	46.1 ± 0.5	19.4 ± 0.4	
PA1010/5EGr	202.4 ± 0.4	46.0 ± 0.8	19.8 ± 0.5	
PA1010/7.5EGr	204.2 ± 0.2	46.1 ± 0.7	20.4 ± 0.4	
PA1010/10EGr	204.3 ± 0.3	46.5 ± 0.6	21.2 ± 0.4	
Second heating				
Code	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
PA1010	192.1 ± 0.2	202.3 ± 0.2	46.7 ± 0.4	19.1 ± 0.3
PA1010/2.5EGr	192.2 ± 0.1	202.0 ± 0.1	46.0 ± 0.5	19.3 ± 0.4
PA1010/5EGr	192.0 ± 0.2	201.7 ± 0.1	48.2 ± 0.8	20.8 ± 0.5
PA1010/7.5EGr	191.7 ± 0.3	202.1 ± 0.3	49.0 ± 0.7	21.7 ± 0.4
PA1010/10EGr	192.1 ± 0.2	202.6 ± 0.2	47.5 ± 0.6	21.6 ± 0.4

Regarding the degree of crystallinity as a function of the heating cycle considered, samples acquired a higher degree of crystallinity during the second cycle due to a controlled cooling process at 10 °C/min. Frihi *et al.* showed that slower cooling rates allow the polymer chains to rearrange to achieve a higher degree of crystallinity [57]. The increase in crystallinity with the amount of EGr could be observed in both cycles. This situation suggests that graphite is acting as a nucleating agent, with a degree of crystallinity of 21.7% for the PA1010/7.5EGr in the second heating cycle, while the PA1010 presented a value of 19.1%. The presence of higher amounts of graphite did not provide an

enhancement of the degree of crystallinity due to aggregate formation hindering the crystallization process, thus avoiding the formation of large crystalline regions [58].

Thermal stability of the PA1010/EGr composites was assessed by means of thermogravimetric analysis, and the diagrams are presented in **Figure III.3.4**, while **Table III.3.4** gathers the main thermal parameters related to this test. In all cases, thermal degradation of the composites took place in a single step, in which the polyamide was degraded due to a chain scission of the N-alkylamide bond [59].

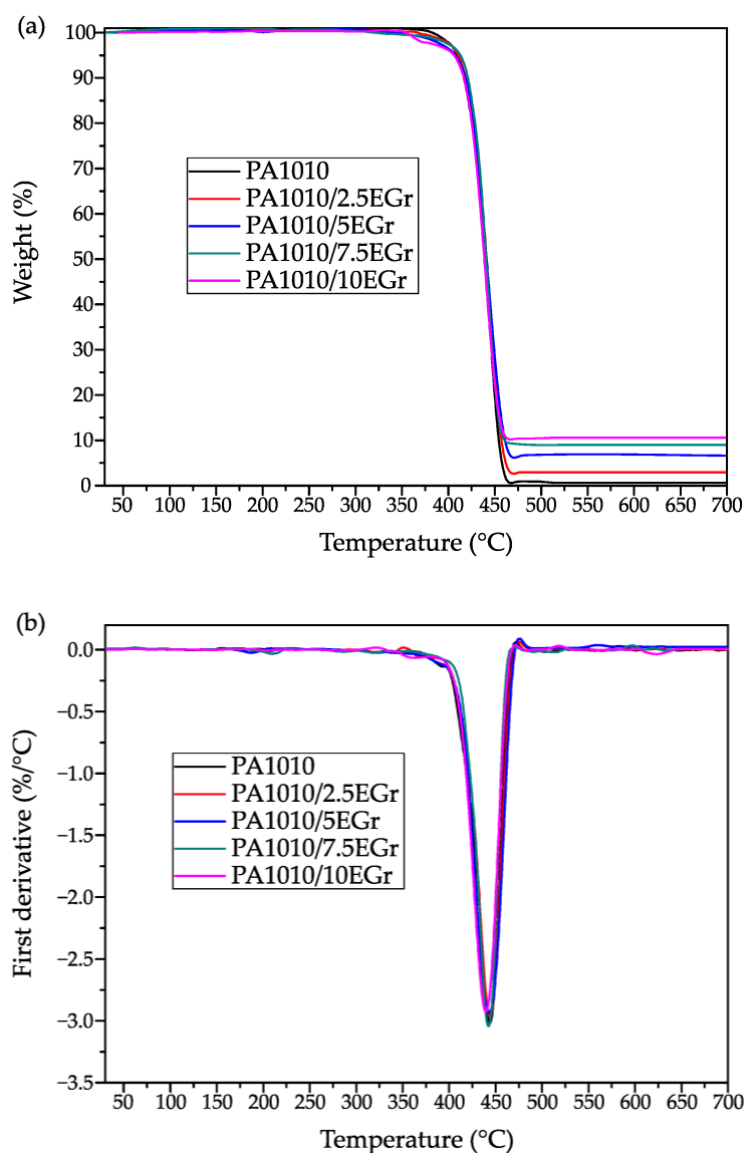


Figure III.3.4. Thermal degradation of PA1010/EGr composites, (a) thermogravimetric (TGA) curves and (b) first derivative (DTG) curves.

Table III.3.4. Main thermal degradation parameters of the composites with different amounts of expandable graphite in terms of: initial temperature of degradation at mass loss of 5% ($T_{5\%}$), maximum degradation rate temperature (T_{deg}) and residual mass at 700 °C.

Code	$T_{5\%}$ (°C)	T_{deg} (°C)	Residual weight (%)
PA1010	409.1 ± 1.4	444.3 ± 1.0	0.5 ± 0.1
PA1010/2.5EGr	410.6 ± 1.1	443.5 ± 0.9	3.2 ± 0.1
PA1010/5EGr	407.4 ± 1.2	443.7 ± 0.6	6.8 ± 0.3
PA1010/7.5EGr	412.8 ± 1.6	442.3 ± 1.0	9.2 ± 0.4
PA1010/10EGr	406.1 ± 1.3	438.9 ± 0.8	10.5 ± 0.3

PA1010 presented a high thermal stability, presenting an onset degradation temperature of 409 °C taking as a criterion a 5% mass loss ($T_{5\%}$). This parameter experienced a slight difference resulting in the highest value being obtained for the composite with a 7.5 wt.% EGr with a $T_{5\%}$ of 412 °C. The maximum degradation rate temperature (T_{deg}) was slightly modified by the presence of graphite; the measured values were between 438 °C and 444 °C with the lowest T_{deg} value obtained for composites with a higher amount of EGr. This modification suggests that poor dispersion of the EGr in the composites promoted a small decrease in thermal stability. In this sense, the study of Hassouna *et al.* showed that for a PLA composite with 3 wt.% EGr, the degradation temperature of the polymer could be enhanced via a good dispersion of the additive [60]. Graphite is characterized by high thermal stability resulting in only 10% mass loss after thermogravimetry testing at 700 °C for expandable graphite, as reported by Chen *et al.* [61]. As a result, the residual weight obtained during the test increased depending on the amount of graphite of each formulation. While PA1010 showed a residue of 0.5%, for the composite with 10 wt.% EGr the amount of residual weight increased up to 10.5%. The formation of ash plays an important role in fire conditions since the graphite at temperature range between 280 °C and 438 °C expands giving rise to a protective layer with high porosity which delays the ignition time [33].

iv. Thermomechanical characterization of PA1010/EGr composites.

The incorporation of expandable graphite into the PA1010 matrix was studied under dynamic conditions via dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The results are presented in **Figure III.3.5**, where **Figure III.3.5a** shows the evolution of the storage modulus (E') as a function of temperature, while **Figure III.3.5b** shows the evolution of the dynamic damping factor ($\tan \delta$). **Table III.3.5** shows the main thermo-mechanical properties of all samples.

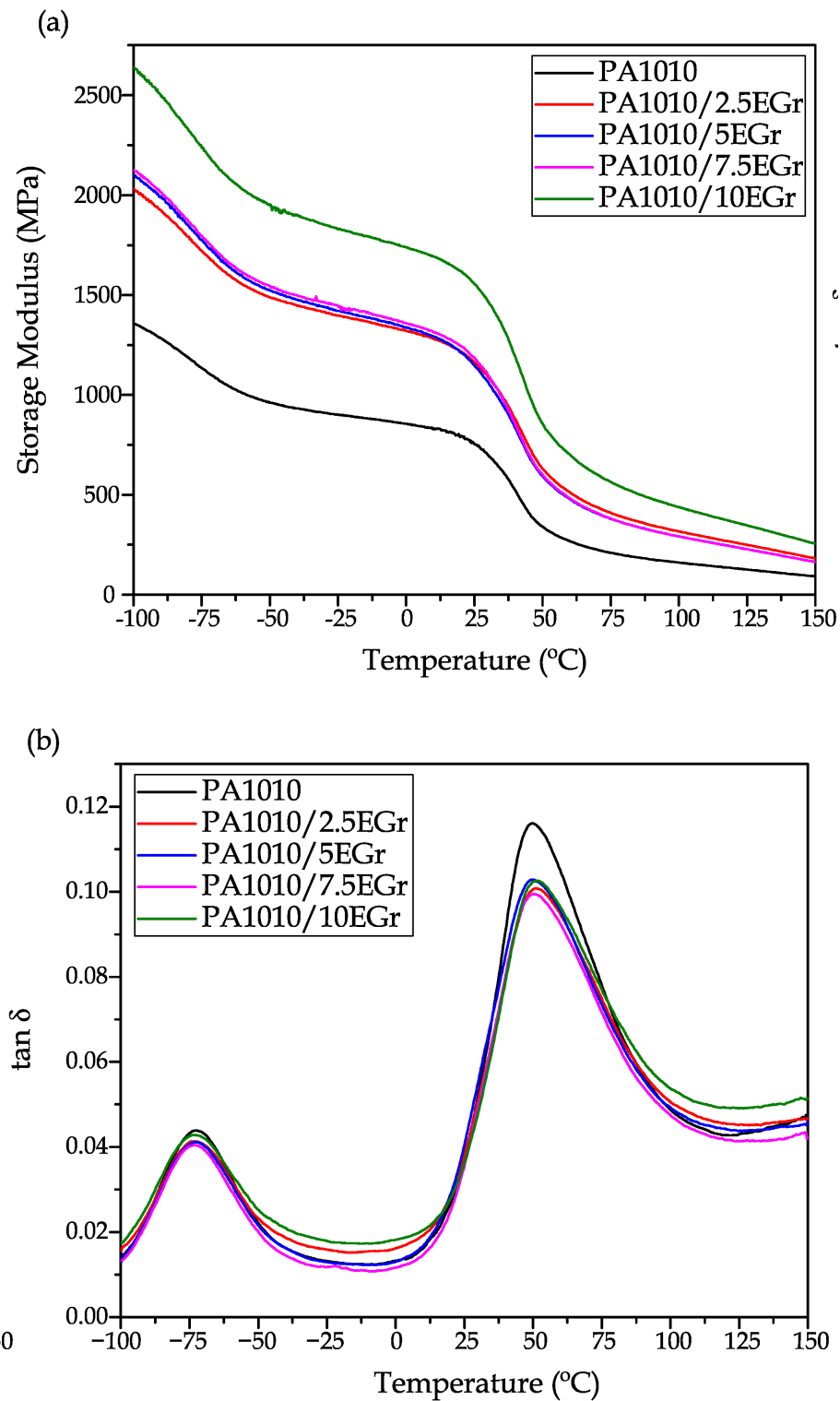


Figure III.3.5. Thermomechanical properties of PA1010/EGr composites as a function of temperature, (a) storage modulus (E') and (b) dynamic damping factor ($\tan \delta$).

Table III.3.5. Thermomechanical properties of PA1010/EGr composites obtained via dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).

Code	E' (MPa) at -90 °C	E' (MPa) at 0 °C	E' (MPa) at 125 °C	T_g (°C)
PA1010	1285 ± 42	850 ± 15	125 ± 4	49.7 ± 0.9
PA1010/2.5EGr	1925 ± 55	1320 ± 25	250 ± 7	51.2 ± 0.7
PA1010/5EGr	1990 ± 50	1340 ± 17	230 ± 6	49.9 ± 1.1
PA1010/7.5EGr	2015 ± 60	1360 ± 36	230 ± 10	50.4 ± 0.9
PA1010/10EGr	2500 ± 75	1740 ± 34	350 ± 8	51.7 ± 1.2

In general terms, the storage modulus of the samples follows an increasing trend, as previously observed in the tensile modulus, which increases as a function of the amount of EGr in the composite. At -90 °C, pure PA1010 offers a storage modulus of 1285 MPa, while the composite with 10% EGr showed an E' value of 2500 MPa. As the test temperature increases, the values decrease significantly, so that at 125 °C it goes from 125 MPa (PA1010) up to 350 MPa for PA1010/10EGr. In the temperature range between 30 °C and 60 °C, the storage modulus decreased progressively to values of 100–300 MPa. This drop in mechanical stiffness is attributed to the alpha transition region (α) of PA1010, in which the amorphous phase of the biopolymer changes from a glassy to a rubbery state [62]. As can be seen, the addition of EGr contributes positively to the increase of the stiffness of the material, both below and above the characteristic T_g of the base material. This phenomenon is closely related to the inhibition of plastic deformation observed in tensile tests. Other authors have reported similar increases, where the stiffness of the composites is significantly increased over the entire studied temperature range [6]. Regarding the dynamic behaviour of PA1010, **Figure III.3.5b** shows the two characteristic peaks associated with the different relaxations of its structure. The first of these peaks is located around -75 °C for all compounds. This peak is the β relaxation, typically attributed to non-hydrogen-bonded amide groups and more specifically to water bonded to carbonyl groups [63]. Within experimental error, this relaxation seems to be unaffected by the incorporation of different percentages of EGr into the polymer matrix. Secondly, the maximum peak observed in the dynamic damping factor diagram is indicative of the α relaxation, which can be directly attributed to the glass transition temperature (T_g) of the composites. On the one hand, it can be appreciated how PA1010 shows a glass transition temperature of 49.7 °C [64]. The addition of EGr to the matrix causes a slight increase of the glass transition temperature from 49.7 to 51.7 °C for PA1010 and PA1010/10EGr, respectively. This increase may not be significant; however,

this alteration may be attributed to the mobility reduction of the polymer chains due to the EGr introduction [65].

Finally, it can be seen how the incorporation of EGr into the PA1010 matrix represents a clear increase in the stiffness of the composites, especially for the mixture with 10% EGr, which doubles the stiffness of the base material over the entire working temperature range.

v. Colour measurement and visual appearance.

In order to determine how the incorporation of expandable graphite affects the visual appearance and colour difference of the biopolyamide matrix, colour space results in CIELAB (L^* , a^* , b^*) and CIELCh (L^* , C^* , h^*) colour space coordinates are analyzed. In this context, colorimetric results obtained in the different composites after the fabrication process are shown in **Figure III.3.6**, while colour coordinates of the CIELab and CIELCh chromatic space are found in **Table III.3.6**.

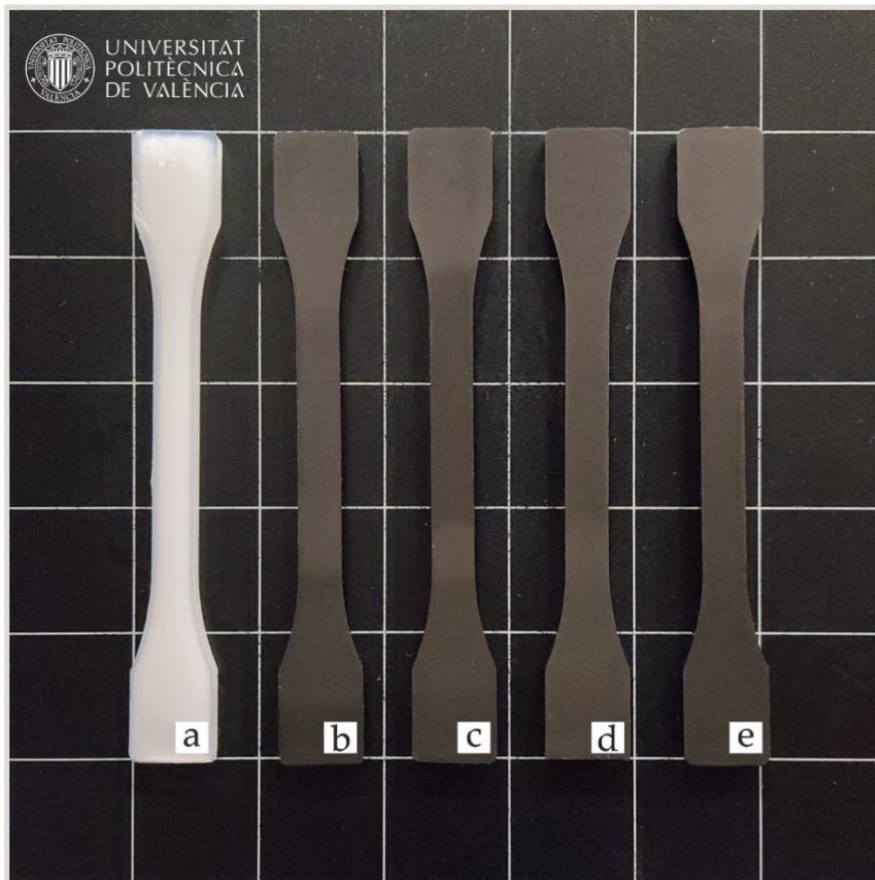


Figure III.3.6. Visual appearance of the samples: (a) PA1010; (b) PA1010/2.5EGr; (c) PA1010/5EGr; (d) PA1010/7.5EGr; (e) PA1010/10EGr.

Table III.3.6. Luminance and colour coordinates (L^* , a^* , b^* and C^* , h^*) of PA1010/EGr samples.

Code	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*
PA1010	62.54 ± 0.11	-2.35 ± 0.06	-6.63 ± 0.05	7.03 ± 0.29	250.47 ± 8.36
PA1010/2.5EGr	36.22 ± 0.04	0.22 ± 0.12	0.66 ± 0.07	0.69 ± 0.05	71.66 ± 3.55
PA1010/5EGr	36.08 ± 0.05	0.22 ± 0.08	0.64 ± 0.09	0.68 ± 0.10	71.12 ± 3.12
PA1010/7.5EGr	35.82 ± 0.03	0.23 ± 0.05	0.72 ± 0.08	0.75 ± 0.08	72.37 ± 4.36
PA1010/10EGr	34.92 ± 0.05	0.24 ± 0.03	0.75 ± 0.09	0.85 ± 0.12	72.34 ± 2.95

The incorporation of the EGr in the mixture results in a noticeable change in the visual appearance and colour change of the original matrix. PA1010 obtains lightness values above 60, while the coordinates a^* (-2.35) and b^* (-6.63) indicate that the pure material tends towards blue colours according to the CIELab colour space. These results are similar to those of other authors regarding the shades of this type of polyamide [66]. If the direct incorporation of the EGr is analysed visually, it can be seen that there is no significant change with the increase in the percentage of EGr. However, as it has been already mentioned, there is a clear visual difference between the original matrix and the loaded samples, where in **Figure III.3.6**, it can be seen that all of them tend towards a colour near black.

If the values in **Table III.3.6** are analysed, it can be seen that the four compositions that have been loaded with EGr tend to have values of a^* and b^* close to 0. This value is indicative of very pure black or white colours. In this context, it can be seen that as the amount of EGr in the mixture increases, the luminosity values (L^*) decrease, obtaining values below 35.34 for the PA1010/10EGr blend. This drop in the sample's luminosity indicates that as the loading percentage (EGr) increases, the pieces tend to acquire a more intense black. These values make sense if we assume that the colour of the expanded graphite particles is an intense glossy black (**Figure III.3.6**). Authors such as Šehić *et al.* have reported similar results with the incorporation of carbon nanotubes or carbon black in a polyamide matrix [67]. To complement the information reported by the CIELab colour space, information on the CIELCh space has been calculated and added. This method allows information on colour purity and predominance to be obtained from the CIELab space. The CIELCh polar system includes the hue angle (h^*), which describes the predominant colour perceived by an observer. In this system, 0° = red-purple, 90° = yellow, 180° = blue-green and 270° blue. In addition, the chroma (C^*) describes the percentage of purity ($C^* = 100$) and the weakness of the colour ($C^* = 0$) [68]. **Table III.3.6** shows how PA1010, with a hue angle of 250° , verifies the tendency towards blue, while the chroma of 7 indicates a very weak colour, hence the whitish-transparent

appearance. In contrast, compounds with EGr tend to have hue angles close to 90, indicative of yellow colours. As far as colour purity (C^*) is concerned, this composition has values of 0, which verifies the black colour seen in the CIELab.

vi. Wetting properties of the PA1010/EGr composites.

The incorporation of additives focuses on the improvement or modification of certain properties of materials. However, unexpected results are occasionally obtained. In this context, the water contact angle (θ_w) of neat PA1010 and PA1010/EGr blends was obtained in order to evaluate their wetting properties. **Figure III.3.7** shows the contact angles θ_w , of the different compounds. As it can be observed, all of them are above 75° . High contact angles are indicative of a poor affinity for water, which generates certain advantages in several applications. Contact angles above 65° indicate hydrophobicity, as it could be considered the hydrophilicity threshold [69]. Particularly, it can be seen how the incorporation of EGr implies a clear advantage from a hydrophobic point of view. The contact angle increases as the EGr content is superior in the blend. Neat PA1010 gives a value of 75.8° , while the blend with 10 wt.% of EGr presents a contact angle of 82.3° . The contact angle results of the polyamide are very similar to those reported by other authors, where polyamide 6 exhibits values very close to 76° [70].

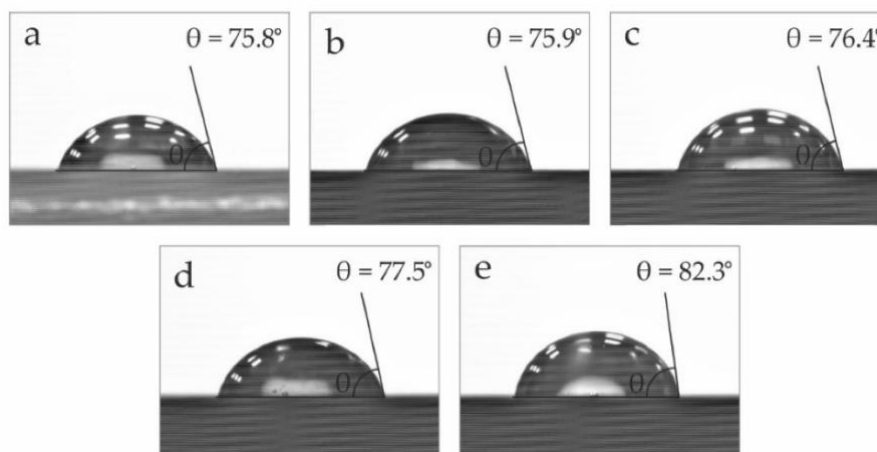


Figure III.3.7. Water contact angles of the different composites: (a) PA1010; (b) PA1010/2.5EGr; (c) PA1010/5EGr; (d) PA1010/7.5EGr; (e) PA1010/10EGr.

The water contact angle is closely related to the surface energy. In this case, the structure of the polyamide is formed by active amide groups, hence its ability to absorb water, due to the formation of hydrogen bonds. This is the reason why

neat polyamide presents a reduced contact angle. Nonetheless, the incorporation of EGr significantly improves the hydrophobicity of the blend. This improvement in the hydrophobicity of the materials is related to the change in crystallinity and the interaction between the amide groups and the structure of EGr. Thus, reducing the content of amide groups per volume unit, so the water contact angle suffered an increase as the concentration of the flame retardant additive increased too. Song *et al.* [71] reported very similar results with the incorporation of basalt fibre in a PA1012 matrix.

vii. Water uptake characterization.

Polyamide is a material with a clear disadvantage in relation to the water absorption it can take up due to its high polarity. This factor proves to be a disadvantage for certain industries and applications, so the measurement of this property is relevant to assess how it performs in very high humidity conditions. **Figure III.3.8** shows the evolution of water absorption of injection moulded parts during 12 weeks of immersion in distilled water.

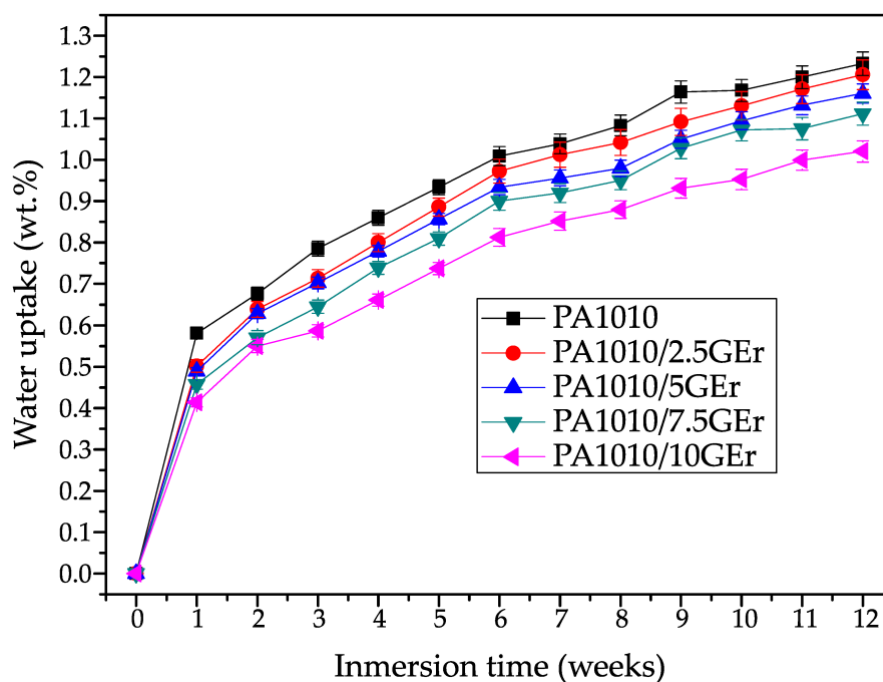


Figure III.3.8. Water uptake of PA1010/EGr composites.

Generally, the vast majority of fillers and reinforcements added to polymeric matrices generate a variation in the amount of moisture that can be absorbed by the samples due to the fact that the structure of the polymer is

usually modified. In the case studied, the incorporation of EGr is a clear advantage from this point of view. Although PA1010 is not extremely prone to moisture absorption due to its high CH₂/CONH ratio, the sample without EGr absorbed approximately 1.25% by weight of water. These results are very similar to those reported in previous studies [13]. The incorporation of EGr implies values of 1.2%, 1.15%, 1.10% and 1.0% at week 12 for the samples loaded with 2.5, 5, 7.5 and 10% EGr, respectively. In particular, it can be seen that the mixture with 10% EGr reduces the water absorption of PA1010 by 20%. This reduction in water absorption may be related to a higher crystallinity achieved in the parts, as water molecules are absorbed only in the amorphous regions by involving two close amide groups in an accessible region [72]. These results are very similar to those reported by Quiles-Carrillo. *et al.* [62], who showed how the addition of treated slate fibre to a PA1010 matrix also reduced the water absorption capacity of the composite, also associated with a higher crystallinity and a better coupling of the fibres. Therefore, the incorporation of EGr favours a direct and proportional reduction in the amount of water that the sample can absorb, reducing the problems derived from the water absorption of the polyamide.

viii. Cone calorimeter test (CCT).

To evaluate the flame retardant properties of EGr in PA1010 matrix, the cone calorimetric test (CCT) was carried out. The CCT simulates the combustion of polymers in a real fire situation, showing great importance in research and allowing the development of new materials with excellent flame properties [73]. **Table III.3.7** shows the main results obtained in this test for PA1010/EGr composites.

Table III.3.7. Summary of thermal parameters obtained with the calorimetric cone test (CCT) on the PA1010 and EGr samples.

Code	TTI (s)	t_{SOS} inflammability (s)	$p\text{HRR}$	$tp\text{HRR}$	EHC (MJ/kg)	THR (MJ/m ²)	FRI
PA1010	82 ± 3	811 ± 9	934 ± 15	280 ± 4	31.5 ± 1.9	155.5 ± 4.2	1
PA1010/2.5EGr	43 ± 2	510 ± 4	840 ± 9	350 ± 5	34.1 ± 1.6	184.2 ± 5.3	0.49
PA1010/5EGr	42 ± 2	918 ± 12	647 ± 12	295 ± 4	35.6 ± 2.1	185.7 ± 4.7	0.60
PA1010/7.5EGr	53 ± 3	1029 ± 15	405 ± 9	200 ± 4	31.0 ± 1.4	176.5 ± 2.6	1.31
PA1010/10EGr	50 ± 2	987 ± 9	374 ± 6	195 ± 3	31.6 ± 1.2	176.4 ± 3.7	1.34

The incorporation of EGr into PA1010 results in a clear change in flame retardant properties. Firstly, there is a clear reduction in the heat release rate

(HRR) values as the EGr concentration increases. A reduction in the maximum peak heat release rate ($pHRR$) can be observed for all compounds. In particular, it goes from 934 kW/m² for pure polyamide to a value of 374 kW/m² for the composite with 10% EGr. This reduction is a clear advantage in terms of fire properties, as the amount of heat emitted by the material is reduced by 60% as a maximum value. These results are largely related to the physical carbon barrier generated by the EGr with increasing temperature and the synergistic effect created by this element in the structure of PA1010 [74].

Figure III.3.9 shows the evolution of the heat emitted as a function of time, where it can be seen how the incorporation of the EGr notably reduces the maximum heat peaks ($pHRR$). The sample with 2.5% EGr reduces the maximum emitted heat value by 94 kW/m² and delays this peak by more than 80 s. The compounds with 7.5 and 10% EGr, respectively, obtain very low peaks, close to 400 kW/m², extending the heat emission up to 800 s. This direct reduction in heat released with the incorporation of EGr is largely related to the intumescent behaviour of this element. When heated, EGr rates the expansion of the clutter, producing an intumescent carbon layer that significantly reduces heat emission [75].

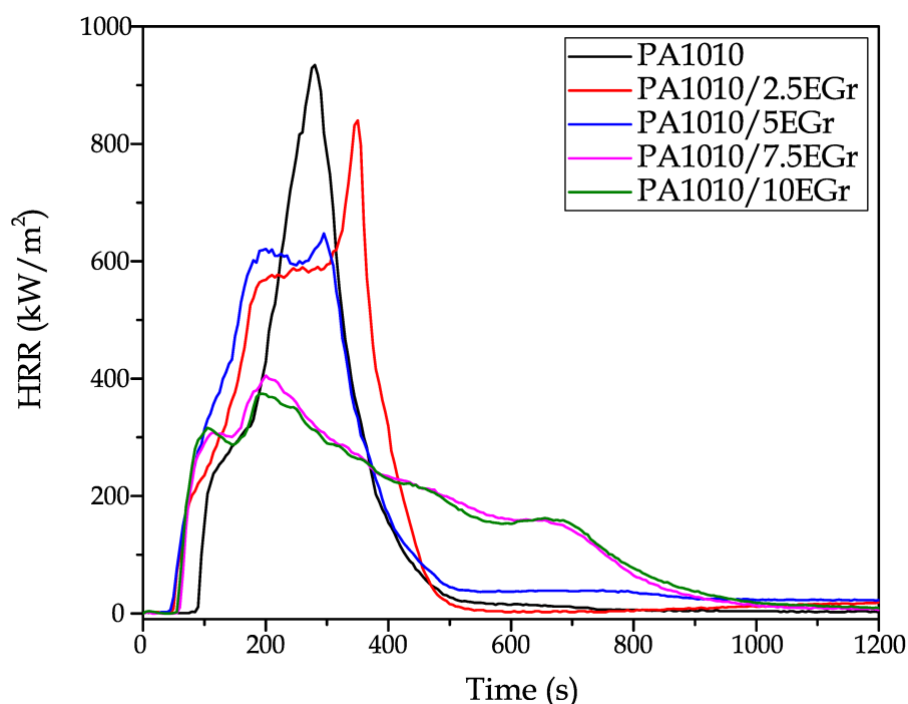


Figure III.3.9. HRR evolution of the PA1010/EGr composites.

The *HRR* measured using a cone calorimeter is a very important parameter as it expresses the intensity of the fire [76]. This reduction of the peak indicates a lower energy released during the test, verifying the possible application of EGr as a flame retardant additive in certain applications.

Regarding the time to ignition (*TTI*) of the samples, this value decreases with the addition of EGr to the compound, i.e., there is more ease of ignition and the duration of ignition is also higher. However, these are ignitions that give off a lower amount of heat. In this context, polyamides are materials with high ignition times when compared to other polymers such as polyethylene or polypropylene [77]. However, the incorporation of EGr reduces ignition times by more than 30 s due to intumescence processes, which are very beneficial for generating a compact carbon layer, making combustion more difficult, but reducing the *TTI*. In addition, the peak heat release time (*pHRR*) decreases, a factor that is largely related to the decrease in *TTI*. Finally, if the sustained ignition times (*t_{sos.inflamability}*) are analysed, several changes in the compounds can be seen. The addition of 2.5% EGr reduces this value by 300 s. On the other hand, the incorporation of higher amounts of EGr increases this value. This increase is closely related to what was seen in Figure 9, where the effect of the EGr reduces the *HRR* value emitted but generates a longer ignition time. Both *TTI* and *t_{sos.inflamability}* results are largely related to the intumescence processes of EGr. When this element is heated above 200 °C, it rapidly expands into a swollen, multi-hollow structure, resulting in a large amount of carbonized residues covering the polymer surface [30]. This temperature is below the melting and degradation temperature of the polyamide, which directly generates a small reduction in these times, allowing a significant reduction in the energy released by the system.

Regarding effective heat combustion (*EHC*), this represents the heat released during combustion per unit mass. Table 7 shows that all the samples have similar values, the samples with 2.5 and 5% EGr being the ones with the highest *EHC* values, respectively. These values make sense since, although the incorporation of EGr reduces the heat emission significantly, the samples remain in sustained ignition for longer due to the intumescence of the additives. The amount of released heat is significantly reduced, but the ignition of the samples is maintained for a longer time due to the generation of the carbon layers. This reduction is due to the fact that the carbon atoms in the delayed mixtures can hardly be completely transformed into carbon dioxide, as the foamed carbonised structures formed on the surface of the material become a thermal insulation material that prevents combustible gases from feeding the flame. Only when the

material absorbs more heat, will this layer break down, allowing combustion to continue [78].

Finally, in order to be able to analyse more directly the flame retardant properties of the compounds, Vahabi *et al.* [79] defined a dimensionless concept called the “Flame Retardancy Index” (*FRI*), which allows a very simple comparison between the pure polymer and its flame retardant compound. **equation III.3.2** shows the dimensionless concept:

$$FRI = \frac{\left[THR \cdot \frac{pHHR}{TTI} \right]_{\text{Neat Polymer}}}{\left[THR \cdot \frac{pHHR}{TTI} \right]_{\text{Composite}}} \quad \text{equation III.3.2}$$

This comparative dimensionless value allows a straightforward evaluation of the information obtained in **Table III.3.7**, allowing a comparison between the pure polymer and its composites. Following the guidelines of Vahabi’s work, any composite with an *FRI* value below 1 is a “poor” performer in terms of fire retardancy. Following this premise, the incorporation of EGr gives good results, which is a great improvement in terms of the fire retardant properties of the composites. In particular, very good results are obtained for the composites with 7.5 and 10% EGr, obtaining *FRI* values of 1.31 and 1.34, respectively.

Regarding the values related to the smoke generated during the CCT test, **Table III.3.8** shows the most significant parameters.

Table III.3.8. Smoke parameters obtained with CCT on the PA1010 and EGr samples.

Code	SEA (m ² /kg)	CO ₂ Yield _{max} (kg/kg)	CO Yield _{max} (kg/kg)	Total smoke (m ² /m ²)
PA1010	545 ± 5.6	2.80 ± 0.12	0.031 ± 0.002	1050.3 ± 56.5
PA1010/2.5EGr	362.3 ± 4.8	3.08 ± 0.14	0.033 ± 0.001	1176.3 ± 45.5
PA1010/5EGr	541.4 ± 8.9	2.74 ± 0.09	0.032 ± 0.003	1202.0 ± 75.1
PA1010/7.5EGr	317.7 ± 6.5	2.78 ± 0.10	0.066 ± 0.004	1178.5 ± 63.3
PA1010/10EGr	266.2 ± 5.9	2.83 ± 0.11	0.061 ± 0.003	1030.5 ± 57.8

In certain applications, the smoke generation and performance of a flame retardant material is a vital parameter in terms of fire safety. As far as smoke generation is concerned, no significant changes are noticeable. It should be noted

that for compounds with 2.5, 5 and 7.5% EGr, the total amount of smoke slightly increases. This factor is related to the physical barrier effect of the carbonized layer formed, which prevents the diffusion of oxygen and favours the development of incomplete combustion products.

On the other hand, the quantification and emission of CO₂ and CO are relevant as they can generate problems in the surrounding environment of the materials in case of fire. In this context, the incorporation of EGr into the PA matrix does not lead to a large increase in CO₂ emission values, but it does increase the amount of CO emitted for the samples with 7.5 and 10% EGr. This slight increase is strongly related to the generation of carbonized residues during the burning of the EGr. As already mentioned, this layer reduces the heat and mass transfer, reducing the heat emission. Chemical compounds, such as CO₂, H₂O and SO₂, are released during EGr expansion, which dilutes the concentration of flammable gases released in the flame area. The expansion of the graphite layers also consumes a large amount of heat, which reduces the heat of combustion and the rate of combustion [32].

Regarding the smoke extinguishing area (SEA), this is a measure of smoke density, and its value should be as low as possible to make it easier for people to escape from a fire situation. The incorporation of EGr means a clear reduction of this value for mixtures with 7.5 and 10% EGr, and the values of PA 1010 are reduced by more than 220 m²/kg. This is a clear improvement in terms of fire performance, as the generation of noxious fumes is reduced. Similar values have been reported by other authors with the incorporation of expanded graphite [80].

ix. Limiting oxygen index (LOI) and UL-94.

LOI and UL-94 tests provide a simple and intuitive way to observe the flame retardant properties of polymeric materials. The LOI test aims to determine the minimum percentage of oxygen required in a mixture to maintain the combustion of the sample after ignition. These tests are widely used to evaluate the flame retardant properties of materials, especially for the selection of flame retardant polymer formulations. On the other hand, the UL-94 test allows the evaluation of the flame behaviour of plastic materials, classifying them according to the extinguishing time and if dripping is present. **Table III.3.9** shows the LOI and UL-94 values obtained for PA1010 with different concentrations of EGr in their structure.

Table III.3.9. Smoke parameters obtained with CCT on the PA1010 and EGr samples.

Code	LOI (%O ₂)	UL-94
PA1010	24.25 ± 5.6	V-2
PA1010/2.5EGr	25.25 ± 4.8	V-2
PA1010/5EGr	23.65 ± 8.9	V-2
PA1010/7.5EGr	22.65 ± 6.5	V-1
PA1010/10EGr	22.15 ± 4.9	V-1

If the values obtained for the *LOI* test are analysed, a decrease in the O₂ value can be seen as the concentration of EGr in the polymer matrix increases. The decrease in % O₂ is a negative factor from the point of view of flame retardant properties, as it makes the material easier to ignite. With the exception of the 2.5% EGr mixture, which increases the amount of oxygen needed to maintain ignition by 1%, the 5, 7.5 and 10% EGr mixtures slightly reduce the amount of O₂ needed. It should be noted that PA1010 has relatively high *LOI* values. Conventional polymers such as polypropylene and blends of PP with PA usually have values below 20%, which demonstrates the excellent properties of this type of all-natural PA in certain technical applications [26].

It should be noted that the behaviour of the studied samples is very different. For PA1010, PA1010/2.5 EGr and PA1010/5EGr, the samples melt, and the test is stopped by the extension of the flame when it reaches the mark on the specimen. On the other hand, the samples with 7.5 and 10% EGr show carbonisation with intumescence, and the tests are stopped because they maintain an ignition more than 180 s despite not reaching the mark due to the combustion in these cases being much slower. In the same way as in the *LOI*, in the UL 94 test, the PA 7.5 EGr and PA 10 EGr specimens carbonise, so despite having long ignition times, there is no droplet fall and they are classified as V-1, while the other samples melt with droplet fall, so they are class V-2.

Figure III.3.10 shows the visual appearance of the samples after the test, verifying the excellent flame properties of the compounds with 7.5 and 10% EGr, respectively. These appearance, verify previously reported results by the EGr incorporation; where the EGr expanded rapidly in carbon layers forming a barrier prevents heat transfer between the flame zone and the combustion matrix, which delays pyrolysis to some extent [81,82].

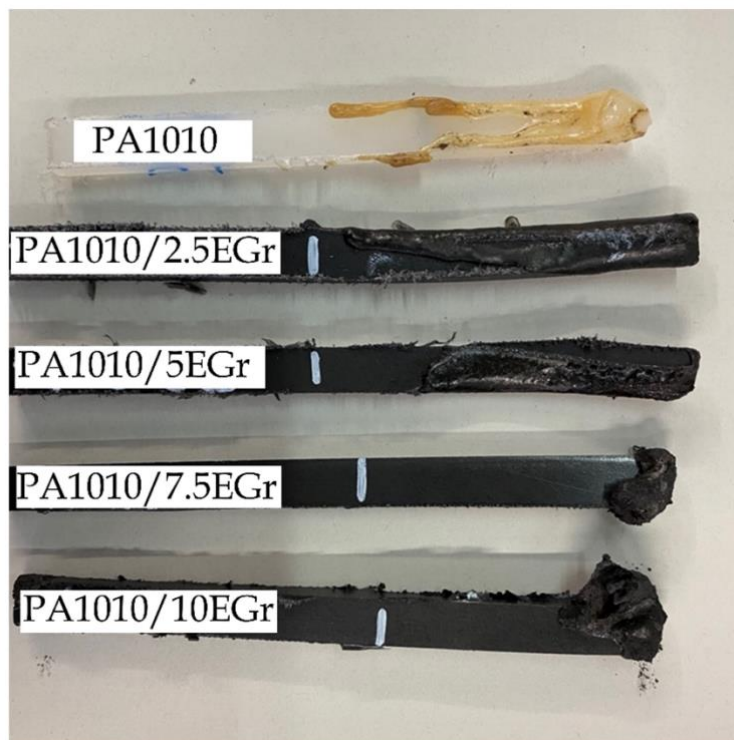


Figure III.3.10. Visual appearance of the samples after UL-94 test.

III.3.4 DISCUSSION.

The results herein presented open up the possibility of obtaining very environmentally friendly composite materials thanks to the exceptional combination of a 100% renewable polyamide and a halogen-free flame retardant additive with high environmental efficiency and good properties, called expandable graphene. The search for halogen-free flame retardant coatings is currently of particular interest due to the environmental problems they cause. In relation to mechanical properties, the PA1010/EGr composites provided increased stiffness, verifying good mechanical performance. In particular, the composite with 7.5% EGr increased the Young's modulus and hardness of the composites, reaching values of 2085 MPa and 75 shore D, respectively, obtaining very interesting values compared to pure PA1010 (1701 MPa and 74.2 Shore D). These results were verified using FESEM images, where a good interaction between the two components was observed. This interaction allowed the reinforcing effect of the composites that improved the tensile strength of PA1010 at fire additive ratios between 2.5 wt.% and 7.5 wt.%. In relation to thermo-mechanical properties, the incorporation of EGr into the PA1010 matrix represents a clear increase in the stiffness of the composites, especially for the

mixture with 10% EGr, which doubles the stiffness of the base material over the entire working temperature range. At $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, pure PA1010 offers a storage modulus of 1285 MPa, while the composite with 10% EGr showed an E' value of 2500 MPa. As the test temperature increases, the values decrease significantly, so that at $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ it goes down to 125 MPa (PA1010) and 350 MPa for PA1010/10EGr. It should be noted that the incorporation of EGr reduces the water absorption capacity of PA 1010, as well as reducing its hydrophilicity. In particular, it can be seen that the mixture with 10% EGr reduces the water absorption of PA1010 by 20%. Finally, in terms of flame retardant properties, the incorporation of this additive generates a reduction in the maximum peak heat release ($pHRR$) for all compounds. Specifically, it goes from 934 kW/m^2 for pure polyamide to a value of 374 kW/m^2 for the composite with 10% EGr. This reduction is a clear advantage in terms of fire properties, as the amount of heat emitted by the material is reduced by 60% as a maximum value. In addition, it is worth noting that the 7.5 and 10% carbonised specimens, despite having long ignition times, do not show droplet fallout. These results place these two compositions as “V-1” in the UL-94 tests, while the rest of the samples (including PA1010) are placed as class “V-2”. Finally, thanks to the balance of mechanical properties, improved water absorption, colour change and excellent fire retardant properties, this type of composite can be used in different industries and applications. In particular, the improvement in fire properties is very relevant in applications where fire safety is crucial. These applications are focused on interior parts in the automotive, railway or even aviation industry or more technical parts such as engine parts or electrical elements.

III.3.5 CONCLUSIONS.

The results obtained open up the possibility of obtaining very environmentally friendly composite materials thanks to the exceptional combination of a bio-based polyamide (100%) and a highly environmentally efficient flame retardant additive. The FESEM images together with the results of the mechanical properties show a good interaction between EG and PA1010, showing a reinforcement that improves the tensile strength of the neat polymer up to 7.5 wt.% although the elongation at break and impact energy capacity was reduced. From the thermal point of view, no major differences emerged although the thermo-mechanical properties were improved due to the reinforcing effect of the EGr. From the point of view of the properties of the composites under fire conditions, the incorporation of the expandable graphite improved the values of

energy released during combustion. In the UL-94 test, it was possible to observe a reduction in the dripping of the composites during the combustion process, resulting in the PA1010/7.5EGr and PAPA1010/10EGr classified as being “V-1”. The combination of PA1010 and EGr results in highly efficient composites, with a clear improvement from a flame retardant point of view. In addition to this, the physical properties reported show balanced composites, both mechanically and thermally. As a result, highly environmentally efficient composites were obtained with very promising final properties.

FUNDING.

Project with grant number PID2020-116496RB-C22 funded by the Ministry of Science and Innovation MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and grant number AICO/2021/025 funded by Generalitat Valenciana. AITEX wants to thank CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) within the framework of grants for Technological Centres of Excellence “Cervera” (CER-20211013).

ACKNOWLEDGEMENTS.

J.I.-M. wants to thank FPU19/01759 grant funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by ESF Investing in your Future. Microscopy Services at UPV are also acknowledged for their help in collecting and analysing images.

REFERENCES.

- [1] Ferreira-Filipe, D.A.; Paço, A.; Duarte, A.C.; Rocha-Santos, T.; Silva, A.L.P. Are biobased plastics green alternatives? – A critical review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 7729.
- [2] Tyuftin, A.A.; Kerry, J.P. Review of surface treatment methods for polyamide films for potential application as smart packaging materials: Surface structure, antimicrobial and spectral properties. *Food Packag. Shelf Life* **2020**, *24*, 100475.
- [3] Chen, Y.; Hung, S.-T.; Chou, E.; Wu, H.-S. Review of polyhydroxyalkanoates materials and other biopolymers for medical applications. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2018**, *15*, 105–121.
- [4] Yusoff, N.H.; Pal, K.; Narayanan, T.; de Souza, F.G. Recent trends on bioplastics synthesis and characterizations: Polylactic acid (PLA) incorporated with tapioca starch for packaging applications. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1232*, 129954.
- [5] Yatigala, N.S.; Bajwa, D.S.; Bajwa, S.G. Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites. *Compos Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *107*, 315–325.
- [6] Japić, D.; Kulovec, S.; Kalin, M.; Slapnik, J.; Nardin, B.; Huskić, M. Effect of expanded graphite on mechanical and tribological properties of polyamide 6/glass fibre composites. *Adv. Polym. Technol.* **2022**, *2022*, 9974889.
- [7] Winnacker, M.; Rieger, B. Biobased polyamides: Recent advances in basic and applied research. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1391–1413.
- [8] Nguyen, A.Q.; Schneider, J.; Reddy, G.K.; Wendisch, V.F. Fermentative production of the diamine putrescine: System metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum*. *Metabolites* **2015**, *5*, 211–231.
- [9] Wolffs, M.; Cotton, L.; Kolkman, A.J.; Rulkens, R. New sustainable alternating semi-aromatic polyamides prepared in bulk by direct solid-state polymerization. *Polym. Int.* **2021**, *70*, 546–554.
- [10] Xue, C.; Hsu, K.-M.; Chiu, C.-Y.; Chang, Y.-K.; Ng, I.-S. Fabrication of bio-based polyamide 56 and antibacterial nanofiber membrane from cadaverine. *Chemosphere* **2021**, *266*, 128967.
- [11] Ogunniyi, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1086–1091.
- [12] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Enhancement of the processing window and performance of polyamide 1010/bio-based high-density polyethylene blends by melt mixing with natural additives. *Polym. Int.* **2020**, *69*, 61–71.

- [13] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Boronat, T.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tubes prepared by profile extrusion. *Polym. Test.* **2017**, *61*, 421–429.
- [14] Nishitani, Y.; Kajiyama, T.; Yamanaka, T. Effect of silane coupling agent on tribological properties of hemp fiber-reinforced plant-derived polyamide 1010 biomass composites. *Materials* **2017**, *10*, 1040.
- [15] Li, L.; Wu, Z.; Jiang, S.; Zhang, S.; Lu, S.; Chen, W.; Sun, B.; Zhu, M. Effect of halloysite nanotubes on thermal and flame retardant properties of polyamide 6/melamine cyanurate composites. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 892–896.
- [16] Wang, Y.; Liu, C.; Lai, J.; Lu, C.; Wu, X.; Cai, Y.; Gu, L.; Yang, L.; Zhang, G.; Shi, G. Soy protein and halloysite nanotubes-assisted preparation of environmentally friendly intumescent flame retardant for poly (butylene succinate). *Polym. Test.* **2020**, *81*, 106174.
- [17] Yahaya, R.; Zahari, N.; Adnan, W.W. Flammability analysis of military fabrics. *J. Appl. Res. Technol. Eng.* **2022**, *3*, 9–17.
- [18] Arslan, F.; Dilsiz, N. Flame resistant properties of LDPE/PLA blends containing halogen-free flame retardant. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 48960.
- [19] Tirri, T.; Aubert, M.; Aziz, H.; Brusentsev, Y.; Pawelec, W.; Wilén, C.-E. Sulfenamides in synergistic combination with halogen free flame retardants in polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *164*, 75–89.
- [20] Duquesne, S.; Futterer, T. Intumescent systems. *Non-Halog. Flame Retard. Handb.* **2014**, 293–346.
- [21] Keshavarzian, A.; Haghghi, M.N.; Taromi, F.A.; Abedini, H. Phosphorus-based flame retardant poly (butylene terephthalate): Synthesis, flame retardancy and thermal behavior. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *180*, 109310.
- [22] Yuan, B.; Bao, C.; Guo, Y.; Song, L.; Liew, K.M.; Hu, Y. Preparation and characterization of flame-retardant aluminum hypophosphite/poly (vinyl alcohol) composite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14065–14075.
- [23] Lim, K.-S.; Bee, S.-T.; Sin, L.T.; Tee, T.-T.; Ratnam, C.; Hui, D.; Rahmat, A. A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *84*, 155–174.
- [24] Jasinski, E.; Bounor-Legaré, V.; Taguet, A.; Beyou, E. Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *183*, 109407.
- [25] Goda, E.S.; Yoon, K.R.; El-sayed, S.H.; Hong, S.E. Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review. *Thermochim. Acta* **2018**, *669*, 173–184.

- [26] Bai, Z.; Wang, N.; Chen, S.; Guo, X.; Guo, J.; Qin, J.; Chen, X.; Lu, Z. Influence of nano silica hybrid expandable graphite on flammability, thermal stability, and mechanical property of polypropylene/polyamide 6 blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50682.
- [27] Tomiak, F.; Schoeffel, A.; Rathberger, K.; Drummer, D. A synergistic flame retardant system based on expandable graphite, aluminum (diethyl-) polyphosphinate and melamine polyphosphate for polyamide 6. *Polymers* **2021**, *13*, 2712.
- [28] Chen, X.; Zhuo, J.; Song, W.; Jiao, C.; Qian, Y.; Li, S. Flame retardant effects of organic inorganic hybrid intumescent flame retardant based on expandable graphite in silicone rubber composites. *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25*, 1530–1537.
- [29] Qi, F.; Tang, M.; Wang, N.; Liu, N.; Chen, X.; Zhang, Z.; Zhang, K.; Lu, X. Efficient organic-inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare flame retarded polypropylene with excellent performance. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 31696–31706.
- [30] Peng, T.; Liu, B.; Gao, X.; Luo, L.; Sun, H. Preparation, quantitative surface analysis, intercalation characteristics and industrial implications of low temperature expandable graphite. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *444*, 800–810.
- [31] Ge, L.L.; Duan, H.J.; Zhang, X.G.; Chen, C.; Tang, J.H.; Li, Z.M. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite on flame-retardant properties of acrylonitrile-butadiene-styrene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 1337–1343.
- [32] Gardelle, B.; Duquesne, S.; Vandereecken, P.; Bourbigot, S. Characterization of the carbonization process of expandable graphite/silicone formulations in a simulated fire. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1052–1063.
- [33] Mazela, B.; Batista, A.; Grześkowiak, W. Expandable graphite as a fire retardant for cellulosic materials – A review. *Forests* **2020**, *11*, 755.
- [34] Thi, N.H.; Nguyen, T.N.; Oanh, H.T.; Trang, N.T.T.; Tham, D.Q.; Nguyen, H.T.; Van Nguyen, T.; Hoang, M.H. Synergistic effects of aluminum hydroxide, red phosphorus, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal stability of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50317.
- [35] Li, L.; Wang, D.; Chen, S.; Zhang, Y.; Wu, Y.; Wang, N.; Chen, X.; Qin, J.; Zhang, K.; Wu, H. Effect of organic grafting expandable graphite on combustion behaviors and thermal stability of low-density polyethylene composites. *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 719–728.
- [36] Wang, G.; Bai, S. Synergistic effect of expandable graphite and melamine phosphate on flame-retardant polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45474.

- [37] Tomiak, F.; Schoeffel, A.; Rathberger, K.; Drummer, D. Expandable graphite, aluminum diethylphosphinate and melamine polyphosphate as flame retarding system in glass fiber-reinforced PA6. *Polymers* **2022**, *14*, 1263.
- [38] Lee, S.; min Kim, H.; Seong, D.G.; Lee, D. Synergistic improvement of flame retardant properties of expandable graphite and multi-walled carbon nanotube reinforced intumescent polyketone nanocomposites. *Carbon* **2019**, *143*, 650–659.
- [39] Yan, M.; Yang, H. Improvement of polyamide 1010 with silica nanospheres via in situ melt polycondensation. *Polym. Compos.* **2012**, *33*, 1770–1776.
- [40] Sadasivuni, K.K.; Ponnamma, D.; Thomas, S.; Grohens, Y. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 749–780.
- [41] Kumar, S.; Gupta, A. Preparation and mechanical properties of nanoclay-MWCNT/epoxy hybrid nanocomposites. *J. Appl. Res. Technol. Eng.* **2021**, *2*, 17–21.
- [42] Zhan, Y.; Wu, J.; Xia, H.; Yan, N.; Fei, G.; Yuan, G. Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically-assisted latex mixing and in situ reduction process. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 590–602.
- [43] Kim, H.; Miura, Y.; Macosko, C.W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3441–3450.
- [44] Faridirad, F.; Ahmadi, S.; Barmar, M. Polyamide/carbon nanoparticles nanocomposites: A review. *Polym. Eng. Sci.* **2017**, *57*, 475–494.
- [45] Nikiforov, A.; Okhotina, N.; Fayzullin, I.; Volfson, S.; Rinberg, R.; Kroll, L. Stress-strain properties of composites based on bio-based polyamide 1010 filled with cut fibers. *Proc. AIP Conf. Proc.* **2016**, *1785*, 030018.
- [46] Yu, X.; Dong, X.; Song, Z.; Gui, J. Fabrication of polyamide 6 nanocomposites reinforced by the exfoliated graphene. *Plast. Rubber Compos.* **2020**, *49*, 281–288.
- [47] Dittrich, B.; Wartig, K.-A.; Hofmann, D.; Mülhaupt, R.; Scharrel, B. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1495–1505.
- [48] He, W.; Zhu, H.; Xiang, Y.; Long, L.; Qin, S.; Yu, J. Enhancement of flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 by incorporating an aluminum salt of diisobutylphosphinic combined with organoclay. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *144*, 442–453.
- [49] Sever, K.; Tavman, I.H.; Seki, Y.; Turgut, A.; Omastova, M.; Ozdemir, I. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2013**, *53*, 226–233.

- [50] Piana, F.; Pionteck, J. Effect of the melt processing conditions on the conductive paths formation in thermoplastic polyurethane/expanded graphite (TPU/EG) composites. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *80*, 39–46.
- [51] Li, D.; Chen, Q.; Yang, Y.; Chen, Y.; Xiao, C. Effects of flake graphite on property optimisation in thermal conductive composites based on polyamide 66. *Plast. Rubber Compos.* **2017**, *46*, 266–276.
- [52] Kim, J.; Oh, J.; Lee, K.Y.; Jung, I.; Park, M. Dispersion of graphene-based nanocarbon fillers in polyamide 66 by dry processing and its effect on mechanical properties. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *114*, 445–456.
- [53] Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Torres-Giner, S.; Puglia, D.; Dominici, F.; Torre, L. Development of compatibilized polyamide 1010/coconut fibers composites by reactive extrusion with modified linseed oil and multi-functional petroleum derived compatibilizers. *Fibers Polym.* **2021**, *22*, 728–744.
- [54] Kodal, M.; Erturk, S.; Sanli, S.; Ozkoc, G. Properties of talc/wollastonite/polyamide 6 hybrid composites. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 739–746.
- [55] Nishitani, Y.; Mukaida, J.; Yamanaka, T.; Kajiyama, T.; Kitano, T. Thermal properties of hemp fiber filled polyamide 1010 biomass composites and the blend of these composites and polyamide 11 elastomer. *Proc. AIP Conf. Proc.* **2016**, *1713*, 120007.
- [56] Levinta, N.; Corobea, M.C.; Vuluga, Z.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; Raditoiu, V.; Osiac, M.; Teodorescu, G.-M.; Teodorescu, M. Bio-based polyamide 1010 with a halogen-free flame retardant based on melamine-gallic acid complex. *Polymers* **2020**, *12*, 1482.
- [57] Frihi, D.; Layachi, A.; Gherib, S.; Stoclet, G.; Masenelli-Varlot, K.; Satha, H.; Seguela, R. Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: Influence of glass-fiber content and cooling rate. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *130*, 70–77.
- [58] Zhou, S.; Yu, L.; Song, X.; Chang, J.; Zou, H.; Liang, M. Preparation of highly thermally conducting polyamide 6/graphite composites via low-temperature in situ expansion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39596.
- [59] Vieira, I.; Severgnini, V.; Mazera, D.; Soldi, M.; Pinheiro, E.; Pires, A.; Soldi, V. Effects of maleated ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the thermal stability of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends: Kinetic parameters and reaction mechanism. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 151–157.
- [60] Hassouna, F.; Laachachi, A.; Chapron, D.; El Mouedden, Y.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Development of new approach based on Raman spectroscopy to study the dispersion of expanded graphite in poly (lactide). *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 2040–2047.

- [61] Chen, C.H.; Yen, W.H.; Kuan, H.C.; Kuan, C.F.; Chiang, C.L. Preparation, characterization, and thermal stability of novel PMMA/expandable graphite halogen-free flame retardant composites. *Polym. Compos.* **2010**, *31*, 18–24.
- [62] Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Injection-molded parts of fully bio-based polyamide 1010 strengthened with waste derived slate fibers pretreated with glycidyl-and amino-silane coupling agents. *Polym. Test.* **2019**, *77*, 105875.
- [63] Prevorsek, D.; Butler, R.; Reimschuessel, H. Mechanical relaxations in polyamides. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9*, 867–886.
- [64] Pagacz, J.; Raftopoulos, K.N.; Leszczyńska, A.; Pielichowski, K. Bio-polyamides based on renewable raw materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *123*, 1225–1237.
- [65] Marset, D.; Dolza, C.; Boronat, T.; Montanes, N.; Balart, R.; Sanchez-Nacher, L.; Quiles-Carrillo, L. Injection-molded parts of partially biobased polyamide 610 and biobased halloysite nanotubes. *Polymers* **2020**, *12*, 1503.
- [66] Montazer, M.; Shamei, A.; Alimohammadi, F. Synthesis of nanosilver on polyamide fabric using silver/ ammonia complex. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *38*, 170–176.
- [67] Šehić, A.; Vasiljević, J.; Demšar, A.; Leskovšek, M.; Bukošek, V.; Medved, J.; Čolović, M.; Jerman, I.; Simončič, B. Polyamide 6 composite fibers with incorporated mixtures of melamine cyanurate, carbon nanotubes, and carbon black. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47007.
- [68] Perez, S.M. Physicochemical Characterization of Pomegranate (*Punica Granatum* L.) Native to Jordan During Different Maturity Stages: Color Evaluation Using the Cielab and Cielch Systems. *J. Ecol. Eng.* **2021**, *22*, 214–221.
- [69] Vogler, E.A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *74*, 69–117.
- [70] Pappas, D.; Bujanda, A.; Demaree, J.D.; Hirvonen, J.K.; Kosik, W.; Jensen, R.; McKnight, S. Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 4384–4388.
- [71] Song, J.; Liu, J.; Zhang, Y.; Chen, L.; Zhong, Y.; Yang, W. Basalt fibre-reinforced PA1012 composites: Morphology, mechanical properties, crystallization behaviours, structure and water contact angle. *J. Compos. Mater.* **2015**, *49*, 415–424.
- [72] Paterson, M.; White, J. Effect of water absorption on residual stresses in injection-moulded nylon 6, 6. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 6229–6240.
- [73] Zheng, T.; Ni, X. Loading an organophosphorous flame retardant into halloysite nanotubes for modifying UV-curable epoxy resin. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57122–57130.

- [74] Cheng, Z.; Liao, D.; Hu, X.; Li, W.; Xie, C.; Zhang, H.; Yang, W. Synergistic fire retardant effect between expandable graphite and ferrocene-based non-phosphorus polymer on polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *178*, 109201.
- [75] Zheng, Z.; Liu, Y.; Zhang, L.; Wang, H. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 5857–5871.
- [76] Tewarson, A. Heat release rate in fires. *Fire Mater.* **1980**, *4*, 185–191.
- [77] Chausson, S.; Retoux, R.; Rueff, J.M.; Le Pluart, L.; Madec, P.J.; Jaffres, P.A.; Camino, G. Preparation and flame retardancy properties of novel PA12 and PE/layered titanoniobates nanocomposites. *Macromol. Symp.* **2011**, *301*, 40–45.
- [78] Xie, R.; Qu, B. Synergistic effects of expandable graphite with some halogen-free flame retardants in polyolefin blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *71*, 375–380.
- [79] Vahabi, H.; Kandola, B.K.; Saeb, M.R. Flame retardancy index for thermoplastic composites. *Polymers* **2019**, *11*, 407.
- [80] Gama, N.V.; Silva, R.; Mohseni, F.; Davarpanah, A.; Amaral, V.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Enhancement of physical and reaction to fire properties of crude glycerol polyurethane foams filled with expanded graphite. *Polym. Test.* **2018**, *69*, 199–207.
- [81] Chen, X.; Wu, H.; Luo, Z.; Yang, B.; Guo, S.; Yu, J. Synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide on the flame retardancy and thermal properties of polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1756–1760.
- [82] Dittrich, B.; Wartig, K.A.; Hofmann, D.; Mülhaupt, R.; Scharrel, B. The influence of layered, spherical, and tubular carbon nanomaterials' concentration on the flame retardancy of polypropylene. *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 1230–1241.

CONCLUS ONES

IV. CONCLUSIONES

IV.1 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS DE BIOPA610 Y NANOTUBOS DE HALLOYSITA.

La fabricación de compuestos de poliamida 610 con nanotubos de halloysita (HNTs), es viable la incorporación de hasta un 30% en peso de HNTs mediante un proceso de extrusión. La posterior fabricación mediante inyección permite obtener materiales con dimensiones apropiadas para su posterior caracterización.

Las propiedades mecánicas de los compuestos de poliamida 610 y HNTs, merece la pena destacar que, a medida que aumenta el contenido de HNTs, el módulo incrementa desde 1992 MPa (bioPA610) hasta valores de 4431 MPa con un 30% en peso de HNTs. Este incremento en la rigidez está relacionado con la reducción de la tensión de rotura (σ_{\max}) desde valores de 48,1 MPa (BioPA610) hasta valores de 43.1 MPa con un 30% en peso de HNTs, pero, sobre todo, con la notable disminución en el alargamiento a la rotura que pasa de 250% (bioPA610) hasta valores extremadamente bajos de 11,3% para contenidos e HNTs de 30% en peso. Teniendo en cuenta que el módulo elástico representa el cociente entre la tensión aplicada y la elongación en la zona elástica, al reducir de forma notable la elongación, el cociente aumenta y, en consecuencia, el módulo elástico se ve prácticamente duplicado.

Con respecto a la morfología de los compuestos de bioPA610-HNTs, merece la pena destacar que la incorporación de nanotubos de halloysita en la matriz polimérica es muy homogénea, presentando únicamente algunas aglomeraciones visibles para las cargas más elevadas de HNTs. Las imágenes obtenidas por FESEM muestran que las cargas de HNTs generan una superficie más lisa y con algunos microagujeros con respecto a las imágenes de la bioPA610 pura. Esta es la principal causa de la gran reducción en el alargamiento a la rotura anteriormente mencionado.

En cuanto a las propiedades térmicas, los resultados de DSC y TGA obtenidos muestran que la presencia de HNTs no modifica a penas las propiedades térmicas. Con una ligera pérdida del grado de cristalinidad, un aumento de alrededor de 1°C en la temperatura de fusión y un pequeño aumento en $T_{5\%}$ y T_{deg} .

Por último, en cuanto a las propiedades termomecánicas, se puede apreciar como la incorporación de los HTNs suponen un gran aumento en cuanto a la rigidez del material, con un aumento de hasta 400 MPa en el módulo de almacenamiento para la mezcla con un 30%wt de HNTs. Esto es debido en gran parte gracias a la obtención de una muy buena dispersión de la carga en el interior de la matriz.

IV.2 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES IGNÍFUGAS DE COMPUESTOS DE BIOPA610 Y NANOTUBOS DE HALLOYSITA.

El ensayo del cono calorimétrico ofrece mucha información en cuanto a la emisión de calor y el proceso de combustión de las muestras analizadas. De este modo, se observó que el tiempo hasta la ignición se redujo con el aumento en la cantidad de carga de HNTs en más de 20s por la presencia de mayor porcentaje de mineral combustible. La cantidad de humo emitido también aumenta con la incorporación de aditivo por la formación de carbón que se desprende durante la inflamación del material. Por otro lado, la halloysita actúa como barrera protectora que frena la combustión y consigue una muy buena reducción en el valor máximo de la tasa de liberación de calor (pHRR).

Con respecto a la cantidad de oxígeno mínima necesaria de oxígeno para que se produzca la inflamación sostenida de los compuestos de bioPA610-HNTs, el análisis del LOI determina que, en todos los casos, se requiere de una cantidad superior a 24% en volumen de O₂ para que se produzca la combustión del polímero, sin embargo, la carga de HNTs reduce ligeramente la cantidad de oxígeno con respecto a la bioPA610 pura. Por otro lado, el ensayo UL-94 muestra que la carga de halloysita no supone cambios en el valor obtenido, siendo V-0 en todos los casos.

La emisión de humo de los compuestos de bioPA610-HNTs durante su combustión, la densidad óptica específica determinada se reduce con el aumento de HNTs, además se aprecia un retardo en cuanto al tiempo de inicio de la liberación de humo, lo cual es muy útil para la seguridad de las personas en caso de tener que evacuar una zona por un incendio. Paralelamente, la medición de la composición de los gases desprendidos mediante FTIR halla como principal gas generado el CO₂, se aprecia una buena reducción en la cantidad de este gas en las muestras de bioPA610 con HNTs.

El ensayo de la bomba calorimétrica aporta como resultado el calor desprendido por la combustión del material analizado. La presencia de halloysita reduce hasta en 10 MJ/kg debido a la formación de una capa de material carbonizado que dificulta la facilidad de transmisión de calor a lo largo de la superficie del material.

IV.3 CON RESPECTO A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS E IGNÍFUGAS DE COMPUESTOS DE BIOPA1010 Y GRAFITO EXPANDIDO.

La fabricación de compuestos de poliamida 1010 con grafito expandido (EGr), es viable la incorporación de hasta un 10% en peso de EGr mediante un proceso de extrusión. La posterior fabricación mediante inyección permite obtener materiales con dimensiones apropiadas para su posterior análisis.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la incorporación de EGr supuso una gran mejora en el módulo con un aumento de 1701 MPa hasta 2162 MPa con el aumento de EGr hasta el 10% en peso. La tensión de rotura no supone grandes cambios, variando en torno a 5 MPa entre las muestras analizadas, en cambio sí se aprecia una notable disminución en el alargamiento a la rotura de 234,4% para PA1010 a valores de 5,7% para las muestras con un 10% de EGr.

En cuanto a la morfología de los compuestos, cabe remarcar como las imágenes de FESEM permiten observar que la dispersión de EGr en la matriz de PA1010 no es muy homogénea, de modo que la carga de grafito expandido genera aglomerados en el material. Como resultado de esto, las muestras analizadas tras la fractura en para la PA1010 deja una superficie rugosa típica de los materiales dúctiles, en cambio con la presencia de EGr la superficie pasa a ser más lisa debido a menores deformaciones del material.

Respecto a las propiedades térmicas, tras analizar los resultados de DSC y TGA se llega a la conclusión de que las propiedades térmicas apenas varían. Se aprecia un muy ligero aumento de la temperatura de fusión (sobre un 1°C) y un aumento bajo en el grado de cristalinidad desde 20,3% para PA1010 hasta 21,2% para PA1010/10EGr. También se obtuvo un aumento en la masa residual tras la termogravimetría debido a la presencia de carga de EGr en la matriz polimérica.

En cuanto a las propiedades termomecánicas, los resultados de DMTA muestran un gran aumento en el módulo de almacenamiento, pasando de 1285

MPa hasta 2500 MPa para PA1010/10EGr. De modo que la incorporación de EGr supone un gran aumento de rigidez del material como consecuencia de una menor deformación.

En cuanto al color y la apariencia visual, la incorporación de EGr genera un cambio de color notable en la PA1010, de modo que las muestras varían de color translúcido cercano al azul y con brillo a un color negro con menor brillo bastante opaco provocado por el grafito expandido.

En cuanto a los valores del ángulo de contacto o humectabilidad, la PA1010 tiene un ángulo de contacto de agua de $75,8^\circ$, mientras que las muestras con 10% en peso de EGr aumentan el ángulo de contacto de agua hasta $82,4^\circ$, de modo que la hidrofobicidad del material aumenta. Además en cuanto a la absorción de agua, las muestras con 10% en peso de EGr disminuye la cantidad de absorción de agua en un 25% con respecto al polímero puro.

De la emisión de calor desprendido durante la combustión, se aprecia una gran disminución en la tasa de liberación de calor durante el ensayo del cono calorimétrico disminuye hasta en un 60% para la mayor cantidad de grafito expandido. El tiempo hasta la ignición disminuye en 30s debido a la presencia de mayor cantidad de material combustible. La cantidad de humo desprendido no presenta variaciones considerables. Como conclusión, según el índice de retardancia de llama (FRI), se aumenta de 1 a valores de 1,34, de modo que se puede concluir que la presencia de EGr sí ofrece un buen rendimiento como retardante de llama.

Respecto a los resultados del LOI obtenidos, la cantidad de O_2 en volumen necesario para que se produzca la inflamación sostenida del material disminuye con el aumento en EGr en un 2%, como consecuencia de esto, la presencia de EGr supone mayor facilidad para la ignición del compuesto al necesitar menor cantidad de O_2 . En referencia al ensayo de UL-94, las muestras pasan de V-2 a V-1 en cuanto a la clasificación obtenida al pasar de tener un comportamiento de fusión durante la combustión a carbonizar.

IV.4 CONCLUSIONES GENERALES.

Como conclusión final de la presente tesis doctoral, se puede destacar que el uso de polímeros con origen total o parcialmente biológico y renovable puede ser empleado en mezclas con aditivos, cargas o refuerzos como los empleados en los distintos trabajos para mejorar las prestaciones del material. De esta manera, se puede obtener formulaciones con altas prestaciones con mejora de las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas, morfológicas y de reacción al fuego. De este modo, se ha conseguido mejorar tanto las características del polímero como incrementar la seguridad de los usuarios al estudiar su comportamiento frente al fuego.

Los materiales obtenidos pueden ser empleados para distintas aplicaciones y usos, pudiendo ofrecer un buen rendimiento y resistencia frente a los agentes externos. También es una alternativa tanto a los plásticos convencionales de origen petroquímico, como en los aditivos retardantes a la llama industrialmente empleados, de modo que se muestra una vía de investigación hacia el desarrollo de materiales sostenibles para el medio ambiente con altas prestaciones.

APÉNDICES

V. APÉNDICES

V.1 APÉNDICE I. NORMATIVA, PARÁMETROS Y ENSAYOS DE COMPORTAMIENTO AL FUEGO.

Con el fin de poder validar si el aditivo retardante aplicado aporta un buen rendimiento en cuanto a comportamiento al fuego se pueden realizar ensayos de caracterización a continuación se detallan algunos de los más importantes, así como la metodología de ensayo.

V.1.1 Índice de oxígeno límite (LOI).

La determinación del índice de oxígeno límite (OI), se describe en la norma UNE-EN ISO 4589-2. Se basa en la determinación de la fracción volumétrica mínima de oxígeno, en mezcla con nitrógeno, que soportará la combustión de pequeñas probetas verticales bajo las condiciones de ensayo especificadas.

Una pequeña probeta se sujeta verticalmente en una mezcla de oxígeno y nitrógeno de que fluye hacia arriba a través de una chimenea transparente. El extremo superior de la probeta se prende y posteriormente se observa el comportamiento frente al fuego de la probeta para comparar el periodo durante el cual continúa la combustión, o la longitud de la probeta quemada, con límites especificados para esta combustión. Se estima el índice de oxígeno (OI) mediante ensayos de una serie de probetas en diferentes fracciones volumétricas de oxígeno.

El equipo se compone de los siguientes elementos: chimenea de ensayo, soporte de la probeta, dispositivo de control de gas, analizadores de oxígeno, quemador, dispositivo temporizador, sistema de extracción de humos.

El dispositivo de control de gas debe de ser adecuado para el ajuste de la fracción volumétrica de oxígeno en la mezcla gaseosa que entra en la chimenea con una resolución del 0.1% de la mezcla y para el ajuste de la fracción volumétrica con una exactitud de $\pm 0.2\%$ de la mezcla cuando la velocidad del gas dentro de la chimenea es de $40 \text{ mm/s} \pm 2 \text{ mm/s}$ a $23 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$.

se está quemando. Se mide el tiempo de combustión inmediatamente después de que la probeta se haya encendido, se observa también su comportamiento. Una vez se ha extinguido se mide la destrucción del material. Si ni la duración de la combustión ni la destrucción del material exceden el límite correspondiente especificado, se anota la duración y la destrucción de la combustión como respuesta negativa (O). Si la duración o la extensión de la combustión exceden el límite especificado, se anota el comportamiento y se apaga la llama, se indica como respuesta positiva (X). Se coloca una nueva probeta y se selecciona la siguiente concentración de la siguiente manera: Si la probeta dio una respuesta "X" se disminuye la concentración de oxígeno, si por el contrario dio una respuesta "O" se aumenta la concentración de oxígeno. Una vez encontradas que las concentraciones de oxígeno, en porcentaje en volumen, difieren en $\leq 1\%(V/V)$, y de las cuales una dio respuesta "O" y otra "X", se anota aquella que dio respuesta "O" como nivel de concentración de oxígeno preliminar. Una vez finalizada la primera sección del ensayo se procede a la segunda, la cual se divide en 2 partes, donde la primera probeta se realiza con la concentración obtenida en el par. Si se obtiene un resultado "O" se incrementa la concentración en $0.2\%(V/V)$ y así sucesivamente hasta encontrar la probeta que dé un valor "X", si de lo contrario la probeta realizada con el valor par da un resultado "X" se disminuye la concentración en $0.2\%(V/V)$ hasta encontrar la probeta que dé un valor "O". Obtenido ya este valor se procede a la segunda parte de esta sección, procediendo del mismo modo se anota el último resultado y se aumenta la concentración o disminuye según el resultado obtenido. Siempre hay que buscar el valor contrario que se ha obtenido, es decir, si el último valor fue "X" hay que bajar hasta encontrar un resultado "O" y si por el contrario el último resultado fue un "O" hay que subir hasta encontrar un resultado "X". Se obtiene finalmente un resultado de la cantidad mínima de oxígeno necesaria en tanto por ciento para que el material presente una combustión sostenida.

V.1.2 Cono calorimétrico.

En ensayo del cono calorimétrico se describe en la normativa ISO 5660. El método se basa en la observación de que la emisión de calor neta es proporcional a la cantidad de oxígeno requerida para la combustión, aproximadamente la relación es $13.1 \cdot 10^3$ kJ de emisión de calor por kilogramo de oxígeno consumido.

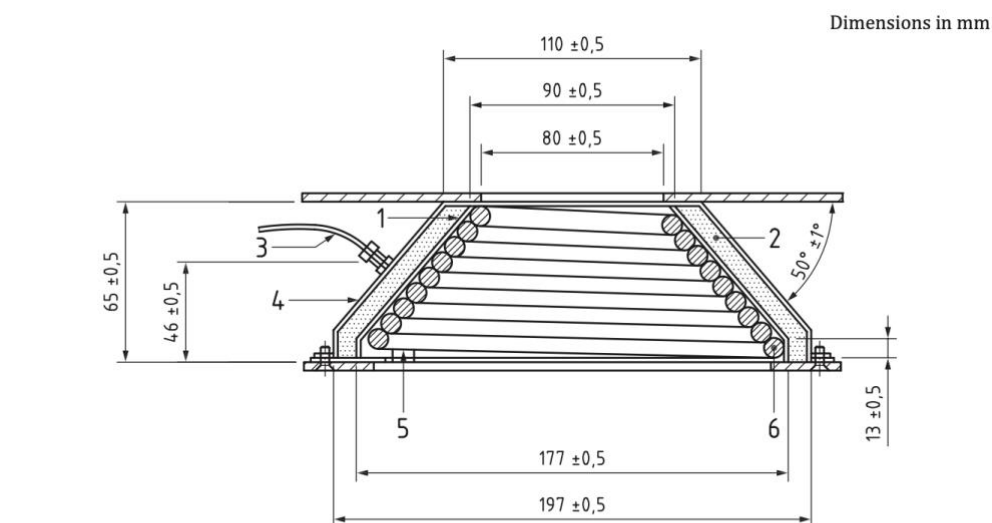
El material se ensaya bajo condiciones ambientales, mientras es sometido a una radiación entre 0 kW/m^2 y 75 kW/m^2 y se mide la concentración de oxígeno y la ratio de flujo de gas en la extracción.

La medida de los humos se basa en que, generalmente, la intensidad de la luz transmitida a través de un volumen de productos en combustión es exponencialmente decreciente en relación con la distancia. La obscuración del humo se mide como la fracción de intensidad del láser que es transmitido a través del conducto de extracción.

Este método se utiliza para conocer la contribución del producto en términos de ratio de calor y obscuración de humo en la evolución de un posible incendio.

El equipo se compone de un radiador eléctrico en forma de cono, una bandeja protectora del calor, un sistema de control de la irradiación, una báscula, portamuestras retenedor, sistema de extracción con instrumentación de medida, sistema de muestreo de gas, sistema de ignición, medidor del tiempo, analizador de oxígeno, medidor de flujo de calor, quemador de calibración, sistema de adquisición y análisis de datos, sistema de obscuración de humos, sistema de termopares y filtros ópticos.

El radiador eléctrico con forma de cono consiste en un calentador eléctrico en forma de varilla capaz de emitir 5000 W en voltaje abierto, colocado en forma de cono truncado. El filamento está encastrado en un cono de doble pared de acero sobre una manta de fibra refractaria con un espesor nominal de 13 mm y una densidad nominal de 100 kg/m^3 . La irradiación del calentador debe mantenerse en el nivel establecido mediante el control de tres termopares tipo K, dispuestos simétricamente y en contacto con el elemento. El calentador debe ser capaz de producir una irradiación en la superficie de la probeta de hasta 75 kW/m^2 . La irradiación debe ser uniforme en los $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ centrales de la superficie de la probeta, dentro del $\pm 2\%$ para una irradiación de 50 kW/m^2 .

**Key**

- 1 inner shell
- 2 refractory fibre packing
- 3 thermocouple
- 4 outer shell
- 5 space block
- 6 heating element

Apéndice I.2. Cono de radiación empleado para el ensayo del cono calorimétrico.

El analizador de oxígeno debe ser de tipo paramagnético, con un rango de al menos 0% al 25% de oxígeno. No debe tener una deriva de más de 50 $\mu\text{l/l}$ de oxígeno durante un periodo de 30 minutos y el ruido no puede ser mayor de 50 $\mu\text{l/l}$ de oxígeno en el mismo periodo de tiempo. El analizador debe de tener en la escala completa entre el 10% y el 90% un tiempo de respuesta inferior a 12 s.

El sistema de medida de la obscuración de los humos mide la atenuación de la luz del láser en el conducto de extracción. El láser de helio-neón (entre los 0,5 mW y 2 mW, polarizado), fotodiodos de silicio como detectores del haz principal y detectores de referencia, y componentes electrónicos apropiados para derivar el coeficiente de extinción y establecer la lectura cero. El medidor debe ubicarse horizontalmente (111 ± 1) mm aguas abajo del anillo de muestreo de gas. Dos tubos de pequeño diámetro soldados a cada lado del conducto de escape sirven como parte del deflector de luz para el aire de purga y también permiten que cualquier humo que pueda introducirse, a pesar del flujo de purga, se deposite en las paredes del tubo antes de llegar a los elementos ópticos.

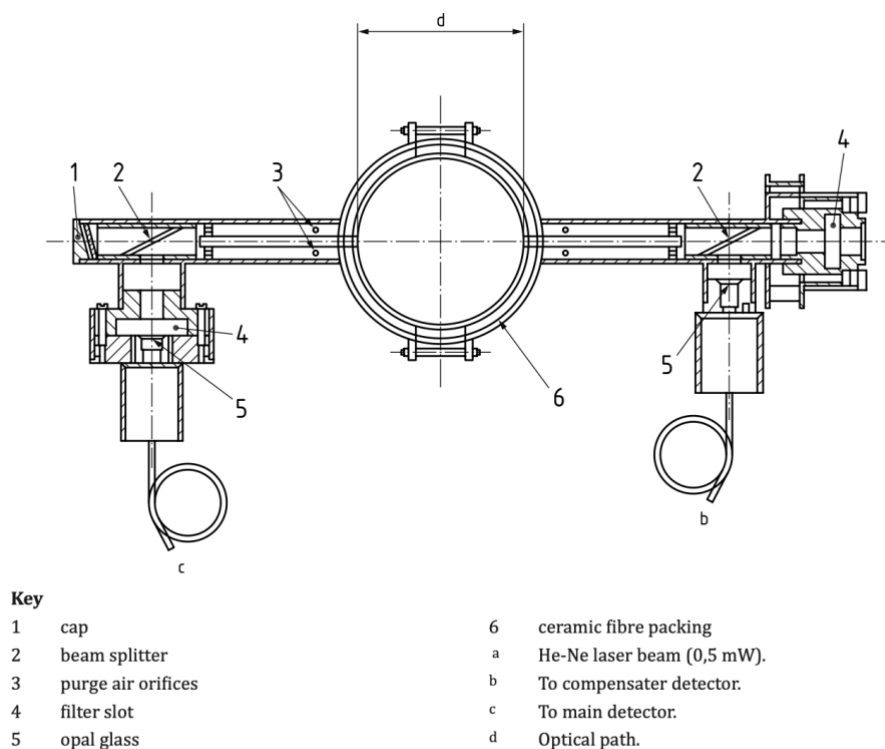


Figure 7 — Cross section of typical smoke measuring arrangement

Apéndice I.3. Sistema de medición de humo para el equipo de cono calorimétrico.

Procedimiento de ensayo.

Una vez colocado el material en el portamuestras con el marco retenedor, se inicia el ensayo. Se coloca la bandeja protectora contra la radiación durante 120 s. En este tiempo se coloca el portamuestras sobre la base de la báscula. Pasados los 120 s se inicia el ensayo retirando la bandeja protectora y se deja el material expuesto a la radiación, al mismo tiempo se coloca sobre la superficie, sin contacto, el electrodo. En caso de haber inflamación se retira el electrodo y se anota el tiempo de inicio de la inflamación y su duración. Si se apagan las llamas se coloca de nuevo el electrodo. Tras los 20 minutos de ensayo, se coloca de nuevo la bandeja protectora y se extrae el portamuestras, dando lugar al final del ensayo. Este ensayo aporta una gran variedad de resultados para el análisis del comportamiento frente al fuego de los materiales, entre ellos destacan la ratio de calor emitido (HRR), calor efectivo de combustión (EHC), valor máximo de emisión de calor (pHRR), tiempo de ignición (TTI), ratio de pérdida de masa (MLR), así como la producción de humo y generación de CO y CO₂.

V.1.3 Opacidad y toxicidad de los humos.

El ensayo se basa en la norma UNE-EN ISO 5659-2 para la determinación de la opacidad y la UNE-EN 17084 para la medida de la toxicidad de los humos emitidos. Este método de ensayo mide la producción de humo procedente de la superficie expuesta de probetas de materiales o de materiales compuestos. Es aplicable a probetas que tengan esencialmente una superficie plana y que no superen los 25 mm de espesor cuando se disponen horizontalmente y se someten a niveles especificados de irradiancia térmica en una cámara cerrada con o sin la aplicación de una llama piloto. Este método de ensayo es aplicable a todos los plásticos.

Las probetas del producto se montan horizontalmente en el interior de una cámara y sus superficies superiores se exponen a radiación térmica a niveles seleccionados de irradiancia constante de hasta 50 kW/m². El humo desprendido se recoge en la cámara que también consta de un equipo fotométrico. Se mide la atenuación de un haz de luz que pasa a través del humo. Los resultados se indican en términos de densidad óptica específica.

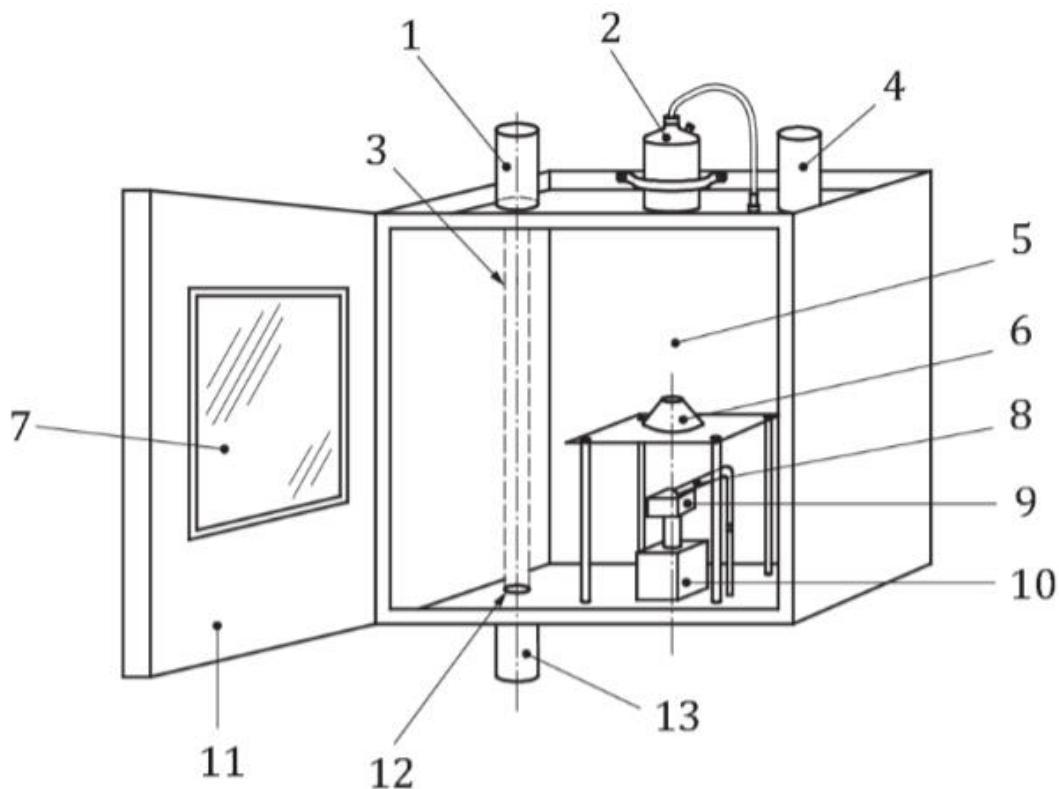
La densidad óptica específica (Ds), se corresponde con el valor medido de la densidad óptica multiplicada por un factor que se calcula dividiendo el volumen de la cámara de ensayo entre el producto del área expuesta de la probeta y la longitud de la trayectoria del haz de luz.

El equipo consta de las siguientes partes: una cámara de ensayo, un dispositivo de control de la precisión de la cámara, un dispositivo para la temperatura de la pared de la cámara, un cono de radiación, un marco para el soporte del cono del radiador, un portaprobetas, un medidor de flujo de calor, un quemador piloto y un sistema de fotométrico.

Las dimensiones interiores de la cámara deben ser 914 mm ± 3 mm de longitud, 914 mm ± 3 mm de altura y 610 mm ± 3 mm de profundidad. Debe estar equipada con una puerta de bisagras montada en la cara frontal con una ventana de observación y una cubierta opaca móvil para la ventana a fin de evitar que la luz entre en la cámara. La puerta de la cámara debe ocupar un lado completo de la cámara de humo. En la cámara debe fijarse un panel de seguridad que conste de una hoja de papel de aluminio con un espesor no superior a 0,04 mm y con una superficie mínima de 80 600 mm², sujeta de forma que sea estanca al aire. El panel de seguridad puede protegerse con una malla de alambre

de acero inoxidable. Es importante que esta malla esté separada como mínimo 50 mm del panel de seguridad para evitar toda obstrucción en caso de explosión.

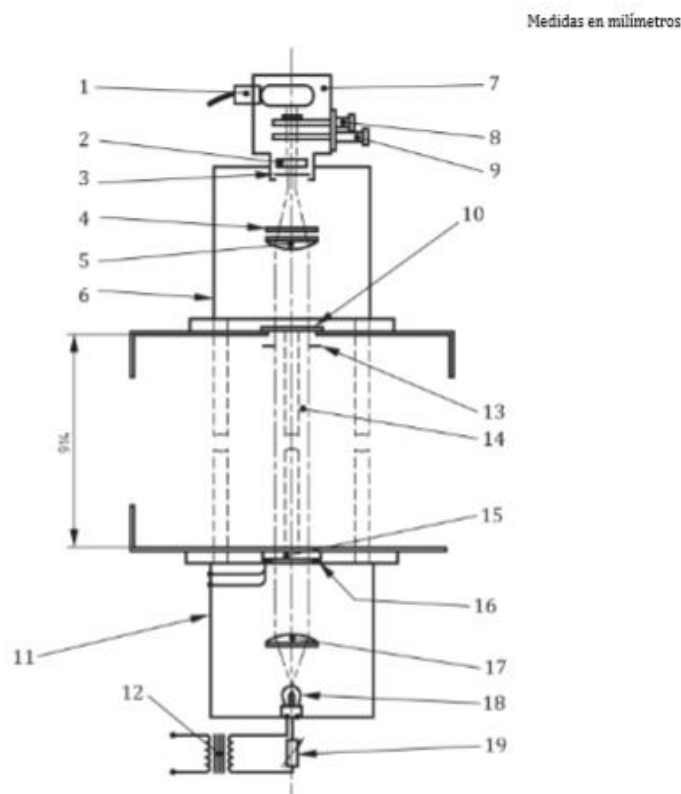
Deben montarse dos ventanas ópticas, cada una con un diámetro de 75 mm, una en la parte superior de la cámara y la otra en la parte inferior.



Apéndice I.4. Cámara de ensayo para la determinación de la opacidad del humo.

El cono del radiador debe constar de un elemento calefactor con una potencia nominal de 2600 W, insertado en un tubo de acero inoxidable, de aproximadamente 2210 mm de longitud y 6.5 mm de diámetro, enrollado en forma de cono truncado y montado dentro de un dispositivo protector. El dispositivo protector debe tener una altura total de $45 \text{ mm} \pm 0.4 \text{ mm}$, un diámetro interno de $55 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ y un diámetro interno al nivel de la base de $110 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$. Debe constar de dos capas de acero inoxidable de 1 mm de espesor, separadas entre sí por un aislamiento de fibras cerámicas de 10 mm de espesor y con una densidad nominal de 100 kg/m^3 . El elemento calefactor debe fijarse a la parte superior y a la base del dispositivo protector mediante mordazas. El cono del radiador debe poder suministrar irradiancia en el centro de la superficie de la probeta en el intervalo de 10 kW/m^2 a 50 kW/m^2 .

El sistema fotométrico consta de una fuente de luz y un fotodetector. La fuente debe ser una lámpara incandescente de 6,5 V. La lámpara debe montarse en la carcasa inferior estanca a la luz, y una lente para proporcionar un haz de luz colimado de 51 mm de diámetro, que pase hacia y a través de la ventana óptica del suelo de la cámara, debe permitir ajustar la dirección y el diámetro del haz colimado. El sistema de medición de la luz debe constar de un tubo fotomultiplicador conectado a un amplificador multirango acoplado a un dispositivo de registro, capaz de medir en continuo la intensidad relativa de la luz en función del tiempo como la transmisión en porcentaje sobre, al menos, cinco órdenes de magnitud con una respuesta de sensibilidad espectral similar a la de la visión humana y una corriente oscura inferior a 10^{-9} A. El sistema debe tener una respuesta lineal con respecto a la transmitancia y una exactitud superior al $\pm 3\%$ del máximo de la lectura en cualquier escala.



Leyenda

- | | | | |
|----|-------------------------------------------|----|-------------------------------------|
| 1 | Tubo fotomultiplicador y enchufe | 11 | Carcasa inferior del sistema óptico |
| 2 | Filtro difusor de ópalo (opcional) | 12 | Transformador |
| 3 | Disco de apertura | 13 | Plantilla anular opaca |
| 4 | Filtro de compensación de densidad neutra | 14 | Haz de luz paralelo |
| 5 | Lentes | 15 | Ventana óptica |
| 6 | Carcasa del sistema óptico | 16 | Calentador de la ventana óptica |
| 7 | Carcasa superior del sistema óptico | 17 | Lentes |
| 8 | Filtro de extensión de la escala (ND-2) | 18 | Fuente de luz |
| 9 | Obturador | 19 | Resistencia ajustable |
| 10 | Ventana óptica | | |

Apéndice I.5. Sistema fotométrico para la determinación de la opacidad del humo.

Espectrofotómetro infrarrojo.

El equipo de ensayo debe contar con una cámara de humo tal y como se describe en la norma EN ISO 5659-2 y el sistema de tomas de muestras FTIR. El sistema de toma de muestras FTIR debe estar montado y debe utilizarse de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Las dos secciones de medición del equipo, dedicadas respectivamente al análisis de la opacidad del humo y al análisis cuantitativo y cualitativo de los gases emitidos durante el ensayo, deben ser capaces de funcionar al mismo tiempo.

El método consiste en un procedimiento de muestreo y análisis de los gases presentes en los efluentes del fuego, de una manera discontinua, utilizando la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La técnica FTIR se utiliza para la identificación y la cuantificación de los componentes constituidos por moléculas diatómicas y poliatómicas con enlaces heteronucleares. El equipo consta de una sonda para la toma de muestras de los efluentes, una célula de gas FTIR y un espectrofotómetro FTIR.

El espectrofotómetro debe tener una fuente de infrarrojos (IR) estabilizada a alta intensidad y temperatura; un interferómetro con escaneado continuo y una resolución mejor o igual a 4 cm^{-1} , un detector interior de alta velocidad, de Telururo de Cadmio y Mercurio (MCT) (es necesario enfriamiento adicional). El límite de detección mínimo (MDL, Minimum Detection Limit) para dióxido de carbono $< 300 \cdot 10^{-6}$ (300 ppm). El MDL para gases que no sean dióxido de carbono es $\leq 15 \cdot 10^{-6}$ (15 ppm).

Procedimiento de ensayo.

Se calienta el cono de radiación. Se ajusta la distancia de la probeta, para los materiales no intumescentes el borde inferior del dispositivo protector del cono del radiador debe estar a 25 ± 1 mm por encima de la superficie superior de la probeta cuando está orientada en posición horizontal. Se verifica el sistema óptico, en primer lugar, se limpian las lentes, se ajusta el cero, se abre la luz para ajustar la lectura de transmisión al 100% del fondo de escala. Se cierra de nuevo la luz y se comprueba y se ajusta de nuevo al cero si fuera necesario, utilizando la escala 0,1% que es la más sensible. Se comprueba de nuevo el 100% en el amplificador y en el registrador, cuando la luz esté abierta y cerrada.

Se calienta el sistema de muestreo a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ para asegurar que no hay condensación de gases en los tubos al extraer el gas de la cabina para la medida de la concentración de gases. A los 240 s se inicia la succión, mediante el sistema

de muestreo y se mide la concentración de los gases durante 30 s. Se repite la operación a los 480 s. A los 600 s se finaliza el ensayo, anotando la densidad máxima y cualquier efecto producido durante la combustión. Del ensayo se obtiene información sobre la producción de humo generado durante el ensayo, así como de las concentraciones de los gases emitidos durante la combustión.

V.1.4 Bomba calorimétrica.

Este ensayo se basa en la norma UNE-EN ISO 1182. El método de ensayo determina un valor absoluto de calor de combustión de un producto. Consiste en quemar una probeta de masa especificada bajo condiciones normalizadas, a volumen constante en una atmosfera de oxígeno, en una bomba calorimétrica calibrada por combustión de ácido benzoico certificado. El calor de combustión determinado bajo estas condiciones se calcula en base al aumento de temperatura observado, considerando la pérdida de calor y el calor latente de vaporización del agua.

Calor de combustión o poder calorífico es la energía térmica producida por combustión de la unidad de una sustancia dada.

El equipo consta de las siguientes partes: Bomba calorimétrica; calorímetro formado por un depósito aislado, un vaso calorimétrico, agitador y dispositivos de medida de la temperatura; crisol; cronómetro; fuente de alimentación eléctrica; manómetro y válvula de inyección; y dos balanzas.

Los reactivos empleados son: agua destilada, oxígeno presurizado con una pureza mayor al 99.5%, pastilla de ácido benzoico normalizado, cable de encendido hecho de hierro puro de 0.1 mm.

Procedimiento de ensayo.

Se coloca el crisol en el porta-crisoles de la bomba. Se coloca el hilo metálico sujeto por las dos patillas y tocando únicamente el material del interior del crisol en un punto. Se cierra la bomba evitando las fugas, se inyecta oxígeno hasta que se alcance una presión entre los 3.0 MPa y 3.5 MPa sin aire en el interior. Se coloca el vaso calorimétrico en el equipo. Se introduce la bomba en el vaso calorimétrico de forma vertical. Se pone en marcha el agitador, el dispositivo de medida de la temperatura y el cronómetro. Se colocan los electrodos para cerrar el circuito eléctrico para producir la combustión. Una vez finalizado el ensayo, se retira la bomba de calorímetro, se deja durante 10 minutos de pie y se reduce

lentamente la presión. Se comprueba que se ha realizado la combustión completa del material. Se obtiene como resultado el valor del calor de combustión del material analizado.