TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: HEBERTO ORTIZ VAZQUEZ **FIRMA** _____

TITULO: Incorporación de Mg(OH)2 en elastómeros termoplástico y su estudio como material retardante a la flama.

ASESORES: Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández **FIRMA** _____

Dra. Graciela Morales Balado **FIRMA** _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 18 **de** diciembre **de** 2012

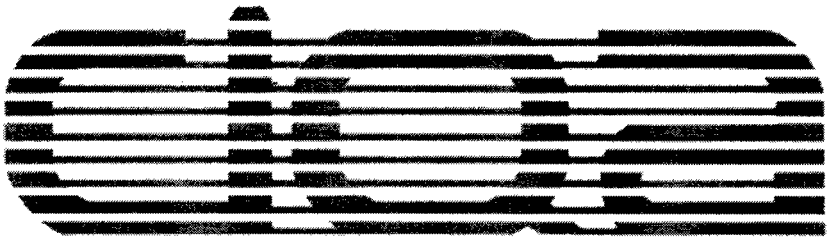
CENTRO DE INFORMACIÓN
22 MAY 2013
RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Sello de la Institución

_____

Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

"INCORPORACIÓN DE $Mg(OH)_2$ EN ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS Y SU ESTUDIO COMO MATERIAL RETARDANTE A LA FLAMA"

PRESENTA:

I.Q. HEBERTO ORTIZ VAZQUEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLIMEROS

ASESORES: DR. OLIVERIO RODRIGUEZ FERNANDEZ

DRA. GRACIELA MORALES BALADO

SALTILLO, COAHUILA DICIEMBRE DEL 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Incorporación de Mg(OH)2 en elastómeros termoplástico y su estudio como material retardante a la flama

Presentada por:

HEBERTO ORTIZ VAZQUEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

CENTRO DE INFORMACIÓN
22 MAY 2013
RECIBIDO

Asesorado por:

Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Dra. Graciela Morales Balado

SINODALES

Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal
Presidente

Dr. Francisco Rodríguez González
Secretario

Dr. Saúl Sánchez Valdés
Vocal

Saltillo, Coahuila **Diciembre, 2012**

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 18 de diciembre de 2012

HEBERTO ORTIZ VAZQUEZ

Nombre y Firma

DEDICATORIA:

A Dios por darme la paciencia e inteligencia para realizar este trabajo; A mis padres, Sr. Heberto Ortiz Cigarroa y Sra. Martha Vázquez Ruiz, porque sin su amor, confianza y apoyo no habría podido llegar hasta este punto; A mis hermanos, Martin, J. Esperanza, Maricela y Ulises, quienes me han acompañado toda mi vida y de quienes siempre he recibido amor y confianza, gracias a todos por impulsarme a comenzar este proyecto, y estar conmigo hasta el final del mismo.

AGRADECIMIENTOS.

Expreso mi sincero agradecimiento al Centro de Investigación en Química Aplicada y su director, el Dr. Juan Méndez Nonell por permitir la realización de este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo por medio del programa de posgrado del CIQA.

A mis asesores los Doctores Oliverio Rodríguez y Graciela Morales, por confiar en mí para la realización de este trabajo, por todo su apoyo y paciencia.

A mis sinodales los Doctores, Mario H. Gutiérrez, Francisco J. Rodríguez y Saúl Sánchez, por sus valiosas aportaciones, criticas y consejos con los que enriquecieron el contenido de mi trabajo de tesis.

Gracias a todo el personal del CIQA que participó de forma activa durante el desarrollo de éste trabajo. Al departamento de posgrado, Dr. Luis Ernesto Elizalde y la M.C. Gladys de los Santos por su ayuda y orientación, Sra. Imelda Vargas y Nancy Espinoza por todas las facilidades otorgadas en los tramites y papeleos.

Especial agradecimiento al MC. Pablo Acuña por su atención y consejos en todo momento. A los Técnicos de planta piloto, Juan Francisco Zendejo, Sergio Zertuche y Jesús Rodríguez por su atención y capacitación en el procesamiento de los materiales.

Al personal de análisis Físico/mecánicos, José Ángel Sánchez, Josué de Jesús Campos y Efraín Alvidrez, por su atención y capacitación en el uso de los equipos para la caracterización.

A Guadalupe Méndez y Marcelina Sánchez por su importante apoyo en la caracterización térmica, María Luisa López y Jesús Ángel Zepeda por su activa participación en lo relacionado a los análisis microscópicos, y a Henet Saade por su colaboración con los análisis de superficie.

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL I

INDICE DE TABLAS V

INDICE DE FIGURAS VII

I. INTRODUCCION. 1

II. ANTECEDENTES. 3

2.1 Elastómeros termoplásticos (TPE´s). 3

2.1.2 Estireno-(Etileno-co-butadieno)-Estireno (SEBS). 5

2.2 Flamabilidad de polímeros. 6

2.3 Pruebas de flamabilidad. 10

2.3.1 Pruebas UL-94. 10

2.3.2 Cono calorímetro. 10

2.4 Resistencia a la flama. 14

2.5 Retardantes de flama (RF). 15

2.5.1 Acción física. 16

2.5.2 Acción química. 16

2.6 Clasificación. 17

2.6.1 Aditivos retardantes de flama (RF). 18

2.6.1.1 Compuestos halogenados. 18

2.6.1.2 Retardantes de flama base fósforo. 19

2.6.1.3 Nano partículas. 21

2.6.1.3.1 Nanoarcillas. 22

2.6.1.3.2 Nanotubos de carbono (CNT´s). 24

2.6.1.4 Cargas minerales. 25

2.6.1.4.1 Hidróxidos metálicos. 26

2.6.1.4.2 Óxidos de cinc y boratos. 27

2.7 Criterios para la selección de un retardante a la flama. 28

2.8 Agentes de acoplamiento. 28

2.9 Sinergia. 29

III. HIPOTESIS. 31

IV. OBJETIVOS 32

4.1 Objetivo general. 32

4.2 Objetivos específicos. 32

V. MATERIALES Y METODOS 33

5.1 Caracterización de las partículas. 34

5.1.1 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR). 34

5.1.2 Análisis de superficie. 34

5.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM). 35

5.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA). 35

5.2 Fabricación de compósitos. 35

5.2.1 Compósitos al 60% de carga total. 36

5.2.2 Compósitos con sistemas DHM micrométrico/RF libres de halógenos. 36

5.2.3 Compósitos con sistemas de DHM mezclas micro/nanométricas. 36

5.2.4 Compósitos multicomponentes. 37

5.3 Caracterización de compósitos. 38

5.3.1 Resistencia a la tensión y elongación. 38

5.3.2 Análisis térmico. 38

5.3.3 Análisis de flamabilidad. 39

5.3.3.1 Análisis UL. 39

5.3.3.2 Análisis en cono calorímetro. 42

5.3.4 Microscopia electrónica de barrido en modo transmisión. 42

VI. DISCUSION DE RESULTADOS. 43

6.1 Caracterización superficial de los agentes retardantes a la flama. 43

6.2 Morfología y tamaño de partícula. 45

6.3.- Estabilidad térmica de las partículas. 47

6.4 Efecto de la incorporación de partículas de DHM sobre las propiedades físico-mecánicas del SEBS, compósitos con 60% de carga total. 51

6.4.1 Efecto de la incorporación de partículas de DHM sobre las propiedades mecánicas del SEBS. 52

6.4.2 Efecto de la incorporación de partículas de DHM sobre la flamabilidad del SEBS. 54

6.5 Identificación del efecto sinérgico entre DHM micrométrico y RF libres de halógenos. 58

6.5.1 Efecto de la incorporación de mezclas de partículas DHM/RF libre de halógenos, sobre las propiedades mecánicas del SEBS. 60

6.5.2 Efecto de la incorporación de sistemas DHM/RF libre de halógenos, sobre las propiedades térmicas del SEBS. 64

6.5.3 Efecto de la incorporación de sistemas DHM/RF libre de halógenos con 60% de carga total, sobre las propiedades de flamabilidad del SEBS. 71

6.6 Efecto de la incorporación de sistemas micro/nanométrico, sobre las propiedades físico-mecánicas del SEBS. 88

6.6.1 Efecto de la incorporación de mezclas de partículas micro/nanométricas, sobre las propiedades mecánicas del SEBS 90

6.6.2 Efecto de la incorporación de sistemas micro/nanométrico, sobre las propiedades térmicas del SEBS. 91

6.6.3 Efecto de la incorporación de sistemas micro/nanométrico, sobre las propiedades de flamabilidad del SEBS. 93

6.7 Efecto del método de fabricación y la dispersión de partículas en los compósitos multicomponentes. 99

6.7.1 . - Morfología de los compósitos multicomponentes. 100

6.7.2 Efecto del método de fabricación y la dispersión de partículas, sobre las propiedades mecánicas del SEBS. 103

6.7.3 Efecto del método de fabricación y la dispersión de partículas, sobre las propiedades térmicas del SEBS. 104

6.7.4 Efecto del método de fabricación y la dispersión de las partículas, sobre las propiedades de flamabilidad del SEBS. 107

VII. CONCLUSIONES. 113

VIII. TRABAJO A FUTURO. 114

IX. BIBLIOGRAFIA. 115

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Propiedades del estireno-(etileno-co-butadieno)-estireno (SEBS). 6

Tabla 2.- Materiales utilizados en la obtención de compósitos de SEBS.. 33

Tabla 3.- Clasificación de la flamabilidad de polímeros de acuerdo a la norma estándar ASTM - D3801 y UL 94.. 40

Tabla 4.- Diámetros de partículas calculados por medio del método de BET.. 46

Tabla 5.- Compósitos SEBS/DHM al 60% de carga total. 52

Tabla 6.- Velocidades de quemado de compósitos con DHM al 60% de carga total..... 56

Tabla 7.- Compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos, al 60% de carga total 59

Tabla 8.- Propiedades mecánicas de compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos, todos los compósitos se encuentran al 60% de carga total 62

Tabla 9.- Transiciones térmicas de compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos, obtenidas por medio de análisis diferencial de barrido, todos los compósitos se encuentran al 60% de carga total.. 71

Tabla 10.- Velocidades de quemado en posición horizontal de compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos con 60% de carga total.. 76

Tabla 11.- Parámetros obtenidos en el análisis de cono calorímetro, para compósitos con sistemas DHM /RF libre de halógenos, al 60% de carga total.. 78

Tabla 12.- Compósitos con mezclas micro/nanométricas, al 60% de carga total 89

Tabla 13.- Resultados de análisis de resistencia a la tensión y elongación compósitos con mezclas de DHM micro/nanométrico, al 60% de carga total 90

Tabla 14.- .- Resultados de análisis DSC en los compósitos con mezclas de DHM micro/nanométrico, al 60% de carga total 93

Tabla 15.- Parámetros obtenidos en el análisis de cono calorímetro, para compósitos con sistemas DHM micro/nanométrico, al 60% de carga total 95

Tabla 16.- Compósitos multicomponentes elaborados en mezclador interno y extrusión, al 60 y 55% de carga total.. 100

Tabla 17.- Transiciones térmicas de compósitos multicomponentes fabricado en mezclador interno y por extrusión 107

Tabla 18.- Parámetros obtenidos en el análisis de cono calorímetro, para compósitos con sistemas multicomponentes, fabricados por mezclador interno y extrusióntotal . 109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Microdominios termoplásticos formados en la separación de microfases en un elatómero termoplástico 4

Figura 2.- Estructura química de copolímeros estirénicos en bloque, a) estireno-isopreno-estireno (SIS), b) estireno-butadieno-estireno (SBS), c) estireno-(etileno-co-butadieno)-estireno (SEBS). 4

Figura 3.- Etapas del proceso de combustión, a) calentamiento, b) pirólisis, c) ignición, d) combustión y propagación de la flama 6

Figura 4.- Ciclo de combustión de un material polimérico. 7

Figura 5.- Esquema de un Cono calorímetro 11

Figura 6.- Acción de los RF en diferentes puntos del proceso de combustión, a) calentamiento, b) pirólisis, c) ignición. 15

Figura 7.- Mecanismo de acción de los RF halogenados.. 19

Figura 8.- Mecanismo de acción en la fase sólida de los RF base fósforo 20

Figura 9.- Ejemplos de cargas nanométricas a) nanoarcilla, b) nanotubo, c) nanopartícula esférica 21

Figura 10.- Estructura de la Montmorillonita. 22

Figura 11.- Comportamiento general de una resina de EVA por la incorporación de nanoarcillas modificadas. 23

Figura 12.- Efecto de la dispersión de SWNT sobre la velocidad de liberación de calor (HRR) en PMMA. 25

Figura 13.- Configuración del tornillo de la extrusora doble husillo, para el procesamiento de compósitos multicomponentes. 38

Figura 14.- Equipo experimental para realizar pruebas UL-V en posición vertical..... 40

Figura 15.- Posicionamiento de las muestras para análisis de flamabilidad en posición horizontal de acuerdo a las normas ASTM - D635 y UL 94.. 41

Figura 16.- Espectros IR de partículas de DHM M_T y M_S... 43

Figura 17.- Reacción de adhesión del ácido esteárico en la superficie del DHM... 44

Figura 18.- a) Agente de acoplamiento de la nanoarcilla Cloisite 20A, b) Agente de acoplamiento de la nanoarcilla Cloisite 30B..... 45

Figura 19.- a) Espectros IR de partículas de Cloisite 20A (CA) 45

Figura 20.- Micrografías de partículas de DHM a) M_S, b) M_T obtenidas por medio de Microscopia electrónica de barrido..... 47

Figura 21.- Micrografías de partículas de DHM a) M_S, b) N_T, obtenidas por medio de Microscopia electrónica de barrido..... 47

Figura 22.- Termogramas de análisis TGA para las partículas M_S y M_T.. 48

Figura 23.- Termogramas de análisis TGA en nanotubos de carbono de pared múltiple. 49

Figura 24.- Termogramas de análisis TGA en partículas de borato de cinc.. 50

Figura 25.- Termogramas de análisis TGA en partículas de Cloisite 20A..... 51

Figura 26.- Interacción en la interface DHM/SEBS, generada por el amino silano y el ácido esteárico, empleados como modificación de partículas.... 53

Figura 27.- Propiedades mecánicas de compósitos con SEBS/DHM sin tratamiento (compósito 1), SEBS/DHM tratado (compósito 2), SEBS/DHM nanométrico sin tratar (compósito 3), compósitos con 60% de carga total..... 54

Figura 28.- Flujos de energia durante la ejecución de la prueba de flamabilidad UL..... 58

Figura 29.- a) Comportamiento de la elongación a la ruptura de compósitos de DHM/RF libre de halógenos, al variar la relación en peso del contenido de RF. b) Comportamiento del módulo de compósitos de DHM/RF libre de halógenos, al variar la relación en peso del contenido de RF. Compósitos al 60% de de carga total..... 63

Figura 30.- Termogramas TGA de la resina de SEBS 64

Figura 31.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/CA (95/5) (compósito 7), (90/10) (compósito8), (85/15) (compósito 9), todos al 60% de carga total..... 65

Figura 32.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/BZ (95/5) (compósito 10), (90/10) (compósito11), (85/15) (compósito 12), todos al 60% de carga total..... 66

Figura 33.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/MWNT (95/5) (compósito 13), (90/10) (compósito 14), (85/15) (compósito 15), todos al 60% de carga total..... 67

Figura 34.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/BZ/CA (95/2.5/2.5) (compósito 16), (90/5/5) (compósito 17), (85/7.5/7.5) (compósito 18), todos al 60% de carga total..... 68

Figura 35.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/BZ/MWNT (95/2.5/2.5) (compósito 19), (90/5/5) (compósito 20), (85/7.5/7.5) (compósito 21), todos al 60% de carga total..... 69

Figura 36.- Efecto de la dispersion de la nanoarcilla sobre la eficiencia de la capa carbonosa a) buena dispersión, b) mala dispersion..... 73

Figura 37.- Combustión de compósitos que contienen, a) DHM/CA , b) DHM/BZ, c) DHM/MWNT..... 77

Figura 38.- Termograma de HRR de los análisis de cono calorímetro..... 80

Figura 39.- a) Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/CA (95/5) (compósito 7), (90/10) (compósito8), (85/15) (compósito 9), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos en el análisis de cono calorímetro 81

Figura 40.- a)Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/BZ (95/5) (compósito 10), (90/10) (compósito11), (85/15) (compósito 12), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos en el análisis de cono calorímetro 83

Figura 41.- Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/MWNT (95/5) (compósito 13), (90/10) (compósito14), (85/15) (compósito 15), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos en el análisis de cono calorímetro 84

Figura 42.- Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/BZ/CA (95/2.5/2.5) (compósito 16), (90/5/5) (compósito 17), (85/7.5/7.5) (compósito 18), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos en el análisis de cono calorímetro.. 85

Figura 43.- Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/BZ/MWNT (95/2.5/2.5) (compósito 19), (90/5/5) (compósito 20), (85/7.5/7.5) (compósito 21), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos en el análisis de cono calorímetro..... 87

Figura 44.- Propiedades mecánicas de compósitos con relación DHM micro/nanométrico (100/0) (compósito 2), (98/2) (compósito25), (96/4) (compósito 26) y (94/6) (compósito 27), todos al 60% de carga total..... 91

Figura 45.- a) Termogramas TGA, con relación DHM micro/nanométrico (100/0) (compósito 2), (98/2) (compósito25), (96/4) (compósito 26) y (94/6) (compósito 27), todos al 60% de carga total, b) acercamiento a la primera etapa de descomposición..... 92

Figura 46.- Disminución de permeabilidad a los gases de los compósitos debido a la presencia de partículas nanométricas 94

Figura 47.- Termogramas del HRR de muestra control y compósitos con relación DHM micro/nanométrico (100/0) (compósito 2), (98/2) (compósito25), (96/4) (compósito 26) y (94/6) (compósito 27), todos al 60% de carga total 97

Figura 48.- Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM micro/nanométrico (98/2) (compósito25), (96/4) (compósito 26) y (94/6) (compósito 27), todos al 60% de carga total 98

Figura 49.- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ (85/15), fabricado por mezclador interno (Compósito 28)obtenida por medio de STEM..... 101

Figura 50.- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ (85/15), fabricado por extrusión (Compósito 30) obtenida por medio de STEM 101

Figura 51.- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ/MWNT (95/4/1), fabricado por mezclador interno (Compósito 29) obtenida por medio de STEM 102

Figura 52.- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ/MWNT (95/4/1), fabricado por extrusión (Compósito 31) obtenida por medio STEM..... 102

Figura 53.- Propiedades mecánicas de compósitos multicomponentes..... 103

Figura 54.- Termogramas TGA de compósitos multicomponentes DHM/BZ con relación (85/15), fabricado en mezclador interno (compósito 25), y fabricado por extrusión (compósito 27), ambos al 60% de carga total 105

Figura 55.- Termogramas TGA de compósitos multicomponentes DHM/BZ /MWNTcon relación (95/4/1), fabricado en mezclador interno (compósito 26), y fabricado por extrusión (compósito 28), al 55% de carga total 106

Figura 56.- Termogramas del HRR de compósitos multicomponentes con relación DHM/BZ (85/15), fabricado en mezclador interno (compósito 25), y fabricado por extrusión (compósito27), ambos al 60% de carga total 110

Figura 57.- Termogramas del HRR de compósitos multicomponentes con relación DHM/BZ /MWNT(95/4/1), fabricado en mezclador interno (compósito 26), y fabricado por extrusión (compósito28), ambos al 55% de carga total 111

Figura 58.- Termogramas del HRR de compósitos multicomponentes DHM/BZ con relación (85/15) con 60% de carga total (compósito 27) y DHM/BZ /MWNT (95/4/1) con 55% de carga total (compósito 28), fabricados por extrusión..... 112

I. INTRODUCCION.

Los elastómeros termoplásticos (TPE's) son una familia de polímeros con propiedades muy particulares, ya que pueden resistir grandes deformaciones de forma repetida y recuperar su forma original sin ningún problema. A diferencia de los elastómeros convencionales, no requieren de un proceso de curado o vulcanización y pueden ser procesados por medio de los métodos convencionales utilizados con las resinas termoplásticas, razón por la cual, han adquirido gran popularidad entre los materiales poliméricos, y se están convirtiendo en uno de los polímeros de más rápido crecimiento comercial [1] .

Ahora bien, es conocido que los TPE's presentan algunas ventajas significativas sobre sus similares vulcanizados, sin embargo al igual que la mayoría de los polímeros presentan el problema de tener una alta flamabilidad. Dicho comportamiento limita el campo de aplicación de estos materiales, debido a las restricciones originadas por los reglamentos de seguridad de los distintos rubros de aplicación, por lo que es importante desarrollar mecanismos para mejorar la resistencia a la flama de estos materiales [2] .

La adición de agentes retardantes de flama (RF), es una forma efectiva de reducir la flamabilidad de los polímeros [3]. Debido a su eficacia, los RF polibromados han sido los compuestos más utilizados en la industria, como es el caso de los compuestos de difenil éter polibromados (PBDEs), hexabromociclododecanos (HBCDs), el tetrabromobisfenol A (TBBP-A), entre otros. Estos aditivos pueden aplicarse solos o en combinación con ayudas sinergistas, ejemplos de dichas combinaciones son el óxido de decabromo difenilo (DBDPO) o el hexabromociclododecano (HBCDD), los cuales son aplicados en combinación con óxidos de antimonio para incrementar su efectividad [4, 5, 6]. Por otro lado, el uso de este tipo de compuestos presenta un efecto adverso al medio ambiente, motivo por el cual muchos países han restringido el uso de sistemas antiflama halogenados [7].

Una alternativa interesante para sustituir los compuestos halogenados, es el uso de retardantes de flama minerales, tal es el caso del dihidróxido de magnesio (DHM), el cual ha demostrado ser un efectivo retardante a la flama, además de ser un compuesto de baja toxicidad, poco corrosivo y relativamente de bajo costo [8]. Sin embargo, es necesario agregar grandes cantidades de carga para lograr un efecto considerable; lo que generalmente trae como consecuencia, el deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales en los que se incluye [9, 10].

Por esta razón y con el fin de desarrollar nuevos sistema retardantes a la flama eficaces, libres de halógenos, en este trabajo se estudió el efecto sinérgico originado por la combinación del DHM y diferentes RF libres de halógenos tales como, la nanoarcilla Cloisite 20A, el borato de cinc y nanotubos de carbono de pared múltiple, y se evaluó el impacto de éstos sobre las propiedades de la matriz polimérica.

II. ANTECEDENTES.

2.1 Elastómeros termoplásticos (TPE´s).

Los elastómeros termoplásticos, son polímeros que se componen básicamente por segmentos de copolímeros, los cuales combinan en su mayor parte, bloques de elastómeros con una pequeña fracción de bloques termoplásticos. Dichos bloques son inmiscibles y forman microdominios discretos de material termoplástico en la matriz elastomérica, mediante un proceso conocido como separación de microfases (Figura 1), por lo tanto, cuando el material se somete a una temperatura de procesado superior a la T_g de la fracción termoplástica, el TPE puede fluir y ser reprocesado, a diferencia de la condición irreversible que presentan los elastómeros vulcanizados [11].

La capacidad de los TPE´s para ser reprocesados los han colocado en un lugar muy importante en el mercado de polímeros. Hoy en día se pronostica un crecimiento del 6.3% anual en la demanda mundial de TPE´s, partiendo de 3,275,000 toneladas en 2005 a un consumo esperado de 5,570,000 toneladas para 2015, siendo la industria automotriz la principal consumidora de estos materiales con un 30% de la demanda total en el 2010, seguida de la industria del calzado, electrodomésticos y productos para el hogar, otro sector importante, ha sido la introducción de los TPE´s en el mercado de productos médicos y su reciente introducción en la industria de envasados [12].

Desde su introducción al mercado, se han desarrollados diferentes tipos de TPE´s, en la actualidad los copolímeros estirénicos en bloques tales como, el estireno-isopreno-estireno (SIS), el estireno-butadieno-estireno (SBS) y el estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) son los más comúnmente utilizados (Figura 2), ocupando cerca del 45% del consumo mundial de TPE´s [13].

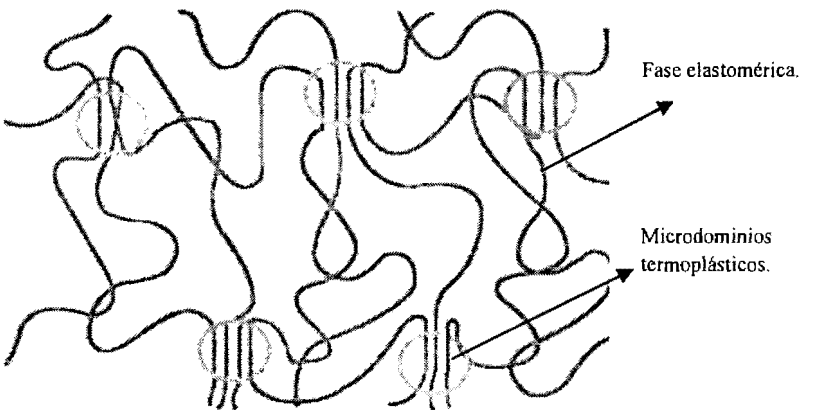


Figura 1.- Microdominios termoplásticos formados en la separación de microfases en un elastómero termoplástico.

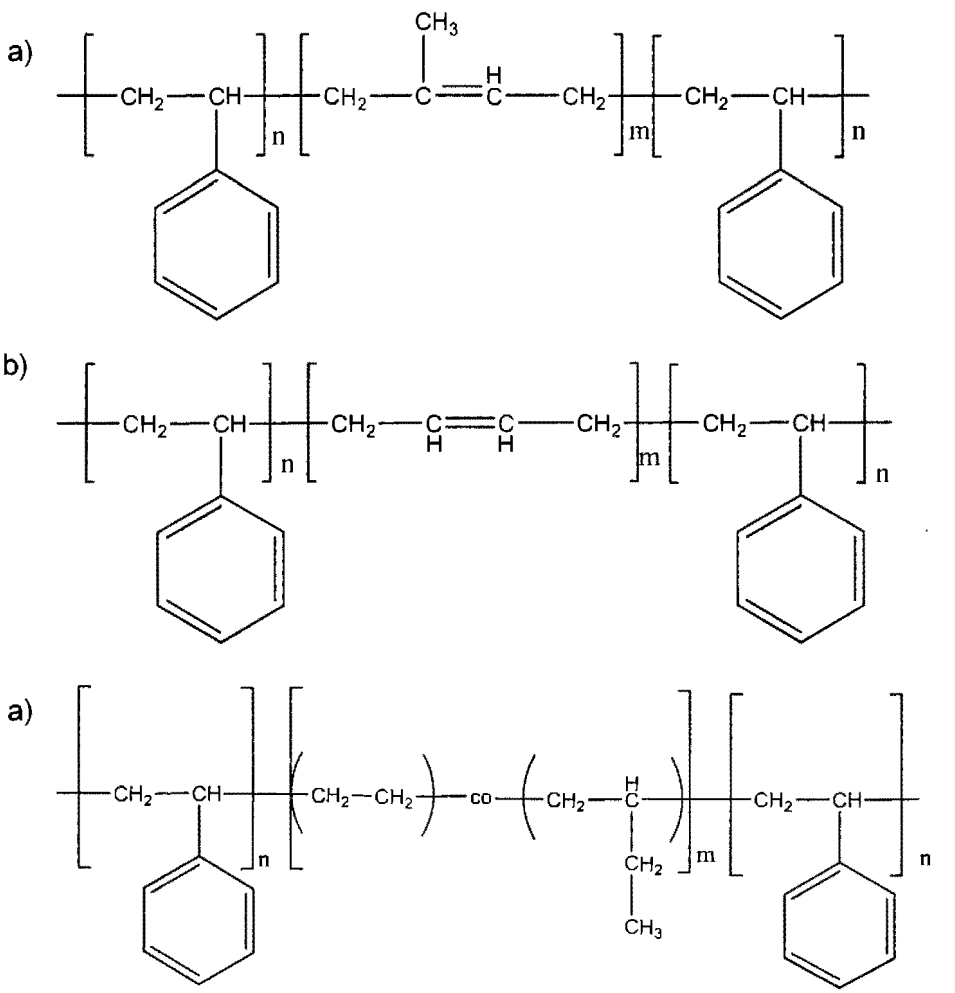


Figura 2.- Estructura química de copolímeros estirénicos en bloque, a) estireno- isopreno-estireno (SIS), b) estireno-butadieno-estireno (SBS), c) estireno-(etileno-co-butadieno)-estireno (SEBS).

2.1.2 Estireno-(Etileno-co-butadieno)-Estireno (SEBS).

El Estireno-(Etileno-co-butadieno)-estireno o SEBS como se le conoce comúnmente, es uno de los TPE´s más representativos y de mayor importancia comercial de su tipo, esto debido a que presenta una excelente resistencia a la degradación, superior a la del SBS y el SIS [1].

El SEBS consiste de una fracción rígida de poliestireno (PS) y una fracción suave de copolímero de poli(etileno-co-buteno) (EB) (Figura 2c). Este material es un típico copolímero en bloques de auto agregación, derivado de la hidrogenación del SBS. Este proceso permite la eliminación de insaturaciones típicas del butadieno (el doble enlace C=C es saturado con hidrógeno), lo que genera un efecto positivo en cuanto a la resistencia a la degradación térmica y por acción medio ambiental [14].

Los copolímeros en bloques de SEBS, presentan una resistencia mecánica equivalente a la de un elastómero vulcanizado (Tabla 1). Al igual que otros TPE´s, esta inusual resistencia es resultado de la creación de largas redes de PS que forman micro-dominios, los cuales hacen la función de entrecruzamientos dispersos en el polímero [15]. Variando la relación de los componentes en la formulación del SEBS, es posible obtener una amplia variedad de valores de dureza y elasticidad, por lo que es posible obtener diferentes grados de la resina para diferentes aplicaciones industriales.

Entre las principales aplicaciones del SEBS se puede mencionar su uso en la industria automotriz para la fabricación de tapizados de imitación cuero, cubiertas suaves al tacto en los tableros, superficies antiderrapantes en volantes, palancas y manijas, sellos en puertas y ventanas, tapetes, entre otros. Otro sector importante es la industria del calzado en donde el SEBS es utilizado para la fabricación de suelas. Del mismo modo, se puede mencionar la industria de productos para el hogar y electrodomésticos, en donde se emplea para la elaboración de sellos térmicos en refrigeradores, cubiertas de cables, mangueras de desagüe para lavadoras, cubiertas antiderrapantes y como sustituto del PVC en la fabricación de juguetes y artículos deportivos(So.F.TER. c.o.).

Tabla 1. Propiedades del estireno-(etileno-co-butadieno)-estireno (SEBS).

Parámetro	Magnitud
Resistencia a la tensión	5.1 MPa
Elongación a la ruptura	652%
Densidad	0.886 gr/cm^3
Contenido de poliestireno	29%
Temperatura de operación	-50/ 120 °C
Química	Buena resistencia a compuestos alcalinos, excelente resistencia a ácidos.

*So.F.TER. c.o.

2.2 Flamabilidad de polímeros.

La flamabilidad de los polímeros es una característica de máximo interés para la industria, se puede definir como la interacción que existe entre los procesos de pirólisis, ignición, combustión y propagación de la flama (Figura 3).

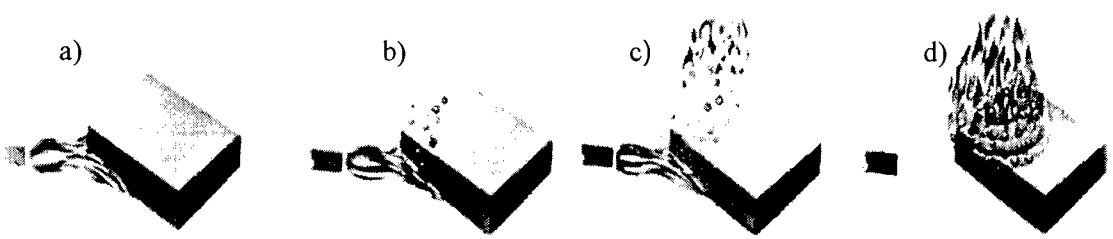


Figura 3- Etapas del proceso de combustión, a) calentamiento, b) pirólisis, c) ignición, d) combustión y propagación de la flama.

La pirólisis es un proceso endotérmico mediante el cual el polímero se suaviza, agrieta, funde, descompone, vaporiza, de tal forma que libera ciertos componentes volátiles. Posteriormente, en la ignición, los componentes volátiles liberados, producto de la degradación del polímero se mezcla con el aire, formando una mezcla combustible y se incendia, ya sea por la misma energía contenida en los gases (auto-ignición) o por una

fuente de energía externa. Inmediatamente después, da inicio la combustión, en ésta la superficie sólida y/o el polímero gasificado, reacciona con oxígeno del aire y genera una flama visible. Por último, en la propagación de la flama, la pirólisis acompañada de la combustión, se desplazan con el tiempo más allá del punto de origen [16].

En sí, el proceso comienza con un aumento de la temperatura del material polimérico producido por una fuente de calor, a tal punto que produce rupturas en las cadenas del polímero. De esta ruptura se generan las fracciones volátiles, las cuales se difunden en el aire produciendo una mezcla de combustibles gaseosos y radicales altamente reactivos. La mezcla de combustibles se enciende cuando alcanza la temperatura de autoignición liberando energía en forma de calor hacia los alrededores. Una fracción del calor liberado es transferida nuevamente a la superficie del polímero, lo que permite mantener un flujo constante de volátiles flamables productos de la degradación. Los radicales libres producidos, llegan a jugar un papel muy importante en las reacciones de las cadenas poliméricas, las cuales llevan a la descomposición y combustión sustentada del polímero (Figura 4) [7].

El proceso global es complejo y envuelve muchas reacciones y fenómenos de transporte en el sólido, el gas y en la región interfacial. El calentamiento puede ser causado por una fuente de energía externa (ya sea por radiación, convección o conducción), por procesos químicos al interior del material (fermentación, oxidación), o por la exotermicidad de la reacción de combustión iniciadora. En el caso de los polímeros, la energía requerida para iniciar la combustión varía en función de las características físicas del material [17].

La descomposición térmica (escisión de los enlaces covalentes) es un fenómeno endotérmico, el cual requiere un aporte de energía. La energía suministrada al sistema debe ser mayor a la energía de enlace de los átomos (200-400 KJ/mol). El mecanismo de descomposición es altamente dependiente de las uniones más débiles y también de la presencia y/o ausencia de oxígeno en las fases sólidas y gaseosas. Generalmente, la descomposición térmica es el resultado de la combinación de los efectos del calor y el

oxígeno. Por lo tanto, es posible distinguir entre una degradación térmica oxidativa y una no oxidativa [2].

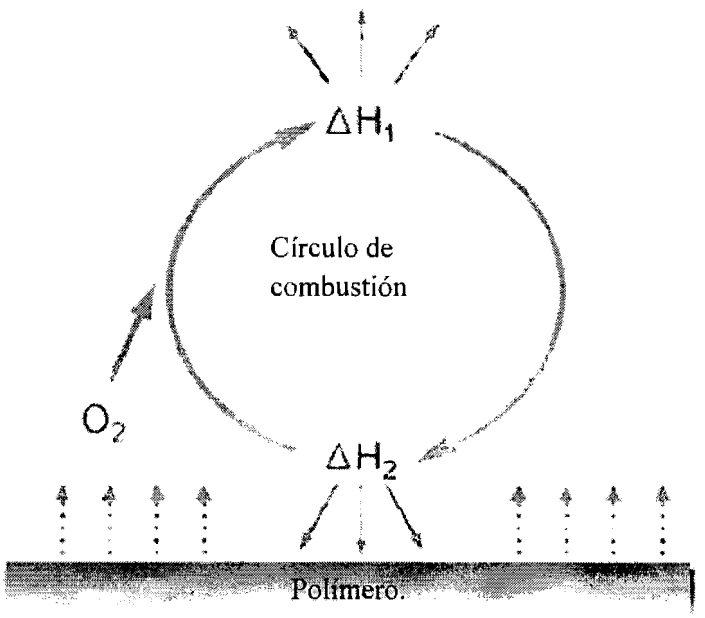


Figura 4.- Ciclo de combustión de un material polimérico.

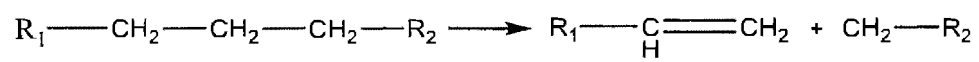
La degradación térmica no oxidativa, es generalmente iniciada por escisión de las cadenas poliméricas, bajo un simple efecto de la temperatura (pirólisis). Esta escisión implica varios grados de depolimerización del material. La escisión inicial depende de muchos factores: la presencia de átomos de oxígeno en la cadena polimérica y residuos de catalizadores que forman residuos de oxidación, defectos químicos en la cadena del polímero y la existencia de uniones débiles a lo largo de ésta, en particular en los extremos, las cuales pueden producir la descomposición de la cadena.

La escisión de cadenas puede ocurrir de dos maneras:

- Debido a la formación de radicales libres (Ecuación 1): En este caso, la reacción no se detiene debido a que los radicales formados inician una reacción en cadena, la cual ocurre bajo condiciones oxidativas y no oxidativas.

Ec (1).

- Por migración de átomos de hidrógeno y formación de dos moléculas estables (Ecuación 2), una de las cuales posee un carbono reactivo con un doble enlace.



Ec (2).

En condiciones de degradación térmica oxidativa, el polímero reacciona con el oxígeno presente en el aire y genera una variedad de productos de bajo peso molecular: ácidos carboxílicos y alcoholes, cetonas, aldehídos, etc. Esta degradación también genera una gran cantidad de radicales activos como H* y OH*, particularmente en poliolefinas. La oxidación puede generar entrecruzamientos a través de reacciones de recombinación de los radicales macromoleculares. Sin embargo, la escisión de enlace sigue siendo la reacción dominante [2].

Algunos investigadores sugieren que a temperaturas de combustión de 300°C, la degradación del polímero se lleva a cabo por la vía no oxidativa. Bajo estas condiciones, la velocidad de pirólisis es mucho más rápida que la velocidad de difusión del oxígeno en la fase sólida. Por lo tanto, la oxidación solamente ocurre en la fase gaseosa debido a la presencia de compuestos de bajo peso molecular producidos en la descomposición térmica en la fase sólida. Estos gases de descomposición generados por la pirólisis se mezclan con el oxígeno y se encienden por acción de una flama externa o por autoignición [2].

2.3 Pruebas de flamabilidad.

La flamabilidad de los polímeros puede ser caracterizada por la facilidad con que comienza a quemarse el material, la velocidad de propagación de la flama, el oxígeno consumido durante la combustión y el calor liberado. En función de la aplicación específica del material polimérico, uno o más de estos criterios de flamabilidad deberán ser determinados por medio de las pruebas apropiadas [18, 19].

2.3.1 Pruebas UL-94.

Las pruebas de laboratorio, para determinar la flamabilidad de materiales destinados a aplicaciones eléctricas y electrónicas, se encuentran estandarizadas bajo las normatividades de *Underwrite Laboratories* (UL). Estas pruebas incluyen una amplia gama de ensayos tales como; pruebas de flamabilidad en posición vertical (UL-V) y horizontal (UL-HB), para productos a granel, espumados, pruebas de propagación de flama, etc. En términos de practicidad, las pruebas UL-94 son las más utilizadas para análisis de la flamabilidad y propagación de flama [20], Los parámetros obtenidos en estos análisis son; velocidad de quemado o propagación de flama (V_q) (prueba UL-HB), este parámetro nos indica que tan rápido avanza la flama en la superficie de un material determinado y las clasificaciones UL-V (ver criterios en la Tabla 3), las cuales clasifican la capacidad de los materiales para auto-extinguir las llamas. Estas pruebas se rigen de acuerdo a lo estipulado en las normas, ASTM D3801, ASTM D635 y UL-94.

2.3.2 Cono calorímetro.

El Cono calorímetro es el instrumento más importante en el campo de pruebas a escala de reacción al fuego. A comienzos de la década de 1980, trabajadores del National Institute of Standards and Tecnology (NIST, antes conocido como NBS) de los EUA decidieron producir una prueba mejorada de liberación de calor a pequeña escala. Anteriormente, los prototipos de calorímetros para la evaluación de la flamabilidad, se basaban en la medición directa de la entalpía del flujo saliente de cámaras aisladas.

Dichas cámaras pretendían representar un sistema adiabático pero, el diseñar cámaras aisladas con quemadores internos, resultaban ser muy difíciles de elaborar, lo que las tornaba extremadamente caras. Una solución simple fue la implementación de cámaras de combustión, pero la calibración era complicada y muy susceptible a errores de precisión, por lo que se concluyó que era muy difícil realizar mediciones directas del calor liberado, sin perder una cantidad del mismo [21].

Fue entonces que se optó por la calorimetría de deflexión de oxígeno, esta técnica se basa en la observación empírica de que el calor liberado por materiales en combustión, es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno consumido ($13.1x10^3$ KJ/Kg de oxígeno consumido), principio en el cual los investigados del NIST se basaron para diseñar el cono calorímetro [22]. Este fue elaborado inicialmente como herramienta en ingeniería de seguridad contra incendios, pero ha adquirido gran popularidad en el área de la investigación, como instrumento de ayuda para el entendimiento de los riesgos asociados a la flamabilidad de los materiales.

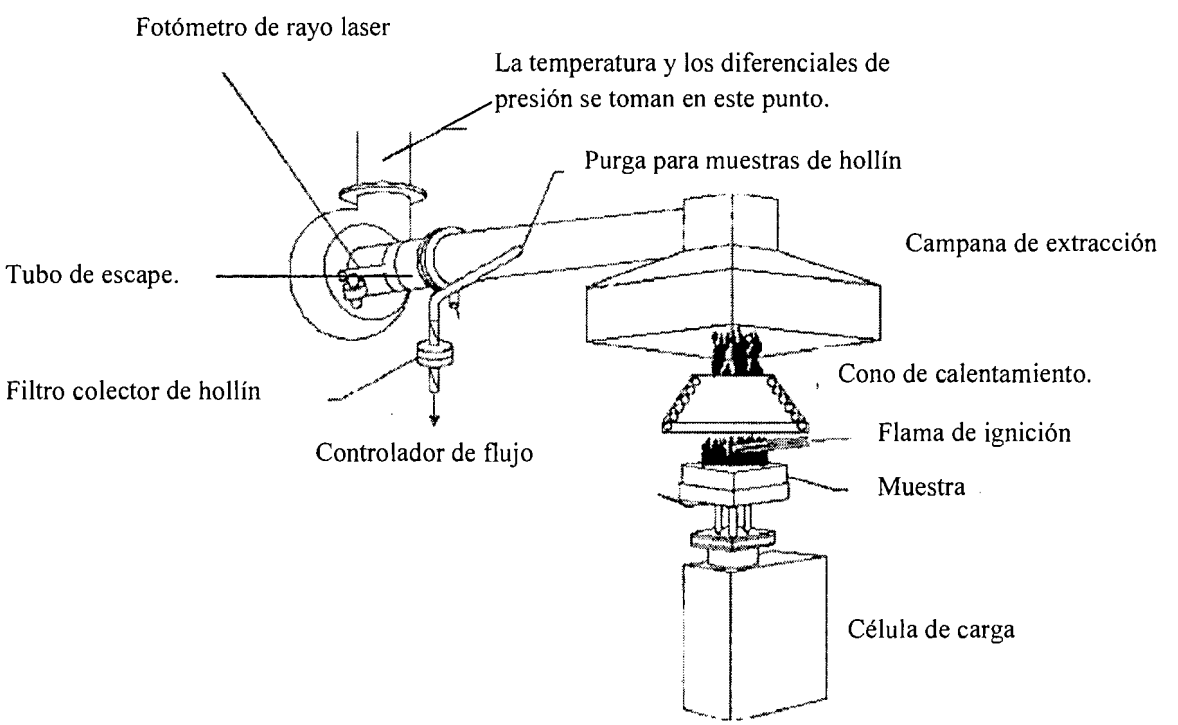


Figura 5.- Esquema de un Cono calorímetro.

Algunos de los parámetros de interés que se pueden obtener por medio del análisis con cono calorímetro son:

- Tiempo a la ignición (Tig): Es el tiempo que tarda la muestra en alcanzar una combustión sustentada, dicho parámetro es reportado en segundos. La interpretación de este dato asume que tiempos a la ignición cortos, significa que la muestra es fácil de quemar bajo un flujo particular de calor.

- Tasa de liberación de calor (HRR): La tasa de liberación de calor, en unidades de kW/m^2, se obtiene a partir de calorimetría de deflexión de oxígeno y se calcula por medio de la Ecuación 3.

$$\dot{q} = (13.1X10^3)1.10C\sqrt{\frac{\Delta P}{T_\theta}}\frac{(0.2095-x_{O_2})}{(1.105-1.5x_{O_2})} \qquad \text{Ec (3).}$$

De donde : $\dot{q}$ es la tasa de liberación de calor o flujo de calor (kW)

C es el coeficiente del medidor de flujo (placa/orificio) ($Kg^{1/3}.m^{1/2}.K^{1/2}$)

ΔP Caída de presión a través del orificio de la placa (Pa)

T_θ Temperatura en el orificio de la placa (K)

x_{O_2} Fracción mol de oxígeno en el aire de escape

- Pico de la tasa de liberación de calor (PHRR): Valor máximo alcanzado en el HRR durante la combustión de la muestra. Un valor alto en el PHRR indica que la probabilidad de que la flama se propague por sí sola sobre la superficie de la muestra, en ausencia de una fuente de calor externa, es mayor. También indica que tan alto es el riesgo de propagar la flama hacia objetos cercanos al material en combustión.

- Tiempo al PHRR: Tiempo que tarda el material en alcanzar el PHRR. Con los valores de PHRR se puede inferir que tan rápido se propaga la flama en la superficie

de un material en particular. Tiempos al PHRR elevados indican propagaciones lentas, mientras que valores bajos en dicho parámetro, evidencian un material con facilidad de propagación de flama.

- Tiempo al PHRR-Tiempo a la ignición (Tiempo al PHRR-Tig): Es el tiempo, en segundos, que tarda el material en alcanzar el PHRR a partir de la ignición y no desde el comienzo de la prueba (tiempo al PHRR). Este parámetro ayuda a comprender que tan rápido crece la llama en el material.

- Tasa media de liberación de calor (Avg HRR): Valor promedio de la tasa de liberación de calor, obtenido de la curva de liberación de calor del material durante la combustión.

- Calor total liberado (THR): Dicho parámetro se presenta en unidades de MJ/m^2 y es básicamente el área bajo la curva del HRR. Representa el valor total del calor liberado de la muestra durante la combustión (Ecuación 4).

$$THR = \int_{t_0}^{t} \dot{q}\, dt \qquad \text{Ec (4).}$$

De donde: $\dot{q}$ es la de la tasa de liberación de calor ó flujo de calor (kW).
: Intervalo de tiempo que abarca la curva de liberación de calor.

- Total de humos liberados: Es el total de humos que se generan durante la combustión del material en el cono calorímetro. Valores altos en éste parámetro indican la combustión incompleta de la muestra, dicho parámetro se ve seriamente afectado por la estructura química del material.

- Máximo de la tasa de emisión de calor promedio (MARHE): Es un valor utilizado en ingeniería de seguridad contra incendios, y es el valor máximo de la tasa de emisión de calor promedio, el cual es definido como el acumulativo del calor

liberado (THR) de t=0 al tiempo t, dividido sobre el tiempo t (Ecuación 5). El MARHE puede ser considerado como la tasa de emisión de calor modificada, el cual puede ser utilizado para clasificar los materiales en términos de su habilidad para sustentar y propagar las llamas hacía otros objetos.

$$\text{MARHE} = \frac{\int_{t_0}^{t} \dot{q}\,dt}{t} \qquad \text{Ec (5).}$$

De donde: $\dot{q}$ es la de la tasa de liberación de calor ó flujo de calor (kW)

t_0 - t : Intervalo de tiempo que abarca la curva de liberación de calor.

- Tasa de crecimiento de flama (FIGRA): Se trata de otro parámetro de ingeniería de seguridad contra incendios, se obtiene dividiendo el PHRR sobre el tiempo al PHRR, se expresa en unidades de kW/m^2 s (Ecuación 6).

  El FIGRA representa la velocidad a la que crece la llama en un material expuesto a una fuente de calor. Un valor de FIGRA elevado sugiere una rápida propagación de las llamas sobre un material [22, 23].

$$\text{FIGRA} = \frac{PHRR}{Tiempo\ al\ PHRR} \qquad \text{Ec (6).}$$

2.4 Resistencia a la flama.

La mayoría de los polímeros poseen una temperatura de ignición en un intervalo de 275 a 475°C, donde la capacidad de este para auto extinguir la flama depende de los mecanismos de descomposición térmica por los cuales se está degradando, dichos mecanismos pueden ser alterados física o químicamente por la adición de agentes retardantes a la flama en la matriz polimérica [18].

2.5 Retardantes de flama (RF).

Existe una amplia gama de materiales retardantes a la flama desarrollados para polímeros y compósitos poliméricos, entre 150 y 200 compuestos diferentes son utilizados con este fin, ocupando el 27% del mercado de aditivos plásticos [24]. Los sistemas retardantes de flama pretenden inhibir o detener el proceso de combustión del material. Así mismo, en función de su naturaleza, los sistemas RF pueden actuar de forma física (por enfriamiento, formación de capa protectora o por dilución del combustible) o química (reacciones en la fase condensada o gaseosa). Pueden llegar a interferir con varios procesos involucrados en la combustión del polímero como el calentamiento, la pirólisis, ignición y/o propagación de la degradación térmica, etc. (Figura 6) [25, 26].

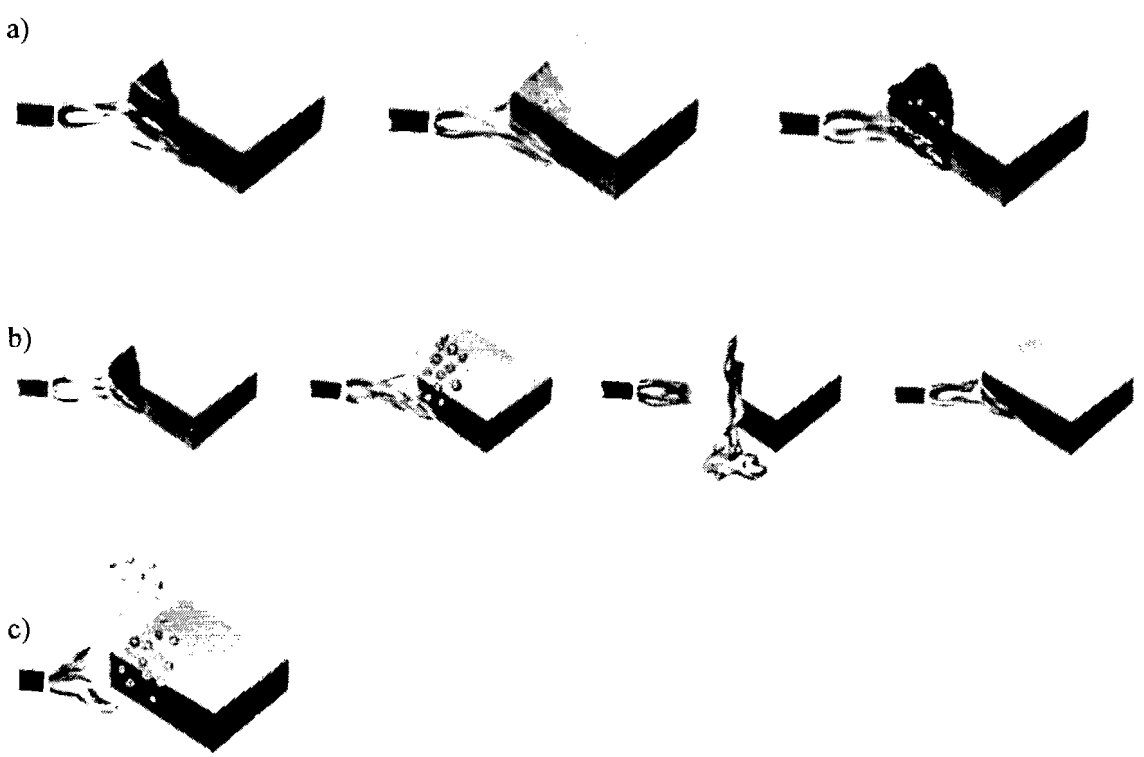


Figura 6.- Acción de los RF en diferentes puntos del proceso de combustión, a) calentamiento, b) pirólisis, c) ignición.

2.5.1 Acción física.

Existen RF que liberan o producen gases inertes como vapor de agua, CO_2 o NH_3 durante su descomposición, dichos compuestos pueden diluir los componentes flamables en la fase gaseosa del polímero en degradación, limitando la concentración de reactivos y la posibilidad de ignición. En algunos casos, los RF propician la formación de una capa protectora sólida o gaseosa entre la fase gaseosa donde se lleva a cabo la combustión y la fase sólida donde tiene lugar la degradación térmica. Dicha capa protectora limita la transferencia de energía entre los materiales, así como la transferencia de combustibles, gases volátiles, oxígeno. Como resultado de esto, la cantidad de gases de descomposición provenientes de la pirolisis de material se reduce significativamente. Por otra parte, existe la posibilidad de aislar físicamente los gases inflamables del oxígeno, lo que limita el proceso de combustión sostenida [25].

La degradación de algunos RF puede jugar un papel importante en el balance de energía de la combustión, ciertos RF se degradan endotérmicamente, lo que genera que el sustrato se enfríe a temperaturas inferiores a las requeridas para sustentar la combustión. En esta categoría se puede mencionar el trihidróxido de aluminio o el dihidróxido de magnesio, cuya reacción de descomposición endotérmica actúa como un disipador de calor [18].

2.5.2 Acción química.

La retardancia a la flama producida a través de la modificación química de los procesos de la combustión, pueden ocurrir tanto en la fase gaseosa como en la condensada.

- Fase condensada: En esta fase el RF genera en la superficie del polímero una capa carbonizada (*intumesencia*) que funciona como aislante entre la fase gaseosa y la condensada. En 1992 se propuso que dicha cubierta se obtiene por medio de una simple catálisis ácida y una reacción de deshidratación de compuestos hidroxilos, como se muestra en las Ecuaciones 7 y 8. De esta manera se producen fragmentos

con dobles enlaces al final de las cadenas del polímero, los cuales condensan para formar la capa protectora.

$$\text{------CH-CH}_2\text{-OH} + H^+ \rightarrow \text{------CH-CH}_2\text{-OH}_2^+ \qquad \text{Ec (7).}$$

$$\text{------CH-CH}_2\text{-OH}_2^+ \longrightarrow \text{------CH=CH}_2 + H_2O + H^+ \qquad \text{Ec (8).}$$

- Reacción en fase gaseosa: El mecanismo radicálico del proceso de combustión, el cual tiene lugar en la fase gaseosa, es interrumpido por acción del retardante a la flama o de sus productos de degradación. El proceso exotérmico que ocurre en la flama es detenido, por lo tanto, el sistema se enfría y el suministro de gases inflamables se reduce, hasta que finalmente es completamente suprimido. En particular, los óxidos metálicos pueden actuar como inhibidores en este sistema. Los radicales activos HO* son adsorbidos por los grupos OH presentes en la superficie de la partícula metálica. Una parte de la energía es transferida al óxido metálico y para la formación de radicales HOO*, los cuales, son menos reactivos que los radicales HO* iniciales. Otro mecanismo, es la reacción de los radicales HO* y H* en la fase gaseosa con radicales halogenados como el Cl* o el Br*, generados durante la degradación térmica de RF, formando esta reacción radicales de menor energía [2, 20].

2.6 Clasificación.

Los retardantes de flama pueden clasificarse en dos categorías:

- Aditivos retardantes de flama: Estos son generalmente incorporados durante el proceso de trasformación y no presenta ningún tipo de reacción con el polímero, solo interactúan con la matriz a temperaturas muy elevadas o por el inicio de un fuego [27]. La composición química de muchos de estos compuestos está basada en antimonio, aluminio, boro, fósforo, bromo o cloro, y se utilizan comúnmente en forma de óxidos de antimonio, alúmina trihidratada y óxidos de boro [24].

- Reactivo retardante de flama: A diferencia de los aditivos, los reactivos suelen ser introducidos durante la síntesis del polímero (como monómeros o polímeros precursores) o durante un proceso posterior a la reacción (a través de injertos químicos). Se utilizan principalmente en resinas termoestables, como resinas epóxicas y ésteres insaturados, ejemplos de ellos son; el dibromoneopentil glicol (DBNPG) y el ácido cloréndico (ácido HET) [25, 27].

2.6.1 Aditivos retardantes de flama (RF).

2.6.1.1 Compuestos halogenados.

Los retardantes de flama que contienen compuestos halogenados representan la clase más diversificada de RF. Su efectividad depende del tipo de halógeno que contenga. Estos necesitan de la liberación del radical halógeno, en un intervalo de temperatura inferior al de la temperatura de descomposición de polímero. En teoría, se pueden utilizar cuatro tipos de compuestos químicos como retardantes de flama halogenados: base flúor, cloro, bromo e iodo [25].

Como se mencionó anteriormente, la temperatura induce la descomposición del polímero, liberando muchas especies reactivas, tales como los radicales H* y OH*, los cuales mantienen la combustión en la fase gaseosa, generando una descomposición en forma de una reacción en cadena. Los retardantes de flama halogenados, reaccionan con estas especies, deteniendo la reacción de descomposición en cadena y por consiguiente, la combustión del polímero (Figura 7) [2].

Cabe señalar que HX, es una especie retardante de flama y es regenerada por la reacción de X* con R´H. Además como HX es flamable puede tener una acción física sobre el mecanismo de combustión. También cataliza la oxidación de la fase sólida y los productos liberados durante la oxidación de ésta. Como tienden a ser adsorbidos, originan la formación de una cubierta protectora sólida [2].

$RX \longrightarrow R^* + X^*$ donde X puede ser Br o Cl

$X^* + R'H \longrightarrow R'^* + HX$

$HX + H^* \longrightarrow H_2 + X^*$

$HX + OH^* \longrightarrow H_2O + X^*$ donde OH* es un radical activo proveniente de la degradación del polímero

Figura 7.- Mecanismo de acción de los RF halogenados.

Algunos de los RF halogenados de uso común son el tetrabromobisfenol A (TBBPA) y el decabromo difenil éter (d-BDE) el cual es utilizado principalmente en resinas epóxicas para la impresión de circuitos y en HIPS, para la fabricación de aparatos electrodomésticos [28]. El poli(bromo difenil éter) (PBDE) es el segundo compuesto más usado de la familia de los RF halogenados, empleado comúnmente en polímeros estirénicos, poliolefinas, poliésteres y nylons. Por su parte, el hexabromo ciclo dodecano (HBCD) es un retardante de flama halogenado cíclico alifático, aplicado generalmente en resinas estirénicas y poliolefinas [5, 25].

2.6.1.2 Retardantes de flama base fósforo.

Los retardantes de flama base fósforo, son el segundo tipo de RF más utilizados. La gama de productos RF base fósforo es extremadamente amplia, estos incluyen; fosfatos, fosfonatos, fosfitos, óxidos de fósforo, fósforo rojo. Los agentes antiflama fosforados pueden ser utilizados como aditivos o ser incorporados en la cadena del polímero durante la síntesis de éste [7, 24].

Este tipo de compuestos puede actuar tanto en la fase condensada como en la fase gaseosa. En fase condensada, los RF base fósforo son particularmente efectivos con polímeros que contienen oxígeno en su estructura. En la mayoría de los casos la descomposición térmica de este tipo de compuestos, genera ácido fosfórico, el cual se condensa rápidamente produciendo pirofosfatos además de que liberan agua [24]. El agua

liberada diluye los combustibles en la fase gaseosa, y los ácidos fosfórico y pirofosfórico pueden catalizar la reacción de deshidratación de los alcoholes terminales, promoviendo la formación de carbocationes y dobles enlaces carbón-carbón (Figura 8). Estudios realizados en polietileno develaron que al incorporar fósforo en la cadena principal del polímero, en concentraciones de 5% en peso, se lograba que el material obtuviera una denominación UL-94 V1 [24].

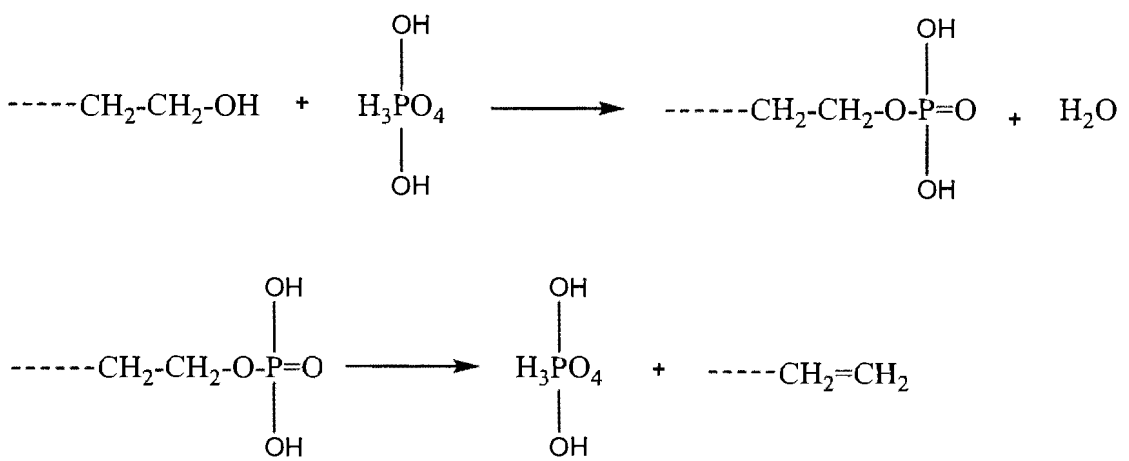


Figura 8.- Mecanismo de acción en la fase sólida de los RF base fósforo.

2.6.1.2.1 Fósforo rojo.

El fósforo rojo ha demostrado ser muy efectivo en polímeros como poliésteres, poliamidas, poliuretanos, incluso en concentraciones inferiores al 10% en peso de RF. El mecanismo de acción de este compuesto aún no está claramente establecido. En la actualidad, la mayoría de los investigadores concuerdan que el fósforo rojo puede tener efectos positivos en polímeros que contienen oxígeno y/o nitrógeno, así mismo, a través de la oxidación térmica, el fósforo rojo se convierte en ácido fosfórico o anhídrido fosfórico. Con el calentamiento, estos compuestos se convierten en ácido polifosfórico, el cual puede catalizar la reacción de deshidratación de las cadenas finales del polímero y desencadenar la formación de la *intumesencia* [7].

2.6.1.3 Nano partículas.

Cuando partículas de tamaño nanométrico se dispersan adecuadamente en una matriz polimérica, éstas pueden llegar a contribuir significativamente en las propiedades antiflama del material. Presentan la ventaja de utilizarse en una menor cantidad de carga para lograr el mismo efecto que presentaría una carga de tamaño micrométrico, esto debido al enorme incremento que ocurre con el área interfacial entre el polímero y la carga nanométrica. La contribución a la retardancia a la flama de los diferentes tipos de nanopartículas es variable y depende estrictamente de su geometría y estructura química [29].

Las cargas nanoméricas se clasifican en (Figura 9):

- Materiales laminares: como las nanoarcillas (por ejemplo montmorillonita, MMT), que se caracterizan por una dimensión nanométrica y dos de magnitud mayor.

- Materiales fibrosos: Como los nanotubos de carbono y sepiolita, que se caracterizan por estructuras alargadas con dos dimensiones nanométricas.

- Nanopartículas: Se caracterizan por poseer tres dimensiones nanométricas, también son llamadas nanopartículas isodimensionales, en este grupo se incluyen nanopartículas esféricas, nano gránulos y los nano cristales [30].

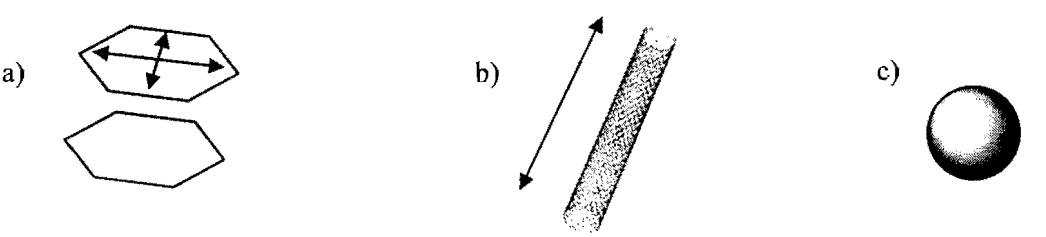


Figura 9.- Ejemplos de cargas nanométricas a) nanoarcilla, b) nanotubo, c) nanopartícula esférica.

2.6.1.3.1 Nanoarcillas.

Las arcillas son agregados de minerales y de sustancias coloidales las cuales se han formado mediante la desintegración química de las rocas alumínicas. Se componen principalmente de sílice, alúmina, agua, óxidos, hidratos de hierro, álcalis y materiales coloidales, por lo general tienen forma de laminillas de espesores nanométricos (0.7-2.5nm) [31] . La Figura 10 ilustra la estructura correspondiente a la Cloisite, este es el nombre con el que la empresa *Southern Clay Products Inc*, comercializa la nanoarcilla montmorillonita, la cual es una de las arcillas de mayor uso en la producción comercial de nanocompósitos. Esta presenta una estructura de tres capas, que consiste en una hoja central octaédrica compuesta mayormente por alúmina (Al_2O_3), unida a dos hojas tetraédricas de sílica, por medio de iones de oxígeno que pertenecen a ambas hojas [31]

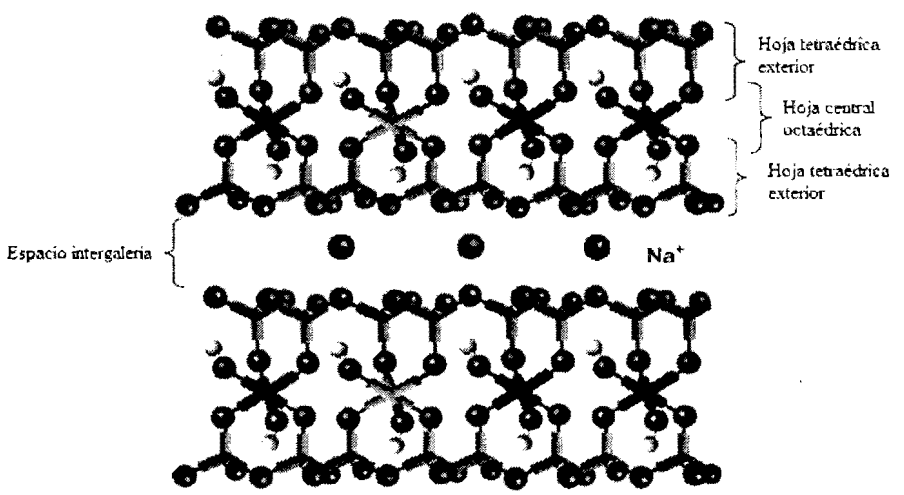


Figura 10. Estructura de la montmorillonita.

Generalmente estas nanoarcillas se modifican con sales cuaternarias de amonio por medio de reacciones de intercambio iónico, en donde los iones amonio del modificante, desplazan iones interlaminares de la nanoarcilla (ion Na^+, Mg^+). Mientras tanto, cadenas carbonadas unidas al ion amonio incrementan el espacio inter laminar de las nanoarcillas facilitando la correcta exfoliación de éstas en la matriz polimérica a la que se incorpora.

Diversos estudios han dado a conocer que la incorporación de cantidades relativamente bajas de nanoarcillas proveen de resistencia a la flama a diferentes matrices poliméricas. El reblandecimiento de la matriz polimérica al aumentar su temperatura, facilita la migración de las nanoarcillas a la superficie [29, 32, 33]; donde la transferencia de calor promovida por la descomposición térmica, propicia la generación de sitios catalíticos fuertemente protonados en la superficie de la nanoarcilla, lo que puede derivar en la formación de un residuo carbonoso estable en la superficie del polímero. Así, la acumulación de arcillas en la superficie del material actúa como una barrera protectora que limita la transferencia de calor, la volatilización de productos de la degradación y la difusión del oxígeno en el material [29].

Estudios realizados en una matriz de EVA con diferentes nanoarcillas demostraron que éstas generaran una reducción importante del HRR, en comparación con el polímero sin carga (Figura 11), además de un aumento drástico en el tiempo a la ignición y previenen el goteo del material durante la combustión. En poliestireno, se encontró que la adición de tan solo el 5% en peso de nanoarcilla, produce una reducción del 40% en la velocidad máxima de liberación de calor (PHRR) del material [30].

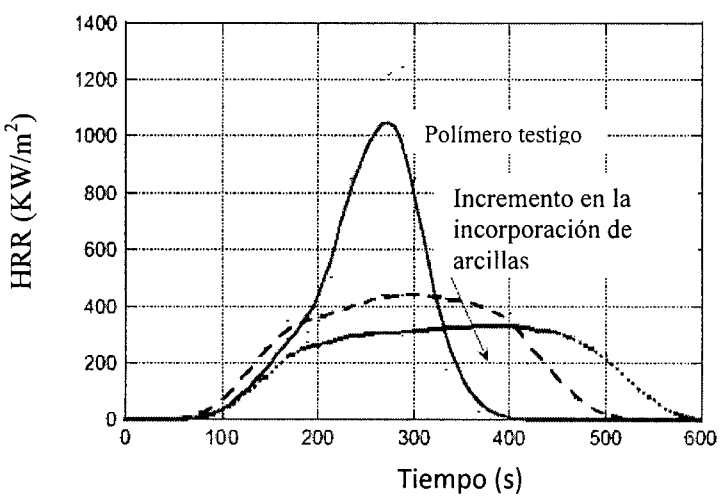


Figura 11.- Comportamiento general de una resina de EVA por la incorporación de nanoarcillas modificadas [29].

2.6.1.3.2 Nanotubos de carbono (CNT´s).

La incursión de los nanotubos de carbono (CNT´s) como agentes retardantes de flama, comenzó apenas en el 2002, con los estudios de compósitos de polipropileno/CNT´s efectuados por Kashiwagi y colaboradores [34]. A la fecha se han realizado ya varios estudios de compósitos con este tipo de cargas [35, 36, 37], los cuales han demostrado el efecto positivo de los CNT´s sobre la resistencia a la flama del material. El mecanismo por el cual se produce este fenómeno aún no se conoce con certeza, pero se sugiere que podría deberse a que, al elevarse la temperatura en caso de fuego, los nanotubos se desplazan hacia la superficie y forman una red que, además de mantener la integridad estructural del polímero, genera una barrera aislante que protege el material (hay que recordar que los nanotubos de carbono conducen muy bien el calor en la dirección del eje del nanotubo, pero no en dirección transversal) [34].

Entre los materiales en los que se ha demostrado su efectividad se encuentra el PP, EVA, PS, ABS, SAN, PMMA, PA, LDPE [29, 34]. La efectividad de los CNT´s depende en gran medida del tipo de CNT´s utilizado, ya sean de pared simple (SWNT) o pared múltiple (MWNT) y la dispersión de éstos en la matriz [34].

La importancia de la dispersión en la matriz polimérica puede observarse claramente en los estudios realizados por Kashiwagi y colaboradores [34, 35, 36], quienes reportaron que, al dispersar correctamente SWNT se lograba un efecto más eficiente en la reducción del HRR en PMMA, que cuando se tenía una dispersión pobre (Figura 12). En cuanto a resinas estirénicas se refiere, en estudios realizados en el sistema ABS/MWNT, se encontró que, los MWNT reducían el HRR y la pérdida de masa del material durante la combustión, aunque no presentaban ningún efecto en el tiempo de inducción a la combustión [38].

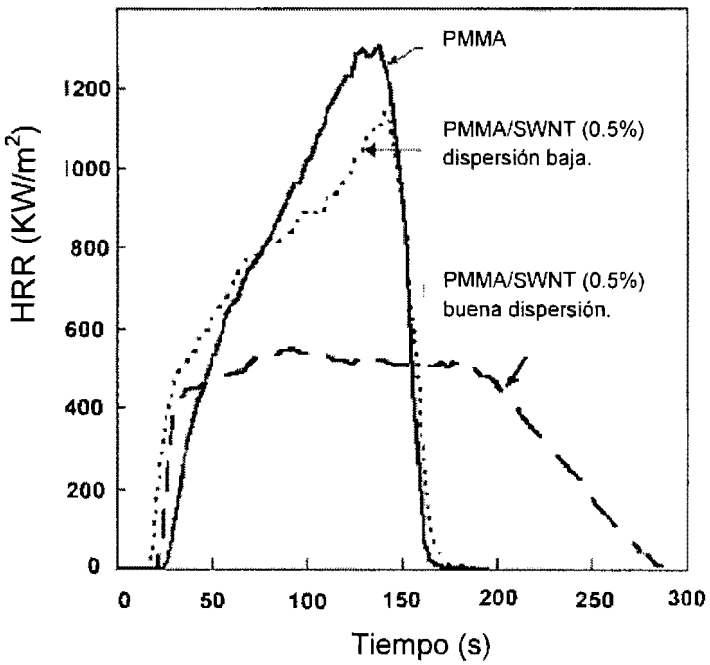


Figura 12.- Efecto de la dispersión de SWNT sobre la velocidad de liberación de calor (HRR) en PMMA [34].

2.6.1.4 Cargas minerales.

Cualquier tipo de carga inorgánica, incluso cargas inertes, pueden llegar a influir en las propiedades de flamabilidad de los polímeros por varias razones:

- Reducen el contenido de productos combustibles.
- Modifican la conductividad térmica del material.
- Incrementan la viscosidad del material resultante.

Todos estos efectos tienen una repercusión indirecta en la reacción del polímero ante el fuego.

Algunos minerales son más específicos para su uso como RF que otros, esto debido a su comportamiento a temperaturas elevadas. Los RF minerales más utilizados son los hidróxidos metálicos, hidroxicarbonatos y borato de zinc. Además de los efectos generales, los materiales de relleno inorgánico tienen una acción física directa en las propiedades de flamabilidad. A medida que aumenta la temperatura, estos rellenos se descomponen endotérmicamente y absorben energía liberando gases y vapores no flamables como H_2O y CO_2, los cuales diluyen los combustibles en la fase gaseosa, y son capaces también de promover la formación de capas protectoras vítreas o cerámicas [2, 8].

2.6.1.4.1 Hidróxidos metálicos.

Existe una amplia gama de óxidos e hidróxidos metálicos que se utilizan como RF. Los compuestos de este tipo más utilizados son el trihidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ y el dihidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ [3]. Otros compuestos inorgánicos de uso común son los óxidos de aluminio, óxidos de antimonio (Sb_2O_3, SbO_5), óxidos de fierro, cinc y estaño. La habilidad de estos compuestos para suprimir la combustión y la formación de humo varía considerablemente, aunque en general, su eficacia mejora al incrementar la cantidad de carga en la matriz del polímero [24].

En el caso del trihidróxido de aluminio, éste presenta una descomposición endotérmica entre 180°C y 200°C. Cuando esto ocurre, el compuesto libera agua y produce alúmina (Ecuación 9) [8]. La alúmina producirá una capa aislante en la superficie del polímero, mientras que la liberación de agua diluye los gases combustibles y, por tratarse de una reacción endotérmica, absorbe energía del sistema en combustión, lo que colabora con la extinción del fuego. El dihidróxido de magnesio actúa de la misma manera que el trióxido de aluminio (Ecuación 10), pero la descomposición endotérmica de éste ocurre por encima de los 300°C, lo cual lo hace interesante para su aplicación durante el procesamiento de polímeros [32].

$$2\ Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \qquad \text{Ec (9).}$$

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O \qquad \text{Ec (10).}$$

Zarringhalam-Moghaddam y Saedy publicaron un estudio en el que compararon el efecto de retardancia a la flama del $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, y el Sb_2O_3, en LDPE. Dicho estudio reveló la superioridad del $Mg(OH)_2$ para reducir el HRR y aumentar el tiempo a la ignición del polímero [27].

2.6.1.4.2 Óxidos de cinc y boratos.

Los RF base cinc son otra familia de aditivos inorgánicos con propiedades retardantes de flama. El estanato de cinc ($ZnSnO_3$), hidroxiestanato de cinc ($ZnSnO_3.H_2O$) y el borato de cinc, son los RF más comunes pertenecientes a esta familia. Debido a su bajo costo y buenas propiedades retardantes a la flama, el borato de cinc destaca de los estanatos para su aplicación en polímeros [24].

Boratos solubles en agua, como el borato de sodio (Bórax) y el ácido bórico, son compuestos RF comúnmente utilizados en materiales de celulosa. Por otro lado, boratos insolubles en agua que poseen una mayor estabilidad térmica, como es el caso del borato de cinc ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) es más utilizado en materiales termoplásticos. El borato de cinc actúa por medio de deshidratación endotérmica la cual ocurre entre 290 y 450°C, en la que libera agua, absorbe calor (503KJ/Kg), diluye el oxígeno y componentes inflamables de la fase gaseosa; además de originar un efecto de *intumesencia* en la superficie del polímero, lo que disminuye la velocidad de conducción del calor en esta zona, reduciendo la velocidad de la reacción de descomposición [7, 25].

2.7 Criterios para la selección de un retardante a la flama.

La selección del retardante a la flama para un polímero, está determinado por muchos factores, incluyendo costos, compatibilidad química entre el retardante a la flama y la matriz polimérica, temperatura de descomposición del compuesto, entre otros. Muchos retardantes a la flama deterioran las propiedades mecánicas del polímero, factor importante a considerar cuando el RF es utilizado en materiales estructurales.

Es posible aminorar el efecto negativo de la carga, por medio de un tratamiento superficial de las partículas con agentes de acoplamiento que promuevan la interacción química con la matriz polimérica [24].

2.8 Agentes de acoplamiento.

Los modificadores superficiales con agentes de acoplamiento, con frecuencia pueden minimizar el impacto que las cargas ejercen sobre las propiedades del material, ya que estos pueden llegar a proteger la carga durante el almacenamiento de efectos medio-ambientales, facilitar el procesamiento mejorando la incorporación de la carga en la matriz reduciendo la viscosidad, lo que produce importantes ahorros de energía. De hecho, en algunos casos los tratamientos superficiales se vuelven imprescindibles, cuando la cantidad de carga agregada es muy elevada.

Por otro lado, se puede dar el caso de algunos materiales RF, los cuales mientras minimizan la flamabilidad del compósito, incrementan la toxicidad y producción de humos liberados en la descomposición del material. Por esta razón, es muy común el uso de combinaciones de RF en compósitos poliméricos, con el fin de maximizar la resistencia a la flama, mientras se minimizan los efectos negativos en las propiedades mecánicas, humos y toxicidad [24].

2.9 Sinergia.

La sinergia es la optimización del desempeño de la mezcla de dos o más componentes, comparados con el del aditivo por sí solo a la misma concentración [7].

La sinergia puede generarse al combinar RF que actúen en las mismas o diferentes fases (sólido/gas, gas/gas, etc), y los mecanismos de acción que desarrollen. Los ejemplos más comunes de sinergismo entre RF es el uso de sistemas retardantes halogenados/antimonio, fosforados/nitrógeno, fosforados/halogenados [4, 6]. En el primer caso, la interacción química entre los compuestos, potencializa el efecto de los radicales libres en la fase gaseosa de la combustión, neutralizando con mayor eficacia los radicales flamables contenidos en dicha fase. En el segundo y tercer sistema, se logra el efecto por la combinación de mecanismos de acción en distintas fases del material (sólida/gaseosa). Sin embargo, debido a cuestiones medio-ambientales y de toxicidad relacionados con el uso de estos aditivos, han limitado sus aplicaciones [4, 5]. Esto ha motivado el desarrollo de nuevos sistemas ignífugos amigables con el medio ambiente y de baja toxicidad para los usuarios.

Ejemplos de innovaciones en este tipo de sistemas, es el uso de DHM en combinación con borato de cinc ($2ZnO.3B_2O_3.H_2O$) en polietileno vinil acetato (EVA); donde se sustituye un 3% en peso del MDH por borato de cinc, para obtener una carga global de 40/60% en peso de RF/EVA. Esto dio como resultado la reducción del HRR. En este sistema, la descomposición térmica del DHM cataliza la descomposición del borato de cinc, generando óxido bórico. Por otro lado, el sistema ternario de borato de cinc micro encapsulado en fósforo rojo con DHM, demostró un efecto sinérgico interesante al ser agregado en polipropileno; aumentando la estabilidad térmica del material al interferir con los procesos de pirólisis y combustión [39].

Existe poca información acerca de combinaciones sinérgicas libres de halógenos aplicadas en TPE´s. Dada la importancia de estos materiales en distintos ramos de la

industria eléctrica, electrónica y automotriz [23] y los resultados positivos obtenidos en otros tipos de resinas, surge la motivación de este trabajo para realizar estudios de sinergia, entre el DHM en combinación con RF no halogenados, para su aplicación en resinas de estireno-(etileno-co-butadieno)-estireno (SEBS).

III. HIPOTESIS.

Tomando en cuenta lo revisado en la sección de antecedentes se plantea que:

La elevada temperatura de descomposición del dihidróxido de magnesio lo hacen un candidato ideal para su incorporación en resinas poliméricas, la acción combinada del efecto retardante a la flama, generado por la reacción de descomposición endotérmica del DHM, con la capacidad de algunos RF libres de halógenos para formar capas carbonosas, puede generar un efecto sinérgico capas de disminuir la elevada flamabilidad de la resina de SEBS.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general.

Estudiar el efecto de la incorporación de partículas de $Mg(OH)_2$ solas y en combinación con otros antiflamas libres de halógenos, sobre las propiedades de flamabilidad del estireno-(etileno-co-butadieno)-estireno (SEBS).

4.2 Objetivos específicos.

- Evaluar el efecto del $Mg(OH)_2$ sobre los parámetros de flamabilidad del SEBS tales como, la tasa de liberación de calor (HRR) y la velocidad de quemado o de propagación de flama en la resina de SEBS.

- Evaluar el efecto de incorporar partículas de $Mg(OH)_2$ con modificadores superficiales, sobre las propiedades de resistencia a la flama y físico-mecánicas del polímero.

- Determinar el impacto de la dispersión y las concentraciones óptimas de carga en la resistencia a la flama del SEBS.

- Disminuir la cantidad de retardante de flama que se incorpora al SEBS, desarrollando sistemas sinérgicos de $Mg(OH)_2$ con retardantes a la flama no halogenados.

V. MATERIALES Y METODOS.

Los materiales empleados durante el desarrollo de este trabajo se ilustran en la Tabla 2.

Tabla 2. Materiales utilizados en la obtención de compósitos de SEBS.

MATERIAL	PROVEEDOR	CARACTERISTICAS
$Mg(OH)_2$ (Ms)	Servicios Administrativos Peñoles S.A. de C.V.	Partícula tamaño micrométrico sin tratamiento superficial.
$Mg(OH)_2$ (M_T)	Servicios Administrativos Peñoles S.A. de C.V.	Partícula tamaño micrométrico con tratamiento superficial.
$Mg(OH)_2$ (N_s)	Servicios Administrativos Peñoles S.A. de C.V.	Partícula tamaño nanométrico sin tratamiento superficial.
$Mg(OH)_2$ (N_T)	Servicios Administrativos Peñoles S.A. de C.V.	Partícula tamaño nanométrico con tratamiento superficial.
Borato de cinc (BZ)	J. Storey & Co LTD Heron Chemical Works.	Partícula micrométrica sin tratamiento superficial.
Cloisite 20 A (CA)	Southern Clay. Products Inc.	Nanoarcilla tratada con sales de amonio.
Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT)	Alpha Nano Tech Co.	Nanotubos de carbono de pared múltiple, grado industrial.
Irganox 1076	BASF	Antioxidante.
Estireno-(etileno-co-butadieno)-estireno (SEBS)	So.F.TER. Thermoplastic Elastomer Division	Elastómero termoplástico. Copolímero en bloques, con una fracción peso de 29% PS.

5.1 Caracterización de las partículas.

5.1.1 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR).

El espectro infrarrojo fue obtenido en un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier Nicolet Magna 550, haciendo un barrido en el intervalo de 400-4000cm^{-1}. Para el estudio se elaboraron pastillas de KBr/partículas por prensado, y se analizaron en modo de trasmisión.

5.1.2 Análisis de superficie.

Se realizó un análisis de superficie en un porosímetro Quantachrome Instruments versión 2.01, utilizando nitrógeno como gas inerte, a temperatura de -195°C para conocer la superficie de la partícula por medio del método BET (Ecuación 11). Con los datos de superficie obtenidos y suponiendo partículas esféricas, se calculó el diámetro de partículas por medio de las Ecuaciones 11 y 12.

$$A_T = \frac{\sigma V_m N s}{V} \qquad \text{Ec (11).}$$

De donde A_T es la superficie de la muestra (área total), σ es el área del adsorbato (área que ocupa una molécula de nitrógeno sobre la superficie de la partícula), V_m es el volumen de monocapa de nitrógeno por unidad de masa de la muestra, Ns es el número de Avogadro, V es el volumen ocupado por un mol de gas ideal a condiciones normales de presión y temperatura [40]. A partir de estos datos se calculó el diámetro de la partícula con la Ecuación 12.

$$D = \frac{6}{A_T \rho} \qquad \text{Ec (12).}$$

De donde D es el diámetro de partícula, A_T es el área total o superficial de la muestra (obtenida por el método S_{BET}) y ρ es la densidad de la partícula.

5.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Con el fin de conocer la morfología y verificar el tamaño de las partículas de DHM, se tomaron micrografías en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-7401F, colocando las muestras en etiquetas de carbono y recubriéndolas con oro/paladio. La estimación del diámetro de partícula se efectuó con el programa ImageJ, el diámetro promedio de partícula fue calculado con la Ecuación 13.

$$Dp = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i}{n} \qquad \text{Ec (13).}$$

De donde Dp es el diámetro promedio de partícula, D_i es el diámetro de partícula y n el número de partículas.

5.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA).

Se realizó un análisis termogravimétrico de las partículas M_S, M_T, BZ, MWNT, CA, en un equipo TA Instruments. Las pruebas se realizaron con el fin de conocer la estabilidad térmica de las mismas. La prueba se realizó calentando de 30 a 700°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, los datos se analizaron en el software Universal V4.4A de TA Instruments.

5.2 Fabricación de compósitos.

Los compósitos fueron elaborados en un mezclador interno Plasti-Corder System CWB Instruments; a 100 rpm y 185°C, utilizando mezcladores tipo cam, en un tiempo de mezclado de 10 minutos. Inmediatamente después del mezclado, se fabricaron placas de los compósitos para la obtención de las probetas para los distintos análisis. Para esto, los compósitos de SEBS/RF obtenidos en el mezclador, se introdujeron, aún en estado fundido, a una prensa PHI a 185°C, incrementando la presión hasta alcanzar 30

toneladas de presión en 120 segundos, la cual se mantuvo durante 30 segundos. Con la finalidad de evitar la degradación del SEBS se agregó 1% en peso de Irganox 1076 a todos los compósitos para su procesado.

5.2.1 Compósitos al 60% de carga total.

De acuerdo a estudios previamente publicados tales como el de Hornsby y colaboradores, se necesita incorporar arriba del 50% en peso de DHM en la matriz polimérica para lograr la clasificación V0 [41, 42] (ver criterios en la Tabla 3). En base a esta información se fabricaron los compuestos con 60% en peso de DHM incorporado. Para lo cual se fabricaron compósitos con 60% de DHM micrométrico sin tratamiento superficial (Compósito 1), DHM micrométrico con tratamiento superficial (Compósito 2) y DHM nanométrico sin tratamiento (Compósito 3), al igual de forma alterna, se elaboraron estas mismas mezclas pero al 70% en peso de DHM (compósitos 4, 5, 6).

5.2.2 Compósitos con sistemas DHM micrométrico/RF libres de halógenos.

Estos compósitos se fabricaron con una mezcla de DHM tamaño micrométrico con tratamiento superficial (M_T) y RF libres de halógenos, con la finalidad de detectar que combinaciones de RF mostraban algún tipo de sinergia en cuanto a la resistencia a la flama. Se fabricaron compósitos a los cuales se incorporaron los sistemas, DHM/CA, DHM/BZ, DHM/MWNT, DHM/BZ/CA, DHM/BZ/MWNT, variando la mezcla de retardantes a la flama, al fin de encontrar la combinación óptima de DHM/RF libre de halógenos. Todos estos compósitos se fabricaron con un 60% de carga total.

5.2.3 Compósitos con sistemas de DHM mezclas micro/nanométricas.

En base a resultados obtenidos en estudios preliminares de esta investigación, se encontró que sustituyendo una pequeña fracción de DHM tamaño micrométrico por DHM tamaño nanométrico se puede lograr una mejora en la resistencia a la flama. Por lo que se fabricaron compósitos con diferentes relaciones de contenido de DHM

micro/nanométrico al 60% de carga total. Esto con la finalidad de determinar la relación óptima de partículas micro/nanométricas que deben incorporarse al material.

5.2.4 Compósitos multicomponentes.

Los compósitos llamados multicomponentes, fueron elaborados por selección y combinación de los mejores resultados obtenidos de los compósitos con sistemas de DHM mezcla micro/nanométrico y los compósitos que contienen mezclas de DHM/RF libre de halógenos, a una concentración total de carga del 60% para el sistema DHM/BZ y de 55% para el sistema DHM/BZ/MWNT. Se fabricaron dos lotes de estos compósitos, uno elaborado por mezclador interno y otro por medio de extrusión, con la finalidad de determinar el efecto que se obtiene sobre la flamabilidad del material originado por los diferentes métodos de fabricación.

Los compósitos fabricados por mezclador interno se elaboraron mediante la metodología utilizada en los compósitos anteriores. Para el caso de los materiales procesados por extrusión, los componentes fueron premezclados en un mezclador de sólidos a 3000rpm durante 1 minuto. Posteriormente, se colocaron en la tolva de alimentación de la extrusora. Se utilizó una extrusora doble husillo co-rotatorio marca Werner & Pfleiderer ZSK30. La configuración del tornillo se muestra en la Figura 13. El tornillo tiene un diámetro de 30mm. Se utilizó una temperatura de 180°C en todas las zonas y una velocidad de tornillo de 200rpm. El tiempo aproximado de residencia en el extrusor fue de 2min. La fibra obtenida se enfrió en un baño de agua y se cortó en forma de pellets en un granulador.

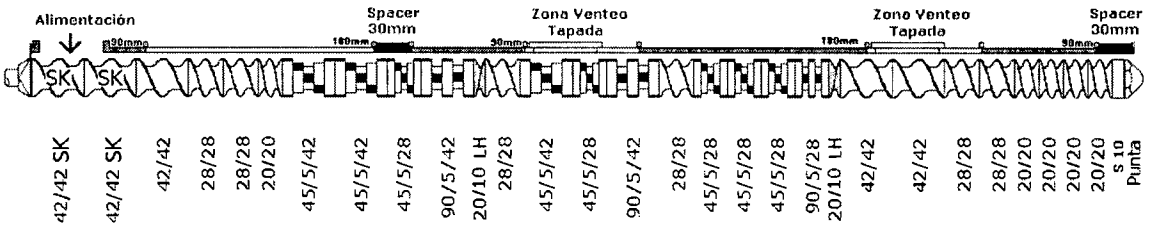


Figura 13.- Configuración del tornillo de la extrusora doble husillo, para el procesamiento de compósitos multicomponentes.

5.3 Caracterización de compósitos.

5.3.1 Resistencia a la tensión y elongación.

Con el propósito de conocer el efecto de las partículas sobre las propiedades mecánicas de los compósitos, se efectuaron análisis de resistencia a la tensión y elongación en una máquina universal Instron 4301, de acuerdo a lo establecido en norma ASTM D-638, utilizando probetas tipo IV, con una distancia entre mordazas de 65mm y una velocidad de separación de 500mm/min. Las muestras fueron acondicionadas durante 72 horas a 23°C y una humedad relativa del 25%, previo al análisis.

5.3.2 Análisis térmico.

Con el fin de conocer el efecto de las partículas sobre las transiciones (T_g y T_m) y la estabilidad térmica del SEBS, se efectuaron análisis termogravimétricos (TGA) y análisis diferencial de barrido (DSC) de los compósitos. Las pruebas se realizaron a los materiales con DHM/RF libre de halógenos, sistemas DHM micro/nanométrico, y los sistemas multicomponentes, en el caso del TGA se llevo a cabo en un intervalo de 30 a 700°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en atmosfera inerte de 30-600°C y atmósfera oxidativa de 600-700°C. El análisis DSC se llevó a cabo en una atmósfera de

nitrógeno, con dos ciclos de calentamiento de -125°C a 190°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

5.3.3 Análisis de flamabilidad.

5.3.3.1 Análisis UL.

Se realizaron pruebas de flamabilidad en posición vertical (UL-V) y horizontal (UL-HB) de acuerdo a lo establecido en la norma UL 94. Esto con el fin de evaluar la clasificación UL del material y su velocidad de quemado. Las muestras fueron acondicionadas durante 48 horas a 23°C y 25% de humedad relativa, previo al análisis.

Procedimiento UL-V:

- Se analizan cinco especímenes por muestra, la probeta es sujetada con una mordaza en posición vertical (Figura 14), se coloca un cuadro de algodón como indicador de propagación del fuego justo por debajo de ésta. Se posiciona un mechero con una flama de aproximadamente 20mm de altura en la parte inferior de la probeta durante 10 segundos.

- Pasados los 10s se retira de inmediato el mechero y se toma el tiempo que tarda la flama en apagarse (t_1).

- Cuando el fuego de la probeta se apaga, se coloca de inmediato la flama durante otros 10s, acto seguido se retira la flama y se toma nuevamente el tiempo que tarda la flama en extinguirse (t_2). Se registra el tiempo plus (t_3), el cual, es el tiempo que tarda en que se apague totalmente el material (desaparece cualquier señal de fuego de la probeta).

Los criterios para asignar la clasificación UL-V del material se reportan en la Tabla 3

Tabla 3.- Clasificación de la flamabilidad de polímeros de acuerdo a la norma estándar ASTM - D3801 y UL 94.

Criterios	V0	V1	V2
Tiempo que tarda la flama en extinguirse t_1 o t_2 para cada espécimen.	≤ 10S	≤ 30S	≤ 30S
$t_1+t_2+t_3$ para los cinco especímenes	≤ 50S	≤250S	≤250S
t_2+t_3 para cada espécimen	≤ 30S	≤ 60S	≤ 60S
Las flamas alcanzan las mordazas de sujeción	No	No	No
El algodón indicador se inflama debido a goteo del material.	No	No	Si

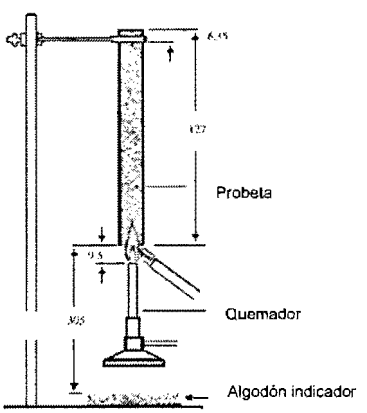


Figura 14.- Equipo experimental para realizar pruebas UL-V94 en posición vertical.

Procedimiento UL-HB:

- Se analizan tres especímenes por muestra, a éstos se les colocan dos marcas de referencia, una a 25mm y otra a 100mm a partir de uno de los extremos de la probeta. La probeta se coloca en forma horizontal de tal manera que la marca de 25mm quede en dirección opuesta a la mordaza de sujeción, en este extremo se coloca el mechero encendido. El mechero debe estar colocado en un ángulo de 45

grados con respecto a la probeta, y la flama debe tener una altura aproximada de 20mm. La fuente de la flama se coloca a una distancia aproximada de 10mm al final de la probeta (Figura 15).

- Se aplica la flama sin cambio de posición sobre la muestra durante 30s (retirar la flama si el fuego alcanza la marca de los 25mm antes de 30s), y se comienza a registrar el tiempo cuando la flama cruce la primer marca de la probeta (marca de 25mm).
- Registrar el tiempo que tarda la flama en avanzar sobre la probeta a partir de que cruza la línea de los 25mm hasta que alcanza la línea de los 100mm. En caso de que la llama se extinga antes de pasar la línea de los 100mm, se debe registrar el tiempo que tardó la flama en extinguirse (segundos) y la longitud de la probeta que sufrió daños (la distancia máxima de daño es de 75mm).

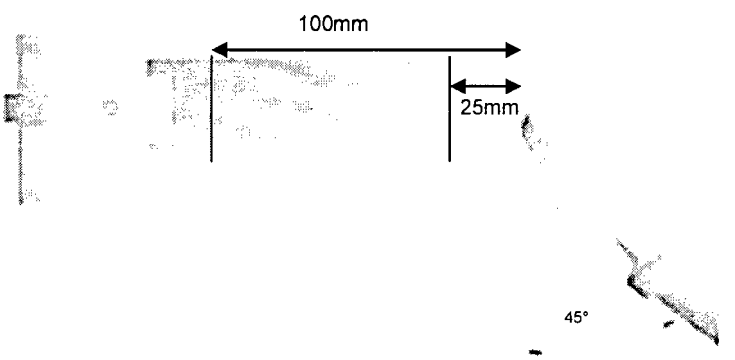


Figura 15.- Posicionamiento de las muestras para análisis de flamabilidad en posición horizontal de acuerdo a las normas ASTM - D635 y UL 94.

La velocidad de propagación de la flama o velocidad de quemado (V_q) se calcula por medio de la Ecuación 14 [43].

$$V_q = 60L/t \qquad \text{Ec. (14).}$$

Donde; V_q es la velocidad de quemado (mm/min), L es la distancia que la flama avanzó sobre el material reportada en mm, y t es el tiempo que tardó la flama en avanzar desde

la marca de referencia en 25mm hasta donde finalizó el análisis, *t* es reportado en segundos [43].

5.3.3.2 Análisis en cono calorímetro.

Se analizó la flamabilidad de los compósitos con sistemas DHM/RF libres de halógenos, DHM micro/nanométrico y los llamados sistemas multicomponentes, por medio de la técnica de cono calorímetro. El análisis se llevó a cabo en un cono calorimétrico dual marca FTT en posición horizontal, con un flujo de calor de 35kW/m^2 y un flujo de extracción de 24 L/s, de acuerdo a los estándares establecidos en la norma ASTM-E1354-10. Las muestras recibieron un acondicionamiento durante 72hr a 23°C y 25% de humedad relativa previo al análisis. Estas fueron colocadas en pequeños contenedores de aluminio para su análisis (no fue necesario el uso de mayas o soportes). El análisis se realizó con el sistema de adquisición de datos Agilent Data Acquisition y el programa FTT Cone Calc.

5.3.4 Microscopia electrónica de barrido en modo transmisión.

Se obtuvieron micrografías de los compósitos con sistema multicomponentes en un microscopio electrónico de barrido en modo STEM. Este análisis se llevó a cabo con el fin de observar la morfología de los compósitos.

Las muestras se obtuvieron a partir de pequeñas pirámides, extraídas de las placas de los compósitos fabricadas anteriormente. Las pirámides fueron cortadas con un ultramicrotomo criogénico con cuchilla de diamante marca Leica, cortando muestras con espesores de alrededor de 50 y 70nm.

VI. DISCUSION DE RESULTADOS.

6.1 Caracterización superficial de los agentes retardantes a la flama.

Mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), se verificó la presencia de agentes de acoplamiento en las partículas que poseían tratamientos superficiales. Se analizaron las partículas de DHM M_S y M_T y la nanoarcilla CA. Este análisis no se aplicó a las partículas de BZ y los NTs debido a que estos se incorporaron a los compósitos sin tratamientos superficiales.

En la Figura 16 se presentan los espectros FT-IR de las partículas de DHM micrométricas modificadas y sin modificar M_T y M_S. El DHM presenta bandas en 3694 y 3397cm^{-1} originadas por estiramientos del enlace O-H presentes en la superficie de la partícula de DHM [44] M_T y N_T presentan de acuerdo al proveedor un doble tratamiento superficial con ácido esteárico y un amino silano, en el caso de las partículas con tratamiento superficial, la banda que se presentaba en 3397 cm^{-1}es desplazada a 3369 cm^{-1}, debido a la formación de puentes de hidrógeno que surgen entre el nitrógeno del grupo amina presente en el amino silano y los grupos OH de la partícula [45].

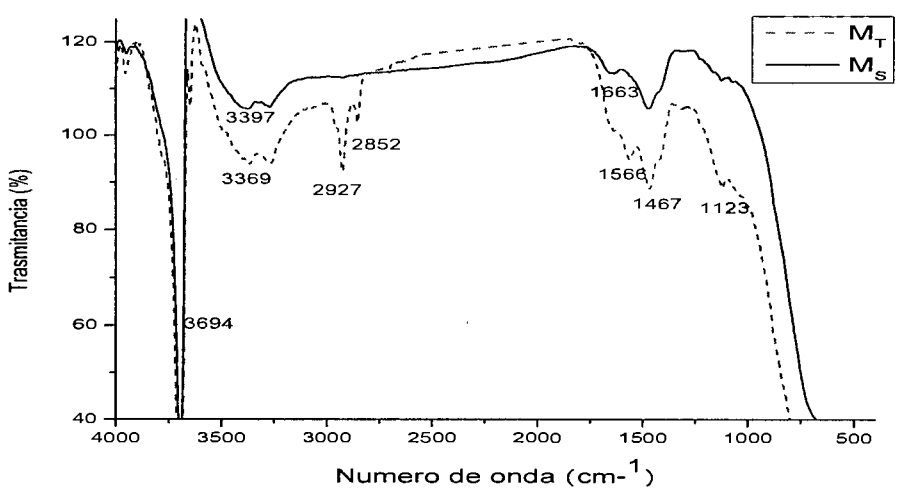


Figura 16. Espectros IR de partículas de DHM M_T y M_S.

Tanto el ácido esteárico como el amino silano contienen cadenas carbonadas en su estructura, las señales en 2927 cm^{-1} y 2852cm^{-1} corresponden a vibraciones de los enlaces C-H de dicha cadena. Como consecuencia de las condiciones de síntesis el grupo silano está ligado de forma covalente a la superficie de la partícula y forma grupos siloxanos, las cuales generan la banda que se observa en 1123 cm^{-1} generada por el enlace Si-O. La banda que pertenece al carbonilo del ácido esteárico no se observa con claridad, debido probablemente a la reacción con el grupo OH del DHM para formar carboxilatos [46] (Figura 17), lo cual se confirma con la presencia de las señales en 1566cm^{-1} y en 1467cm^{-1} generadas por dicho grupo [47, 48]. Las partículas nanométricas presentaron espectros iguales a los obtenidos por sus similares micrométricas.

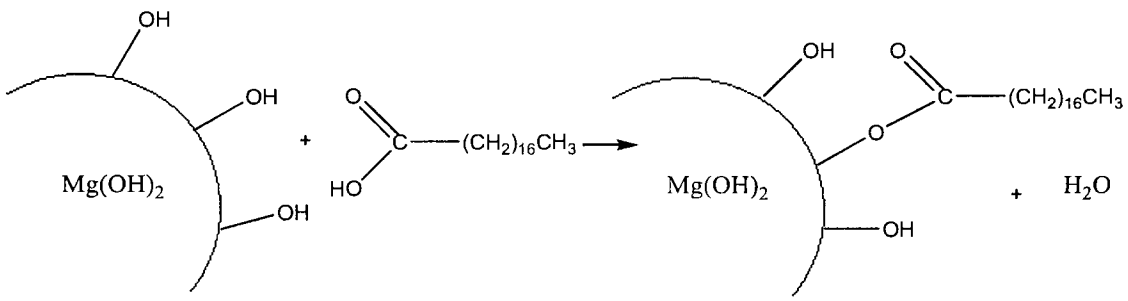


Figura 17. Reacción de adhesión del ácido esteárico en la superficie del DHM.

La Figura 19 muestra el espectro IR de la nanoarcilla Cloisite 20A, estas poseen un tratamiento con una sal de amonio (Figura 18) para incrementar el espacio entre las galerías de la arcilla y facilitar su exfoliación, las bandas del espectro de la Figura 19 que aparecen en 2925 y 2852 cm^{-1} son producidos por vibraciones simétricas y asimétricas de los metilos y los enlaces CH_2 de la cadena carbonada de la sal de amonio, mientras que la señal a 1469 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de oscilaciones en los grupos metilos. Las bandas características de las montmorillonita se observa en 1050, 522 y 465 cm^{-1}, que corresponden a tensiones en Si-O-Al, vibraciones de estrés en los enlaces Al-O y vibraciones Si-O respectivamente.

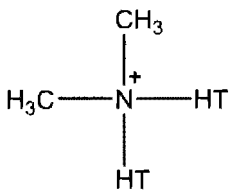


Figura 18. Agente de acoplamiento de la nanoarcilla Cloisite 20A.

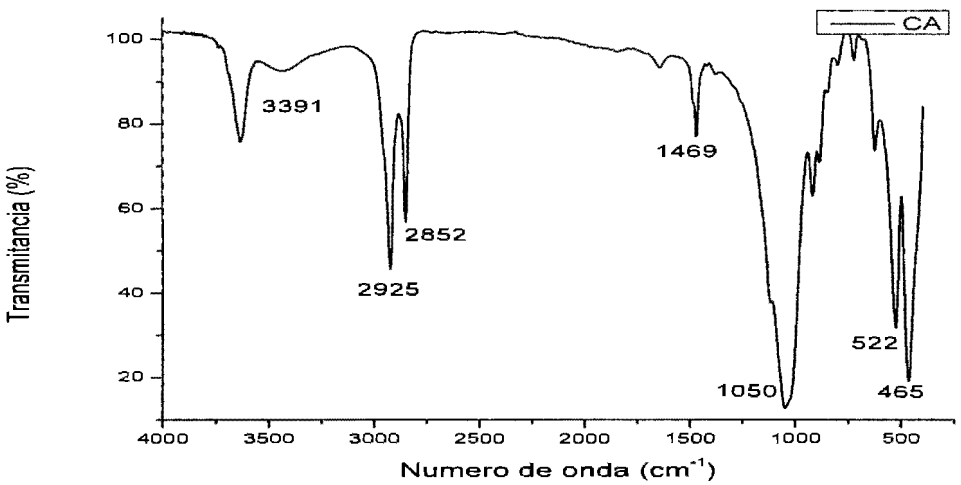


Figura 19. Espectro IR de la nanoarcilla Cloisite 20A.

6.2 Morfología y tamaño de partícula.

La morfología y el tamaño de las partículas de DHM se obtuvieron por medio de las técnicas de análisis de superficie y por observación directa de éstas por medio un microscopio SEM.

Con el análisis de superficie se obtuvo el área superficial de las partículas por medio del método de BET discutido en la sección 5.1.2 y el tamaño de partícula se calculó con la Ecuación 12 presentada en la misma sección. Los resultados obtenidos en el análisis se observan en la Tabla 4. Estos resultados ponen en evidencia como se incrementa el área

superficial de las partículas al disminuir el tamaño de la misma. El área superficial del DHM se incrementa de 11.762m^2/g para partículas micrométricas de 217nm a 61.266 m^2/g para partículas de tamaño nanométrico (41.78nm).

Tabla 4.- Diámetros de partículas calculados por medio del método de BET.

Muestra	**Área superficial (m^2/g)**	**Diámetro de partícula. (nm)**
M_S	11.76	217.62
N_S	61.26	41.78

M_S: Partícula de tamaño micrométrico de DHM sin tratamiento superficial.
N_S: Partícula de tamaño nanométrico de DHM sin tratamiento superficial.

Por otro lado, se realizó el análisis SEM con el fin de corroborar los resultados obtenidos en el análisis de superficie para las partículas de DHM, además de observar la morfología de las mismas. Así, en la Figura 20 se observan las partículas de DHM micrométrico sin y con modificación superficial. Los tamaños de partículas se encontraron en un intervalo de 110 hasta 600nm, con un tamaño promedio calculado en 252.44nm para M_S y 238.81 para M_T, resultado ligeramente superior a lo obtenido con el análisis de superficie realizado previamente a las partículas mediante el método de BET (217.62nm).

En la Figura 21 se muestran y comparan las partículas de DHM micrométricas M_S y nanométricas N_T. La micrografía muestra partículas de DHM de formas irregulares, donde las partículas micrométricas parecen conformarse por una serie de laminillas compactas formando tactoides, de forma semejante a los formados por las arcillas [50], mientras que las partículas N_T presentan bordes redondeados con tamaños de partículas en un intervalo de 25 a 97nm y un tamaño promedio de partícula de 57.91nm, (parámetro superior al obtenido en el método de BET).

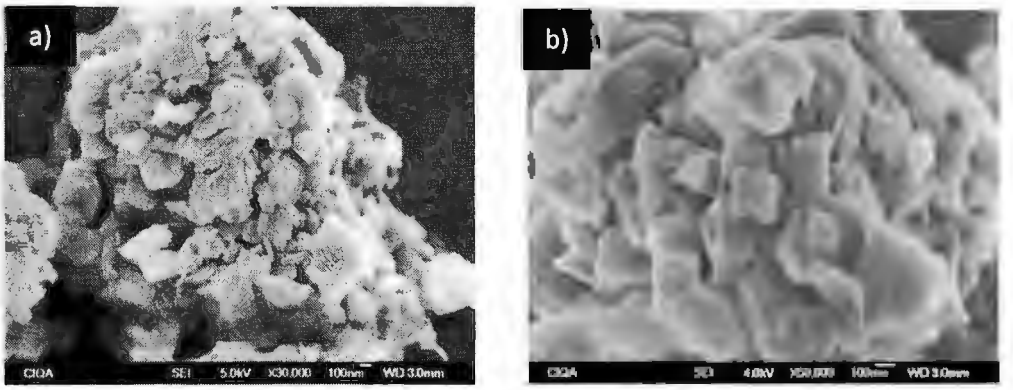


Figura 20. Micrografías de partículas de DHM a) M_S, b) M_T obtenidas por medio de Microscopia electrónica de barrido.

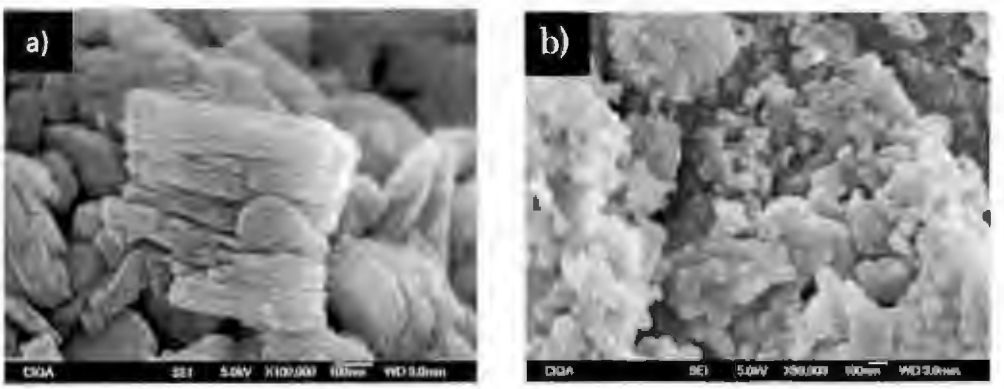


Figura 21. Micrografías de partículas de DHM a) M_S, b) N_T, obtenidas por medio de Microscopia electrónica de barrido.

6.3.- Estabilidad térmica de las partículas.

La estabilidad térmica de las partículas se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA), con la finalidad de deducir si eran capaces de soportar las condiciones de procesamiento a las que serían sometidas durante la fabricación de los compósitos de SEBS (temperaturas de 185C°). Los termogramas de las partículas de DHM con y sin tratamiento superficial se presentan en la Figura 22, donde se observa que la descomposición térmica acelerada de las partículas M_S ocurre en el intervalo entre 310-

400°C. Así mismo, en el caso de las partículas M_T, se observa una pérdida de 0.4% en peso mayor que para M_S, debido probablemente al tratamiento superficial, el cual comienza a degradarse a temperaturas inferiores a la que ocurre la degradación del DHM. A los 400°C, M_S ha perdido el 26.86% de su peso y M_T 27.3%, a una temperatura de máxima descomposición de 362.48°C y 366.42°C respectivamente, con residuos de 70.6% en peso para M_S y 69.5 para M_T. Con base en los resultados se infiere que el 29.4% en peso de la partícula se pierde en forma de agua producida en la descomposición térmica del DHM, y en el caso de M_T el contenido de agentes de acoplamiento en la superficie es del orden del 1%, este se calculó a partir de la diferencia de peso existente entre las partículas M_T y M_S [25].

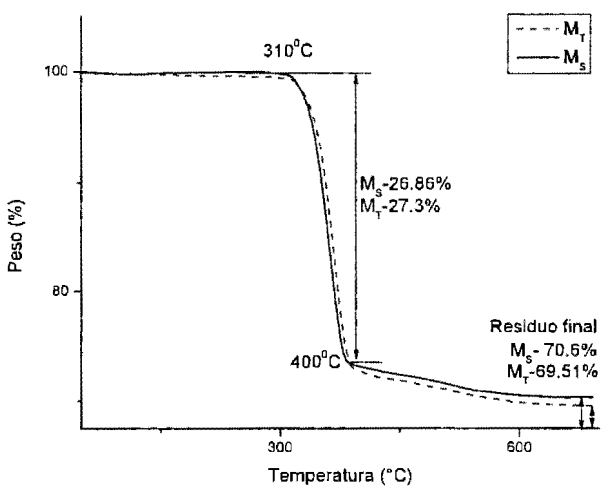


Figura 22.Termogramas de análisis TGA para las partículas M_S y M_T.

Dada la importancia que tiene la estabilidad térmica de los RF, el análisis TGA se aplicó a todas las partículas de RF. La Figura 23 presenta el termograma obtenido del análisis efectuado a los nanotubos de carbono, los cuales alcanzaron 520°C sin pérdidas de peso. En el intervalo de 520-614°C perdieron el 25% de su masa y a partir de los 614°C, comenzó la descomposición acelerada del material, generando un residuo final del 11.2%. Musumesi y colaboradores [49] reportan que la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono oscila entre los 390-730°C, y el incremento o disminución de ésta,

depende en gran medida del contenido de residuos carbonosos y catalizadores metálicos residuales, remanentes de la síntesis de los nanotubos.

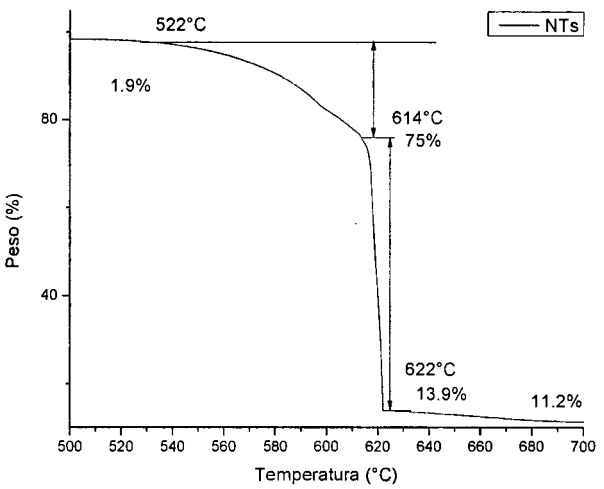


Figura 23. Termogramas de análisis TGA en nanotubos de carbono de pared múltiple.

En cuanto al análisis TGA de las partículas de Borato de cinc, éste presentó una descomposición acelerada en el intervalo de 310-437°C, con una temperatura máxima de descomposición de 389°C, generando un residuo final del 86.46%. El borato de cinc forma agua por medio de una reacción de deshidratación térmica [50], lo que indica que la partícula pierde 13.55% de su peso en forma de agua (Figura 24).

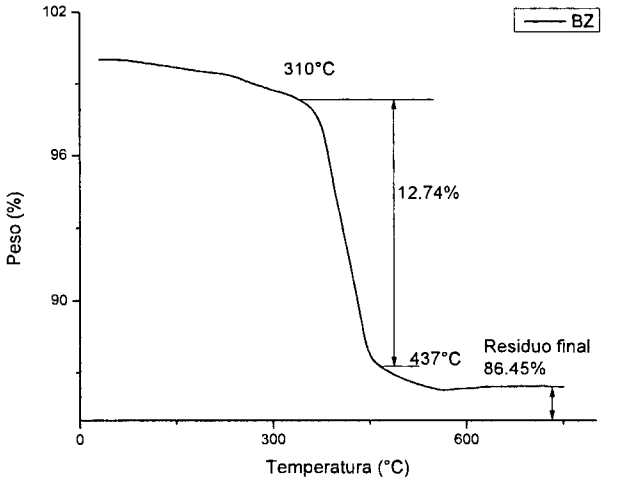


Figura 24. Termograma de análisis TGA en partículas de borato de cinc.

Por último, el análisis TGA efectuado a las partículas de Cloisite 20A se presenta en la Figura 25. Se observa que la nanoarcilla CA comienzan a perder peso de forma acelerada en el intervalo de 241-429°C, dicha pérdida es originada por la degradación del tratamiento que posee la nanoarcilla al exterior de las galerías (este no toma lugar en el intercambio iónico). La nanoarcilla presenta una segunda caída alrededor de los 560°C, producto de la degradación del tratamiento presente al interior de las galerías interlaminares en las nanoarcillas. Al final del análisis la Cloisite 20A generó un residuo de 63.5% en peso, esto significa que alrededor de 36.5% del peso de Cloisite 20A, pertenece a la sal de amonio que contiene [51].

En general, las partículas presentan una estabilidad térmica suficiente para soportar las temperaturas de procesamiento del SEBS (185°C), por lo que es posible que se logre obtener, el efecto retardante a la flama sin que exista el riesgo de que esta propiedad se altere o deteriore durante la fabricación de los compósitos mencionados en la sección 5.2.

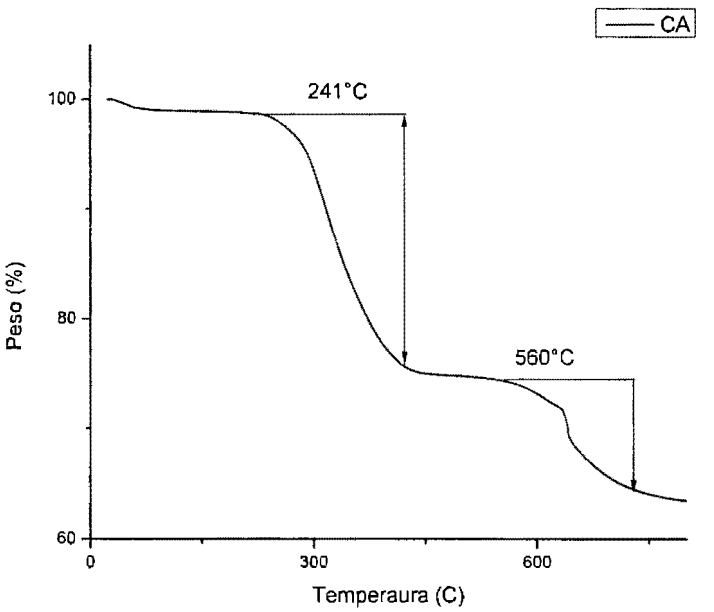


Figura 25. Termograma de análisis TGA en partículas de Cloisite 20A.

6.4 Efecto de la incorporación de partículas de DHM sobre las propiedades físico- mecánicas del SEBS, compósitos con 60% de carga total.

En estudios realizados a la resina de SEBS, se encontró que ésta posee una alta flamabilidad, con una considerable producción de humos, goteo inflamado constante y una velocidad de quemado muy elevada (V_q= 44.36mm/min) si se compara a otros polímeros como el polietileno que presenta una V_q de 15.2 mm/min o resinas estirénicas como el ABS con 27.9mm/s [52]. Esta elevada flamabilidad del SEBS se debe a que se encuentra compuesto por unidades poliméricas muy combustibles, como es el poliestireno [43, 53] y el polibutadieno [54], lo que ocasiona que sea complicada la reducción de la flamabilidad de este material. Se sabe que al incorporar altas concentraciones de DHM en matrices poliméricas se puede llegar a disminuir de manera importante la flamabilidad de estos materiales, sin embargo las elevadas cantidades de carga llegan a deteriorar de forma significativa otras propiedades de interés del polímero en que se incorpora, por lo cual es importante conocer el efecto que se produce al incorporar

distintos tipos de partículas de DHM sobre las propiedades físico-mecánicas del SEBS, con este fin, en esta sección se evaluaron distintos parámetros de interés de compósitos de SEBS/DHM que contienen 60% en peso de DHM, los cuales se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5- Compósitos SEBS/DHM con 60% de carga total.

Muestra	SEBS (%)	M_S (%)	M_T (%)	N_S (%)
Control	100	*	*	*
1	40	60	*	*
2	40	*	60	*
3	40	*	*	60

M_S: Partícula tamaño micrométrico de DHM sin tratamiento superficial.
M_T: Partícula de tamaño micrométrico de DHM con tratamiento superficial.
N_S: Partícula tamaño nanométrico de DHM sin tratamiento superficial.

6.4.1 Efecto de la incorporación de partículas de DHM sobre las propiedades mecánicas del SEBS.

Uno de los parámetros importantes a considerar, es el efecto de la incorporación del DHM sobre las propiedades mecánicas del material, este se evaluó por medio de un análisis de resistencia a la tensión y elongación. Como se mencionó en el párrafo anterior, la elevada cantidad de DHM incorporado al SEBS produce un considerable deterioro de las propiedades mecánicas de este material [55] fundamentalmente en aquellos donde la carga no presenta modificación superficial.

Por tal motivo y teniendo en cuenta los reportes de Focke y colaboradores [56], se optó por el empleo de partículas con tratamientos superficiales que eviten el deterioro de dichas propiedades. En el caso del DHM aquí utilizado, se encuentra modificado con ácido esteárico y un amino silano. De los cuales, en algunos casos las cadenas carbonadas presentes en los agentes de acoplamiento sobre las partículas de DHM

llegan a incrementar la dispersión de éstas en la matriz polimérica, lo que puede modificar de forma importante propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tensión y el módulo elástico [57]. Cabe señalar que los agentes de acoplamiento en la superficie de la partícula no reaccionan químicamente con el polímero, más bien interaccionan a través simples atracciones intermoleculares (Fuerzas de Van der Waals) (Figura 26).

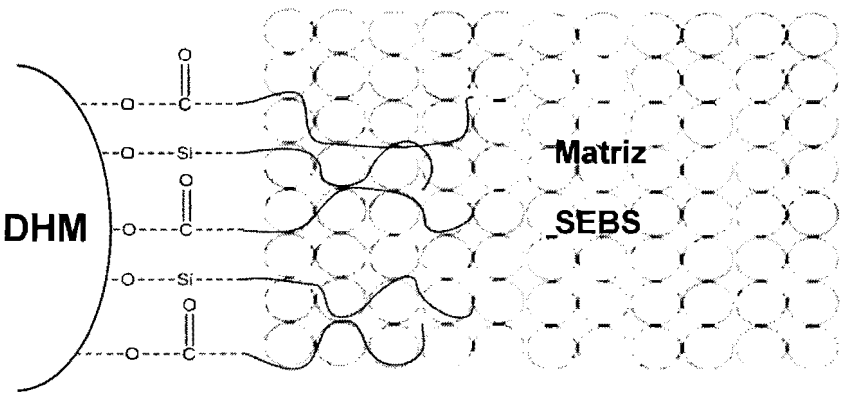


Figura 26. Interacción en la interface DHM/SEBS, generada por el amino silano y el ácido esteárico, empleados como modificación de partículas.

En referencia a los resultados obtenidos de las pruebas de resistencia a la tensión y elongación, el efecto del tratamiento superficial en las partículas de DHM se hizo muy evidente. El compósito con partículas micrométricas sin tratamiento, disminuyó el porcentaje de elongación a la ruptura en un 47%, mientras que el material con partículas tratadas produjo un deterioro de tan solo el 16.21% en esta propiedad (Figura 27). Por su parte el módulo aumentó en 29.2% y 30% al incorporar DHM micrométrico sin y con tratamiento superficial. Los incrementos en las propiedades mecánicas, pudieron haberse generado debido a que el tratamiento superficial actúa como lubricante, lo que permite que se disminuya los efectos restrictivos que pudiese presentar la partícula sobre el polímero, incrementando así la elongación del mismo.

Por otro lado, al comparar el efecto de las partículas de tamaño micrométrico y nanométrico (Figura 27), se observa que las nanométricas produjeron un considerable

detrimento de las propiedades mecánicas, éstas disminuyeron en 99.9% la elongación del SEBS e incrementaron en 540% el módulo elástico, lo que indica que el material perdió por completo su carácter de elastómero y se convirtió en un material rígido. Debido a que la matriz polimérica tiende a adquirir rigidez por acción de las partículas sólidas incorporadas, al disminuir el tamaño de partícula los efectos de ésta sobre la matriz polimérica se incrementan, dado que se extiende la superficie de interacción polímero/partícula, lo que se observó expresamente en este caso en el incremento de la rigidez del material.

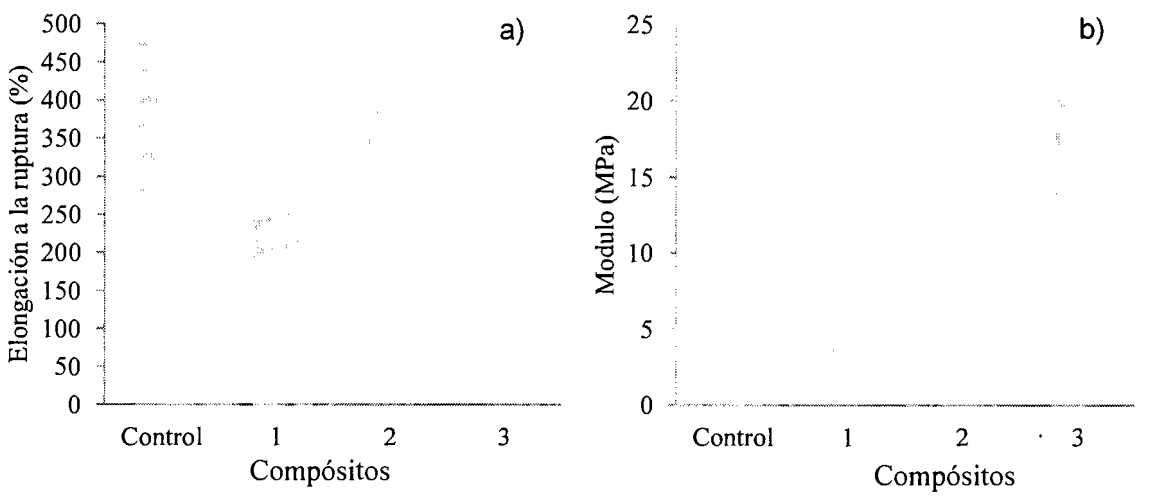


Figura 27.- Propiedades mecánicas de compósitos con SEBS/DHM sin tratamiento (compósito 1), SEBS/DHM tratado (compósito 2), SEBS/DHM nanométrico sin tratar (compósito 3), compósitos con 60% de carga total.

6.4.2 Efecto de la incorporación de partículas de DHM sobre la flamabilidad del SEBS.

En la sección 2.6.1.4 se mencionó la eficacia del DHM como retardante a la flama, existiendo ya un número considerable de publicaciones que soportan la efectividad de este compuesto, aplicado en resinas termoplásticas [58, 59, 60], pero no se ha probado el efecto de éste en TPE´s. En esta sección se evaluó el efecto de incorporar partículas de

DHM, sobre la resistencia a la flama de la resina de SEBS, para lo cual se aplicaron análisis UL a compósitos presentados en la Tabla 5.

El análisis de flamabilidad en posición vertical efectuados a los compósitos 1, 2, 3, revelaron que el DHM micrométrico sin y con tratamiento superficial (compósito 1, 2), tuvieron un efecto retardante a la flama que no fue suficiente para lograr clasificación alguna bajo los estándares de esta prueba, ya que los compósitos fueron consumidos completamente desde la primera exposición a la flama. Por otro lado, el compósito 3 al que se le agregó DHM nanométrico sin tratamiento, soportó la primera exposición a la flama (10s de exposición), pero en la segunda exposición se encendió y consumió por completo, alcanzando las flamas las mordazas de sujeción, lo que posiciona a estos tres compósitos fuera de los estándares de clasificación UL-V [61, 62]. Por otro lado, los compósitos 2 y 3, no presentaron goteo por lo tanto no encendieron el algodón indicador, lo que indica una mejora en cuanto a la flamabilidad de la resina de SEBS. La intensidad de la flama y la cantidad de humo visible producido en la combustión, fue considerablemente menor en los compósitos que en las muestra control.

Esta mejora en la flamabilidad que se observa entre el SEBS y los compósitos, se debe a la acción del DHM, el cual absorbe energía del ambiente durante su descomposición térmica (1356 KJ/Kg DHM), lo que enfría el material y disminuye la velocidad de la combustión sobre el mismo, aunado a que libera agua durante su descomposición térmica, la cual diluye los gases combustibles presentes producto de la degradación de la resina. En cuanto a la supresión de humos, Hu y Huang [63] comprobaron por medio de un análisis combinado de TGA/FT-IR, que el MgO producto de la descomposición del DHM, tiende a adsorber partículas de carbono liberadas en la degradación de la resina durante su incineración, lo que genera que haya una menor proporción de humos visibles durante el proceso de combustión.

Por otro lado, ya que con 60% de carga no se logró obtener la clasificación V0, se incluyó una evaluación de flamabilidad a compósitos con 70% en peso de carga total (compósitos 4, 5, 6). Los resultados de los análisis UL demostraron que, incluso a esta

concentración (70% en peso de DHM), ninguno de los compósitos logró obtener clasificación alguna en la prueba UL-V, todos estos se quemaron por completo y las flamas alcanzaron las mordazas de sujeción. Si bien se observa que el DHM tuvo un efecto positivo sobre la flamabilidad del SEBS, este es insuficiente en relación a las exigencias que requiere un material de clasificación UL-V.

Con los resultados y observaciones hechos en este análisis, es difícil visualizar diferencias entre los compósitos evaluados. Para poder identificar si hubo diferencias entre estos, fue necesario efectuar los análisis UL en posición horizontal, la cual es una prueba menos agresiva con el material y más sensible a la respuesta al fuego de polímeros con alta flamabilidad.

Los resultados obtenidos de los compósitos con 60% de carga total en la prueba de flamabilidad en posición horizontal se ilustran en Tabla 6.

Tabla 6.- Velocidades de quemado de compósitos con DHM al 60% de carga total.

Compósito	**Carga total de RF (%)**	**V_q (mm/min)**	**Desviación estándar**	**Disminución de la V_q (%)**
Control	0	44.60	1.60	0
1	60	8.59	2.00	80.7
2	60	7.23	1.84	83.7
3	60	0	0	100

Compósito 1: carga de DHM micrométrico sin tratamiento superficial.
Compósito 2: carga de DHM micrométrico con tratamiento superficial.
Compósito 3: carga de DHM nanométrico sin tratamiento superficial.

De los compósitos evaluados en este análisis, se hace evidente que la velocidad de quemado disminuye considerablemente con la incorporación del DHM, se observa en la Tabla 6 como el compósito 3 con carga nanométrica, no presentó velocidad de quemado, debido al aumento en el área de interacción polímero/resina que se origina al disminuir el tamaño de partícula, lo que incrementa el efecto del DHM sobre la resina y una

posible mejora de la dispersión de la carga en la resina polimérica. En lo que respecta a los compósitos 1 y 2 que contienen partículas micrométricas sin y con tratamiento superficial, se obtuvieron V_q similares. Esto se debe a que los tratamientos superficiales no suelen tener efecto en la flamabilidad del compósito, su acción se limita a evitar el deterioro de las propiedades mecánicas del material [64].

Por su parte los compósitos con 70% de carga total presentaron V_q= 0, todos éstos compósitos se apagaron antes de la línea de referencia (25mm) que marca el inicio del análisis [43]. La diferencia entre los resultados obtenidos de las pruebas UL-V y UL-HB radica en el escenario de combustión [65]. En posición vertical una mayor cantidad de energía liberada durante la combustión, es irradiada sobre un área más extensa de la superficie de la probeta que en posición horizontal (Figura 28), lo que genera una mayor retroalimentación de energía, por lo tanto la descomposición del material en análisis se acelera, liberando en mayor proporción los productos combustibles que alimentan las llamas (ciclo de combustión), motivo por el cual, el análisis en UL-V se considera una prueba más agresiva que la UL-HB.

A pesar de que los compósitos con un contenido de DHM al 70% logró evitar la combustión de la probeta en la prueba UL-HB, 70% en peso de DHM se considera una cantidad de carga demasiado elevada, ya que se tendría un deterioro importante en las propiedades mecánicas, especialmente en la disminución de la elongación, por lo que compósitos con esta cantidad de carga se descartan en los análisis posteriores.

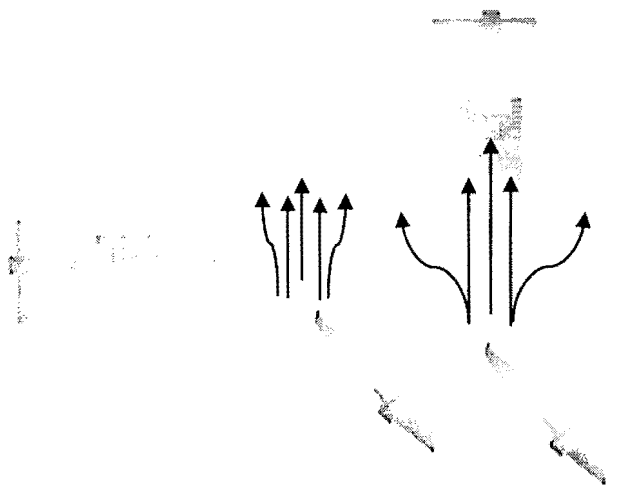


Figura 28.- Flujos de energía durante la ejecución de pruebas de flamabilidad UL.

Los resultados obtenidos de los análisis de resistencia a la tensión y elongación demostró la efectividad que tuvo el tratamiento superficial sobre las partículas, en cuanto a la disminución del detrimento de la elongación y el módulo del material

Por su parte las pruebas UL demostraron que el DHM micrométrico por sí solo, tiene una eficiencia baja en cuanto al control de la flamabilidad de la resina de SEBS, ya que se requirió de concentraciones de 70% en peso de DHM incorporado a la resina para lograr una V_q =0.

6.5 Identificación del efecto sinérgico entre DHM micrométrico y RF libres de halógenos.

En la sección anterior se estudió el efecto de la incorporación del DHM en la resina del SEBS, obteniendo un resultado poco satisfactorio en lo que a la resistencia a la flama se refiere. En esta sección se evaluaron sistemas DHM micrométrico con tratamiento superficial (M_T) y RF libres de halógenos, en busca de un efecto sinérgico DHM/RF libre de halógenos que incremente la resistencia a la flama de la resina de SEBS. Con

este fin, se elaboraron compósitos que contienen sistemas de DHM micrométrico con tratamiento superficial/RF libre de halógenos a una carga total del 60% en distintas proporciones (Tabla 7).

Tabla 7.- Compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos, al 60% de carga total.

Compósito		SEBS (%)	M_T (%)	CA (%)	BZ (%)	MWNT (%)
Sistema DHM/CA	7	40	57	3	*	*
	8	40	54	6	*	*
	9	40	51	9	*	*
Sistema DHM/BZ	10	40	57	*	3	*
	11	40	54	*	6	*
	12	40	51	*	9	*
Sistema DHM/MWNT	13	40	57	*	*	3
	14	40	54	*	*	6
	15	40	51	*	*	9
Sistema DHM/BZ/CA	16	40	57	1.5	1.5	*
	17	40	54	3	3	*
	18	40	51	4.5	4.5	*
Sistema DHM/BZ/MWNT	19	40	57	*	1.5	1.5
	20	40	54	*	3	3
	21	40	51	*	4.5	4.5

M_T: Partícula de tamaño micrométrico de DHM con tratamiento superficial.
CA: Nanoarcilla Cloisite 20A.
BZ: Borato de cinc.
MWNT: Nanotubos de carbono de pared múltiple.

6.5.1 Efecto de la incorporación de mezclas de partículas DHM/RF libre de halógenos, sobre las propiedades mecánicas del SEBS.

Existe una extensa variedad de investigaciones, en donde se hace referencia al efecto reforzante que se genera en algunos polímeros, al incorporar partículas minerales ó nanotubos de carbono en la matriz polimérica [30, 33, 66, 67]. En la sección 6.4.1 se evaluó el efecto que tiene la incorporación de DHM sobre las propiedades mecánicas del SEBS, en este apartado, se extiende el análisis para las diferentes combinaciones de DHM/ RF libre de halógenos. Los resultados del análisis de resistencia a la tensión y elongación se muestran en la Tabla 8.

En cuanto a los sistemas DHM/CA (compósitos 7, 8, 9), estos presentan una marcada tendencia a disminuir la elongación del material (Figura 29a), con el incremento del contenido de nanoarcilla Cloisite 20A, a la vez que se incrementa el módulo, convirtiendo al compósito en un material más rígido. Esto puede atribuirse al hecho de que la incorporación de laminillas sólidas, las cuales si bien refuerzan el material debido a su dureza, al mismo tiempo lo vuelven menos elástico ya que limitan el desplazamiento de las cadenas poliméricas. Se observa que entre el compósito 7 y 8, el módulo se incrementa de 6.47 a 9.74MPa, y para el compósito 9 (Figura 29b), la cantidad de carga óptima de nanoarcilla ha sido sobrepasada, ya que el material continúa perdiendo elasticidad mientras el módulo elástico se mantiene.

En el caso de los sistemas DHM/BZ, éstos presentan un buen desempeño en las propiedades mecánicas, ya que aún a elevadas concentraciones de BZ (15% en peso en la mezcla RF), no se observa detrimento pronunciado de la elongación del compósito (Figura 29a), y si un notable aumento en el módulo (Figura 29b). Chen y colaboradores reportaron que la presencia de BZ promueve la dispersión de las partículas de DHM en la matriz polimérica, sobre todo a concentraciones por arriba del 10% en peso de BZ [39], lo que explica la mejora en las propiedades mecánicas de los materiales aquí evaluados.

Por otro lado, los compósitos DHM/MWNT, presentaron una importante reducción de la elongación del material en un intervalo de 68% a 88% de pérdida, yendo de menor a mayor concentración de MWNT (Figura 29). Debido a su forma fibrilar, los nanotubos de carbono, por lo general son utilizados para otorgar rigidez y dureza a los materiales en los que se incluyen [31], además, es bien sabido que los nanotubos de carbono presentan afinidad con los elastómeros, por lo que se puede suponer que los MWNT presentan algún tipo de interacción con la fase elastomérica del SEBS, lo que produce que dicha fase se vuelva más rígida, trayendo como consecuencia la disminución de la capacidad de la elongación del SEBS.

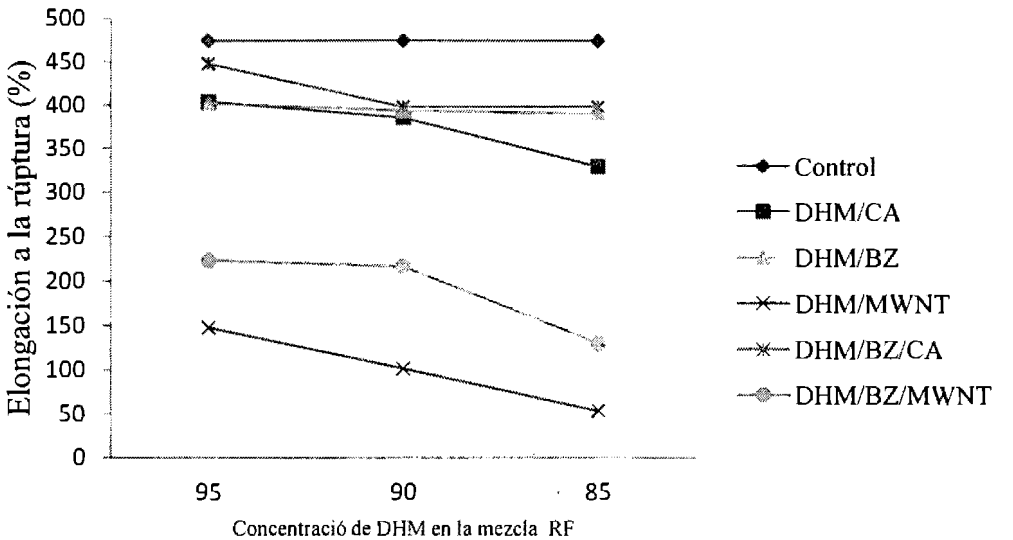
Por su parte, los compósitos tricomponentes DHM/BZ/CA muestran un buen desempeño, ya que la elongación se mantiene en valores equivalentes a los obtenidos solamente con DHM. Lo cual puede deberse a que la cantidad de nanoarcilla contenida en estos compósitos (16, 17, 18) es la adecuada para reforzar el SEBS, sin llegar a afectar de forma notable su elongación debido a la saturación del material con nanoarcilla.

Para el caso del sistema tricomponente DHM/BZ/MWNT se obtuvieron resultados similares a los obtenidos en el sistema binario DHM/MWNT, sin embargo en el sistema tricomponente los cambios no son tan pronunciados, debido a que contienen MWNT en menor proporción, con lo que la posibilidad de obtener una mejor dispersión de MWNT en la matriz se incrementa, ya que, en el fenómeno dinámico de ruptura y aglomeración de cúmulos de MWNT durante el mezclado, la posibilidad de que los aglomerados crezcan es menor al disminuir la cantidad de MWNT disponibles en el sistema.

Tabla 8.- Propiedades mecánicas de compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos, todos los compósitos se encuentran al 60% de carga total.

Compósito		Elongación a la ruptura (%)	Variación Elongación (%)	Esfuerzo a la ruptura (MPa)	Variación esfuerzo (%)	Módulo Elástico (MPa)
SEBS	Control	474.19	*	3.08	*	2.91
Sistema DHM	2	397.33	-16.21	2.41	-21.71	3.81
Sistemas DHM/CA	7	403.80	-14.84	2.64	-14.15	6.67
	8	385.69	-18.66	2.93	-4.81	9.47
	9	329.14	-30.59	3.07	-0.44	9.47
Sistemas DHM/BZ	10	401.97	-15.23	3.02	-1.96	5.58
	11	394.00	-16.91	2.90	-7.32	5.68
	12	390.10	-17.74	2.96	-4.03	8.42
Sistemas DHM/MWNT	13	147.50	-68.89	2.71	-12.04	8.37
	14	101.40	-78.61	3.28	6.37	11.71
	15	53.50	-88.72	3.00	-2.21	16.23
Sistemas DHM/BZ/CA	16	447.70	-5.59	2.91	-5.49	5.94
	17	398.00	-16.06	2.74	-11.16	6.52
	18	398.00	-16.06	2.90	-5.92	7.315
Sistemas DHM/BZ/MWNT	19	223.30	-52.91	2.60	-14.48	7.33
	20	216.50	-54.35	2.46	-20.12	8.34
	21	130.20	-72.54	3.30	7.15	8.46

a)



b)

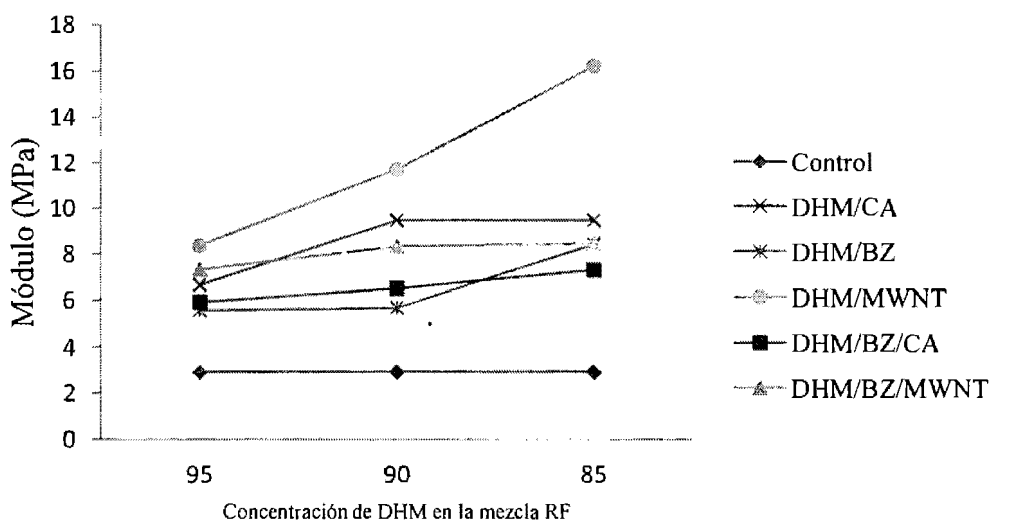


Figura 29.- a) Comportamiento de la elongación a la ruptura de compósitos de DHM/RF libre de halógenos, al variar la relación en peso del contenido de RF. b) Comportamiento del módulo de compósitos de DHM/RF libre de halógenos, al variar la relación en peso del contenido de RF. Compósitos al 60% de carga total.

6.5.2 Efecto de la incorporación de sistemas DHM/RF libre de halógenos, sobre las propiedades térmicas del SEBS.

La incorporación de partículas en resinas poliméricas suele tener un efecto importante en las propiedades térmicas de los materiales en los que se incluyen. La resina de SEBS libre de retardantes a la flama comienza a degradarse alrededor de los 180°C debido a escisiones en los enlaces entre el estireno y el etileno, dando lugar a la depolimerización del material, de donde se formaran grupos acetofenonas en la fracción estirénica y ácidos carboxílicos en la unidad del etileno, además de una gran cantidad de radicales hidroperóxidos, que se descomponen rápidamente en radicales activos alcoxi e hidroxi que inician una reacción en cadena, en la descomposición del material [68], descomponiendo inicialmente la fase estirénica y posterior a esto se genera una segunda caída en 348°C, donde la descomposición acelerada de la fase etileno-buteno ocurre [69]. El SEBS alcanza el 50% de descomposición en 335°C generando un residuo final del 1.37% (Figura 30).

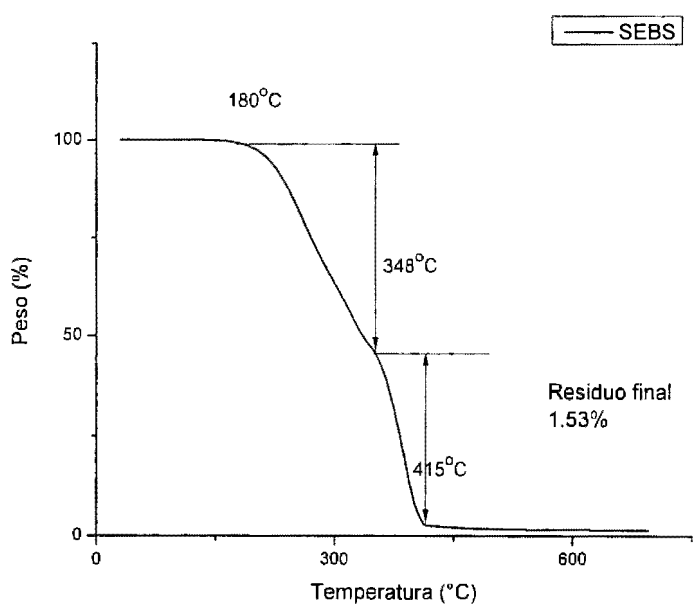


Figura 30.- Termogramas TGA de la resina de SEBS.

Los análisis de estabilidad térmica de los compósitos con sistemas DHM/CA (Figura 31), muestran un incremento en el orden de 10°C, con respecto a los materiales que contienen solamente DHM, (T. descomposición 180°C). Los sistemas DHM/CA comienzan a degradarse alrededor de los 190°C, producto de escisiones de las uniones estireno-etileno del SEBS. La descomposición del DHM es observada alrededor de los 344°C. La segunda pérdida de peso originada por la degradación de la fracción etileno-buteno del SEBS se desplaza de 352°C para la resina de SEBS control, a cerca de 369°C para los compósitos de DHM/CA, el compósito 7 termina su descomposición alrededor de los 460°C, mientras los compósitos 8 y 9 retardan su descomposición hasta 473°C. Mint y colaboradores [70] demostraron que al incorporar 5% de nanoarcillas en una matriz polimérica, ésta puede aumentar su estabilidad térmica hasta en 15°C en relación a la resina virgen, debido al incremento de la tortuosidad del material originado por las nanoarcillas, cabe señalar que entre mejor sea la exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica, mejor será el efecto retardante a la flama de esta sobre el material.

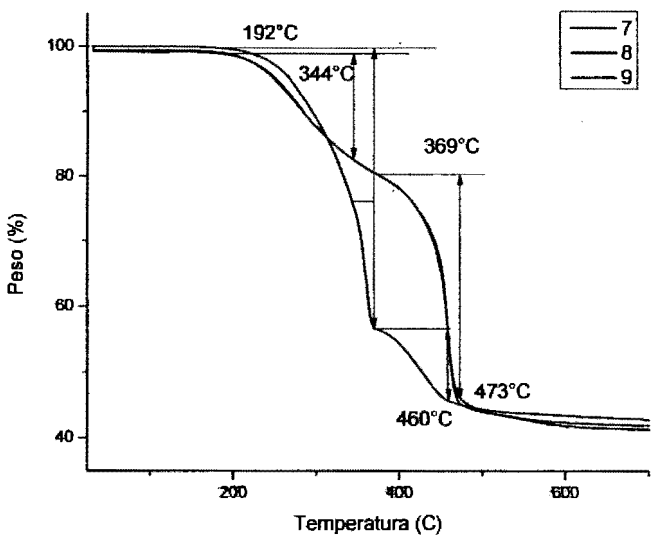


Figura 31.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/CA (95/5) (compósito 7), (90/10) (compósito8), (85/15) (compósito 9), todos al 60% de carga total.

Por otro lado, los compósitos con sistemas DHM/BZ, presentaron un comportamiento análogo a los compósitos con sistemas DHM/CA, concentrando la degradación acelerada alrededor de los 192°C (Figura 32). En estos sistemas se observa una tendencia a aumentar la estabilidad térmica del material conforme se incrementa la cantidad de BZ incorporado al compósito. Este fenómeno se produce porque al combinar DHM y BZ, el flujo de energía en el sistema se reduce considerablemente debido a la deshidratación endotérmica de ambos compuestos, y al incrementar el contenido de BZ, el flujo se disminuye aún más, ya que la entalpía de la reacción de deshidratación del BZ, es inferior a la del DHM [71]. Además, el DHM cataliza reacciones de cristalización del BZ, produciendo compuestos de cinc más estables [38]. Al final del análisis los compósitos generaron un residuo de alrededor del 42% en peso, el cual se encuentra compuesto por óxido de magnesio y óxido de cinc, producidos durante la descomposición del dihidróxido de magnesio y el borato de cinc.

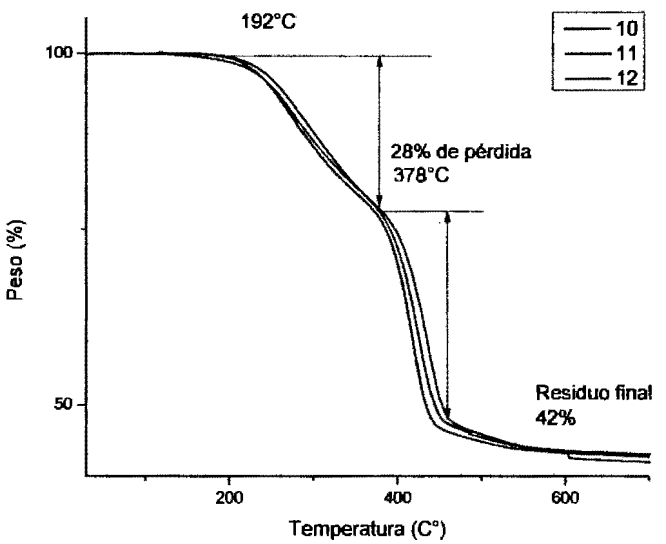


Figura 32.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/BZ (95/5) (compósito 10), (90/10) (compósito11), (85/15) (compósito 12), todos al 60% de carga total.

Por su parte, en los sistema DHM/MWNT, los MWNT generaron un notable incremento en la estabilidad térmica del SEBS (Figura 33), 22°C sobre la temperatura de degradación de la resina y de los compósitos que contenían únicamente DHM (180°C). Este incremento en la estabilidad térmica del material originado por la adición de MWNT, se atribuye a la capacidad que tienen los MWNT para atrapar radicales libres [72, 73], esta particular cualidad puede llegar a crear redes que atrapan radicales libres en el compósito, lo que incrementa la estabilidad térmica del polímero [74]. Los compósitos aquí evaluados, generaron residuos de 36% en peso para compósitos con mezclas 85/15% de DHM/MWNT, 39.39% para sistemas 90/10% y 42.34% en sistemas 95/5% en peso de DHM/MWNT, la cantidad de residuos disminuye al incrementarse el contenido de MWNT, ya que al descomponerse el DHM pierde el 30.5% de su peso, mientras que los MWNT el 86.1%, lo que disminuye la cantidad total de residuos al finalizar el análisis.

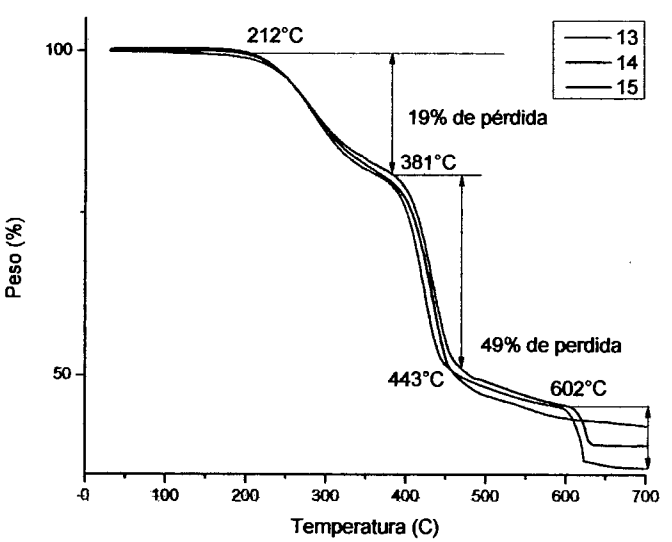


Figura 33.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/MWNT (95/5) (compósito 13), (90/10) (compósito 14), (85/15) (compósito 15), todos al 60% de carga total.

En el caso de los sistemas tricomponentes que contienen la mezcla DHM/BZ/CA, incrementaron la estabilidad térmica del material en el orden de 15°C (Figura 34), los compósitos, comienzan su degradación acelerada en 205°C. No se observa una tendencia clara sobre el efecto de la proporción en que se encuentran las cargas. La segunda caída, producto de la degradación del DHM/BZ, se lleva a cabo en 383, 368, 373°C para los compósitos 16, 17, 18, respectivamente, con residuos del orden del 42.5%, 42.19% y 42.19 en peso, compuesto mayoritariamente por óxido de magnesio, óxido de cinc y montmorollonita.

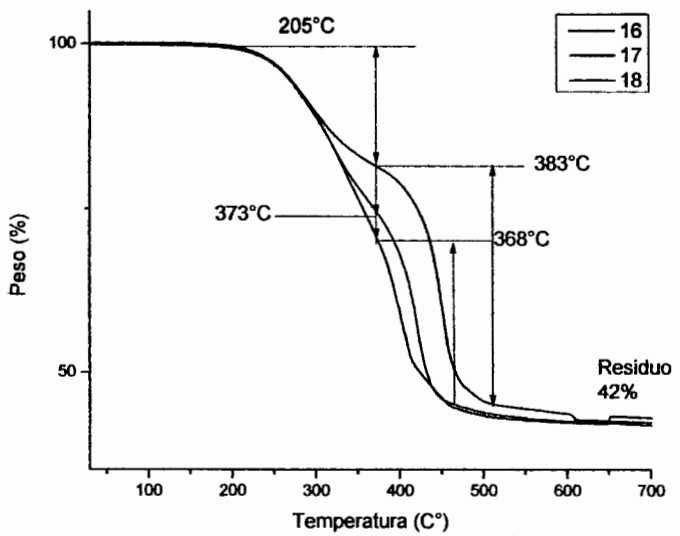


Figura 34.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/BZ/CA (95/2.5/2.5) (compósito 16), (90/5/5) (compósito 17), (85/7.5/7.5) (compósito 18), todos al 60% de carga total.

Ahora bien, a diferencia de los compósitos que contienen DHM/MWNT, los compósitos que contienen los sistemas DHM/BZ/MWNT, no mostraron tendencias claras ligadas a la relación en peso en que se encuentran sus componentes. Estos comenzaron una descomposición acelerada, debido a escisiones de cadena entre los enlaces estireno-etileno alrededor de los 212°C, seguido por una segunda caída acelerada de peso que se

observa en el intervalo de 383-443 °C (Figura 35). Los compósitos generaron un residuo del orden del 42 al 39.67% para los compósitos del 19 al 21. Esta pequeña tendencia en la generación de residuos de los compósitos, se debe a que los MWNT, como se vio en los análisis de TGA, producen una cantidad de residuos muy inferior al producido por el DHM y el BZ.

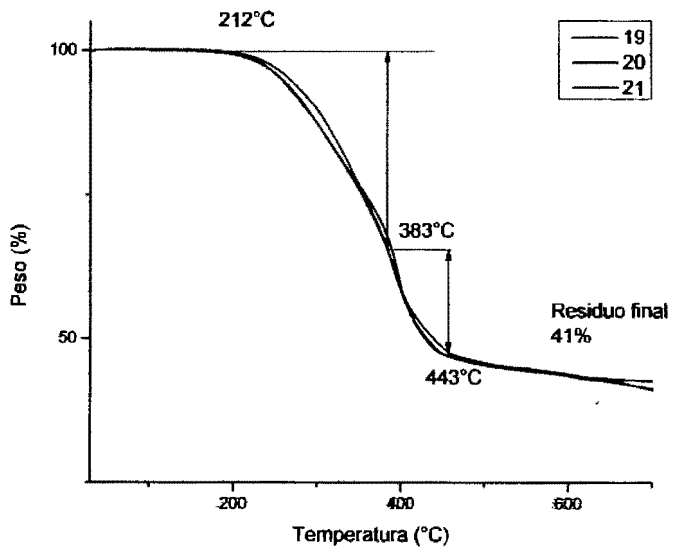


Figura 35.- Termogramas TGA de compósitos con relación DHM/BZ/MWNT (95/2.5/2.5) (compósito 19), (90/5/5) (compósito 20), (85/7.5/7.5) (compósito 21), todos al 60% de carga total.

Es evidente que en todos los casos, la estabilidad térmica del SEBS se incrementa al incorporar los sistemas retardantes a la flama, en algunos casos, como es el de los MWNT este aumento es muy elevado, lo que hace suponer que esto influye de manera importante en cuanto a la protección a la flama del material, ya que si el compósito es más resistente a la degradación, le tomará más tiempo generar los gases de descomposición suficientes para producir una combustión sustentada.

Por otro lado el efecto de las partículas sobre las transiciones térmicas del SEBS, se caracterizaron por medio de un análisis diferencial de barrido (DSC), los resultados obtenidos en este análisis se presentan en la Tabla 9.

A pesar de las altas concentraciones de carga y la variedad de partículas que se incorporaron a la resina de SEBS, no se logran observar cambios considerables en la Tg y Tm en la mayoría de los compósitos. Si se compara la Tg y Tm obtenida de la resina de SEBS (-78°C y 147.03°C respectivamente), con la Tg y Tm de los compósitos analizados, se observa que la mayoría de éstos (sistemas DHM/BZ, DHM/BZ/CA, DHM/MWNT, DHM/BZ/MWNT), presentaron una Tg en un intervalo de -74 a -77°C y una temperatura de fusión en un intervalo de 145-147°C. Incluso los sistemas que contienen MWNT, los cuales presentaron un efecto considerable en la estabilidad térmica, no reflejaron un efecto importante en cuanto a las transiciones térmicas.

El efecto que la partícula tiene sobre la Tg o Tm de un material, se encuentra ligado al incremento de la interface polímero/partícula. De manera general la Tg del SEBS se incrementa por efecto del DHM, pero cuando se aumenta la concentración de partículas de RF libre de halógenos, tiende a retroceder a la temperatura que presenta la resina de SEBS virgen. Estos resultados son beneficiosos, ya que en el caso de un elastómero es preferible que presente una Tg baja.

Cabe señalar que la Tg que se observada en el análisis DSC pertenece a la fracción etileno/butadieno, por lo cual se puede suponer que las cargas no presentan interacción con esta fase, por otro lado debido a que no se logra observar la Tg originada por la fase estirénica, no es posible concluir si alguna de las partículas incorporadas al material, presentan alguna interacción con esta.

Tabla 9.- Transiciones térmicas de compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos, obtenidas por medio de análisis diferencial de barrido, todos los compósitos se encuentran al 60% de carga total.

Compósito		Relación en peso de componentes (%)	Tg (°C)	Tm (°C)
SEBS	Control	*	-78.46	147.03
Sistema DHM	2	*	-74.54	147.11
Sistemas DHM/CA	10	95/5	-67.83	145.61
	11	90/10	-71.67	144.75
	12	85/15	-74.88	147.99
Sistemas DHM/BZ	13	95/5	-76.54	147.48
	14	90/10	-77.45	147.63
	15	85/15	-74.71	145.56
Sistemas DHM/MWNT	16	95/5	-77.57	146.44
	17	90/10	-77.82	146.2
	18	85/15	-76.85	146.22
Sistemas DHM/BZ/CA	19	95/2.5/2.5	-76.83	147.26
	20	90/5/5	-77.64	145.95
	21	85/7.5/7.5	-75.8	146.89
Sistemas DHM/BZ/MWNT	22	95/2.5/2.5	-76.01	147.06
	23	90/5/5	-75	147.2
	24	85/7.5/7.5	-77.23	145.92

6.5.3 Efecto de la incorporación de sistemas DHM/RF libre de halógenos con 60% de carga total, sobre las propiedades de flamabilidad del SEBS.

La flamabilidad de los compósitos que contienen sistemas DHM/RF libre de halógenos, fue caracterizada por medio de análisis UL y cono calorímetro, de donde la prueba de flamabilidad en posición vertical, demostró que los compósitos evaluados (compósitos

del 7-21), presentan una resistencia a la flama insuficiente para recibir clasificación bajo los estándares UL-V.

Por su parte, la prueba de flamabilidad en posición horizontal, reveló que los sistemas DHM/CA (Compósitos 7, 8, 9) presentaron velocidades de quemado que se considera elevadas para un compósito con 60% de carga total (Tabla 10), esto comparado con el sistema que contiene solamente DHM. Se observó que las formulaciones que contienen DHM y CA forman un residuo carbonoso muy resistente, el cual se produce debido a que, cuando el material se suaviza por acción de la temperatura, los efectos termodinámicos originados por la incompatibilidad entre la nanoarcilla y el polímero promueven la migración y acumulación de nanoarcillas en la superficie del material.

Así mismo, cuando se degradan las sales de amonio contenidas en la nanoarcilla, las cargas en ésta cambian, produciendo sitios catalíticos fuertemente protonados en la superficie de la nanoarcilla, lo que genera que ésta comience a atrapar radicales libres productos de la degradación de la resina, los cuales se condensan y forman el residuo carbonoso observado durante el análisis [75]. Se esperaba que dicho residuo brindara una protección eficiente al polímero durante la combustión al generar un efecto de barrera protectora, la cual evitaría la combustión del compósito, pero los resultados obtenidos en la prueba UL-HB evidenciaron que dicha protección no era lo que se esperaba.

Esto puede atribuirse a la falta de compatibilidad entre el polímero y la cloisite 20A, lo que pudo haber generado una mala dispersión de la CA en la matriz de SEBS. Cuando existe una correcta dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica, la cubierta formada por la acumulación de material es compacta y resistente, tal como se ilustra en la Figura 36, sin embargo si la dispersión es mala, la cubierta carbonosa es inconsistente, lo que limita la efectividad de esta en la protección contra las flamas.

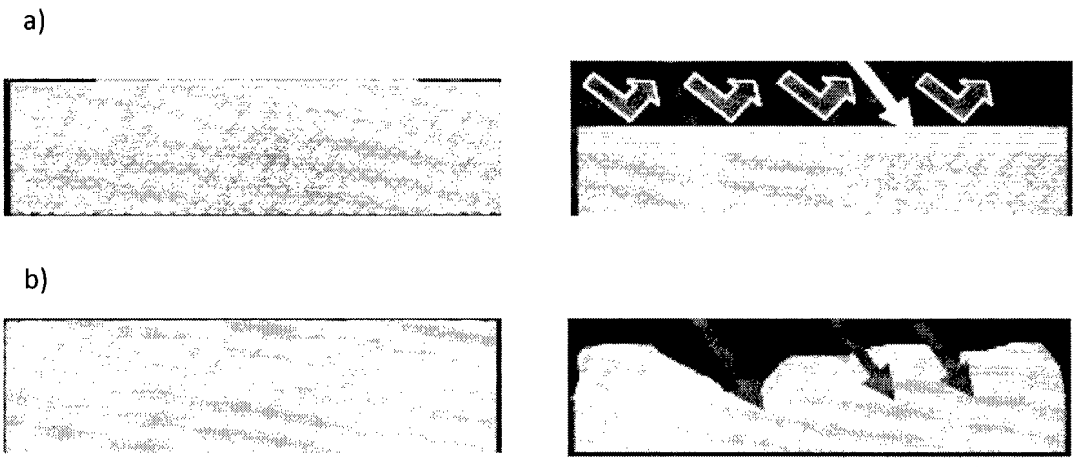


Figura 36.- Efecto de la dispersión de la nanoarcilla sobre la eficiencia de la capa carbonosa. a) buena dispersión, b) mala dispersión.

Al examinar los resultados obtenidos para los compósitos fabricados con el sistema DHM/BZ (compósitos 10, 11, 12), se observa que éstos redujeron de forma razonable la velocidad de quemado, la reacción combinada al fuego del DHM/BZ mostró tener un efecto positivo. Tanto el DHM como el BZ descomponen de forma endotérmica, absorbiendo 1356KJ/Kg y 503KJ/Kg respectivamente [7], pero el principal efecto se atribuye a que la descomposición del DHM cataliza la descomposición del borato de cinc en óxido de cinc y óxido de boro, de donde el óxido de boro se funde y forma capas vítreas. Estas capas vítreas pueden proporcionar protección al polímero, disminuyendo la permeabilidad de los gases de combustión [71]. Estos compósitos generaron residuos frágiles, que se fracturan durante la combustión. En lo que se refiere al efecto de la concentración del BZ, este no puede observarse claramente, ya que los resultados obtenidos son similares para las tres concentraciones de BZ y la desviación estándar en los resultados es alta. En la Tabla 10 se observan las velocidades de quemado de estos materiales.

En lo que respecta a los sistemas DHM/MWNT (Tabla 10), se presenta un comportamiento análogo al anteriormente descrito, en el que no se observa tendencia clara en cuanto al efecto del contenido de los MWNT. Los compósitos 14 y 15 presentaron una baja efectividad en la retardación de la flama, sin embargo el compósito 13 presento una V_q=0. No existen reportes acerca del mecanismo de protección a la flama originado por lo MWNT, la explicación más acertada al respecto, supone que durante el reblandecimiento del polímero, los MWNT migran a la superficie del material formando una capa carbonosa que brinda protección al polímero.

En el caso particular de análisis, la cubierta carbonosa generada por los MWNT no brindó una protección eficiente, y la sustitución de DHM por MWNT, produjo un detrimento del efecto del DHM sobre el polímero. Sin embargo, se observa que, al igual que en el caso del efecto de los MWNT sobre las propiedades mecánicas, en la retardancia a la flama se visualiza que al utilizar cantidades bajas de MWNT, se obtiene resultados más satisfactorios, debido a que es más fácil dispersar de manera adecuada los MWNT a bajas concentraciones.

Por su parte, en lo que a los sistemas tricomponentes se refiere, los compósitos de DHM/BZ/CA (compósitos 16, 17, 18), presentaron un efecto similar a las muestras que solo contenían DHM/CA (Tabla 10), por lo que el bajo rendimiento de este sistema RF, se atribuye a la mala dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica.

Ahora bien los sistemas DHM/BZ/MWNT generaron en el análisis UL-HB los mejores resultados, ya que ninguno de los compósitos de este sistema presentó V_q. Como se menciono anteriormente, la combinación de DHM/BZ disminuye la flamabilidad del material por medio de la descomposición endotérmica de estos dos compuestos, y la catálisis que el DHM tiene sobre la descomposición del BZ para producir óxido de boro [69]. Es probable que la capa carbonosa formada por los MWNT, incremente su eficacia al combinarse con el oxido de boro fundido, el cual puede incrementar la impermeabilidad de la cubierta, cubriendo con una capa vítrea la red carbonosa que forman los MWNT. Además que las concentraciones de MWNT utilizadas en este

sistema es menor a la de los compósitos DHM/MWNT, con lo que se evito la saturación del material con MWNT.

Cabe señalar que el comportamiento de los materiales durante la combustión es de suma importancia, se esperaba que al obtener materiales que generaran cubiertas carbonosas resistentes, mejoraría la resistencia a la flama, sin embargo en este sistema, no se observó dicha tendencia. Así, cuando se analizan los residuos formados por los compósitos de los sistemas DHM/BZ (compósitos 13, 14, 15), estos son muy frágiles en comparación a los obtenidos de los compósitos que contienen DHM/CA, DHM/BZ/CA, DHM/MWNT y DHM/BZ/MWNT, contrariamente, la efectividad de los sistemas DHM/BZ y DHM/BZ/MWNT, fue superior a la de DHM/CA y DHM/MWNT.

La explicación a este efecto se encuentra en la manera en que se lleva a cabo la combustión de las probetas y las deformaciones que éstas sufren al quemarse. Así, durante la combustión de los compósitos que contienen nanoarcilla CA en su formulación, las probetas se deforman de tal manera que la región en combustión, se va posicionando en vertical, lo que origina que una mayor cantidad de energía irradie la superficie de la probeta, incrementando la retroalimentación de energía sobre el material (Figura 37a).

Por otro lado, los compósitos que contienen DHM/BZ se fracturan constantemente mientras las flamas avanzan sobre la probeta de análisis. Estas fracturas retiran regiones inflamadas del material que se apagan al caer, con lo que se extraen cantidades importantes de calor del sistema en combustión (Figura 37b). Por su parte los compósitos que contiene MWNT, al igual que los que contienen nanoarcilla CA, sufren deformaciones considerables sin fracturarse, pero en este caso la deformación se da de tal manera, que las llamas generadas irradian el material en una proporción muy baja, lo que disminuye la retroalimentación de energía proveniente de las flamas que sufre el compósito. Además, la cubierta carbonosa producida por los sistemas DHM/BZ/MWNT, brinda una protección eficiente ~~al po~~límero, originando que la llama avance muy lentamente sobre el material, incluso, provocando su extinción (Figura 37c).

Tabla 10.- Velocidades de quemado en posición horizontal de compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos con 60% de carga total.

Compósito		Composición en peso de mezcla RF (%)	V_q (mm/min)	Desviación estándar	Disminución de la V_q (%)
SEBS	Control	0	44.37	4.00	*
Sistema DHM/CA	7	95/5	19.58	0.62	55.88
	8	90/10	19.80	0.33	55.38
	9	85/15	21.35	0.90	51.88
Sistema DHM/BZ	10	95/5	15.26	0.80	65.60
	11	90/10	13.14	6.18	70.40
	12	85/15	13.72	9.53	69.07
Sistema DHM/MWNT	13	95/5	0.00	0.00	100.00
	14	90/10	18.40	0.54	58.52
	15	85/15	14.03	0.45	68.38
Sistema DHM/BZ/CA	16	95/2.5/2.5	20.36	1.42	54.09
	17	90/5/5	20.71	0.48	53.32
	18	85/7.5/7.5	21.14	2.11	52.35
Sistema DHM/BZ/MWNT	19	95/2.5/2.5	0.00	0.00	100.00
	20	90/5/5	0.00	0.00	100.00
	21	85/7.5/7.5	0.00	0.00	100

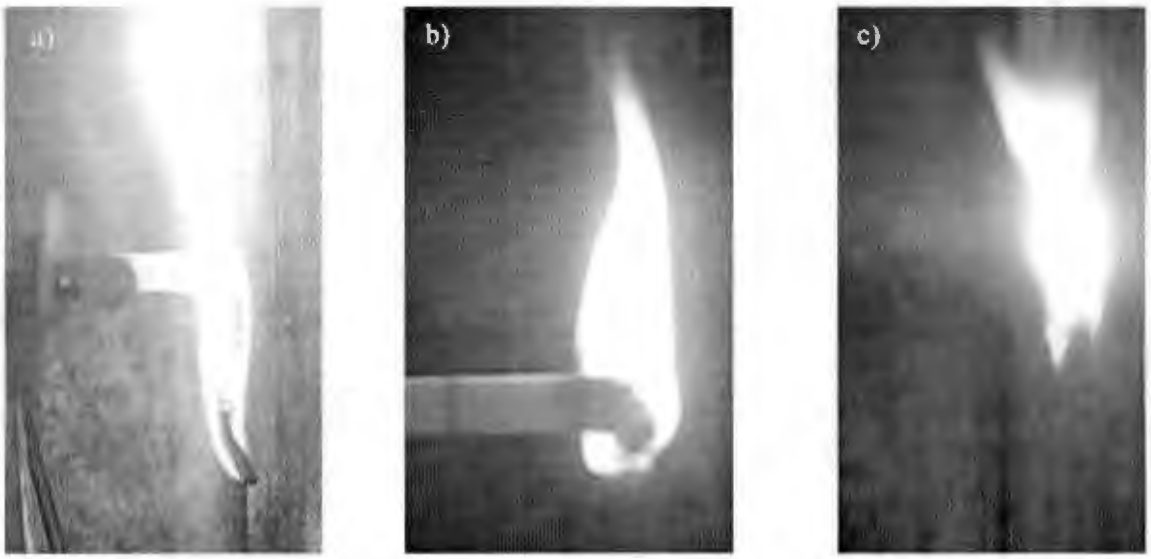


Figura 37.- Combustión de compósitos que contienen, a) DHM/CA, b) DHM/BZ, c) DHM/MWNT.

Así pues, de acuerdo a los resultados de las pruebas UL, se puede decir que bajo las condiciones de evaluación efectuadas en esta sección, el mejor sistema retardante a la flama en un escenario de combustión libre es el sistema DHM/BZ/MWNT, ya que estos compósitos lograron disminuir la V_q a 0, y evitaron el riesgo de propagación de flama suprimiendo el goteo por medio de la formación de un residuo sólido.

Dado los resultados obtenidos en las pruebas UL, se realizó el análisis de flamabilidad de los compósitos DHM/RF libre de halógenos en cono calorímetro. Ya que ésta presenta mayor confiabilidad para determinar la flamabilidad de los materiales. Los resultados de estos análisis se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11.- Parámetros obtenidos en el análisis de cono calorímetro, para compósitos con sistemas DHM /RF libre de halógenos, al 60% de carga total.

Compósitos		PHRR (kW/m^2)	Tig (s)	Tiempo al PHRR (s)	Tiempo al PHRR-Tig (s)	Avg. HRR (kW/m^2)
SEBS	Control	1636	26.67	102	75.33	546.00
Sistema DHM/CA	7	362.67	45.00	166.33	121.67	160.67
	8	357.33	43.33	154.00	110.67	182.67
	9	406.67	42.00	137.33	95.33	206.67
Sistema DHM/BZ	10	325.33	44.33	166.67	122.33	132.33
	11	318.67	41.33	152.67	111.33	131.00
	12	322.33	40.00	170.00	126.67	130.67
Sistema DHM/MWNT	13	370.67	41.33	147.33	106.00	148.00
	14	419.00	48.67	132.67	84.00	168.00
	15	483.67	45.00	136.33	91.33	197.33
Sistema DHM/BZ/CA	16	339.33	43.33	182.00	138.67	150.00
	17	320.67	41.00	153.67	109.67	179.67
	18	371.00	43.67	163.33	119.67	194.00
Sistema DHM/BZ/MWNT	19	333.67	38.00	167.00	129.00	126.33
	20	372.33	42.33	149.33	107.00	145.33
	21	409.67	42.33	134.67	92.33	169.33

Continuación de la Tabla 11.

Compósitos		Humos liberados (m^2/m^2)	THR (NJ/m^2)	MARHE (kW/m^2)	FIGRA (kW/m^2s)
SEBS	Control	1220	89.97	606	16.15
Sistema DHM/CA	7	852.00	63.60	202.67	2.20
	8	860.33	66.87	211.67	2.34
	9	873.00	65.40	231.00	2.98
Sistema DHM/BZ	10	761.33	65.83	192.33	1.95
	11	767.00	64.30	193.00	2.09
	12	786.33	64.77	189.67	1.91
Sistema DHM/MWNT	13	743.67	63.50	208.67	2.54
	14	863.00	62.30	215.67	3.16
	15	976.00	66.83	229.67	3.55
Sistema DHM/BZ/CA	16	860.33	63.83	196.00	1.88
	17	949.00	63.40	212.67	2.08
	18	949.00	64.10	218.00	2.29
Sistema DHM/BZ/MWNT	19	743.00	62.33	193.33	2.01
	20	773.67	65.83	212.33	2.51
	21	980.67	67.20	232.00	3.07

Uno de los parámetros que expresa mejor el comportamiento de la combustión de los compósitos es la tasa de liberación de calor (HRR) [47], En la Figura 38 se observan los comportamientos del HRR del SEBS y de los distintos sistemas de compósitos fabricados, se puede ver como el HRR del SEBS forma una curva aguda, con un valor máximo muy elevado (PHRR), lo que indica que la liberación de calor se da de forma rápida, lo que es señal de una velocidad de combustión muy elevada. Al comparar el comportamiento del HRR de la resina control de SEBS con los compósitos formulados, es notoria la disminución del PHRR, y la liberación de calor por parte de los materiales se da de una forma lenta. Lo que es señal de una la importante disminución de la

flamabilidad que ha sufrido el material, generado por los compuestos RF que se le han incorporado.

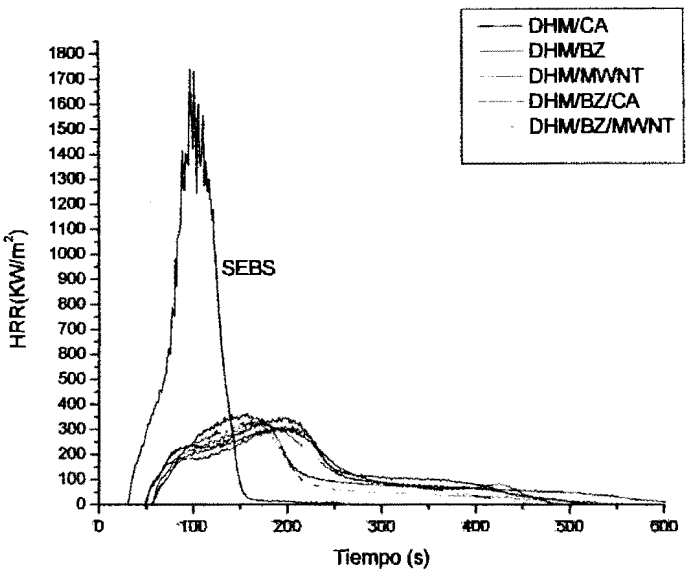


Figura 38.- Termogramas del HRR de los análisis de cono calorímetro.

Al observar cada una de las formulaciones por separado, se puede ver que para el sistema DHM/CA (Figura 39), el compósito 7 y 8 presentan en el HRR un pico (hombro) a los 80s, lo cual indica la presencia de una fractura en la capa carbonosa producida por la migración de la nanoarcilla, lo que genera la liberación de parte del calor generado durante la combustión, produciendo el pico observado. Conforme avanza la combustión del compósito, una mayor cantidad de nanoarcilla migra a la superficie del material, incrementando el espesor y la estabilidad de la cubierta carbonosa, volviéndose más estable y capaz de soportar la presión de los gases generados por la pirolisis del material (300s).

En el compósito 9 se presentó el fenomeno conocido como flash, lo que significa que existen destellos de flama al inicio de la combustión, esto indica que la relación oxígeno/combustible presente no es suficiente para sustentar la combustión. Así mismo

se presenta un solo pico muy amplio, con valores de PHRR mayores, por lo que se puede suponer que el material se ha saturado de nanoarcilla, lo que puede llegar a disminuir la dispersión de estas en la matriz polimérica, generando la disminución en la resistencia a la flama del material.

Al observar en conjunto los valores del PHRR, estos se desplazan hacia tiempos menores al incrementar el contenido de CA, lo que indica que el Tig, tiempo al PHRR y el tiempo a PHRR-Tig disminuyen. En los resultados reportados en la Tabla 11 se puede visualisar que el PHRR tiende a incrementarce y la curva del HRR (Figura 39) a disminuir paulatinamente con el incremento del contenido de nanoarcilla, lo que permite concluir que el mejor efecto RF se da a bajas concentraciones de CA, en este caso en particular el compósito 7.

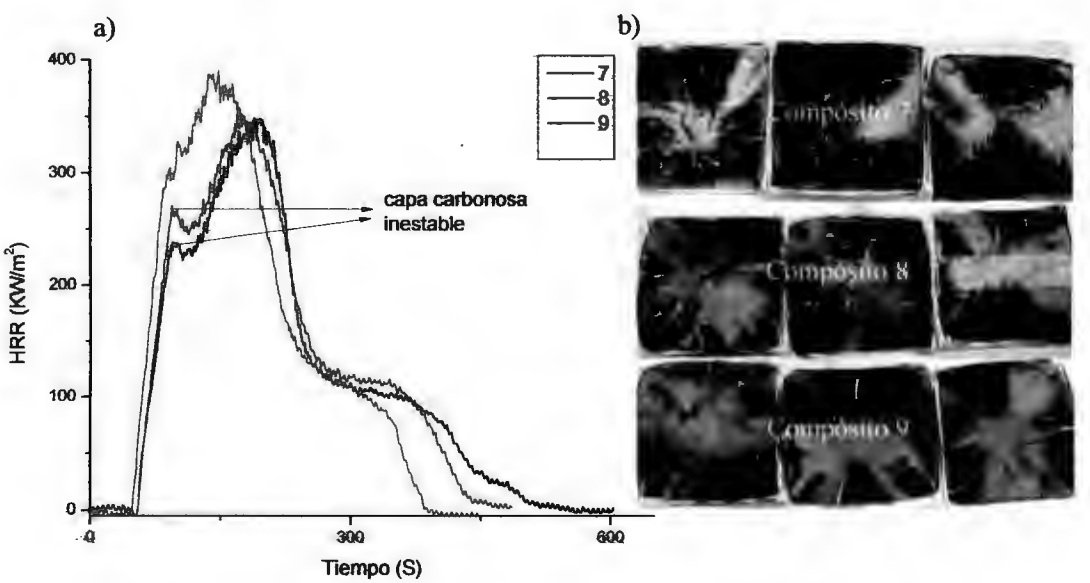


Figura 39.- a) Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/CA (95/5) (compósito 7), (90/10) (compósito8), (85/15) (compósito 9), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos en el análisis de cono calorímetro.

Para el caso de los sistemas con DHM/BZ, se observa que estos compósitos presentaron una curva amplia y un comportamiento monomodal del HRR (Figura 40), es decir presentan un solo PHRR, el cual es bajo si se compara con los otros sistemas RF evaluados.

Por otro lado, no se evidenció una tendencia en cuanto al efecto del incremento de borato de cinc sobre el PHRR, pero puede apreciarce en la Figura 40 como la curva del HRR se desplaza hacia tiempos mayores (de 40 a 44s), lo que propicia que los parámetros relacionados con el tiempo se incrementen. Esto se constata en la Tabla 11, donde se observa como el tiempo al PHRR y el tiempo al PHRR-Tig se incrementan, por su parte el Tig disminuye con el incremento de borato de cinc en el compósito, esto significa que a pesar de que el material es más fácil de encender, la propagación de las flamas sobre el mismo es más lenta, lo que se atribuye al incremeto de la impermeabilidad del material debido a la posible formación óxido de boro, generado por la descomposición del borato de cinc, catalizada con el dihidróxido de magensio [69].

Los valores de MARHE para el compósito 12 disminuye ligeramente, indicando que la capacidad para sustentar las flamas de este material es inferior al de los compósitos 10 y 11, sin embargo el FIGRA el cual es el parámetro que indica que tan rápido crecen las flamas, se mantiene sin variaciones significativas. Estos resultados demuestran que los compósitos con DHM/BZ mostraron los mejores resultados en cuanto retardancia a la flama en un escenario de combustion forzada.

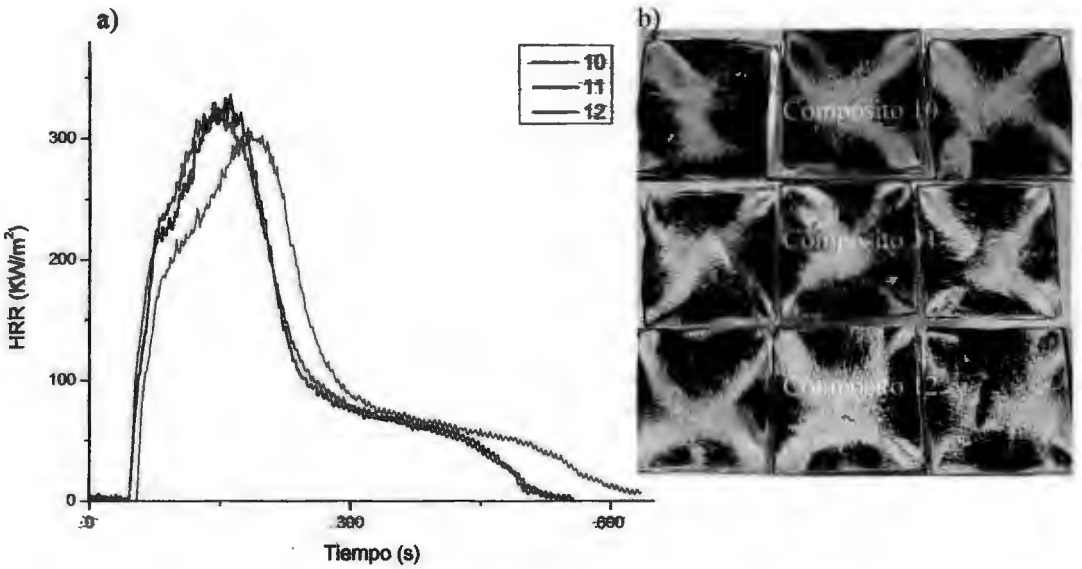


Figura 40.- a) Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/BZ (95/5) (compósito 10), (90/10) (compósito 11), (85/15) (compósito 12), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos del análisis de cono calorímetro.

Los compósitos formulados con DHM/MWNT (compósito 13, 14, 15), presentaron flamas muy grandes durante la prueba, así como valores de PHRR muy elevados en comparación a los otro materiales evaluados(Tabla 11). El comportamiento del HRR se observa en la Figura 41, en donde se visualiza la aparición de un PHRR secundario cerca del final del análisis, lo que sugiere la fractura de una capa carbonosa que se formó en la superficie del compósito durante el análisis, debido a la migración de los MWNT a la superficie del material, la combustion de gases inflamables residuales que se encontraban atrapados al interior de dicha capa, generaron la aparición del hombro formado al final del análisis.

Se puede observar como el PHRR se incrementa y la curva de HRR se vuelve más aguda al aumentar el contenido de MWNT en los compósitos, lo que indica que la cubierta carbonosa formada por los MWNT se vuelve menos eficiente, ademas de un considerable crecimiento de la producción de humos.

Este incremento en la producción de humos se debe principalmente a que como se mencionó anteriormente, el DHM es un efectivo supresor de humos ya que atrapa partículas liberadas durante la combustión del material[63], pero al sustituir una fracción considerable de DHM por MWNT, esta adsorción de partículas disminuye ya que los MWNT no presentan esta propiedad. Es probable que el detrimento de los otros parámetros que señalan la resistencia a la flama tales como el PHRR, FIGRA, MARHE, sea debido a que las cantidades de MWNT incorporadas a las formulaciones 14 y 15 sea muy alta, y ésto aunado a la elevada concentración de DHM contenido en los compósitos dificulte la adecuada dispersión de los MWNT en el material, generando la baja eficiencia en la resistencia a la flama de estos sistemas.

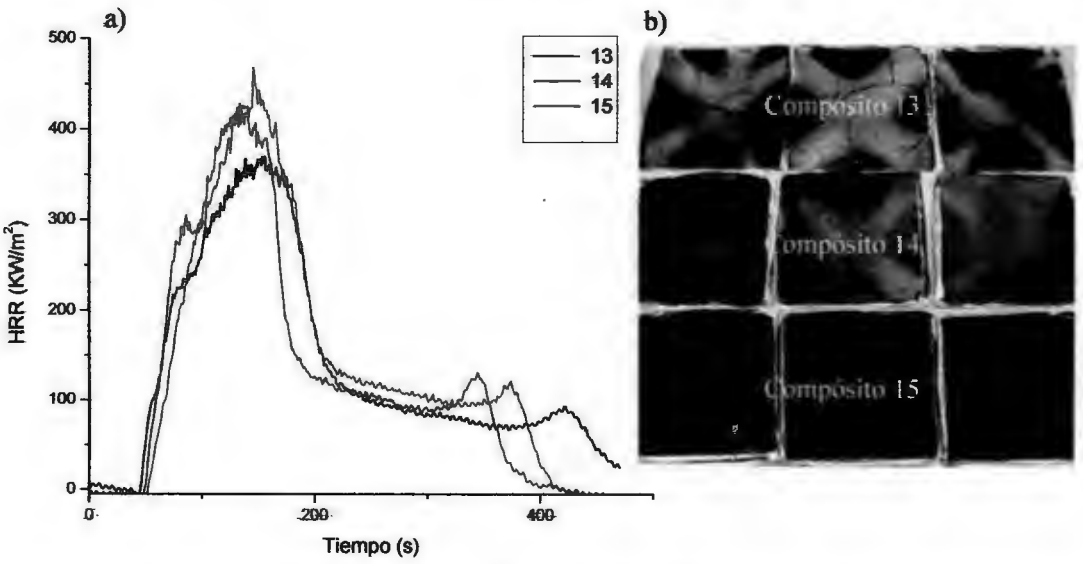


Figura 41.- a) Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/MWNT (95/5) (compósito 13), (90/10) (compósito 14), (85/15) (compósito 15), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos del análisis de cono calorímetro.

A partir del compósito 16 al 21, todas las formulaciones contienen sistemas tricomponentes. El comportamiento del HRR del compósito 16, el cual contiene una combinación de DHM/BZ/CA se puede ver en la Figura 42. Este presenta un hombro a la izquierda del PHRR, que sugiere que hubo cierta producción de capa carbonosa desde

el inicio de la combustión hasta alcanzar una capa estable, lo que genera que la caída del HRR sea tan extensa.

De igual manera que para los compósitos con DHM/CA, se observa al comparar las curvas de HRR que la resistencia a la flama disminuye al incrementar el contenido de CA. Por otro lado, los valores de PHRR son mejores a los obtenidos para los sistemas DHM/CA y DHM/MWNT. Sin embargo, fueron incapaces de superar los resultados de resistencia a la flama que presentan los compósitos con DHM/BZ, por lo que la mejora en la resistencia a la flama de los compósitos con sistemas DHM/BZ/CA, se atribuye al efecto sinérgico generado por la mezcla DHM/BZ, sin que la CA participe de forma importante, esto debido a la falta de un tratamiento superficial adecuado en la nanoarcilla, que propicie la correcta exfoliación de estas en la matriz de SEBS, la cual se presume, no se logró a causa de la incompatibilidad hinerente entre la nanoarcilla de caracter inorgánico y la resina orgánica.

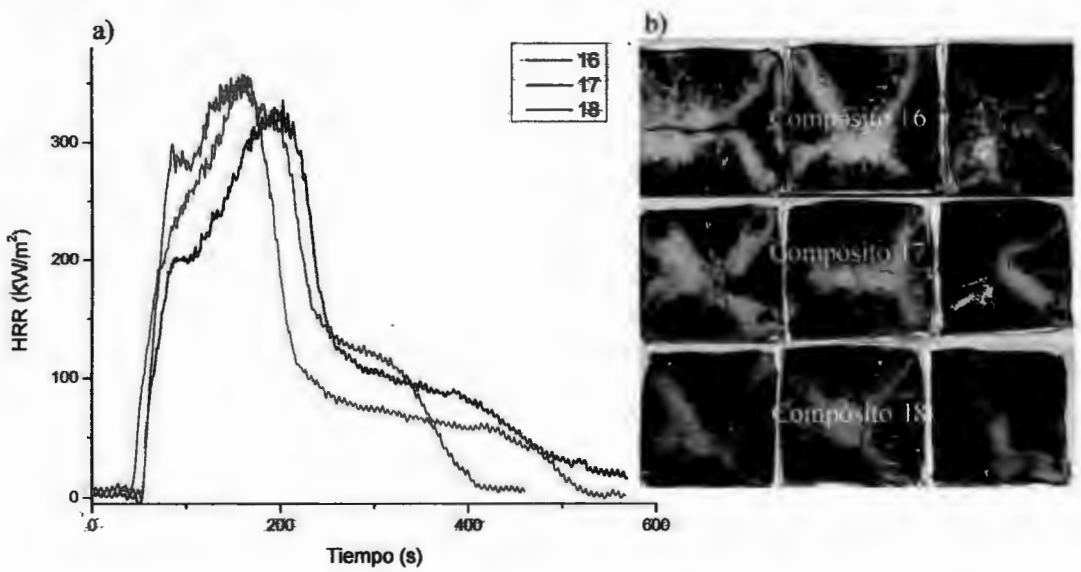


Figura 42.- a) Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/BZ/CA (95/2.5/2.5) (compósito 16), (90/5/5) (compósito 17), (85/7.5/7.5) (compósito 18), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos del análisis de cono calorímetro.

Por su parte, los compósitos con sistemas retardantes a la flama DHM/BZ/MWNT etiquetados del 19 al 21, presentaron un HRR monomodal , sin ningún hombro, ni PHRR secundario, además de presentar una prolongada liberación de calor (Figura 43), lo que indica la formación de una cubierta protectora estable. De la Tabla 11, así como de la Figura 43 se observa una clara tendencia de la reducción de la resistencia a la flama conforme aumenta el contenido de MWNT en los compósitos. Los parámetros de flamabilidad obtenidos para los compósitos 20 y 21 resultaron ser muy elevados al compararlos con los otros sistemas evaluados, exceptuando el compósito 19, en el cual se obtuvieron parámetros de flamabilidad equiparables con los obtenidos en los sistemas de DHM/BZ.

Los comportamientos mencionados en éste y en los sistemas anteriores pudieran atribuirse a que la cantidad de retardante a la flama libre de halógenos adicionado a los sistemas, no ha sido correctamente dispersado en el compósito y por lo tanto, la eficacia en la retardancia a la flama disminuye, esto se puede inferir al observar efecto que se obtuvo de la incorporación de MWNT y nanoarcillas en la propiedades mecánicas del SEBS, en donde se observó claramente como la elongación y el módulo se deterioraban al incrementar el conotenido de las cargas, efecto generado seguramente a ala presencia de aglomerados que actuan como puntos de falla durante los anális mecánicos, y en el caso de la resistencia a la flama, esta baja dispersión genera capas carbonosas poco eficientes, lo que genera que la eficacia de la retardancia a la flama disminuya.

Por otro lado, cabe mencionar que los compósitos que contienen DHM/BZ/MWNT, fueron los compósitos que obtuvieron mejor respuesta en los análisis UL (V_q=0). Al igual que en los compósitos DHM/MWNT, el deterioro en los parámetros de resistencia a la flama que se presentan en los compósitos, se deben principalmente a la sustitución de DHM por MWNT, debido a que los MWNT no presentan descomposición endotérmica, lo que incrementa los parámetros relacionados con la liberación de energia, sin adsorber partículas producto de la descomposición del polímero, lo que trae como consecuencia el incremento del total de humos liberados.

Sin embargo, dicha disminución en la resistencia a la flama se observa únicamente cuando se incorporan cantidades elevadas de MWNT. Así, el compósito 19, al cual se agregó únicamente 2.5% en peso de MWNT en la mezcla de RF, no mostró evidencia de estos detrimentos y sí controló de forma eficiente la flamabilidad del material en la prueba UL en posición horizontal. Por tal razón, este sistema parece tener un prometedor efecto sinérgico sobre el material.

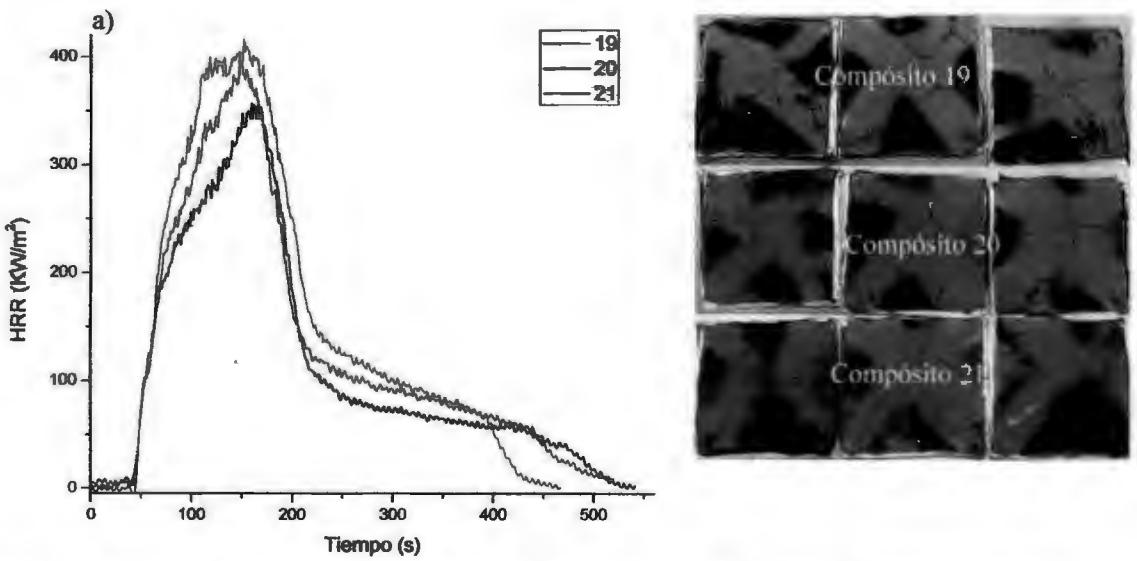


Figura 43.- a) Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM/BZ/MWNT (95/2.5/2.5) (compósito 19), (90/5/5) (compósito 20), (85/7.5/7.5) (compósito 21), todos al 60% de carga total, b) residuos obtenidos del análisis en cono calorímetro.

En general, las diferencias encontradas entre los distintos compósitos no son muy grandes, pero se observan algunas mejoras a considerar. Los compósitos que contienen DHM/BZ, obtuvieron los mejores resultados en cuanto a la reducción de la energía liberada por la combustión, el PHRR, MARHE. La combinación DHM/BZ/MWNT presentó un buen efecto en cuanto los parámetros relacionados con los tiempos de combustión, además demostraron ser muy efectivos en las pruebas UL.

La ventaja en cuanto a la disminución de calor liberado que presentan los sistemas DHM/BZ, sobre DHM/MWNT, se debe a que el borato de cinc al igual que el DHM se descompone de forma endotérmica (503KJ/Kg de BZ), por lo tanto el efecto en la sustitución del DHM no se hace tan evidente, sin embargo, en los sistemas en los que se incorporó MWNT, esta absorción de energía no se efectúa, por lo que los parámetros relacionados con la emisión de energía se incrementan (Tabla 11). El efecto de los MWNT, se limita a generar una barrera física (capa carbonosa) que obstaculiza el avance de las flamas [35].

Ahora bien, haciendo un balance general de los resultados obtenidos de la caracterización de los compósitos con sistemas DHM/RF libre de halógenos, y prestando especial atención a los resultados obtenidos en la resistencia a la flama de los materiales evaluados, en este caso destaca la superioridad de los sistemas DHM/BZ y DHM/BZ/MWNT.

6.6 Efecto de la incorporación de sistemas micro/nanométrico, sobre las propiedades físico-mecánicas del SEBS.

En los últimos años uno de los campos con mayor perspectiva en la ciencia de polímeros ha sido el desarrollo de materiales nanoestructurados [64], debido a que éstos ofrecen ventajas significativas sobre las formulaciones convencionales. Entre estas ventajas se encuentra el incremento del área interfacial por volumen de partícula, disminución del umbral de percolación (no aplica en partículas esféricas), alta densidad de partículas por volumen de partículas, obtención de menores distancias inter-partículas en la matriz. Estas características en conjunto, originan que se potencialice el efecto de la partícula sobre la matriz en la que se encuentra incluida.

En la sección 6.4.1 se realizaron estudios sobre el efecto de la incorporación de DHM micrométrico y nanométrico, sobre las propiedades mecánicas del SEBS, donde se observó el efecto que negativo que se tiene sobre las propiedades mecánicas del material

el usar elevadas cantidades de carga nanométrica. Tomando en cuenta resultados de análisis efectuados en compósitos de SEBS durante este trabajo, se observó que no es necesario aplicar elevadas cantidades de carga nanométricas a los compósitos, evidenciándose que al sustituir una fracción del 2% de partículas de tamaño micrométrico por carga nanométrica, la resistencia a la flama del material mejora, disminuyendo la V_q del material en 8%, en comparación con un compósito que contiene solamente DHM micrométrico.

Con la finalidad de comprender mejor el efecto que se produce al incorporar pequeñas fracciones de nanopartículas y encontrar la relación micro/nanopartícula adecuada, que presente el máximo efecto en la retardancia a la flama y el mínimo en el detrimento de las propiedades mecánicas, se evaluaron compósitos que contienen sistemas de partículas tratadas de DHM en combinación micro/nanométricas en tres diferentes proporciones, presentes en la Tabla 12.

Tabla 12.- Compósitos con mezclas micro/nanométricas, al 60% de carga total.

Compósito	**SEBS (%)**	**M_T (%)**	**N_T (%)**	**Relación micro/nanométrico (%)**
Control	100	*	*	*
22	40	58.8	1.2	98/2
23	40	57.6	2.4	96/4
24	40	56.4	3.6	94/6

M_T: Partícula de tamaño micrométrico de DHM con tratamiento superficial.
N_T: Partícula de tamaño nanométrico de DHM con tratamiento superficial.

6.6.1 Efecto de la incorporación de mezclas de partículas micro/nanométricas, sobre las propiedades mecánicas del SEBS.

Se evaluó el efecto de incorporar mezclas de partículas de DHM micro/nanométricas sobre las propiedades mecánicas del SEBS, por medio de pruebas de resistencia a la tensión y elongación de los compósitos que contienen éstas formulaciones. En los resultados presentados en la Tabla 13 se observa que al agregar la mezcla micro/nanométrica 98/2 al compósito, no tiene un efecto de consideración sobre la elongación del material, sin embargo al incrementar el contenido de carga nanométrica, se observa una tendencia en la que el porcentaje de elongación disminuye cerca de 5% con cada aumento de 2% en el contenido de partículas nanométricas en la mezcla de DHM micro/nanométrico (Figura 44), lo que se atribuye al incremento en la superficie de acción del DHM sobre el SEBS originado por la disminución de tamaño en la partícula.

Tabla 13- Resultados de análisis de resistencia a la tensión y elongación compósitos con mezclas de DHM micro/nanométrico, al 60% de carga total

Compósito	Relación micro/nano	Elongación a la ruptura (%)	Variación de Elongación (%)	Esfuerzo a la ruptura (MPa)	variación esfuerzo (%)	Módulo (MPa)
Control	*	474.19	100	3.08	100	2.91
2	100/0	397.33	-16.21	2.41	-21.71	3.81
22	98/2	393.85	-16.94	2.54	-17.39	4.87
23	96/4	370.10	-21.95	2.42	-21.31	4.88
24	94/6	346.61	-26.90	2.26	-26.49	5.21

En lo referente al módulo elástico, al incorporar mezclas micro/nanométrico 98/2 y 96/4 al 60% de carga total, el módulo se incrementa en 27% y 28% en comparación al módulo obtenido con el compósito que solo tiene partícula micrométrica. Por su parte con la mezcla micro/nanométrico 94/6 el módulo se incrementa en un 36%, y continua incrementándose hasta llegar por encima del 500% de su valor, de manera semejante a lo observado en el compósito que contiene 60% de carga nanométrica (compósito 3) de la sección 6.4.1.

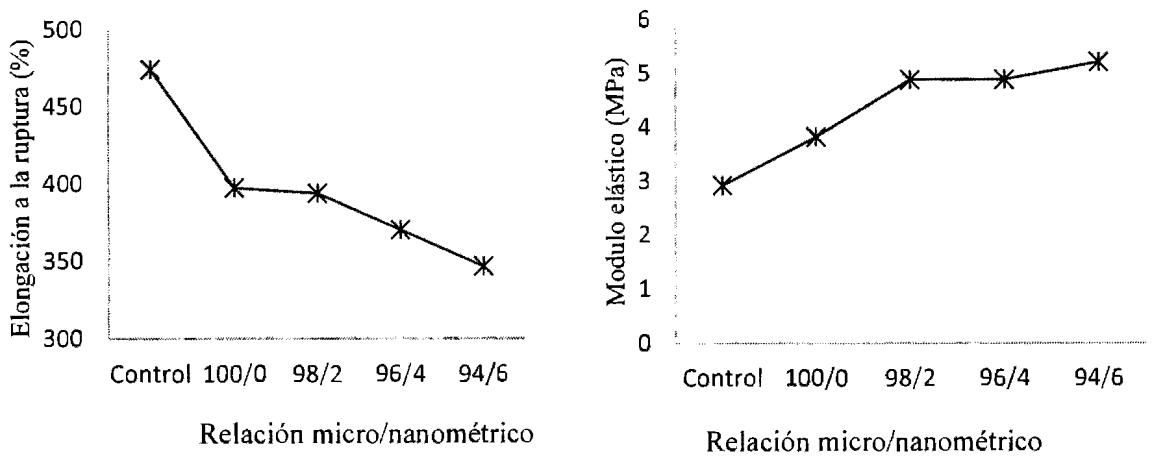


Figura 44.- Propiedades mecánicas de compósitos con relación DHM micro/nanométrico (100/0) (compósito 2), (98/2) (compósito22), (96/4) (compósito 23) y (94/6) (compósito 24), todos al 60% de carga total.

6.6.2 Efecto de la incorporación de sistemas micro/nanométrico, sobre las propiedades térmicas del SEBS.

En el análisis termogravimétrico (Figura 45), se observa que los compósitos no muestran un cambio considerable en cuanto al inicio de la degradación en comparación a la resina de SEBS, pero sí en la velocidad a la que ésta ocurre, esto debido a que cuando se comienza a descomponer el DHM (alrededor de 353°C) enfría el sistema debido a la

descomposición endotérmica de este compuesto, lo que trae como resultado que la velocidad a la que se descompone el compósito disminuya de los compósitos. Al final del análisis los compósitos generaron residuos en el orden del 42%, conformado en su mayor parte por óxido de magnesio producto de la degradación del DHM.

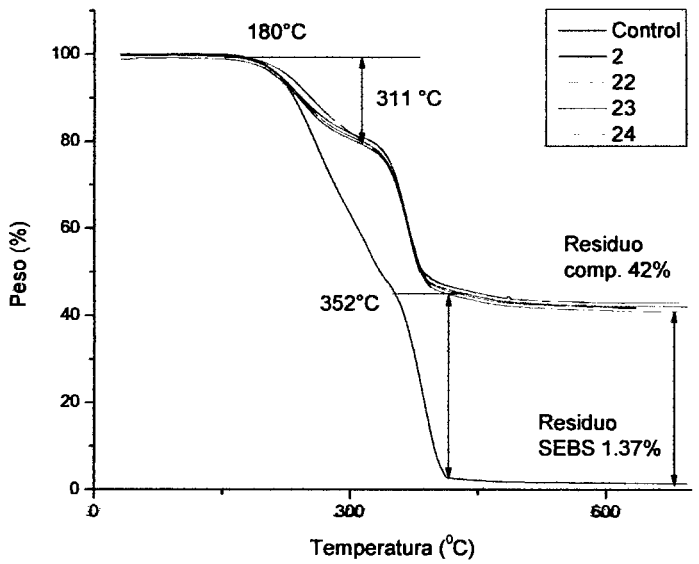


Figura 45.- Termogramas TGA, con relación DHM micro/nanométrico (100/0) (compósito 2), (98/2) (compósito22), (96/4) (compósito 23) y (94/6) (compósito 24), todos al 60% de carga total.

Por otro lado, se realizó un análisis DSC, para determinar el efecto de las mezclas de DHM en la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de fusión (Tm). La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos en el análisis DSC. Estos revelan que no existen cambios considerables en la temperatura de transición vítrea (Tg) ni en la temperatura de fusión del material (Tm) originados por la adición de partículas nanométricas al compósito. Solo se observa un ligero aumento en la Tg y una pequeña disminución de la Tm, al comparar la resina control con los compósitos. Las transiciones térmicas de un polímero puede incrementarse o disminuir cuando le es incorporado partículas de algún tipo, el incremento o disminución de las temperaturas de

transición dependen de la estructura del polímero y de la modificación de la partícula (si presenta o no modificación, tipo de agente modificante)[76]. Rittigstein y Torkelson [77] reportaron que al incorporar partículas de sílica en una matriz de PMMA la Tg de éste disminuye sin embargo, al incorporarlas en una matriz de PS, la Tg se mantiene igual, y en el caso de la poli (2-vinil piridina), se incrementa [77]. Estas diferencias se encuentran ligadas a la interacción entre el modificante y el polímero, cuando la interface polímero partícula es buena, la Tg se incrementa o bien mantiene su valor, pero cuando la adhesión en la interface es mala, la Tg tiende a decrecer [76]. Debido a esto, no es posible predecir cuál será el comportamiento de las transiciones de un determinado polímero al incorporar en su matriz un cierto tipo de partícula, sin embargo, para este caso en particular se puede decir que existe una buena interacción SEBS/DHM, originada por el tratamiento superficial que presenta la partícula, ya que las transiciones térmicas no se vieron afectadas por la incorporación del DHM.

Tabla 14.- Resultados de análisis DSC en los compósitos con mezclas de DHM micro/nanométrico, al 60% de carga total.

Compósito	Relación micro/nano	Tg (C°)	Tm (C°)
Control	*	-78.46	147.03
2	100/0	-72.23	146.48
22	98/2	-75.80	144.94
23	96/4	-78.36	146.27
24	94/6	-74.54	147.11

6.6.3 Efecto de la incorporación de sistemas micro/nanométrico, sobre las propiedades de flamabilidad del SEBS.

En la evaluación de la resistencia a la flama UL-V de los compósitos 22, 23, 24, al igual que en los materiales presentados anteriormente (compósitos del 1-21), ninguno llego

clasificar para la prueba de flamabilidad en posición vertical, todos se consumieron por completo.

En cuanto al análisis en posición horizontal, ninguno de estos tres compósitos mostraron velocidad de quemado, extinguieron la llama antes de la línea de referencia de 25mm que establece la norma UL-HB. Comparando este resultado con el obtenido para los compósitos 1, 2, los cuales contienen 60% en peso de DHM micrométrico, se evidencia una mejora en la retardancia a la flama originada por la adición de las fracciones nanométricas al compósito, sin llegar a afectar de forma considerable la propiedades mecánicas.

Esta mejora, puede atribuirse a los incrementos en la superficie de acción de la partículas sobre el polímero y la diminución de la permeabilidad a los gases originados por las partículas nanométricas, lo que provoca una mejor transferencia de energía polímero/partícula, es decir, la absorción de energía producida por la descomposición del DHM (1356 KJ/Kg) es más eficiente. Además, al incrementar la barrera a los gases, origina que los gases de descomposición del SEBS, deban de recorrer un camino más tortuoso, disminuyendo la disponibilidad de combustible en la región en combustión (Figura 46).

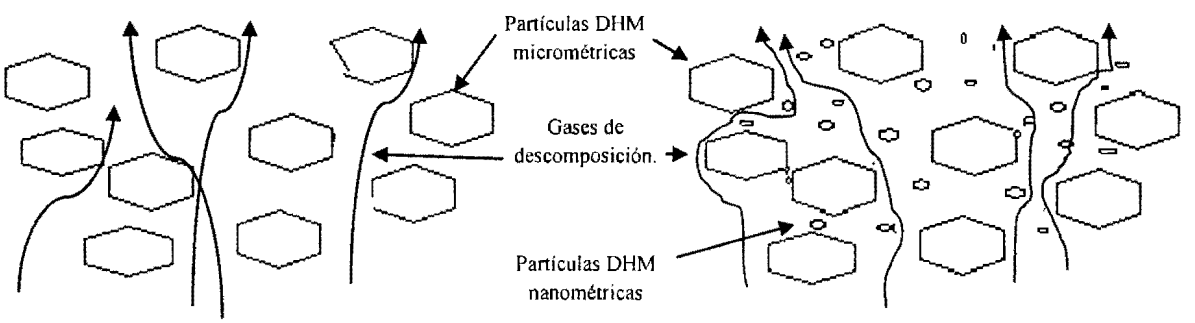


Figura 46.- Disminución de permeabilidad a los gases de los compósitos debido a la presencia de partículas nanométricas.

Debido a que por medio de los análisis UL no fue posible determinar de forma efectiva las diferencias en la flamabilidad de los compósitos 22, 23, 24, se optó por hacer los análisis de flamabilidad por medio de la técnica de cono calorímetro. Para poder observar las diferencias en los efectos producidos entre las partículas micrométricas y los sistemas micro/nanométricas, se analizó también el compósito 2, el cual está constituido por 40% en peso de SEBS y 60% de partículas de DHM micrométrico con tratamiento superficial (partícula M_T).

En la Tabla 15 se observa una importante disminución de los parámetros de flamabilidad entre el SEBS control y los compósitos, el THR disminuye de forma considerable, debido a la energía que adsorbe el DHM durante la reacción de descomposición, aunado a que la cantidad de combustible disponible es menor en el compósito que en el SEBS. Tal como se observó durante las pruebas UL, el DHM disminuye la cantidad de humos liberados, cerca del 50% en comparación con la resina de SEBS e incrementa el tiempo a la ignición alrededor del 60%.

Tabla 15.- Parámetros obtenidos en el análisis de cono calorímetro, para compósitos con sistemas DHM micro/nanométrico, al 60% de carga total.

Compósito	Relación micro/nano	PHRR (kW/m^2)	Tig (s)	Tiempo al PHRR(s)	Tiempo al PHRR-Tig (s)
Control	*	1636	26.67	102	75.33
2	100/0	327.33	42.33	146.00	103.67
22	98/2	337.67	43.67	151.00	104.00
23	96/4	343.00	46.67	160.00	114.33
24	94/6	335.00	43.33	151.33	108.00

Continuación de la Tabla 15

Compósito	Relación micro/nano	Humos liberados (m^2/m^2)	THR (NJ/m^2)	MARHE (kW/m^2)	FIGRA (kW/m^2s)
Control	*	1220.00	89.97	606.00	16.15
2	100/0	689.00	64.80	189.67	2.24
22	98/2	640.00	63.50	186.00	2.26
23	96/4	679.33	63.37	183.00	2.15
24	94/6	613.33	64.00	187.00	2.22

Al comparar los resultados obtenidos entre los diferentes compósitos, se observa que no existe una diferencia considerable, entre los parámetros relacionados con la liberación de energía. Parámetros como el calor total liberado (THR), mostraron resultados semejantes. Esto se debe a que los compósitos evaluados en este análisis (Compósitos 2, 22, 23, 24), contienen aproximadamente la misma composición y la misma cantidad de masa, lo único que varía es el tamaño de las partículas contenidas, por lo que haciendo un balance general de energía, deben desprender cantidades similares de calor.

Por su parte, al observar los parámetros relacionados con el tiempo, se observa un incremento paulatino de éstos, conforme aumenta la cantidad de carga nanométrica.

Tig Comp. 100% DHM micrométrico < Tig Comp. relación micro/nano 98/2 < Tig Comp. relación micro/nano 96/4.

Tiempo al PHRR Comp. 100% DHM micrométrico < Tiempo al PHRR Comp. relación micro/nano98/2 < Tiempo al PHRR Com. relación micro/nano 96/4 .

Tiempo al PHRR-Tig Compósito 100% DHM micrométrico < Tiempo al PHRR-Tig Compósito relación micro/nano98/2 < Tiempo al PHRR-Tig Compósito relación micro/nano96/4.

Como se mencionó durante la prueba UL, el incorporar partículas nanométricas al compósito, incrementa la barrera a los gases producidos durante la descomposición del polímero (Ver Figura 46), lo que origina que estos tarden más tiempo en llegar a la zona donde se está llevando a cabo la combustión, incrementando los parámetros antes mencionados.

Sin embargo, el compósito 24 (DHM relación micro/nano 94/6) presenta comportamientos anómalos en lo que se refiere la tendencia de incrementar los parámetros relacionados con el tiempo, lo cual pudiera atribuirse a una mala dispersión de las partículas de DHM en este compósito.

Los termogramas que expresan el comportamiento del HRR obtenido en el análisis de las diferentes muestras se presentan en la Figura 47. Al observar la evolución del HRR no se distingue tendencia alguna en cuanto al valor del PHRR producido por la incorporación de las nanopartículas, por otro lado en la Tabla 15 se observa un desplazamiento del PHRR hacia tiempos más largos conforme aumenta el contenido de nanopartículas en el sistema, lo que se considera una mejora en lo que a retardancia a la flama se refiere.

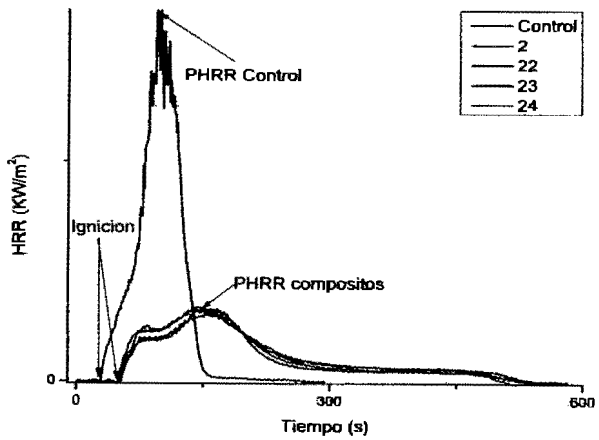


Figura 47.- Termogramas del HRR de muestra control y compósitos con relación DHM micro/nanométrico (100/0) (compósito 2), (98/2) (compósito22), (96/4) (compósito 23) y (94/6) (compósito 24), todos al 60% de carga total.

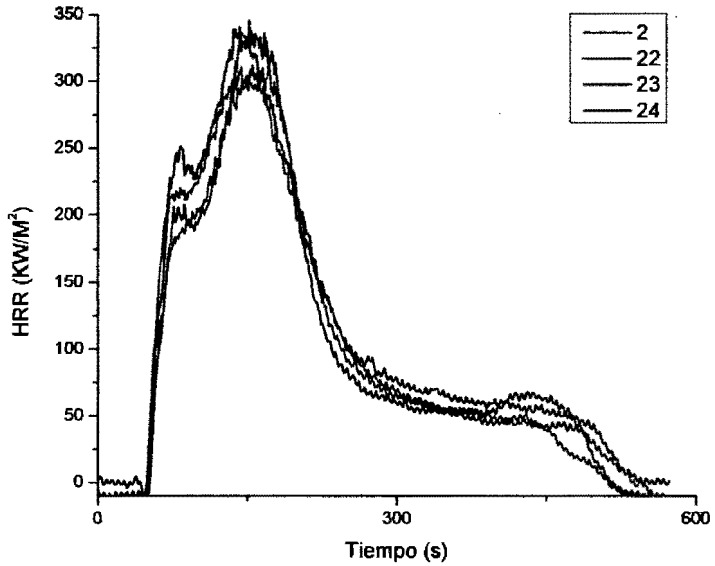


Figura 48- Termogramas del HRR de compósitos con relación DHM micro/nanométrico (100/0) (compósito 2), (98/2) (compósito22), (96/4) (compósito 23) y (94/6) (compósito 24), todos al 60% de carga total.

En lo que concierne a los valores de PHRR, THR observados en el análisis de cono calorímetro, no se generan diferencias en la reducción de estos parámetros, como consecuencia de la incorporación de fracciones de carga nanométrica al compósito, más aún las diferencias en los valores de MARHE, FIGRA, son muy pequeñas y no se consideran de gran impacto para el material.

Al complementar los resultados obtenidos en los tres análisis de flamabilidad (UL-V, UL-HB, cono calorímetro) efectuado a los compósitos 2, 22, 23, 24, se puede inferir que el efecto del DHM ocurre mayormente durante las etapas previas a la combustión, retrasando la ignición del material (Figura 47) y la velocidad a la que los productos de la degradación llegan a la zona de combustión. No hay evidencia de que el agua producida durante la descomposición del DHM tenga un efecto de consideración en la fase gaseosa del sistema en combustión. Así mismo, las combinaciones micro/nano no tienen efecto en la reducción del PHRR.

En general, al incorporar mezclas de DHM micro/nanométrico en los compósitos al 60% de carga total, se observa una mejora en la resistencia a la flama en escenarios de combustión libre (Análisis UL) al incorporar pequeñas fracciones de partículas nanométricas al compósito. Sin embargo, el análisis en cono calorímetro, reveló que no hay una diferencia contundente en la resistencia a la flama en un escenario de combustión forzada [22]. Los análisis mecánicos indicaron que al aumentar el contenido de la partícula nanométrica, se incrementa el deterioro de las propiedades mecánicas, por lo que al hacer una relación resistencia a la flama / detrimento de propiedades mecánicas, una relación de carga micro/nanométrica 98/2% en peso es la mejor opción, ya que esta combinación logra obtener una V_q=0 y el efecto negativo sobre las propiedades mecánicas es mínimo.

6.7 Efecto del método de fabricación y la dispersión de partículas en los compósitos multicomponentes.

Teniendo en cuenta las conclusiones parciales de los apartados anteriores en cuanto a la concentración de MWNT, el efecto de la incorporación de pequeñas cantidades de DHM nanométrico, sobre el DHM únicamente micrométrico (c.a 92/8) y la importancia de la dispersión de las cargas en una matriz polimérica, en esta sección se presenta el efecto del método de fabricación de los nanocompósitos (mezclador interno y extrusión doble husillo), tomando como base para ello los siguientes sistemas, DHM/BZ en relación 85/15 al 60% de carga total y el DHM/BZ/MWNT en relación 95/4/1, en este último caso, con 55% de carga total (Tabla 16).

Tabla 16.- Compósitos multicomponentes elaborados en mezclador interno y extrusión, al 60 y 55% de carga total.

Compósitos		Relación RF	Mezclador interno	Extrusión	SEBS (%)	M_T (%)	N_T (%)	BZ (%)	MWNT (%)
DHM/BZ	25	85/15	X		40%	49.98	1.2	9	*
DHM/BZ	27	85/15		X	40%	49.98	1.2	9	*
DHM/BZ/MWNT	26	95/4/1	X		45%	51.2	1.04	2.2	0.55
DHM/BZ/MWNT	28	95/4/1		X	45%	51.2	1.04	2.2	0.55

6.7.1 . - Morfología de los compósitos multicomponentes.

En relación a la morfología de los compósitos multicomponentes con los sistemas DHM/BZ (compósitos 25 y 27) y DHM/BZ/MWNT (compósitos 26 y 28), se observó por STEM, las micrografías de los compósitos 25 y 27 se presentan en las Figuras 49 y 50. Se observa que, debido a la elevada cantidad de carga utilizada para fabricar los compósitos (60% en peso), es muy difícil obtener una buena dispersión de las partículas en la matriz polimérica. Sin embargo, al comparar las Figuras 49 y 50 correspondientes al sistema DHM/BZ, se observan en el compósito fabricado por mezclador interno aglomerados de nanopartículas de DHM de hasta 5x2 μm de longitud, dichos aglomerados no se visualizan en la micrografía obtenida del mismo sistema pero fabricado por medio de extrusión (Figura 50). De igual manera, este mismo patrón de aglomerados se observan para las micrografías de los compósitos con sistemas DHM/BZ/MWNT. Resulta complicado definir cuál es la matriz con la mejor dispersión, pero al observar la micrografía de la Figura 52, se visualizan aglomerados de nano partículas con mejor dispersión, con lo que se confirma la eficiencia del método de extrusión para generar una mejor dispersión de las partículas en el polímero.

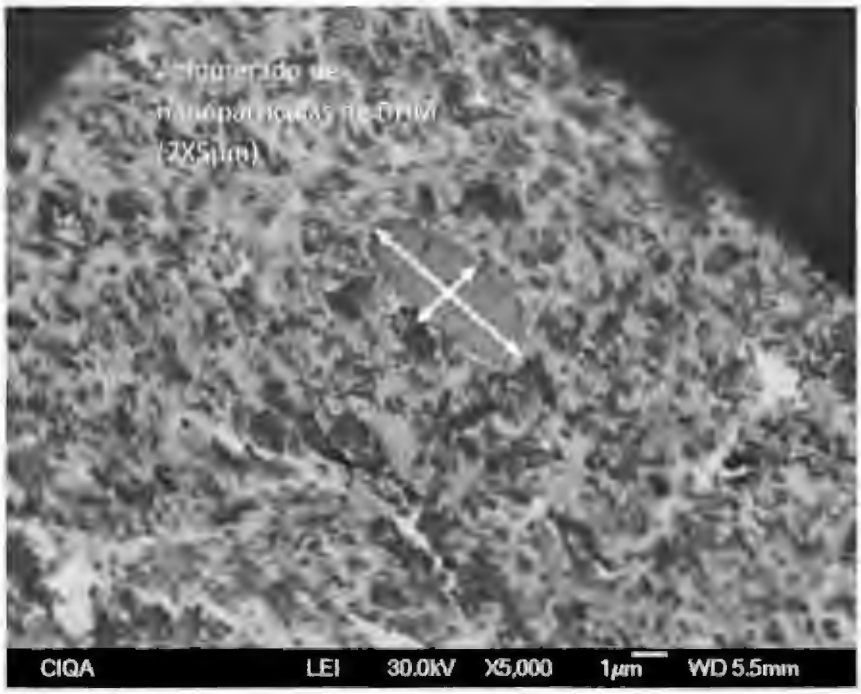


Figura 49.- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ (85/15), fabricado por mezclador interno (Compósito 25), obtenida por medio de STEM.

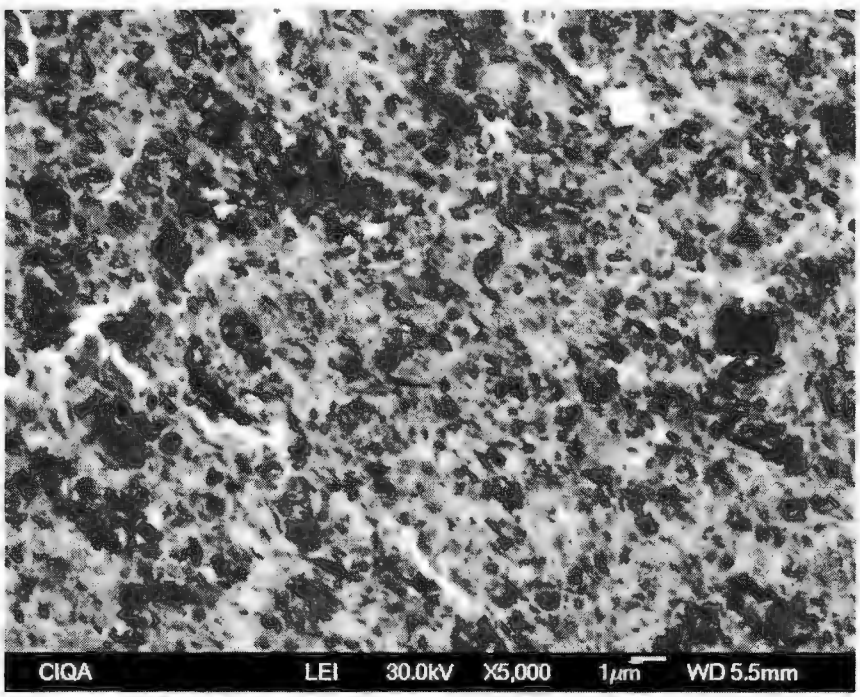


Figura 50- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ (85/15), fabricado por extrusión (Compósito 27), obtenida por medio de STEM.

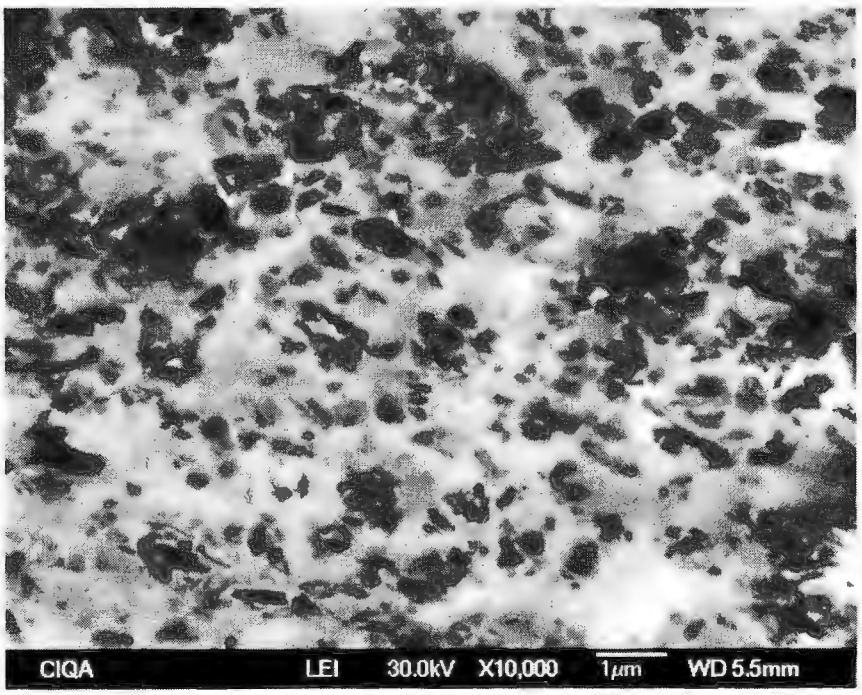


Figura 51- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ/MWNT (95/4/1), fabricado por mezclador interno (Compósito 26), obtenida por medio de STEM.

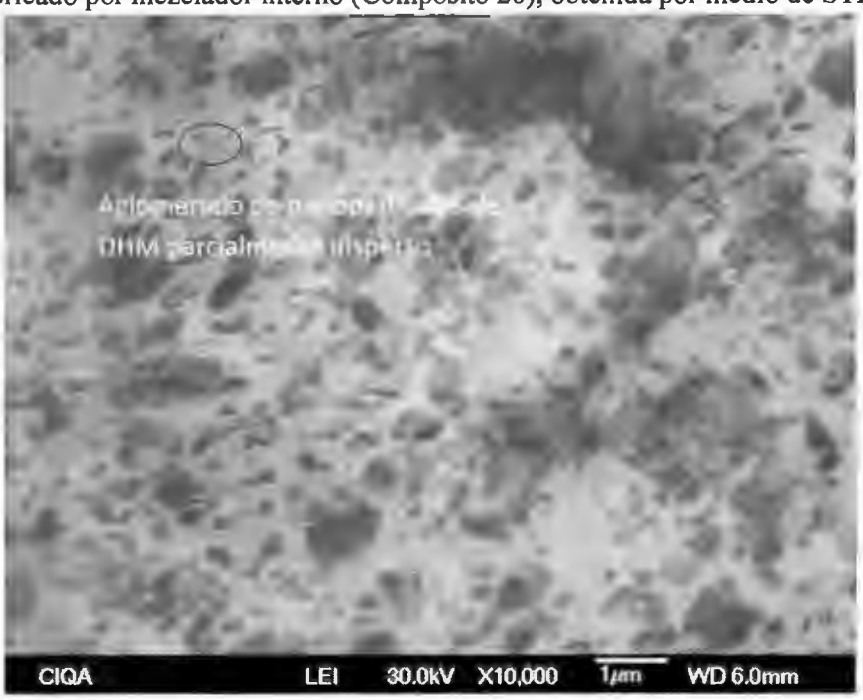


Figura 52- Morfología del compósito multicomponente con relación DHM/BZ/MWNT (95/4/1), fabricado por extrusión (Compósito 28), obtenida por medio de STEM.

6.7.2 Efecto del método de fabricación y la dispersión de partículas, sobre las propiedades mecánicas del SEBS.

En la Figura 53 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de resistencia a la tención y elongación, en la Figura 53a se observa que tanto el sistema DHM/BZ, como el sistema DHM/BZ/MWNT, incrementaron su elongación, al ser procesados por medio de extrusión. El sistema DHM/BZ incrementó su elongación de 324 (compósito 25) a 347% (compósito 27) mientras que el sistema DHM/BZ/MWNT se incrementó de de 347 (compósito 26) a 361% (compósito 28). Las mejoras en la elongación del material pueden atribuirse al incremento en la dispersión de las partículas en el compósito, producido por los altos esfuerzos de corte que promueven la ruptura de los aglomerados de partículas, durante el proceso de extrusión. Por otro lado, el módulo de los materiales (Figura 53b) disminuyó ligeramente, pero esta disminución no llega a ser de consideración.

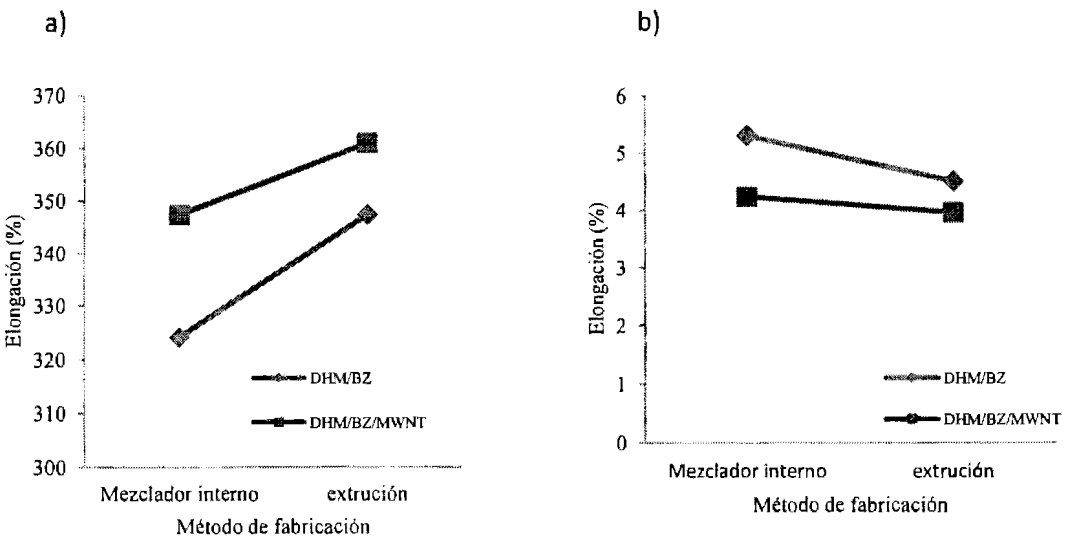


Figura 53.- Propiedades mecánicas de compósitos multicomponentes.

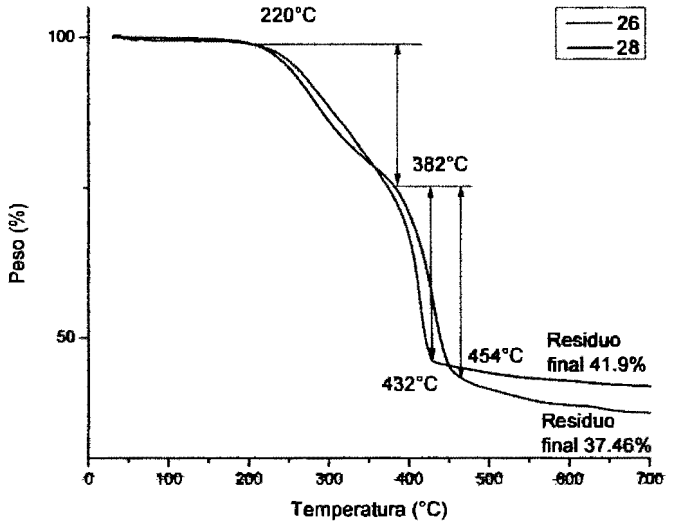


Figura 55.- Termogramas TGA de compósitos multicomponentes DHM/BZ/MWNT con relación (95/4/1), fabricado en mezclador interno (compósito 26), y fabricado por extrusión (compósito 28), al 55% de carga total.

En cuanto al efecto que tuvo el método de fabricación del material sobre las transiciones térmicas del SEBS no es posible hacer un comparativo entre los compósitos multicomponentes y los evaluados previamente durante este trabajo, ya que debido a problemas técnicos, fue necesario, realizar este último análisis en un equipo diferente. En general, los parámetros obtenidos en los análisis de los compósitos multicomponentes son ligeramente menores a los obtenidos en los compósitos anteriores, dicha variación se atribuye a diferencias en la sensibilidad de la celda, utilizada en los diferentes equipos de DSC. Los resultados obtenidos en los análisis de los compósitos multicompoentes se ilustran en la Tabla 17.

En este caso, al igual que en los compósitos evaluados anteriormente, no se observa un efecto sobre la Tg y la Tm de los compósitos de SEBS producido por la incorporación de las partículas al compósito. De tal suerte que el método de fabricación del compósito, no provocó un efecto sobre las transiciones térmicas del material.

6.7.3 Efecto del método de fabricación y la dispersión de partículas, sobre las propiedades térmicas del SEBS.

Por otro lado, si bien el proceso de extrusión promueve la dispersión de las partículas en la matriz polimérica de acuerdo a lo observado en las micrografías, las condiciones a las que se somete el material durante su procesamiento, puede degradar y/o deteriorar la matriz polimérica [78], De ahí que se evaluara el efecto que obtuvo el método de procesamiento sobre la estabilidad térmica del material.

La Figura 54 muestra los termogramas TGA, efectuados a los compósitos multicomponentes DHM/BZ, elaborados por medio de mezclador interno y por extrusión. Se observa que ambos compósitos comienzan su degradación acelerada en 200°C, pero durante la segunda caída, el compósito 27, fabricado por el método de extrusión, comienza la segunda caída en 386°C presentando 25% de pérdida de peso mientras que el compósito 25, fabricado en mezclador interno, lo hace a 395°C. Al final del análisis se generó un residuo de 42.95% para el compósito 25 y 40% para el compósito 27, lo que hace suponer que se presentó una pérdida de partículas durante el proceso de elaboración por medio de extrusión. Esta pérdida es la responsable de la disminución de la estabilidad térmica del material, aunque la mayor parte de este efecto se atribuye a la degradación de la resina, originado por los altos esfuerzos de corte presentes durante el proceso de extrusión. Se presume que la pérdida de partículas ocurre durante el premezclado que se realizó a las formulaciones, previo a la extrusión.

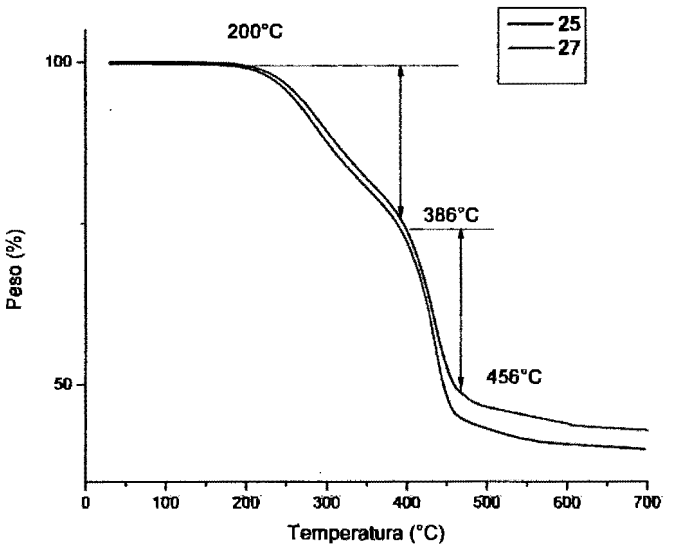


Figura 54.- Termogramas TGA de compósitos multicomponentes DHM/BZ con relación (85/15), fabricado en mezclador interno (compósito 25), y fabricado por extrusión (compósito 27), ambos al 60% de carga total.

En cuanto a los compósitos DHM/BZ/MWNT, se observa que tanto el compósito fabricado en mezclado interno (compósito 26), como el fabricado por extrusión (compósito 28), comienzan su degradación térmica en 220°C (Figura 55). Pareciera que el compósito 28 es más estable a la degradación, sin embargo la segunda pérdida de peso de este compósito ocurre en el intervalo de 372-432°C, mientras que para el compósito 26, esto sucede en el intervalo 382-454°C. Al final del análisis, el compósito 26 generó 41.9% en peso de residuos, mientras el compósito 28 generó solamente 37.46%, por lo que se presume, que también en este caso hubo pérdidas de partículas durante el premezclado del material. Este tipo de pérdidas, son inevitables e inherentes del proceso, ya que no es posible extraer el 100% del material que se introduce en el mezclador de sólidos. Al igual que para los sistemas de DHM/BZ, las disminución en la estabilidad térmica se atribuye en mayor proporción a la degradación del polímero por efecto del método de extrusión, que a la diferencia en el contenido real de carga incorporado al compósito.

Tabla 17.- Transiciones térmicas de compósitos multicomponentes fabricado en mezclador interno y por extrusión.

Compósito		Relación en peso de componentes (%)	Tg (°C)	Tm (°C)
DHM/BZ Mezclador interno	25	85/15	-65.85	154.47
DHM/BZ extrusión	27	85/15	-67.21	153.38
DHM/BZ/MWNT Mezclador interno	26	95/4/1	-66.07	154.05
DHM/BZ/MWNT extrusión	28	95/4/1	-67.78	153.03

6.7.4 Efecto del método de fabricación y la dispersión de las partículas, sobre las propiedades de flamabilidad del SEBS.

La flamabilidad de los compósitos multicomponentes fabricados en mezclador interno y los fabricados por extrusión, se evaluó por medio de los análisis de flamabilidad UL en posición vertical, horizontal y cono calorímetro. En el caso de los análisis en posición vertical, se encontró que ninguno de los compósitos evaluados alcanza los estándares necesarios para obtener alguna clasificación bajo las regulaciones de esta norma. Todos los compósitos evaluados se consumieron por completo durante la prueba.

Por su parte, la prueba UL en posición horizontal, reveló la efectividad en la retardancia a la flama de los sistemas RF utilizados, tanto los sistemas DHM/BZ y DHM/BZ/MWNT evitaron la combustión de las probetas en este análisis independientemente del método de fabricación, mostrando un efecto más eficiente los sistemas DHM/BZ/MWNT (compósitos 26 y 28), Si bien el contenido total de carga en

estos es 5% menor, aún mantienen su estatus como el sistema retardante a la flama más eficiente en análisis de combustión libre (UL).

En los sistemas con DHM/BZ, si bien la flama avanzó un poco más sobre la probeta, en ninguno de los dos sistemas, éstas sobrepasaron la línea de referencia que marca el inicio del análisis.

Por otro lado, en lo que se refiere al comportamiento de los compósitos en cono calorímetro, al observar los resultados de la Tabla 18 y analizando el comportamiento del HRR en la Figura 56 para el caso de los compósito 25 y 27, se puede ver como la curva del HRR del compósito 27 se ensancha y el PHRR se desplaza ligeramente a la derecha. Este ensanchamiento indica que la velocidad a la que la combustión se desarrolla en el compósito 27 es menor en comparación con el compósito 25, si bien esta diferencia no se visualiza con claridad en el Tig, si se observa un incremento considerable del tiempo al PHRR.

Teniendo en cuenta lo anterior, el incremento en la dispersión de las partículas en la matriz polimérica, no afecta de forma considerable el tiempo que tarda el material en comenzar a arder pero sí afecta en gran medida, la rapidez con la que la flama alcanza un estado de combustión sustentable, debido al incremento de la barrera a los gases originado por el aumento en la dispersión y a la mejora en la eficiencia del enfriamiento que esta trae consigo. Nótese que el FIGRA, el cual es el parámetro que refleja la velocidad a la que la llama crece, presenta una ligera disminución del 10% en relación al compósito fabricado en mezclador interno. Por otro lado, el ensanchamiento de la curva de HRR indica que la energía liberada por el material fluye más lentamente hacia el exterior, sin embargo, al observar los valores de MARHE, se observa que el efecto no es contundente en cuanto a la resistencia a la flama del material.

Tabla 18.- Parámetros obtenidos en el análisis de cono calorímetro, para compósitos con sistemas multicomponentes, fabricados por mezclador interno y extrusión.

Compósito		PHRR (kW/m^2)	Tig (s)	Tiempo al PHRR (s)	Tiempo al PHRR-Tig (s)
SEBS	Control	1636	26	102	75
Sistema DHM	2	327	42	146	103
DHM/BZ Mezclador interno	25	326	41	172	131
DHM/BZ extrusión	27	303	42	178	136
DHM/BZ/MWNT Mezclador interno	26	343	37	169	132
DHM/BZ/MWNT extrusión	28	314	36	164	129

Continuación de la Tabla 18.

Compósito		Humos liberados (m^2/m^2)	THR (NJ/m^2)	MARHE (kW/m^2)	FIGRA (kW/m^2s)
Libre de RF	Control	1220	89.97	606.00	16.15
Sistema DHM	2	689	64.80	189.67	2.24
DHM/BZ Mezclador interno	25	765	67.00	189.00	1.91
DHM/BZ extrusión	27	865	69.10	187.00	1.71
DHM/BZ/MWNT Mezclador interno	26	893	73.20	206.00	2.05
DHM/BZ/MWNT extrusión	28	823	69.40	195.00	1.91

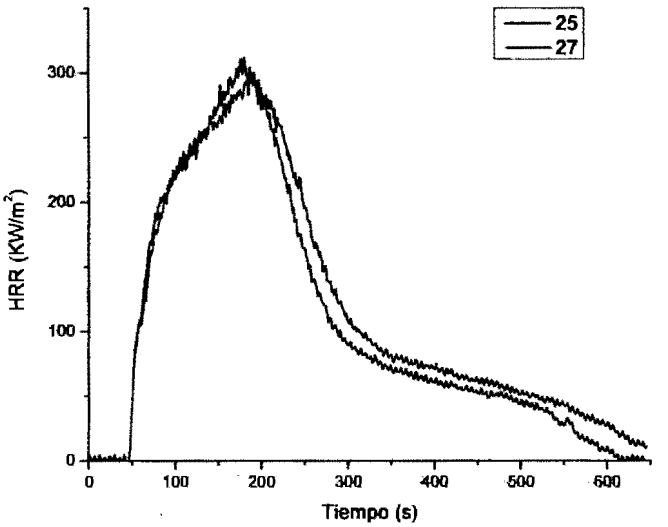


Figura 56.- Termogramas del HRR de compósitos multicomponentes con relación DHM/BZ (85/15), fabricado en mezclador interno (compósito 25), y fabricado por extrusión (compósito27), ambos al 60% de carga total.

Para el caso de los compósitos con el sistema DHM/BZ/MWNT, se obtuvo una marcada reducción de los parámetros relacionados con la liberación de energía (Tabla 18), en la Figura 57 se observa la reducción del PHRR , Por otro lado en la Tabla 18 se pueden ver deterioros en los parámetros de THR y el MARHE. En cuanto a los parámetros relacionados con los tiempos de combustión, se presenta solo una ligera disminución poco significativa.

Kashiwagi y colaboradores [34] de manera análoga reportan la supresión del HRR al mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en la matriz polimérica, incrementando la efectividad de éstos. La fabricación de nanocompósitos con MWNT por medio de mezclador interno, tiende a originar una mala dispersión de éstos en la matriz polimérica [79, 80], debido a la formación de aglomerados, mismo que se tienden a romper ante los esfuerzos de corte originados por el proceso de extrusión, con el consecuente aumento de las propiedades a la flama.

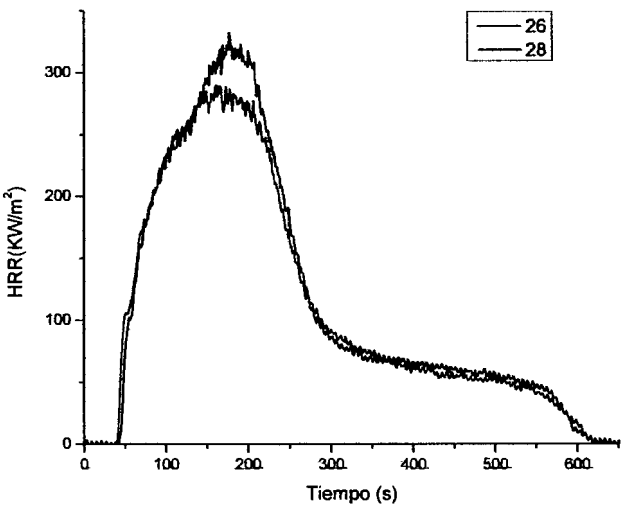


Figura 57.- Termogramas del HRR de compósitos multicomponentes con relación DHM/BZ /MWNT (95/4/1), fabricado en mezclador interno (compósito 26), y fabricado por extrusión (compósito 28), ambos al 55% de carga total.

Ahora bien, al comparar los resultados entre los compósitos multicomponentes DHM/BZ y DHM/BZ/MWNT, ambos fabricados mediante el proceso de extrusión se observa en la Figura 58 que el sistema DHM/BZ es superior al sistema DHM/BZ/MWNT en todos los parámetros relacionados con los tiempos de combustión, esto puede corroborarse al observar el comportamiento del HRR. Donde la curva de HRR del compósito 27 es desplazada hacia tiempos mayores en el gráfico. En cuanto a los parámetros relacionados con la liberación de energía, el compósito 27, fue superior en la supresión del PHRR, MARHE, FIGRA, con lo que se concluye que el sistema DHM/BZ, es mejor sistema retardante a la flama en un escenario de combustión forzada.

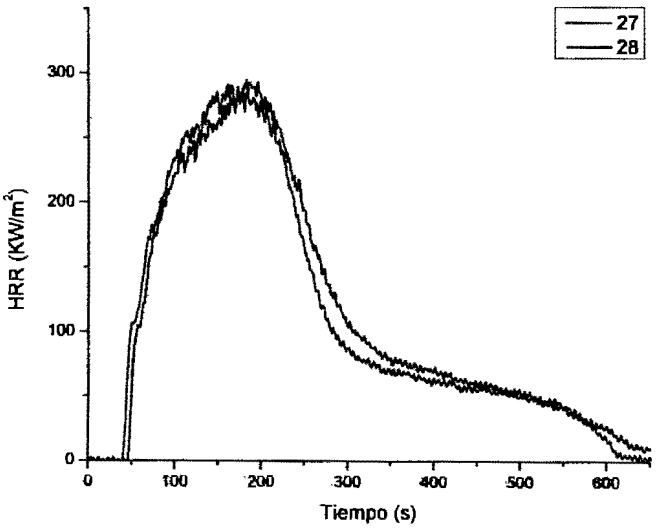


Figura 58.- Termogramas del HRR de compósitos multicomponentes DHM/BZ con relación (85/15) con 60% de carga total (compósito 27) y DHM/BZ /MWNT (95/4/1) con 55% de carga total (compósito 28), fabricados por extrusión.

Por otro lado, cabe señalar que la incorporación de partículas nanométricas de DHM en el sistema, presentó un efecto muy bajo en cuanto a la resistencia a la flama en combustión forzada. Sin embargo, se obtuvo un efecto importante en lo que a resistencia a la flama en combustión libre se refiere ya que, debido al incremento del efecto del DHM por la disminución de tamaño de la partícula, la sinergia que éste presentó con el DHM micrométrico y los MWNT, aunado al efecto favorable que se generó en la dispersión durante el proceso de extrusión, permitió que los sistemas DHM/BZ presentaran una V_q=0 al incorporar al compósito una cantidad total de carga del 60% en peso, de manera similar que el sistema DHM/BZ/MWNT, a un 55% en peso de carga total.

VII. CONCLUSIONES.

El estudio de la incorporación de partículas de DHM en la resina de SEBS y su efecto como material retardante a la flama en combinación con retardantes a la flama libres de halógenos, permitió establecer las siguientes conclusiones:

- El dihidróxido de magnesio incorporado a la resina de SEBS, presenta un efecto retardante a la flama principalmente durante las etapas previas a la ignición. Una vez que el material comienza la combustión, la posibilidad de que la flama se autoextinga es muy baja.

- La acción combinada de dihidróxido de magnesio y borato de cinc en relación 85/15%, ofrece una eficiente protección a la flama de la resina de SEBS, fundamentalmente en un escenario de combustión forzada.

- Al agregar pequeñas cantidades de nanotubos de carbono de pared múltiple a las combinaciones de dihidróxido de magnesio y borato de cinc en relación 95/4/1, se obtiene un efecto sinérgico que incrementa notablemente la protección a la flama de la resina de SEBS, principalmente en un escenario de combustión libre.

- La incorporación de pequeñas fracciones de partículas nanométricas de dihidróxido de magnesio (relación micro/nanométrico 98/2), incrementa de forma importante la resistencia a la flama del SEBS únicamente en escenarios de combustión libre. El utilizar mezclas de dihidróxido de magnesio micro/nanométricas no presenta efecto considerable en la protección a la flama en escenarios de combustión forzada.

VIII. TRABAJO A FUTURO.

En base a los resultados que se obtuvieron en esta investigación, se propone como trabajo a futuro:

- Analizar diferentes configuraciones de tornillo en el extrusor y evaluar el efecto de estos cambios sobre la morfología del compósito.
- Evaluar el efecto de la morfología de la partícula de DHM, sobre la resistencia a la flama del SEBS.
- Llevar a cabo una investigación sobre el efecto de la incorporación de las cargas sobre la reología del SEBS.
- Hacer un análisis detallado de la composición de los residuos obtenidos de la inflamación de los compósitos, para conocer su distribución y comprender mejor las reacciones que suceden durante la combustión.

IX. BIBLIOGRAFIA.

[1] C. White, K. Tan, D. Hunston, T. Nguyen, D. Benatti, D. Stanley y J. Chin, *Polymer Degradation and stability,* nº 96, pp. 1104-1110, 2011.

[2] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. Lopez-Cuesta y P. Dubois, *Materials Science and Engineering R,* nº 63, pp. 100-125, 2009.

[3] H. Zhong, D. Wu, P. Wei, P. Jiang, Q. Li y J. Hao, *Journal Materials Science,* nº 42, pp. 10106-10112, 2007.

[4] Z. Jian-Dong, L. Rong-Xun, F. Shao-Hua, L. Guang-Ye y Z. Jian-quing, *Journal of Central South University of Technogy,* nº 15, pp. 64-68, 2008.

[5] A. Covaci, S. Harrad, M. Abdalla, N. Ali y R. Law, *Environment International,* nº 37, pp. 4618-4627, 2011.

[6] S. Shaghaghi y A. Mahdavian, *Journal of Polymer Research,* vol. 13, pp. 413- 419, 2006.

[7] B. Morgan y A. Wilkie, Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Wiley Interscience a John Wiley & Sons, INC. publication, 2007, pp. 1-31.

[8] J. Ok y K. Matyjaszewski, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* vol. 16, nº 2, pp. 129-137, 2006.

[9] B. Braun y B. Schartel, *Macromolecule Chemestry and Physics,* nº 205, p. 2185–2196, 2004.

[10] P. Anna, G. Marosi, G. Bertalan, A. Marton y A. Szep, *Journal of Macromlecule Science Physical,* vol. 41, pp. 1321-1330, 2002.

[11] D. Wang, K. Nakajima, S. Fujinami, Y. Shibasaki, J. Wang y T. Nishi, *Polymers* , vol. 53, pp. 1-6, 2012.

[12] *Rubber World Magazine,* vol. 245, nº 2, p. 8, 2011.

[13] M. Tasdemir y E. Ulug, *Polymer-Plastics Technology and Engineering,* nº 51, pp. 164-169, 2012.

[14] W. Rungswang, M. Kotaki, T. Shimojima, G. Shimojima, S. Sakurai y S. Chirachanchai, *Polymer*, nº 52, pp. 844-853, 2011.

[15] A. Sierra, C. Galim, J. Fatou, M. Parellada y A. Barrio, *Polymer,* vol. 38, pp. 4325-4335, 1997.

[16] J. E. Mark, Physical Properties of Polymer Handbood, 2 ed., Springer Science + Bussine Media, LLC , 2007, pp. 889 - 924.

[17] E. Pearce y R. Liepins, *Environmental Health Perspectives,* vol. 11, pp. 59-69, 1975.

[18] J. Troitzsch, Plastics Flammability Handbook Principles, Regulations, Testing, and Approval, 3 ed., Hanser Gardner Publications Inc, 2004, pp. 33-170.

[19] D. Drysdale y J. Hall, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 2 ed., N. F. P. A. National Fire Protection Engineering, Ed., 2002, pp. 3-45.

[20] J. T. Lutz y R. F. Grossman, Polymer Modifiers and Additive, Marcel Dekker, 1998, pp. 174-270.

[21] «ASTM-E1354,» de *Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter* , 2004.

[22] A. Morgan y M. Bundy, vol. 31, pp. 257-283, 2007.

[23] B. Schartel y T. Hull, *Fire and Materials,* vol. 31, pp. 327-354, 2007.

[24] A. Mouritz y P. Gibson, *Fire Propierties of Polymer Composite Materials,* pp. 237-283, 2006.

[25] J. Murphy, Additives for Plastics Handbook, Elsevier Science Ltd, 2011, pp. 115 - 140.

[26] E. M. Pearce y R. Liepins, *Environmental Healt Perspetives,* vol. 11, pp. 59-69, 1975.

[27] A. Zarringhalam-Moghaddam y G. Saedi, *Scientia Iranica,* vol. 7, nº 2, pp. 125-128, 2000.

[28] S. Peng, L. Chen, L. Li, M. Xie, H. Huang y X. Liu, *Journal of Material Cycles and Waste Management,* vol. 12, pp. 103-107, 2010.

[29] H. Ma, P. Song y Z. P. Fang, *Science China Chemistry,* vol. 54, nº 2, pp. 302-313, 2010.

[30] K. Chrissafis y D. Bikiaris, *Thermochimica Acta,* vol. 523, pp. 1-24, 2011.

[31] L. Utracki, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, vol. 1, Rapra Technology, 2004, pp. 73-93.

[32] C. Pereira, *Solid State Phenomena,* vol. 151, pp. 79-87, 2009.

[33] D. R. Paul y L. M. Robeson, *Polymer*, nº 49, pp. 3187-3204, 2008.

[34] T. Kashiwagi, F. Du, K. Winey, K. Groth, J. Shields, S. Bellayer, H. Kim y J. Douglas, *Polymer,* vol. 46, pp. 471-481, 2005.

[35] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad y J. Douglas, *Macromolecular Rapid Comunications,* nº 23, pp. 761-766, 2002.

[36] T. Kashiwagi, E. Grulke, H. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenco y J. Douglas, *Polymer,* vol. 45, pp. 4227-4266, 2004.

[37] G. Beyer, *Fire Mater,* nº 26, pp. 291-294, 2002.

[38] B. Cipiriano, T. Kashiwagi, S. R. Raghavan, Y. Yang, E. A. Grulke, K. Yamamoto, J. R. Shields y J. Douglas, *Polymer*, vol. 48, pp. 6086-6096, 2007.

[39] X. Chen, J. Yu, Z. Luo, S. Hu, Z. Zhou, S. Guo y S. Lu, *Journal Polymer Research,* nº 16, 2009.

[40] L. E. Cascarini de Torre, E. A. Fertita y E. J. Bottani, *Ciencia del Suelo,* nº 14, pp. 113-115, 1996.

[41] E. D. Weil y S. V. Levchik, *Journal of Fire Science,* vol. 26, pp. 5-43, 2008.

[42] R. Hornsby, *Fire and materials,* vol. 5, nº 18, pp. 269-275, 1994.

[43] de *Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position*, 2003.

[44] R. L. Frost y J. T. Kloprogge, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* nº 55, pp. 2195-2205, 1999.

[45] E. Sabah y M. S. Celik, *Journal of Colloid and Interface Science,* nº 251, pp. 33-38, 2002.

[46] B. Haworth, C. L. Raymond y I. Sutherland, *polymer Enggienering Science,* nº 40, pp. 1953-1968, 2000.

[47] H. Huang, M. Tiam, J. Yang, H. Li, W. Liang, L. Zhang y X. Li, *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 107, pp. 3325-3331, 2008.

[48] M. Gilbert, *Journal of Materials Science,* nº 35, pp. 391-397, 2000.

[49] W. Musumeci, G. Silva, W. N. Martens, E. R. Waclawik y R. L. Frost, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* vol. 88, nº 3, pp. 885-891, 2007.

[50] B. Yıldız, M. Seydibeyoglu y F. S. Güner, *Polymer Degradation and Stability,* vol. 94, pp. 1072-1075, 2009.

[51] O. Monticelli, Z. Musina, A. Franche, F. Belluci, G. Camino y S. Russo, *Polymer Degradation and Stability,* nº 92, pp. 370-378, 2007.

[52] X. Gao, Y. Guo, Y. Tian, S. Li, S. Zhou y Z. Whang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspecs,* vol. 384, pp. 2-8, 2011.

[53] P. A. Atkinson, P. J. Haines, G. A. Skinner y T. J. Lever, *journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , vol. 59, pp. 395-408, 2000.

[54] A. Howell y J. Uzibor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* vol. 85, pp. 45-51, 2006.

[55] S. Mishra, S. H. Sonawane, A. Singh, A. Bendale y K. Patil, *Applied polymer Science,* vol. 94, pp. 116-122, 2004.

[56] W. W. Focke, D. Molefe, F. J. Labuschagne y S. Ramjee, *Journal of Materials Science,* vol. 44, pp. 6100-610, 2009.

[57] B. Haworth, L. Raymond y I. Sutherland, *Polymer Engineering and Science,* vol. 40, nº 9, 2000.

[58] O. Grexa y H. Lubke, *Polymer Degradation and Stability,* vol. 74, p. 427, 2001.

[59] Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang y Y. Qian, *Chemistry of Materials,* vol. 13, p. 435, 2001.

[60] A. Bobovitch, E. Gutman, L. Schenker, L. Utevski y M. Muskatel, *Materials Letters,* vol. 23, p. 317–320, 1995.

[61] «ASTM- D 3801,» de *Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position*, 2001.

[62] «Norma estandart UL-94,» de *the Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing*, 2000.

[63] T. Xu y X. Huang, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* nº 87, p. 217–223, 2010.

[64] Q. Zhang, M. Tian, Y. Wu, G. Lin y L. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 94, p. 2341–2346, 2004.

[65] X. Wanga, X. Chenga, L. Li, S. Lo y H. Zhanga, *Journal of Hazardous Materials,* nº 190, p. 766–771, 2011.

[66] M. Alexandre y P. Dubois, *Materials Science and Engineering Reports,* vol. 28, pp. 1-63, 2000.

[67] S. Pavlidou y C. D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science,* vol. 33, p. 1119–1198, 2008.

[68] N. Allen, M. Edge, A. Wilkinson, C. M. Liauw, D. Mourelatou, J. Barrio y M. A. Martinez-Zaporta, *Polymer Degradation and Stability,* nº 71, pp. 113-122, 2001.

[69] T. Ishikawa, K. Takasa, T. Yamashita, K. Mizuno y K. Takeda, *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 104, pp. 156-161, 2007.

[70] K. D. Min, M. D. Kim, K. Y. Choi, J. Lee y S. G. Lee, *Polymer Bulletin,* vol. 57, nº 1, pp. 101-108, 2006.

[71] A. Genovese y R. A. Shanks, *Polymer Degradation and Stability,* nº 92, pp. 2-13, 2007.

[72] X. Shi, B. Jiang y J. Wang, *Carbon,* nº 50, pp. 1005-1013, 2012.

[73] P. C. Watts, P. K. Fearon, W. K. Hsu, N. C. Billingham, H. W. Kroto y D. R. Walton, *Journal of Materials Chemestry Part. 3,* nº 13, pp. 491-495, 2003.

[74] S. Kodjie, L. Li, B. Li, W. Cai, C. Y. Li y M. Keating, *Journal of Macromolecular Science part B,* nº 45, p. 231–24, 2006.

[75] A. Isitman y C. Kaynak, *Polymer Degradation and Stability*, nº 96, pp. 2284-2289, 2011.

[76] T. Oyama, M. Sekikawa y Y. Ikezawa, *Journal of Macromolecular Science part B,* nº 50, pp. 463-483, 2011.

[77] P. Rittigstein y J. Torkelson, *Journal of polymer Science part B.,* nº 44, p. 2935–2943, 2006.

[78] T. Y. Hwang, H. J. Kim, Y. Ahn y Y. W. Lee, *Korea-Australia Rheology Journal,* vol. 22, nº 2, pp. 141-148, 2010.

[79] A. R. Bhattacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. R. Ericson, R. H. Hauge y R. E. Smalley, *Polymer,* vol. 44, p. 2373–2377, 2003.

[80] Y. Pant, S. H. Chang y J. Zhao, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* vol. 41, p. 419–426, 2010.