

# ESPUMAS IGNÍFUGAS DE POLIOLEFINA LIBRES DE HALÓGENOS

V. Realinho<sup>1</sup>, M. Antunes<sup>1</sup>, L. Haurie<sup>2</sup>, M. Ll. MasPOCH<sup>1</sup>, J. I. Velasco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre Català del Plàstic, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya – BarcelonaTech. C/ Colom 114, E-08222 Terrassa, Barcelona, Spain

<sup>2</sup> Dpt. Construccions Arquitectòniques II. Universitat Politècnica de Catalunya – BarcelonaTech, EPSEB. Av Dr. Marañon 44-50 08028 Barcelona España  
vera.realinho@upc.edu

**Resumen:** En el presente trabajo se han preparado y caracterizado espumas ignífugas de poliolefinas libres de halógenos. Se ha utilizado para ello una formulación comercial, empleada típicamente en la industria de cables, y se le ha añadido pequeños porcentajes máxicos (entre 2 y 4 %) de dos sistemas retardantes de llama: “sílice-borato de zinc” y nanolaminillas de “montmorillonita y grafeno expandible”. Durante la caracterización celular de las espumas, preparadas por espumación química utilizando como agente espumante azodicarbonamida, se ha constatado que la presencia de las nanopartículas promovía una estructura celular con tamaño de celda más pequeño. Mediante un análisis termogravimétrico, se ha observado un aumento del residuo inorgánico de la formulación base a temperaturas superiores a 500°C. Esta observación puede ser debida, en cierta medida, a un efecto sinérgico entre ambos sistemas retardantes de llama, el cual promueve una mayor estabilidad térmica de la formulación base. Durante la caracterización del comportamiento frente al fuego mediante ensayos de cono calorimétrico, se ha constatado que el sistema “sílice-borato de zinc” retarda el tiempo hasta ignición de la llama (mayores valores de TTI) y que la presencia de las nanopartículas disminuye el valor del PHRR (máxima tasa de liberación de calor).

**Palabras clave:** Poliolefinas, espumas, retardantes de llama, cono calorimétrico.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Debido a las exigentes normativas europeas, la necesidad de desarrollar nuevas formulaciones poliméricas ignífugas libres de halógenos ha ganado un especial interés en la industria. El PVC ha sido el polímero empleado tradicionalmente en las aplicaciones que requerían buenas prestaciones frente al fuego. Sin embargo, durante combustión se generan gases corrosivos, así como humo denso que dificulta el escape en un posible escenario de fuego [1]. Por ese motivo, recientemente se vienen desarrollando formulaciones con nuevos aditivos/cargas retardantes de llama en sustitución de los tradicionales sistemas halogenados. Entre los más utilizados destacan los hidróxidos metálicos [2,3], hidroxicarbonatos [4], boratos de zinc [5], sistemas intumescentes [6], sistemas de fósforo-nitrógeno [7] y retardantes de llama con silicio [8], entre otros.

La incorporación de pequeñas cantidades de nanopartículas a formulaciones ignífugas ha sido contemplada en diversos estudios como potenciales agentes sinérgicos [9]. El efecto retardante de llama de estas nanopartículas es atribuido a la formación de una capa carbonácea en la superficie del polímero quemado, creando una excelente barrera física que protege al sustrato del calor y del oxígeno, y disminuye también el escape de volátiles inflamables generados durante la degradación del polímero [10].

En la literatura, todavía son relativamente escasos los trabajos que dedican su estudio a la caracterización del comportamiento frente al fuego de materiales

espumados. Las principales referencias son de estudios en matrices de poliuretano [11], poliestireno y poliolefinas [12]. Por ese motivo, y porque estos materiales funcionales tienen un gran potencial en muchas aplicaciones donde los materiales sólidos pueden ser sustituidos por materiales más ligeros (y más económicos), es de gran interés en el estudio y desarrollo de materiales celulares poliméricos, así como la caracterización de su comportamiento frente al fuego.

En esta medida, el presente trabajo tiene como principal objetivo desarrollar nuevas formulaciones ignífugas libres de halógenos y reducir la densidad de dichas formulaciones mediante el uso de un proceso de espumación química, así como caracterizar su estabilidad térmica y comportamiento frente al fuego, de cara a poder evaluar su potencial como materiales ligeros en aplicaciones donde se requieran buenas prestaciones frente al fuego.

## 2. MATERIALES.

Se ha utilizado una formulación comercial de un copolímero de etileno-acrilato (EA) con carbonato cálcico y silicona, de nombre comercial Casico® de la empresa *Borealis*. A partir de esta formulación comercial polimérica se han preparado otras formulaciones, todas con un 3.5 phr de azodicarbonamida (ADC), utilizado como agente espumante, grado comercial Porofor ADC/M-C1, suministrada por *Lanxess Energizing Chemistry* y un 2 % en peso de ácido esteárico, de *Sigma-Aldrich* (95 % de pureza). Con el objetivo de mejorar el

comportamiento al fuego se han añadido aditivos/cargas en diferentes porcentajes máxicos (véase tabla 1), tales como: Sílice precipitada amorfa (S) de *Rhodia-Solvay*, grado comercial Tixosil E 551, borato de zinc (ZB) de *Borax*, grado comercial Firebrake; montmorillonita modificada orgánicamente con cationes cuaternarios dimetil-disteril amonio (oMMT) de *Rockwood Additives* de nombre comercial Nanofil SE 3000; y nanolaminillas de grafeno (GnP), grado M-15, suministrado por *XG Sciences, Inc.*

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Mediante el método de mezclado en fundido se prepararon cuatro formulaciones de EA con los diferentes aditivos y retardantes de llama. Para ello se empleó un mezclador interno modelo *Brabender-Plasti Corder*, aplicando un perfil típico de temperaturas entre 160 y 170 °C y velocidad de husillos entre 30-60 rpm durante 5 min. La formulación comercial con ADC y ácido esteárico (EAa) fue igualmente procesada utilizando las mismas condiciones, de modo a obtener una historia térmica idéntica. En la tabla 1 se presenta la composición de las formulaciones preparadas.

Tabla 1: Composición de los retardantes de llama (% máxicos) en las formulaciones preparadas.

Formulación	S	ZB	oMMT	GnP
EAa	-	-	-	-
EAa-S/ZB	2	2	-	-
EAa-N	-	-	1	1
EAa-S/BZ/N	2	2	1	1

Las probetas utilizadas en la caracterización de los materiales sin espumar fueron obtenidas a partir de discos circulares ( $D = 75$  mm) con un espesor igual a 7 mm. También se prepararon discos de precursores sólidos de las espumas con 3.5 mm de espesor. Dichas probetas fueron preparadas por moldeo por compresión usando una prensa de platos calientes IQAP-LAP modelo PL-15. En este proceso de moldeo por compresión, se ha aplicado una temperatura de 160 °C durante 7 min y 40 bar de presión en la etapa de compresión.

A continuación, se procedió a la espumación de las placas circulares previamente preparadas (precursores sólidos) por descomposición térmica de la azodicarbonamida a 200 °C, empleando para ello la misma prensa de platos calientes. Cabe decir que, en este caso se utilizaron moldes circulares abiertos para limitar el crecimiento del precursor sólido en la dirección vertical, aplicándose una temperatura de 200 °C durante 15 min.

La densidad de los precursores sólidos y materiales espumados fue medida según la norma ISO 845.

La estructura celular de las espumas fue estudiada por microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio *JEOL JSM-5610*. Las muestras fueron

preparadas por fractura a baja temperatura y posterior recubrimiento con una fina capa de oro.

Para evaluar la estabilidad térmica de las formulaciones preparadas se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). Estos ensayos se realizaron en un equipo *TGA/DSC 1, STAR System* de *Mettler Toledo* a una velocidad constante de calentamiento de 10 °C/min, entre 30 y 900 °C, y bajo una atmósfera de nitrógeno.

El comportamiento al fuego de los materiales preparados (sólidos y espumados) se analizó utilizando un cono calorimétrico modelo BECC de INELTEC España. Se aplicó un flujo de calor radiante de 50 kW/m<sup>2</sup> en muestras circulares de 75 mm de diámetro y 7 mm espesor a una distancia de 25 mm. Se registraron las curvas de tasa de calor liberado, *Heat Release Rate* (HRR) en función del tiempo para cada material. A partir de dichas curvas se determinaron los principales parámetros del comportamiento frente al fuego: el tiempo hasta la ignición (TTI), el valor máximo de la tasa de liberación de calor (PHRR) y el calor total liberado (THR).

### 4. RESULTADOS.

#### 4.1. Densidad

En la tabla 2 se muestran los valores de densidad obtenidos para los diferentes materiales compuestos, espumados y sin espumar, así como el valor de la densidad relativa ( $\rho_{relativa} = \rho_{espuma}/\rho_{sólido}$ ) y el grado de expansión de las espumas ( $ER = 1/\rho_{relativa}$ ).

Tabla 2: Comparativa de los valores de densidad de los materiales sólidos y espumados y grado de expansión.

Formulación	Sólidos	Espumas		
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{relativa}$	ER
EAa	1.110 (0.015)	0.450 (0.102)	0.41	2.5
EAa-S/ZB	1.150 (0.007)	0.500 (0.147)	0.43	2.2
EAa-N	1.115 (0.002)	0.540 (0.061)	0.48	2.1
EAa-S/ZB-N	1.220 (0.019)	0.470 (0.015)	0.39	2.6

Como sería de esperar, los valores de densidad de los materiales sólidos aumentaron ligeramente con la adición de las cargas inorgánicas. En los materiales espumados, este valor está íntimamente relacionado con el grado de expansión (ER). En general, los materiales espumados registraron una reducción del valor de la densidad, entre un 210 y un 260 %, respecto al de los sólidos de partida, siendo el EAa-S/ZB-N el que presentó el mayor grado de expansión, es decir, la mayor reducción de peso.

#### 4.2. Caracterización celular

Comparativamente, la incorporación de pequeños porcentajes de nanopartículas (1% de MMT y 1% de grafeno expandible) a la matriz de EAa, resultó en espumas con estructuras celulares mucho más finas ( $\phi < 100$  μm), con una reducción en el tamaño celular

superior a 300%, demostrando el marcado efecto de nucleación de celdas por parte de dichas nanopartículas. En la figura 1 se presentan micrografías obtenidas por SEM para las espumas de la serie del EAa.

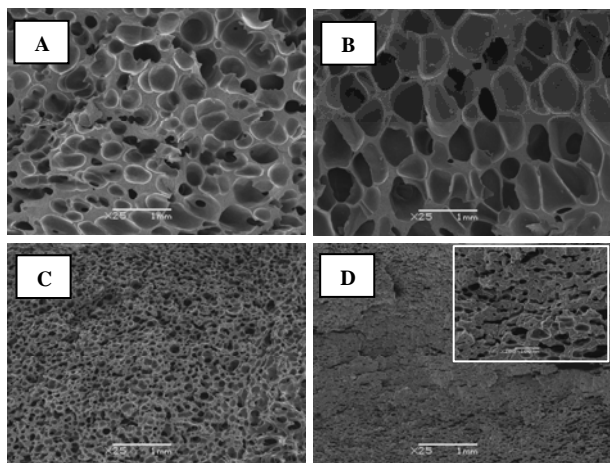


Figura 1: Micrografías de las muestras espumadas (x 25). A: EAa; B: EAa-S/ZB; C: EAa-N; D: EAa-S/ZB-N.

Por el contrario, la incorporación del sistema “sílice-borato de zinc” resulta en espumas con un tamaño de celda más grande comparativamente con las espumas de referencia de EAa, demostrando que dicho sistema no contribuye a nuclear las celdas y por ende promover la formación de una estructura celular más fina, debido al superior tamaño tanto de las partículas de borato de zinc como de sílice. En el caso del compuesto EAa-S/ZB-N las espumas presentan tamaños de celda globalmente inferiores al combinar los nanorefuerzos (MMT y grafito expandible) con el sistema “sílice-borato de zinc”, incluso para densidades relativas inferiores (altos grados de expansión). Además, presentan relaciones de aspecto, en lo que toca a la estructura celular ( $AR = \phi_{VD} / \phi_{WD}$ ) inferiores a la unidad ( $AR=0.3$ ), debido a una estructura celular ligeramente colapsada debido a la elasticidad de la matriz polimérica.

#### 4.3. Estabilidad térmica

A continuación se presenta en la figura 2 la evolución de la pérdida de masa con la temperatura del material EAa en una atmósfera de  $N_2$ . Se pueden apreciar tres etapas principales de descomposición térmica.

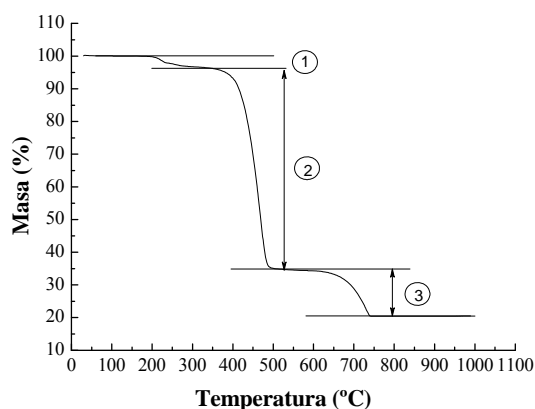


Figura 2: Curva del porcentaje másico en función de la temperatura obtenidas por análisis termogravimétrico en  $N_2$  a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  para la formulación EAa.

La primera caída de peso observada en el gráfico del porcentaje de masa de la muestra EAa en función de la temperatura (figura 2) se debe mayoritariamente a la descomposición térmica del agente espumante (ADC). En esta se ha registrado un 3% de pérdida de peso y una temperatura de descomposición máxima alrededor de los  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . En la segunda etapa, se ha registrado una pérdida del 62.5 % con una temperatura máxima de descomposición de  $465\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta pérdida se debe a la pirólisis del copolímero de etileno que da lugar a la formación de buteno y de un residuo carboxílico que permanece en la cadena del polímero [13]. En una tercera etapa, se ha registrado una pérdida de peso del 14% correspondiente a la descomposición térmica del ionómero formado por reacción entre el copolímero, la sílice y el carbonato cálcico de la formulación comercial (Casico®) [13] y una temperatura máxima de descomposición a  $735\text{ }^\circ\text{C}$ . El residuo final de 20% corresponde principalmente al carbonato cálcico presente en el Casico®.

Con la incorporación tanto de nanopartículas (1% MMT y 1% de grafito expandible) como del sistema “sílice-borato de zinc”, o combinación de ambos, no se observan mejoras significativas en la estabilidad térmica de los compuestos de EAa. Esta observación se debe al hecho de que domina claramente la descomposición y reacción de los diversos elementos presentes en éste (copolímero de etileno, sílice y carbonato cálcico). En esta formulación de EAa con el sistema “sílice-borato de zinc” y nanopartículas (EAa-S/ZB-N) se ha registrado un residuo final (a  $1000^\circ\text{C}$ ) superior a las demás formulaciones, específicamente un residuo del 30 % en peso.

Como se verá posteriormente, aunque dichos sistemas no hayan mejorado significativamente la estabilidad térmica de EAa, sí que mejoran ciertos aspectos de su comportamiento frente al fuego, demostrando la sinergia existente entre los sistemas usados a las elevadas temperaturas y velocidades típicas de propagación de llama.

#### 4.4 Comportamiento al fuego

En la figura 3, se presentan las curvas de HRR en función del tiempo para los materiales sin espumar.

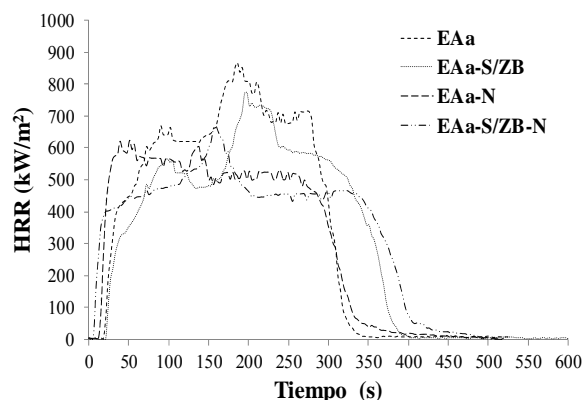


Figura 3: Evolución del HRR con el tiempo para los sólidos.

En lo que toca a los compuestos sólidos de la serie EAa, el efecto más significativo de mejora del comportamiento frente al fuego se ha registrado para el compuesto de EAa con las nanopartículas. Para estas formulaciones se ha observado una reducción (cerca de 30%) del máximo correspondiente a la tasa de liberación de calor (PHRR). Esta reducción es incluso más significativa si se considera que el porcentaje incorporado de nanopartículas es muy reducido (1% MMT y 1% GnP, esto es, un total de 2% en peso), demostrando el efecto sinérgico que se obtiene entre el mecanismo de ignifugación del EAa y el mecanismo de actuación de las nanopartículas, que migran hacia la superficie del material durante su combustión, mejorando el efecto de ignifugación conseguido por la generación de una capa con mayor cohesión en la superficie del mismo.

En los demás compuestos, la reducción en los valores de PHRR está íntimamente relacionada con los superiores valores de carga mineral incorporada (2% borato de zinc y 2% sílice). Una vez más, en la formulación con el sistema “sílice-borato de zinc”, no se observó una mejora sustancial en el comportamiento frente al fuego de la formulación EAa, la reducción más importante en el valor de PHRR se observa al incorporar las nanopartículas.

En el caso de las espumas, se observa una reducción importante en los valores de PHRR para todos los materiales, efecto directo de la reducción de la fracción volumétrica disponible de polímero al espuma (véase tabla 3).

Tabla 3: Principales parámetros de las espumas de EAa obtenidos a partir de las curvas de cono calorimétrico.

Formulación	TTI (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> )
EAa	0	694.7	76.3
EAa-S/ZB	9	610.7	74.7
EAa-N	0	467.4	86.6
EAa-S/ZB-N	0	430.6	91.4

Comparando los valores obtenidos para las espumas, una vez más se aprecia que el sistema EAa-S/ZB es el único que presenta un TTI superior. En las espumas con nanopartículas se ha registrado una importante reducción del máximo de la tasa de liberación de calor ( $\approx 33\%$ ), superior incluso a la observada en los compuestos sólidos respectivos, demostrando así la eficacia de la espumación como mecanismo de mejora de la eficacia de estos particulares sistemas de ignifugación.

## 5. CONCLUSIONES.

Mediante el uso de técnicas convencionales de mezclado en fundido ha sido posible preparar formulaciones a base de PE copolímero, altamente cargadas con cargas minerales y otros sistemas retardantes de llama, así como su posterior espumación por descomposición térmica del agente espumante añadido (ADC) a dichas formulaciones.

Se registraron menores tamaños de celda en las espumas de las formulaciones con las nanopartículas laminares (montmorillonita y nanolaminillas de grafeno expandible) y estructuras celulares colapsadas en la formulación EAa-S/ZB-N.

Se ha registrado a temperaturas superiores a 500 °C un mayor residuo inorgánico en la formulación EAa-S/ZN-N, indicando una posible efecto sinérgico entre los dos sistemas retardantes de llama a altas temperaturas.

Respecto al comportamiento frente al fuego, uno de los efectos más significativos de mejora vino provocado por la incorporación de las nanopartículas, con una reducción del PHRR. Esta reducción ha sido todavía más significativa en el material espumado, efecto directo de la inferior fracción volumétrica de polímero en las espumas.

## 7. REFERENCIAS.

- [1] Hermansson, A., Hjertberg, T., Sultan, B., Fire Materials, Vol. 27, pág. 51-70, 2003.
- [2] Sain M., Park S.H., Suhara F., Law S., Polymer Degradation and Stability, Vol. 83, pág. 363-367, 2004.
- [3] Lomakin, S. M., Zaikov, G. E., Koverzanova, E.V., Oxidation Communications, Vol. 28, pág. 451-464, 2005.
- [4] Hurie, L., Fernández, A. I., Velasco, J. I., Chimenos, J.M., Lopez-Cuesta, J.-M., Espiell, F., Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pág. 989-994, 2006.
- [5] Dogan, M., Yilmaz, A., Bayramli, E., Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, pág. 2584-2588, 2010.
- [6] Du, B., Ma, H., Fang, Z., Polymer Advanced Technologies Vol. 22, pág. 1139-1146, 2010.
- [7] Singh, H., Jain, A. K., Sharma, T. P., Journal of Applied Polymer Science Vol. 109, pág., 2718-2728, 2008.
- [8] Hamdani, S., Longuet, C., Perrin, D., Lopez-Cuesta, J.-M., Ganachaud, F., Polymer Degradation and Stability Vol. 94, pág. 465-495, 2006.
- [9] Kiliaris, P., Papaspyrides, C. D., Pfaendner, R., Macromolecular Materials and Engineering Vol. 296, 617-62, 2011.
- [10] Kiliaris, P., Papaspyrides, C. D., Progress in Polymer Science Vol. 35, 902-958, 2010.
- [11] Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C., Progress in Polymer Science, Vol. 34, pág. 1068-1133, 2009.
- [12] Levchik, S. V., Weil, E. D., Polymer International, Vol. 57, pág. 431-448, 2008.
- [13] Sultan, B., Ericsson, K., Hirvensalo, M., Hjertberg T., Hninen, M., 47<sup>th</sup> International Wire & Cable Symposium, Philadelphia, USA, Nov., 1998.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la CICYT MICINN la ayuda económica prestada a través del proyecto MAT 2011-26410.