



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE NANOCOMPUESTOS POLIMERICOS
PRODUCIDOS A PARTIR DE POLIESTIRENO DE ALTO
IMPACTO, POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) Y
NANOARCILLAS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA-POLIMEROS

P R E S E N T A :

M. I. GUADALUPE SANCHEZ OLIVARES

**ASESOR DE TESIS: DR. OCATVIO MANERO BRITO
COASESOR DE TESIS: DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS**

México, D.F.

(JUNIO2008)



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA
Vocal: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ
Secretario: DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS
1er. Suplente: DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS
2do. Suplente: DR. OCTAVIO MANERO BRITO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
(UNAM)

Asesor de Tesis:

Dr. Octavio Manero Brito

Coasesor de Tesis:

Dr. Antonio Sánchez Solís

AGRADECIMIENTOS

A mí querido país México, que a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología me dio los recursos económicos para realizar los estudios de Doctorado y una estancia de investigación en el extranjero.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que por medio de la Facultad de Química y del Instituto de Investigaciones en Materiales me dio la oportunidad y los medios para adquirir mi formación académica.

Al Dr. Octavio Manero Brito por el invaluable apoyo, dirección y consejos en el desarrollo del presente trabajo y en mi formación académica, por la respuesta oportuna a todas las necesidades para concluir los objetivos trazados.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por brindarme sus amplios conocimientos y experiencia en la ciencia de polímeros, por su motivación, apoyo y su acertada dirección en la realización del presente trabajo y en mi formación académica.

Dr. Octavio y Dr. Antonio, les agradezco infinitamente la oportunidad que me brindaron para formar parte de su exitoso grupo de trabajo, que gracias a ello pude iniciar una importante etapa en mi vida; les agradezco también, su paciencia, tiempo e interés en mi trabajo y sobre todo la confianza que depositaron en mí para desarrollar este proyecto.

Al profesor Giovanni Camino por la aportación al presente trabajo con sus consejos, observaciones y facilidades otorgadas en la realización de las pruebas correspondientes para complementar la experimentación; también le agradezco enormemente la ayuda que me brindó para asistir a los diferentes simposios y sobre todo por su trato tan humano.

Al personal del Politecnico di Torino, Italia, por toda la ayuda, orientación, disponibilidad y sobre todo por el trato tan cálido y amable.

A la Dra. Larissa Alexandrova por haber formado parte de mi comité tutorial y por sus aportaciones al trabajo Doctoral.

Al jurado asignado, Dr. Rafael Herrera, Dr. Javier Modesto Cruz y Dr. Ángel Enrique Chávez, por el tiempo dedicado en la revisión, por sus aportaciones y consejos para mejorar el trabajo final.

A los investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales por su valiosa colaboración en la caracterización de los nanocompuestos, por su disponibilidad y amabilidad.

M. C. Fausto Calderas por las determinaciones reológicas.

Ing. Ernesto Sánchez y Dr. Alfredo Maciel por las determinaciones de propiedades mecánicas.

M. C. Miguel Canseco por la caracterización en las propiedades térmicas.

Dr. José Guzmán y M. C. Omar Novelo por el manejo del microscopio electrónico de barrido.

I.Q. Leticia Baños por las determinaciones de rayos X.

M. C. Salvador Morales, por el análisis de distribución de pesos moleculares.

Dra. Mirna Estrada por las facilidades otorgadas en el uso del laboratorio de química de polímeros.

Al personal administrativo del posgrado de la facultad de química por su amable atención, orientación y apoyo en la realización de los trámites administrativos.

A la Lic. Teresa Vázquez, Sra. Sara Jiménez y a todo el personal de la biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades otorgadas y por su disponibilidad para proporcionar las referencias bibliográficas requeridas.

Al Sr. Miguel Pineda, Sr. José Rivera y a todos sus colaboradores del taller del IIM por su ayuda, atención y colaboración en las diferentes necesidades durante la realización del presente trabajo.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente colaboraron en el desarrollo del presente trabajo, muchas gracias.

A Dios que me concede la gracia de realizar mis sueños, por sus bendiciones e infinita misericordia.

Con todo mi amor y cariño a la memoria de mi papá Pablo Sánchez por los bonitos recuerdos que nos dejó.

Con especial dedicación a mi mamá y a mis tíos Eufemio y Gerarda por su cariño e invaluable apoyo en cada etapa de mi vida.

A mis hermanos Saúl, Abelardo, Job Leví, Adabella, Anibal y Mirna por toda la ayuda que me han dado, por escucharme, por su cariño y por estar siempre conmigo.

A mis queridos y adorados sobrinos: Yamil, Alondra, Gloria, Pablo, Hugo, Marissa, Miroslava, Edwin, Ana Terz, Paola y Diego.

Con entrañable cariño a la familia Loya Zepeda, Sr. Manuel, Sra. Mirya, Juanis, Sandra y Manolo por su ayuda y cariño que me han brindado pero sobre todo por hacerme parte de su familia.

A mi querida amiga Rosy y a su familia, Anna, Leonardo y Mariano por el cálido acogimiento que me brindó en su país, por sus consejos, ayuda en todo momento y especialmente por su cariño tan sincero.

A todos mis compañeros y amigos del IIM y de la Facultad de Química que me brindaron su sincera amistad, especialmente a Fausto, Arturo y Alex por escucharme, apoyarme, por su compañía y cariño.

A mi querido y gran amigo José Luis Castro Chengé por su amistad incondicional y por compartir conmigo todos mis sueños.

A mi querido y respetado amigo P. Toribio Tapia, por alentarme, por sus consejos, por su disponibilidad en ayudarme y escucharme y sobre todo por brindarme su valiosa amistad tan alegre y sincera.

A todos mis primos Olivares, Li, Moy, Paty, Héctor, Juan Elías, Helen, Ari, Dolores, Roque, Nael, Obed, Aidé, Mary, Marti, Lety y Juan José por los felices momentos que pasamos juntos en la infancia y por la enorme alegría que siento volverlos a ver.

*A cada uno de ustedes muchas gracias, con todo mi corazón:
Lupita*

ÍNDICE

Resumen

Abreviaturas y acrónimos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ANTECEDENTES

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos de la investigación.....	2
1.3 Hipótesis de trabajo.....	4
1.4 Generalidades.....	4
1.5 Antecedentes.....	14

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

2.1 Metodología de la investigación.....	22
2.2 Materiales.....	23
2.3 Equipo.....	23
2.4 Procedimientos.....	25

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del poliestireno de alto impacto (HIPS).....	31
3.2 Evaluación de propiedades mecánicas y de inflamabilidad de polímeros estirénicos...	32
3.3 Nanocompuesto de HIPS y arcilla MMT-Na ⁺	34
3.3.1 Influencia de la viscosidad en las propiedades de inflamabilidad de los polímeros.....	34
3.3.2 Rapidez de combustión.....	36
3.3.3 Viscosidad en corte simple y viscosidad compleja.....	37

3.3.4 Morfología.....	41
3.3.5 Propiedades mecánicas.....	44
3.4 Retardantes a la flama libres de halógenos en HIPS y sus nanocompuestos.....	45
3.5 Nanocompuesto de HIPS, arcilla MMT-Na ⁺ y TPP (MMT/TPP).....	48
3.5.1 Rapidez de combustión.....	48
3.5.2 Viscosidad en corte simple y viscosidad compleja.....	50
3.5.3 Dispersión y propiedades mecánicas.....	54
3.5.4 Intercalación del TPP en la galería de la arcilla.....	57
3.6 Sistema HIPS-PET.....	61
3.7 Nanocompuestos del sistema HIPS-PET y arcilla MMT-Na ⁺	65
3.8 Nanocompuesto de HIPS injertado con anhídrido maleico y PET con arcilla MMT-Na ⁺ modificada con anhídrido maleico y pentaeritritol.....	70
3.8.1 Injerto de MAH en el HIPS (HIPS _{-g-MAH}).....	70
3.8.2 Nanocompuestos de PET (PET/MMT _{-MAH/PENTA}).....	76
3.8.3 Nanocompuesto HIPS _{-g-MAH} +PET y arcilla MMT _{-MAH/PENTA}	76
3.9 Evaluación del comportamiento ante el fuego del HIPS por diferentes técnicas calorimétricas (Índice de oxígeno, UL94-V y cono calorimétrico).....	82
3.9.1 HIPS con MMT-Na ⁺ y TPP.....	82
3.9.1.1 Propiedades de inflamabilidad Propiedades de inflamabilidad evaluadas en la determinación de índice de oxígeno y UL94-V.....	82
3.9.1.2 Comportamiento en combustión forzada evaluado por cono Calorimétrico.....	85
3.9.2 Sistema HIPS-PET con arcilla y TPP.....	88
3.9.2.1. Propiedades de inflamabilidad Propiedades de inflamabilidad evaluadas en la determinación de índice de oxígeno y UL94-V.....	88
3.9.2.2 Comportamiento en de combustión forzada evaluado por cono	89

Calorimétrico.....	
3.9.2.3 Estabilidad térmica por análisis termogravimétrico.....	94
3.9.2.4 Viscosidad en corte simple y viscosidad compleja.....	96
3.9.3 Nanocompuesto de HIPS con TPP obtenido por diferentes procesos de extrusión.....	99
3.9.3.1 Morfología.....	99
3.9.3.2 Propiedades de inflamabilidad evaluadas en la determinación de índice de oxígeno y UL94-V.....	103
3.9.3.3 Comportamiento en combustión forzada evaluado por cono Calorimétrico.....	104
3.9.3.4 Estabilidad térmica por análisis termogravimétrico.....	107
3.9.3.5 Propiedades reológicas.....	109
3.9.3.6 Propiedades mecánicas.....	115
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	116
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	
APÉNDICE	
TRABAJO FUTURO.....	126
PUBLICACIONES.....	127
RECONOCIMIENTOS.....	127
FOROS.....	127
GLOSARIO.....	128

Con el objetivo de realizar un estudio, lo más detallado posible, del comportamiento ante el fuego del poliestireno de alto impacto, se evaluó de forma comparativa las propiedades de inflamabilidad y mecánicas de polímeros estirénicos. Los polímeros evaluados fueron: el poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno (PS), hule estireno butadieno (SBR) y un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS).

Se evaluó la influencia de las nanopartículas de arcilla en la rapidez de combustión, sobre las propiedades mecánicas y reológicas del HIPS. De este estudio se determinó la concentración de arcilla en el HIPS en la cual las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia al impacto, no se ven fuertemente afectadas.

Se estudió el efecto en las propiedades de inflamabilidad y mecánicas de diferentes retardantes a la flama libres de halógenos en el HIPS y nanocompuesto de HIPS. Se encontró el aditivo libre de halógeno que sí ejerce efecto como retardante a la flama. A partir de estos resultados, se evaluó la influencia de la concentración del aditivo en el nanocompuesto de HIPS y arcilla, manteniendo constante la concentración de arcilla. Se observó el efecto de la concentración del aditivo intercalado en la galería de la arcilla, la cual reduce la rapidez de combustión empleando bajas concentraciones.

La estabilidad térmica del aditivo retardante a la flama intercalado en la galería de la arcilla se estudió por análisis termogravimétrico y TG-FTIR, mostrando que dicha intercalación incrementa la estabilidad térmica del aditivo, con ello se mejora la eficiencia en el empleo de este componente.

Debido a que el poli(tereftalato de etileno) (PET) es un polímero formador de residuos de carbono que presenta menores propiedades de inflamabilidad con respecto al HIPS, se estudió el

efecto de la concentración de PET en las propiedades de inflamabilidad, mecánicas y de impacto del HIPS.

Con el antecedente que las nanopartículas de arcilla contribuyen en la formación de una capa en la superficie que actúa como una barrera retardando la pérdida de masa y aislando el material en combustión de la transferencia de energía, se evaluó la influencia de la concentración de arcilla en las propiedades de inflamabilidad, mecánicas y reológicas del sistema HIPS-PET. Los resultados mostraron que las arcillas reducen notablemente la rapidez de combustión cuando el PET está presente en el HIPS, sin embargo la resistencia al impacto se ve afectada en este sistema, decreciendo considerablemente. Para disminuir este efecto, se procedió a realizar el injerto de anhídrido maleico (MAH) en las cadenas de polibutadieno pertenecientes al HIPS por extrusión reactiva. El MAH se adicionó en diferentes concentraciones y se evaluó el porcentaje de injerto de MAH en el butadieno encontrándose que la cantidad injertada fue mínima. Se evaluó el efecto en las propiedades mecánicas y de inflamabilidad del injerto de MAH en el nanocompuesto de HIPS injertado con MAH, PET y arcillas, manteniendo constante la concentración de PET y arcilla. Los resultados mostraron que la cantidad de injerto de MAH no fue suficiente para mejorar la compatibilidad del sistema HIPS-PET.

Se estudió el comportamiento ante el fuego del HIPS por diferentes técnicas calorimétricas. El estudio de las propiedades de inflamabilidad se determinó por índice de oxígeno y con la aplicación de la norma UL94 posición vertical y las propiedades de combustión se analizaron por cono calorimétrico.

Se evaluó la influencia de la concentración del retardante a la flama y la presencia de nanopartículas de arcilla en el HIPS sobre las propiedades de inflamabilidad y de combustión. También se aplicaron las diferentes técnicas colorimétricas al sistema HIPS-PET con la presencia del retardante a la flama y arcilla. En la parte final del presente trabajo de investigación se estudió la influencia de diferentes procesos de extrusión en las propiedades de inflamabilidad, de combustión, reológicas y mecánicas del nanocompuesto a base de HIPS, arcillas y retardante a la flama libre de halógenos.

Se encontró que las nanopartículas de arcilla en el HIPS inducen el incremento de la rapidez de combustión, sin embargo cuando se intercala fosfito de trifenilo en la galería de la arcilla se observa una notable disminución en esta propiedad. El sistema HIPS-PET mostró una reducción en la rapidez de liberación de calor, sin embargo la resistencia al impacto decrece con la presencia de partículas de PET (el injerto de MAH en las cadenas de polibutadieno perteneciente al HIPS fue mínimo lo cual no mejoró la compatibilidad de la mezcla HIPS-PET).

La concentración empleada de fosfito de trifenilo (TPP) como retardante a la flama en el HIPS es de gran importancia en la tasa de liberación de calor, ya que cuando se adiciona alta concentración no se observa efecto en la reducción de este parámetro. El proceso de extrusión en la mezcla HIPS-MMT/TPP tiene gran influencia en la dispersión y distribución de la arcilla intercalada con fosfito de trifenilo, y a su vez en las propiedades de inflamabilidad y mecánicas. El proceso de extrusión monohusillo con cabezal mezclador mejora la dispersión de las nanopartículas y reduce la inflamabilidad del HIPS en términos de la tasa de liberación de calor, con respecto al proceso de extrusión doble husillo. Las propiedades mecánicas también son afectadas por los diferentes procesos de extrusión, la resistencia al impacto disminuye con el empleo de un cabezal mezclador.

STUDY ON POLYMERIC NANOCOMPOSITES BASED ON HIGH IMPACT POLYSTYRENE, POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND NANOCCLAYS

To carry on a detailed study on fire behavior of high impact polystyrene, the flammability and mechanical properties of styrenic polymers such as high impact polystyrene (HIPS), polystyrene (PS), styrene butadiene rubber (SBR) and a styrene-butadiene-styrene copolymer (SBS) were evaluated.

The effect of sodium montmorillonite clay (MMT-Na^+) had on the burning rate and mechanical properties of HIPS was examined. From this study, the concentration of clay at which the impact strength is not affected substantially, was determined.

Non halogen flame-retardants HIPS and HIPS nanocomposites were evaluated with regard to their flammability and mechanical properties. It was found that triphenyl phosphite (TPP) reduced the burning rate. Basis on this result, TPP at different concentrations was mixed with clay motmorillonite, and this mixture was added to HIPS to analyze the influence of TPP concentration on the flammability and mechanical properties of HIPS nanocomposites. The mixture of TPP and clay reduced the burning rate of HIPS, whereas, the mechanical properties are kept at the level of those of the original HIPS.

Thermogravimetric and TG-FTIR measurements indicated that when TPP is incorporated in the clay its volatilization is delayed and the pathway to TPP degradation is not modified.

The high impact polystyrene and polyethylene terephthalate (HIPS-PET) system was also studied. The effect of PET concentration on the flammability and mechanical properties of HIPS was evaluated. In addition, montmorillonite clay nanoparticles were added to the HIPS-PET system and their effect was analyzed. It was found that the burning rate of the HIPS-PET system

is considerably reduced at relatively high clay concentrations; however the impact strength is largely affected due to the incompatibility of the HIPS-PET system. Besides, maleic anhydride (MAH) was grafted in the butadiene chain of HIPS using reactive extrusion with the purpose of improving the HIPS-PET compatibility. Different concentrations of MAH were added to HIPS; nevertheless the amount of grafted MAH was small. Burning rate and mechanical results showed that the grafting of MAH was not enough to improve the compatibility of HIPS-PET system.

Fire behaviour of HIPS was studied by performing different calorimetric tests. Flammability properties were evaluated by measuring oxygen index and UL94 vertical position rating and fire properties were measured in cone calorimetric.

The influence of MMT-Na^+ and the TPP concentration on the flammability and fire retardant properties of HIPS were also evaluated. Oxygen index results showed dependence on TPP concentration and cone calorimetric data indicated a negligible effect when MMT-Na^+ was used.

HIPS-PET systems with MMT-Na^+ and TPP were analyzed as well. Cone calorimeter data revealed that blends of HIPS-PET and HIPS-PET+Clay performed very well to reduce the flammability.

In the last part of this work different extrusion processes were employed to improve the dispersion of the clay. UL94 vertical position, oxygen index and cone calorimetric methods were applied to assess HIPS blends flammability and fire properties, and also the mechanical and rheological properties were evaluated. SEM and X-ray techniques were employed to study the dispersion of clay on HIPS nanocomposites. The use of an elongational head mixer attached to a single screw extruder increased clay platelets distribution better than in a twin screw extrusion process. In this work it was found that clay with poor dispersion led to a negative effect in HIPS, increasing the peak heat release rate in cone calorimetric tests.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
(η^*)	Viscosidad compleja
BaSO₄	Sulfato de bario
BPO	Peróxido de benzoilo
CO	Producción de monóxido de carbono
DH	Extrusión doble husillo contra-rotatorio
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EVA	Poli(acetato de vinilo)
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
GPC	Cromatografía de permeación en gel
H₃BO₃	Ácido bórico
HIPS	Poliestireno de alto impacto
HIPS-g-MAH	Poliestireno de alto impacto injertado con anhídrido maleico
HRR	Rapidez de liberación de calor
ISO	Organización Internacional para la Estandarización
KOH	Hidróxido de potasio
LOI	Límite de índice de oxígeno
MAH	Anhídrido maleico
Mg(OH)₂	Hidróxido de magnesio
MH-CM	Extrusión monohusillo con cabezal mezclador
MH-CMU	Extrusión monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido
MMT/TPP	Mezcla de arcilla montmorillonita de sodio y fosfito de trifenilo
MMT-MAH	Montmorillonita de sodio modificada con anhídrido maleico
MMT-MAH/PENTA	Combinación de montmorillonita de sodio modificada con anhídrido maleico y con pentaeritritol
MMT-Na⁺	Arcilla montmorillonita de sodio
MMT-PENTA	Montmorillonita de sodio modificada con pentaeritritol
M_n	Peso molecular número promedio

M_w	Peso molecular peso promedio
PENTA	Pentaeritritol
PET	Poli (tereftalato de etileno)
phr	Partes por cien de resina
pkHRR	Punto máximo de rapidez de liberación de calor
Pr	Fósforo rojo
PS	Poliestireno
RPM	Revoluciones por minuto
SBR	Hule estireno butadieno
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SEA	Área específica de extinción
SEM	Microscopia electrónica de barrido
T₁₀	Temperatura de degradación inicial
T₅₀	Temperatura de degradación principal
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
TG-FTIR	Análisis combinado de termogravimetría y análisis infrarrojo con transformada de Fourier
THE	Calor total emitido
TPP	Fosfito de trifenilo
UL94	Underwriters laboratories Inc.
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un polímero que se emplea en diversos sectores de la industria, principalmente en la fabricación de cubiertas e interiores de aparatos electrodomésticos, partes de audio y video, en la industria del juguete y en la construcción de interiores para la industria automotriz y aérea. Su gran aplicación radica en la alta resistencia al impacto que posee debido a la presencia de partículas de polibutadieno dispersas en la matriz polimérica¹⁻³. Sin embargo por su estructura química (grupos alifáticos unidos a núcleos aromáticos) es altamente inflamable, lo cual lo convierte en un material potencialmente peligroso cuando está en contacto con el fuego⁴. Los retardantes a la flama que se emplean en el HIPS, generalmente son a base de compuestos halogenados⁵⁻⁹. Estos aditivos son altamente tóxicos debido a los vapores nocivos que desprenden durante el proceso de combustión.

Las propiedades de inflamabilidad de los nanocompuestos poliméricos han sido objeto de diversos estudios¹⁰⁻¹⁴ debido a que se han encontrado grandes ventajas frente a los retardantes a la flama convencionales. Estas incluyen no solamente la reducción en la inflamabilidad de los polímeros sino también que estos nuevos materiales inherentemente liberan menos vapores tóxicos, generados durante el proceso de combustión, comparados con los sistemas tradicionales que contienen compuestos halogenados. Además, con el empleo de nanocompuestos se reduce la alta concentración de aditivos requerida por los retardantes a la flama, lo que representa menores problemas asociados en el procesamiento de polímeros por los altos niveles de carga.

En el presente trabajo de investigación se realizó un estudio sobre el comportamiento ante el fuego del poliestireno de alto impacto y del sistema poliestireno de alto impacto y poli(tereftalato de etileno), con la adición de nanopartículas de arcilla en combinación con aditivos retardantes a la flama libres de halógenos. Se complementó el estudio con la determinación de las propiedades de tensión, resistencia al impacto y reológicas.

OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN

El estudio de las propiedades de inflamabilidad, mecánicas y reológicas del sistema poliestireno de alto impacto, poli(tereftalato de etileno) y nanopartículas de arcilla en combinación con agentes retardantes a la flama no halogenados.

ORIGINALIDAD

Desarrollo de un nanocompuesto polimérico por la incorporación de nanopartículas de arcilla al sistema poliestireno de alto impacto-poli(tereftalato de etileno) con la combinación de retardantes a la flama no halogenados. Este sistema no ha sido reportado en la literatura científica ni en la tecnológica.

HIPÓTESIS.

1. El poli (tereftalato de etileno), polímero con mayor estabilidad térmica, contribuirá en la reducción de tasa de liberación de calor del poliestireno de alto impacto por medio de la formación de residuos de carbono en la superficie del material, retardando la pérdida de masa y aislándolo de la transferencia de energía durante el proceso de combustión.
2. Habrá mejor mezclado entre el poli (tereftalato de etilileno) y la arcilla que entre el poliestireno de alto impacto y la arcilla debido a la diferencia de viscosidades de los polímeros. La presencia de las nanopartículas de arcilla en el poli(tereftalato de etileno) inducirá una mayor formación de una capa de residuos en la superficie del material en combustión, reduciendo así la tasa de combustión del poliestireno de alto impacto.

3. La intercalación del agente retardante a la flama en la galería de la arcilla incrementará la estabilidad térmica y dispersión del aditivo, lo que le permitirá ejercer su efecto como retardante a la flama en el poliestireno de alto impacto y hacer más eficiente su uso.

4. Las láminas de arcilla dispersas en poliestireno de alto impacto incrementarán la movilidad de la fase condensada en el proceso de combustión, lo que mejorará la distribución del agente retardante a la flama. Esto contribuirá a la reducción de la inflamabilidad del polímero. Por otro lado, las láminas de arcilla dispersas formarán una estructura que actuará como barrera en la transferencia de energía y en la pérdida de masa.

GENERALIDADES

GENERALIDADES

Combustión

Los líquidos volátiles y gases son pequeñas moléculas que están unidas por enlaces débiles ($<1\text{kJ/kg}$). Estas moléculas volátiles forman compuestos combustibles espontáneamente con el oxígeno del aire, los cuales arden fácil y se queman muy rápidamente. Los materiales poliméricos pueden originar o propagar el fuego debido a su descomposición bajo la acción del calor, generando compuestos combustibles. La combustión inicia cuando el calor de la fuente de ignición es tal que induce la volatilización de los compuestos combustibles¹⁵.

Degradación térmica

La degradación térmica de los polímeros se puede llevar a cabo por un proceso de oxidación o por la acción del calor. El proceso de degradación térmica de los polímeros involucra una gran cantidad de reacciones químicas, donde ocurre la descomposición del polímero generando nuevos compuestos. Las principales reacciones que se presentan son las siguientes¹⁶:

- a) Ruptura de las cadenas al azar. En esta reacción las cadenas del polímero se rompen en puntos al azar generando monómeros y oligómeros.
- b) Ruptura de la terminación de la cadena. Reacción en la cual las unidades de monómeros son desprendidas del final o del inicio de la cadena de forma sucesiva (proceso inverso a la polimerización en cadena).
- c) Separación de las moléculas o grupos de moléculas que no son parte de la cadena principal del polímero. La separación de estas moléculas involucra principalmente dos tipos de reacciones: eliminación y ciclización. Por eliminación se obtienen compuestos lo suficientemente pequeños para ser volátiles, y por ciclización, dos moléculas adyacentes reaccionan entre ellas para formar estructuras cíclicas.

d) Entrecruzamiento. El entrecruzamiento ocurre cuando se crean enlaces entre cadenas adyacentes; generalmente esta reacción se lleva a cabo después de la ruptura de las cadenas. El entrecruzamiento y la ciclización de las moléculas, son procesos muy importantes en la formación de residuos de carbono ya que se generan estructuras más estables y por lo tanto menos volátiles.

En la Figura 1.1 se muestra un esquema de la descomposición térmica de los polímeros de forma general.

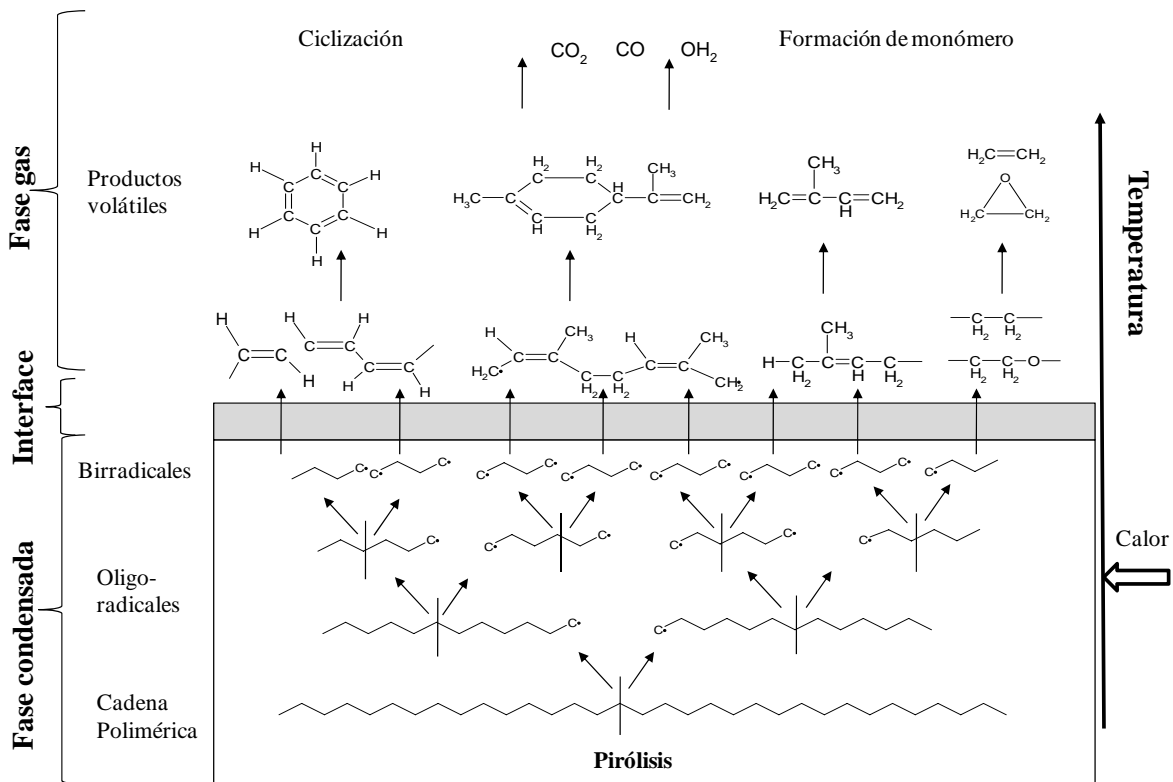


Figura 1.1 Reacciones químicas durante la descomposición térmica de los polímeros. A. F. Grand, C.A. Wilkie. *Fire retardancy of polymeric materials*, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).

Proceso de combustión

La combustión de los materiales poliméricos es un proceso complejo que involucra al mismo tiempo diversos procesos^{17,18}, los cuales se pueden dividir en físicos y químicos. Estos procesos se llevan a cabo en tres fases: gas, mesofase (interfase gas-líquido) y fase condensada (sólidos y líquidos). En la Figura 1.2 se presenta una ilustración de los procesos físicos y químicos durante la combustión de un material polimérico.

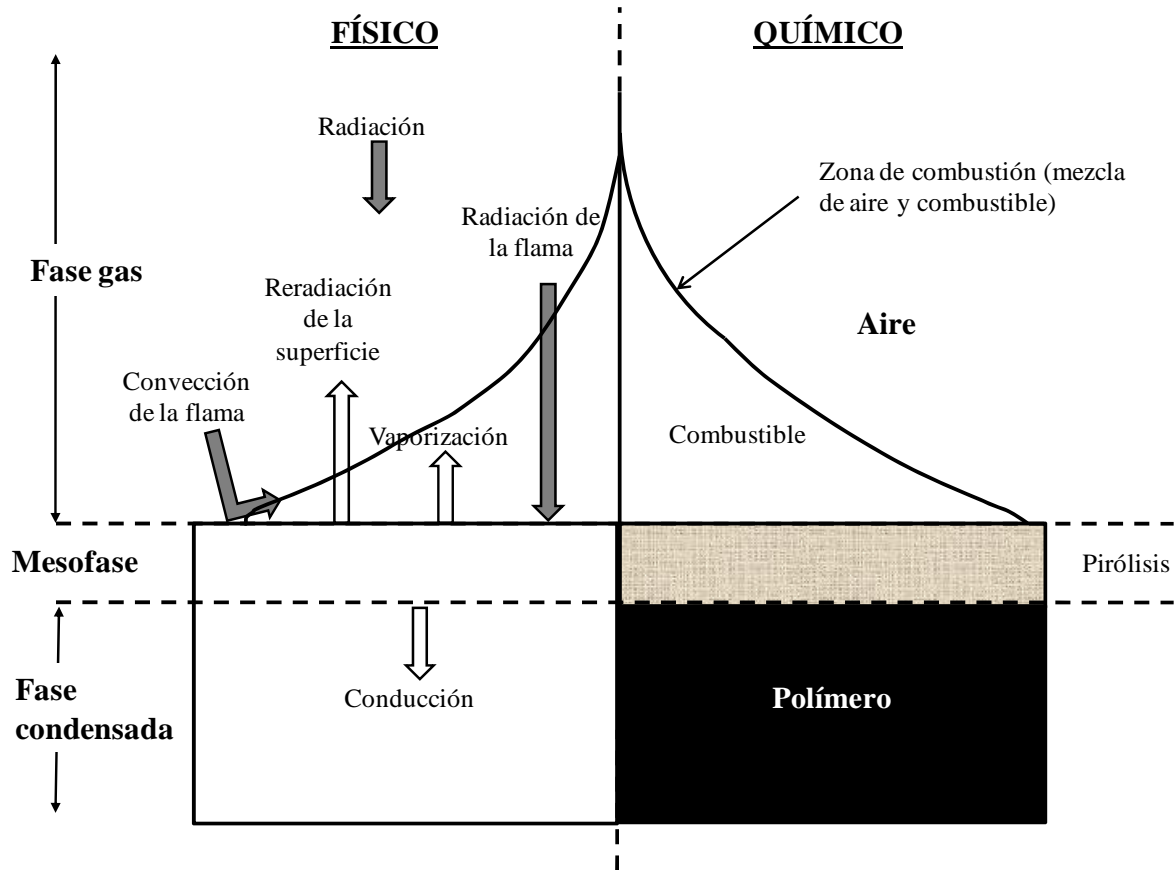
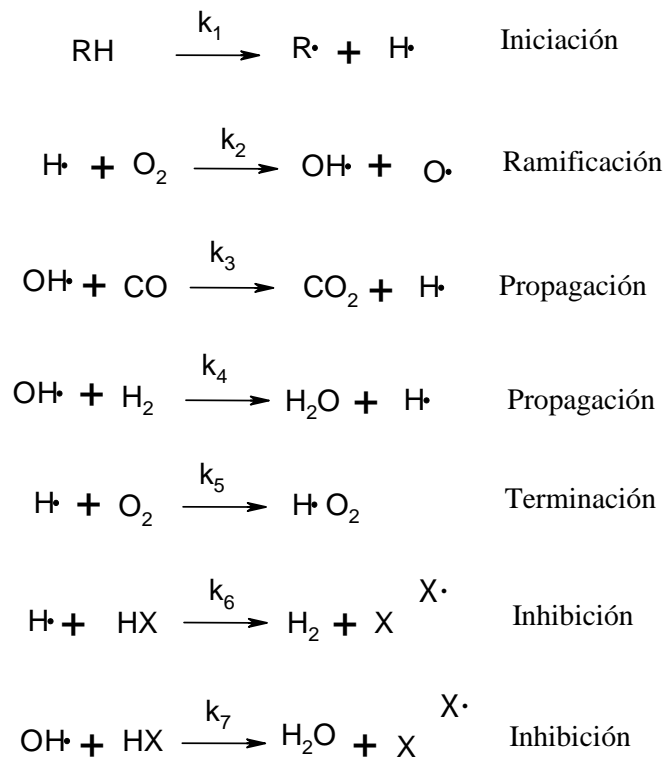


Figura 1.2. Procesos físicos y químicos durante la combustión de un polímero. Lyon, R. y Janssens, M., *Polymer flammability*. Report No. DOT/FAA/AR-05/14, U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration Office of Aviation Research, Washington, DC. (2005).

El proceso físico de la combustión de los materiales poliméricos se muestra del lado izquierdo de la Figura 1.2, el cual involucra los procesos de: a) transporte de energía por radiación y convección entre la fase gas y la mesofase, b) pérdida de energía de la mesofase por transferencia de masa (evaporación de productos volátiles) y c) conducción en la fase sólida.

El proceso químico se muestra del lado derecho de la Figura 1.2, el cual incluye a) la degradación térmica del polímero que se lleva a cabo en mesofase, b) mezcla de productos volátiles con el aire, y c) la ignición de la mezcla combustible en la fase gas.

La fase condensada está formada por polímero en estado sólido y líquido (polímero fundido). La tasa con la cual el calor es transportado y almacenado en la fase condensada es de fundamental importancia porque este proceso determina el tiempo de ignición y la tasa de combustión del polímero. La mesofase es la interfase entre la fase gas y la fase condensada durante la combustión; la degradación térmica que genera los compuestos volátiles combustibles se lleva a cabo en la mesofase, también conocida como zona de pirólisis. El fenómeno que permite la ignición y la liberación de calor ocurre en la fase gas. A pesar de que hay gran cantidad de reacciones químicas que se llevan a cabo en la fase gas para convertir el oxígeno y el material combustible en productos de combustión, datos experimentales y modelos cinéticos han mostrado que la velocidad de combustión es muy dependiente de las reacciones que involucran radicales activos del combustible¹⁹, las cuales se presentan a continuación:



Los radicales activos se denotan (\cdot), del combustible (R), hidroxilo (OH), hidrógeno (H), oxígeno(O) y halógeno o fósforo (X)

PRUEBAS CALORIMÉTRICAS

El estudio del comportamiento ante el fuego de los materiales poliméricos comprende la aplicación de una serie de técnicas de análisis, las cuales se desarrollan bajo diferentes condiciones de exposición térmica. Las características más comunes que se evalúan en las pruebas calorimétricas son: la facilidad de ignición, la propagación de la flama, el calor liberado, la generación y la toxicidad de los humos. Con respecto a las propiedades de inflamabilidad las pruebas realizadas comúnmente son: la determinación de tasa de combustión, índice de oxígeno (LOI) y se aplican los métodos de clasificación de la norma UL94. Para el estudio de las propiedades de combustión la técnica más utilizada es el cono calorimétrico. Cada determinación se realiza bajo diferentes condiciones de exposición térmica y las dimensiones de la muestra son diversas, por lo tanto se puede obtener información muy amplia de la respuesta de los polímeros ante la exposición térmica.

Rapidez de combustión

La determinación de rapidez de combustión es un método²⁰ que evalúa la respuesta de los materiales poliméricos al aplicar una flama controlada durante 30 s. Este método determina la velocidad con la que se propaga la flama de un espécimen colocado en posición horizontal. Es una técnica de análisis que indica las características de inflamabilidad del material polimérico para alguna aplicación particular.

UL94-V posición vertical (ASTM D3801)

Las normas UL94²¹ son procedimientos que determinan la aceptación de materiales plásticos para un determinado uso con respecto a su inflamabilidad. Estas normas incluyen diversas pruebas de análisis que se emplean dependiendo de la aplicación final del material.

En la configuración UL94-V (posición vertical) el espécimen es suspendido verticalmente y se le realizan dos aplicaciones de una flama controlada en la parte inferior de la muestra durante 10 s.

Los criterios de clasificación de la técnica se basan en el tiempo requerido para que la flama se extinga después de cada aplicación, si al extinguirse la flama el material permanece incandescente y si la combustión ocurre con goteo y las características de éste. La norma UL94-V clasifica los materiales de acuerdo al tiempo total que permanezca la flama o que el material continúe incandescente después de las dos aplicaciones. La clasificación que se hace en esta norma es la siguiente:

Tabla 1.1 Criterios de clasificación de de la norma UL94-V

Clasificación UL94-V	Tiempo total de inflamabilidad
V0	≤ 30 s (sin goteo)
V1	≤ 60 s (sin goteo)
V2	≤ 60 s (con goteo)

Índice de oxígeno

Es una técnica estadística que determina la concentración mínima de oxígeno requerida de un espécimen para sostener la flama en combustión bajo un flujo controlado de oxígeno y nitrógeno. La determinación de índice de oxígeno²² se basa principalmente en el tiempo en el que la flama permanece en combustión, el cual debe ser por lo menos 3 min. El análisis del índice de oxígeno es una herramienta muy útil en el estudio del mecanismo de retardación al fuego de materiales poliméricos. Este método determina la inflamabilidad intrínseca de un polímero, donde la demanda de oxígeno para mantener la flama en combustión debería depender exclusivamente de sus características físicas y químicas. Por lo tanto el efecto de los aditivos retardantes a la flama en la inflamabilidad del polímero se puede evaluar comparativamente^{23,24}.

Cono calorimétrico

El análisis de las propiedades de combustión por medio de cono calorimétrico es una herramienta muy importante en el área de seguridad en incendios, principalmente porque simula las condiciones reales del fuego. El cono calorimétrico es un método de prueba²⁵ que determina la ignición de un material cuando es irradiado por una densidad de flujo de calor (Kw/m^2) constante emitida por un calentador en forma de cono. La temperatura de la superficie del material en prueba se incrementa hasta generar los suficientes compuestos volátiles combustibles debido a la degradación térmica, e inicia la ignición inducida por una chispa eléctrica que se aplica constantemente.



Figura 1.3 Cono calorimétrico.

Esta técnica proporciona amplia información sobre las características del proceso de combustión. Las principales mediciones^{26,27} que se pueden realizar son:

- El tiempo de ignición, que es una medida del inicio del proceso de combustión.
- La tasa de pérdida de masa.
- El área de extinción específica, que es la producción de humos por unidad de área de la muestra. Representa el obscurecimiento óptico del área generado por un kilogramo de masa perdida del material, el cual está relacionado con la composición química y estructura del combustible.
- La producción de monóxido de carbono.
- El calor total emitido, que es una medida de la cantidad de material que se ha consumido.
- El calor efectivo de combustión.

Uno de los parámetros al que se le ha dado especial atención en retardación a la flama de materiales poliméricos es la tasa de liberación de calor, HRR por sus siglas en inglés (heat release rate), particularmente se determina el punto máximo (pkHRR), ya que con este parámetro se evalúa la dimensión que puede alcanzar el fuego (peligrosidad), es decir el potencial tóxico del fuego y la tasa con la que se quema el material así como la facilidad con la que se desarrolla el fuego, por lo que en términos de seguridad se considera el más importante. El principio en el que se basa la medición de liberación de calor es el *principio de consumo de oxígeno*. Este principio establece que hay una relación constante del calor liberado por unidad de masa de oxígeno consumido en una combustión completa. Esta relación se encontró para gases y líquidos orgánicos, sin embargo en estudios posteriores se observó válida para sólidos orgánicos²⁸.

Las características de la curva de tasa de liberación de calor con respecto al tiempo proporcionan información sobre el comportamiento ante el fuego del material, por ejemplo, la disminución en el pkHRR generalmente se asocia con un decrecimiento en la tasa de pérdida de

masa y ésta a su vez con la formación de una capa de residuos en la superficie, la cual retarda la pérdida de masa y aísla al material del calor, por lo tanto el pkHRR decrece con el tiempo. Los materiales que generan una gran cantidad de residuos presentan un incremento en el pkHRR inmediatamente después de haber iniciado la combustión, hasta que se forma una capa de residuos estable y posteriormente se presenta un decrecimiento (Figura 1.4a). Sin embargo, cuando el material no es formador de residuos el incremento de la HRR continúa hasta que se presenta el pkHRR y normalmente ocurre al final del proceso de combustión (Figura 1.4b). En el caso de la celulosa, se presenta un segundo pkHRR durante el proceso de combustión (Figura 1.4c), presumiblemente debido a la ruptura de la capa de residuos que se forma al inicio del proceso ya que no logra una estructura estable al finalizar éste^{29,30}.

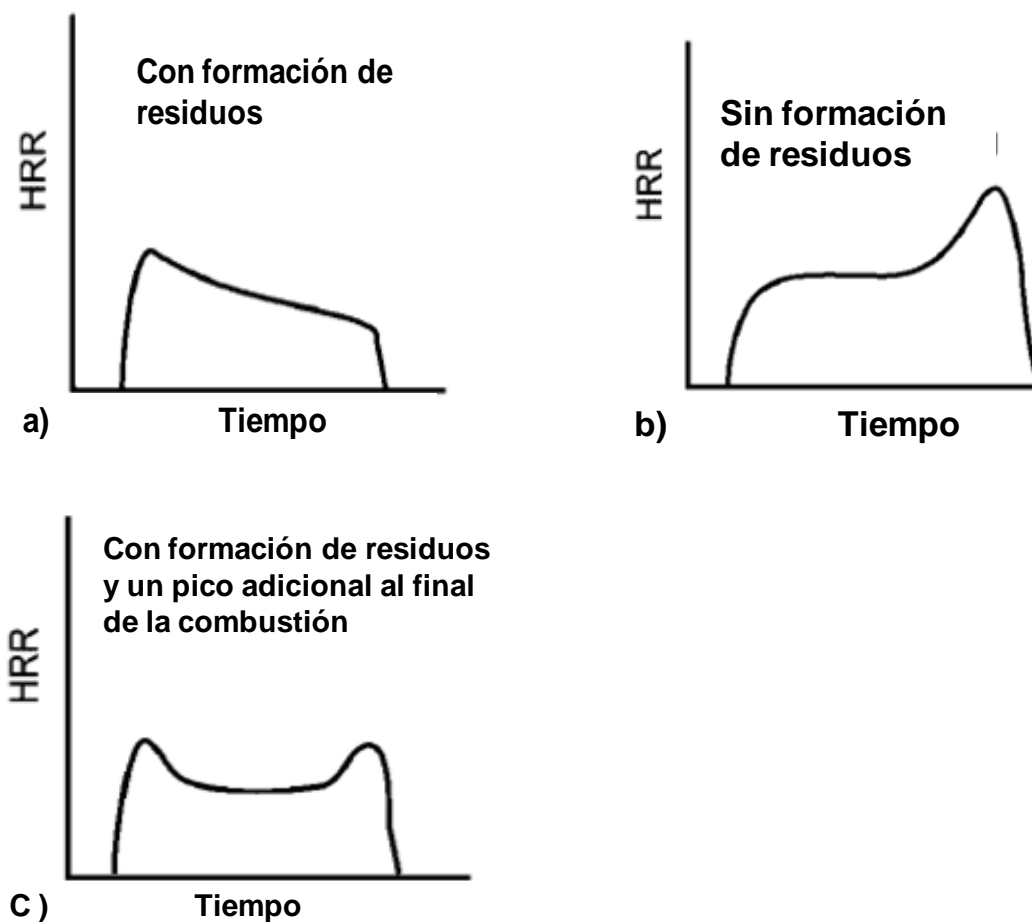


Figura 1.4 Tasa de liberación de calor con respecto al tiempo. B. Schartel, T. R. Hull. *Fire Mater*, **31** (5), 327-354 (2007).

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

Propiedades de inflamabilidad de los nanocompuestos poliméricos

Diversos polímeros termoplásticos se han empleado en los estudios realizados sobre las propiedades de inflamabilidad de los nanocompuestos poliméricos. Algunos de ellos son polipropileno³¹⁻³³, poli(etilen-copoli acetato de vinilo)^{34, 35}, hule estireno butadieno³⁶, nylon 6³⁷, poli(tereftalato de butileno)³⁸, poli(metacrilato de metilo)³⁹, espumas poliméricas⁴⁰, acrilonitrilo-butadieno-estireno⁴¹, poliestireno⁴²⁻⁴⁵, polietileno⁴⁶, etc. La mayor parte de los trabajos coinciden en que los nanocompuestos poliméricos reducen, en diferentes proporciones, la tasa de liberación de calor y la pérdida de masa por lo que los convierte en materiales con mayor estabilidad térmica que se pueden emplear en aplicaciones a alta temperatura.

Estas propiedades de los nanocompuestos se han atribuido principalmente al mecanismo de barrera, que se ha propuesto hasta la fecha, el cual consiste en la formación de una capa de residuos estables por las arcillas dispersas en la superficie del polímero que previene, por al menos un tiempo, el transporte de masa del polímero a la fase gas y sirve como aislante en la transferencia de energía⁴⁷⁻⁵¹. Se ha estudiado la superficie del polímero degradado por XPS a temperaturas cercanas a 400°C, para nanocompuestos de poliestireno y poli(metacrilato de metilo)^{52, 53}, y se observó menor concentración de carbono y mayor concentración de oxígeno, silicio y aluminio en la superficie del material degradado. Estos cambios ocurren a la misma temperatura, por lo tanto deben formar una sola estructura. El mecanismo de barrera es un proceso físico el cual previene la pérdida de material, pero también la degradación del polímero involucra un proceso químico. En estudios sobre la degradación del poliestireno y sus nanocompuestos^{54, 55}, por medio de TG-FTIR, se encontró que la degradación del poliestireno ocurre por la ruptura aleatoriamente de las cadenas del polímero, produciendo radicales; éstos permiten la formación de monómeros y oligómeros de estireno. En la presencia de la arcilla estos radicales son, por lo menos, momentáneamente contenidos en la arcilla facilitando al radical reacciones de recombinación, las cuales permiten la formación de productos que son diferentes de aquellos observados en la degradación del poliestireno virgen. Los productos observados en la degradación del poliestireno son monómeros, dímeros y trímeros de estireno.

A pesar de la notable reducción en las propiedades de inflamabilidad en los nanocompuestos poliméricos, los materiales no cumplen con las normas de seguridad de incendios para la aplicación en el sector industrial, por lo que es necesario el empleo de aditivos retardantes a la flama en combinación con las nanopartículas. Los principales retardantes a la flama que se han estudiado en los nanocompuestos poliméricos son: compuestos fosforados, hidróxidos metálicos de aluminio y magnesio, óxidos de antimonio, compuestos de boro, y compuestos a base de bromo. Los resultados muestran que las concentraciones de retardantes a la flama que se requieren en los nanocompuestos son en menor proporción y en conjunto disminuyen considerablemente la tasa de liberación de calor, lo cual se ha atribuido a la existencia de un efecto sinérgico muy efectivo entre las nanopartículas y los retardantes a la flama⁵⁶⁻⁵⁹.

Estudios previos sobre el poliestireno de alto impacto

C. A. Wilkie et al., estudian principalmente el comportamiento ante el fuego de nanocompuestos a base de polímeros estirénicos. Con respecto a sus estudios sobre el poliestireno de alto impacto, han realizado trabajos con el objetivo de mejorar la estabilidad térmica y la compatibilidad de la montmorillonita modificada orgánicamente con el polímero. Las investigaciones consisten en sintetizar nuevos agentes intercalantes, con los cuales se modifica la arcilla y posteriormente se obtiene el nanocompuesto de HIPS-organoarcilla por mezclado en fundido en un mezclador tipo Brabender. Los intercalantes que se han obtenido son sintetizando oligómeros a base de estireno (COPS) y metacrilato de metilo (MAPS) con sales de amonio⁶⁰, en este estudio la concentración empleada de arcilla modificada es de 2.5 hasta 25%. Se encontró que la modificación de arcilla con oligómero de estireno produce nanocompuestos exfoliados e intercalados, mientras que el empleo de oligómeros de metacrilato produce microcompuestos inmiscibles. Los resultados de los análisis termogravimétricos mostraron que la estabilidad térmica del HIPS se incrementa con respecto al aumento de la concentración de arcilla COPS, este efecto no lo presenta la arcilla MAPS. Este comportamiento se ha atribuido a la menor estabilidad térmica del metacrilato, con respecto al estireno. Los datos del cono calorimétrico revelaron que en los dos casos, arcilla COPS y arcilla MAPS, la tasa de liberación de calor se reduce desde 20 hasta 50% pero sólo cuando se emplean altas concentraciones de arcilla (15 y 25%). Los resultados sugieren que para el caso donde se emplea arcilla MAPS

existe cierta intercalación del sistema ya que la reducción de la tasa de liberación de calor se atribuye a la dispersión de la arcilla. En cuanto a las propiedades mecánicas, la deformación a la ruptura decrece con respecto al incremento de la concentración de arcilla y el módulo de Young permanece constante. También, se sintetizó otro intercalante de oligómero de metacrilato, pero en este caso se utilizó un compuesto de bromuro de amonio para realizar el intercambio iónico con la arcilla⁶¹. Los resultados fueron inesperados para los autores ya que a pesar de haber obtenido la formación de un nanocompuesto de HIPS, no se incrementó la temperatura de degradación y nuevamente se atribuyó a la baja estabilidad térmica del metacrilato. Sin embargo los resultados del cono calorimétrico mostraron notables reducciones en la tasa de liberación de calor (60%) empleando 3 y 5% de arcilla modificada en el HIPS. Los autores atribuyen esta reducción a la nanodispersión del sistema.

Por otro lado el empleo de una arcilla llamada “triclay” en la obtención de nanocompuestos a base de HIPS, ha sido reportado en la literatura⁶². La arcilla triclay está compuesta de monómeros de estireno y acrilato con una sal de amonio, para llevar a cabo el intercambio iónico. El HIPS y la arcilla “triclay” fueron adicionados al mismo tiempo en un mezclador tipo Brabender a una temperatura de 185°C y una velocidad de 60 RPM. La concentración de arcilla empleada fue de 1, 3 y 5 %. El estudio morfológico por medio de los análisis de rayos X y TEM indicó que se obtuvieron dos tipos de morfologías en los nanocompuestos de HIPS: delaminada e intercalada. Los resultados de la caracterización térmica por TGA mostraron que disminuye la temperatura a la cual se pierde el 10% del peso de los nanocompuestos de HIPS. Los autores atribuyen este efecto a la presencia del oligómero que provoca inestabilidad en la arcilla triclay; sin embargo, la temperatura principal de degradación (temperatura a la cual se pierde el 50% del peso) se incrementa 12°C con respecto al polímero puro. Este incremento se presenta cuando se emplea una concentración de 5% de arcilla en el HIPS. Los autores comentan que el aumento de la temperatura principal de degradación puede deberse a algún efecto por la formación del nanocompuesto. Las propiedades de combustión se evaluaron por medio del cono calorimétrico, los resultados mostraron que la máxima reducción de la tasa de liberación de calor fue de 50% empleando 5% de arcilla. La evaluación de las propiedades mecánicas, módulo de Young, resistencia a la tensión y deformación a la ruptura indicaron que la formación del nanocompuesto no mejora estas propiedades, sino por el contrario disminuyen con respecto al incremento de la concentración de arcilla.

También se han obtenido intercalantes a partir de polímeros como polibutadieno injertado con cloruro de vinilbencilo y una amina terciaria⁶³. Las concentraciones utilizadas de

arcilla modificada con este tipo de intercalante fueron de 0.5 hasta 5%. En dicho estudio no se lograron obtener nanocompuestos, sólo microcompuestos. Sin embargo, los resultados termogravimétricos indicaron que la estabilidad térmica del HIPS se incrementa con respecto al aumento de la concentración de arcilla y la información proporcionada por el cono calorimétrico reveló que la reducción de la tasa de liberación de calor (8%) sólo se logra cuando se emplea 5% de arcilla en el HIPS. En cuanto a las propiedades mecánicas el módulo de Young y la resistencia a la tensión se mantienen constantes y el porcentaje de deformación a la ruptura disminuye con el incremento de la concentración de arcilla. Los autores atribuyen estos resultados a la falta de dispersión de la arcilla ya que sólo actúa como relleno.

Otro estudio realizado sobre la estabilidad térmica y el comportamiento ante el fuego de nanocompuestos de HIPS⁶⁴, se llevó a cabo empleando tres nuevos nanocompuestos obtenidos a partir de poli(ϵ -caprolactona) con arcilla sin modificar y dos organoarcillas comerciales (Cloiste 30B y Cloisite 15A). Los nuevos nanocompuestos se obtuvieron por dos métodos; polimerización *in situ* y mezclado en fundido. Los nuevos materiales llamados “nanos”, se emplearon en la obtención del nanocompuesto final a base de HIPS por mezclado en fundido, donde la concentración de arcilla fue de 3%. Los resultados del estudio morfológico (rayos X y TEM) indicaron que en todos los casos estudiados se obtuvo distribución a nivel nanométrico en el HIPS. Los datos del cono calorimétrico mostraron que el pkHRR del HIPS se reduce entre un 30 y 60% con respecto al polímero virgen. El mecanismo que sugieren para este comportamiento es la formación de barrera por las láminas de arcilla distribuidas en la superficie del material durante el proceso de combustión. Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de HIPS no se ven afectadas por el empleo de los diferentes “nanos”, el módulo de Young y el esfuerzo a la ruptura se mantienen casi constantes, sin embargo, la deformación a la ruptura decae considerablemente en todos los casos.

El continuo trabajo de C. A. Wilkie et al., en la síntesis de nuevos intercalantes utilizados en la modificación orgánica de la motmorillonita para la obtención de nanocompuestos a base de HIPS, también incluye el empleo de sales de amonio que contienen 4-acetilbifenil⁶⁵, soluciones de 1H-benzimidazole con iones de bromo⁶⁶, oligómeros de estireno y acrilato con diferentes concentraciones de iones de amonio⁶⁷. De forma general, en estos estudios han reportado que, cuando se logra obtener una estructura intercalada o delaminada en el nanocompuesto de HIPS, la estabilidad térmica evaluada por análisis termogravimétrico aumenta. De acuerdo con los autores, el incremento depende principalmente de la estabilidad térmica del agente intercalante empleado en la modificación orgánica de la arcilla. Los estudios

del comportamiento ante el fuego de los nanocompuestos de HIPS, por medio del cono calorimétrico muestran que la tasa de liberación de calor decrece con respecto al incremento de la concentración de arcilla en el polímero. En estos estudios se hace énfasis en la importancia de la estructura obtenida en el nanocompuesto, ya que cuando se obtiene la formación de microcompuestos de HIPS, la tasa de liberación de calor prácticamente no disminuye mientras que en la obtención de un nanocompuesto intercalado o delaminado puede proporcionar importantes reducciones en dicho parámetro. Las concentraciones de organoarcilla a las cuales se ha observado la reducción en la tasa de liberación de calor van desde 1% y hasta 25 %. Esta reducción varía de 4 hasta 60% con respecto al HIPS como polímero puro.

Otro grupo de investigación⁶⁸ que ha estudiado las propiedades de inflamabilidad de nanocompuestos poliméricos a base de HIPS también encontró que la tasa de liberación de calor y la pérdida de masa se reducen notablemente con el incremento de la concentración de arcilla. Por ejemplo, la tasa de liberación de calor disminuye aproximadamente 60% cuando se emplea una concentración de 20 phr de arcilla. Este comportamiento se atribuye a la obtención de un nanocompuesto intercalado con el empleo de montmorillonita modificada orgánicamente. El estudio morfológico de los residuos, realizado por SEM, mostró que la estructura intercalada genera residuos con una fina superficie de partículas de silicatos distribuidos, mientras que al emplear arcilla sin modificar, el sistema HIPS-montmorillonita no muestra cambios en la estructura y la reducción en la tasa de liberación de calor disminuye en menor proporción. La reducción de la inflamabilidad del HIPS en términos de la tasa de liberación de calor se atribuye a que las láminas de arcilla distribuidas en la superficie forman la barrera que protege de la transferencia de energía y la pérdida de masa. Sin embargo en este estudio la modificación orgánica de las nanopartículas se llevó a cabo empleando una solución acuosa con iones de bromo, los cuales también podrían estar contribuyendo en la reducción de la tasa de liberación de calor (HRR).

P. Uthirakumar⁶⁹ et al., encontraron que la estabilidad térmica del HIPS se mejora al obtener un nanocompuesto exfoliado vía polimerización *in situ*, empleando un híbrido formado por un iniciador y montmorillonita de sodio. La temperatura de degradación se incrementa 22°C cuando se emplea una concentración de 3% de arcilla. El resultado se atribuye a la dispersión de las láminas a escala nanométrica las cuales retardan la volatilización de los productos durante la degradación térmica. En cuanto a las propiedades mecánicas, el módulo de Young mejoró

considerablemente con la presencia de la arcilla, atribuido a una fuerte adhesión interfacial entre la fase del poliestireno y las láminas de arcilla exfoliadas. De acuerdo a los resultados en pruebas mecánico-dinámicas el módulo de almacenamiento del nanocompuesto se incrementa gradualmente con la concentración de arcilla.

Con respecto al mecanismo de degradación térmica de nanocompuestos a base de HIPS, S. Su y C. A. Wilkie⁷⁰ encontraron por medio de análisis de TGA/FTIR, que la presencia de la arcilla modificada orgánicamente dispersa en el HIPS a escala nanométrica o micrométrica no influye en el tipo de gases liberados durante la degradación. Los gases liberados son muy similares a los que se desprenden en el polímero puro. Sin embargo en el mecanismo de degradación de los nanocompuestos de HIPS, la presencia de la arcilla induce la formación de oligómeros en mayor proporción que la formación de monómeros. En los espectros de FT-IR se observaron sólo oligómeros hasta una temperatura de 510°C y a partir de esta temperatura se pudo observar la señal correspondiente a la presencia de monómeros. Este comportamiento es muy importante en los resultados de la tasa de liberación de calor, que se evalúa en el cono calorimétrico, ya que en el caso de los polímeros estirénicos, los monómeros que se forman durante la degradación térmica son más volátiles que los oligómeros y por lo tanto se transfieren con mayor facilidad a la zona de combustión. Los autores concluyen que si la fracción de monómero se reduce durante la combustión por la presencia de la arcilla, la cantidad de material combustible disminuye y las curvas de liberación de calor deben decrecer.

Los trabajos realizados sobre el empleo de retardantes a la flama en el HIPS, incluyen la investigación sobre el mecanismo por el cual actúan. U. Braun y B. Scharrel⁷¹ estudiaron el mecanismo del fósforo rojo (Pr), hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) y la combinación de los dos aditivos. El trabajo se realizó con cuatro materiales diferentes, HIPS, HIPS+10%Pr, HIPS+15% $Mg(OH)_2$ y HIPS+10%Pr+15% $Mg(OH)_2$. Con estos materiales se llevaron a cabo estudios de descomposición y pruebas de combustión. Los análisis de los experimentos termogravimétricos y el análisis de los gases liberados durante la descomposición térmica en atmósfera de nitrógeno mostraron que para todos los materiales, la degradación principal ocurre en un solo paso; y el mecanismo que predomina es la ruptura de las cadenas de HIPS en radicales, desprendiendo productos como estireno, derivados estirénicos (posiblemente alfa-metil estireno, dímeros y trímeros), tolueno, pequeñas cantidades de dióxido de carbono y agua. Los resultados de la degradación térmica del HIPS corresponden a otros estudios similares^{72, 73}. El Pr se vaporiza durante la pirólisis del HIPS y reacciona en la fase gas. De acuerdo al estudio de la oxidación térmica del HIPS/ $Mg(OH)_2$, los cambios de entalpía indicaron que la

descomposición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es una reacción endotérmica donde se libera agua y se forma una capa de MgO que actúa como una barrera durante el proceso de combustión del polímero. El Pr y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el HIPS generaron fosfatos de magnesio estables. Este comportamiento contribuye en el mecanismo de retardación a la flama por formación de barrera. El comportamiento ante el fuego de los materiales se estudió por cono calorimétrico, donde se encontró que el hidróxido de magnesio reduce la liberación de productos volátiles combustibles por la formación de barrera en la fase condensada y el fósforo rojo disminuye notablemente el calor total liberado inhibiendo las reacciones de combustión en la fase gas. Los autores realizaron un estudio similar sobre el comportamiento ante el fuego del HIPS con fósforo rojo y fosfato de melamina⁷⁴. Los datos obtenidos confirmaron la conclusión sobre el mecanismo de la degradación principal y la acción que tiene el fósforo rojo en la fase gas. El fosfato de melamina se descompone en la fase condensada y contribuye en la formación de barrera.

Dazhu⁷⁵ et al., evaluaron el comportamiento reológico de nanocompuestos a base de HIPS y organoarcilla obtenidos en un extrusor doble husillo. El estudio se realizó en un reómetro capilar, y se encontró que la viscosidad del fluido presenta adelgazamiento al corte en todo el intervalo de prueba, lo cual atribuyen a que las láminas de arcilla y el polímero se orientan paralelamente a la dirección del flujo. Se observó dependencia de la viscosidad cortante con el contenido de arcilla, la cual se incrementa ligeramente y el índice de flujo decrece con el aumento de la concentración de arcilla a temperatura constante. Una observación importante es que la relación de hinchamiento del fundido y la elasticidad se reducen con el aumento del contenido de organoarcilla, la cual se atribuyen a una gran orientación de la organomontmorillonita bajo corte.

EXPERIMENTACION

EXPERIMENTACIÓN

2.1 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

1. Caracterización de las materias primas, para determinar las condiciones de procesamiento y concentración de reactivos a utilizar.
2. Desarrollo del método de preparación del nanocompuesto a base de HIPS y nanoarcillas.
3. Evaluación de diferentes agentes retardantes a la flama libres de compuestos halógenados.
4. Desarrollo del método de obtención del nanocompuesto con retardante a la flama para obtener un material con menor rapidez de combustión.
5. Desarrollo del método de preparación del nanocompuesto a base de HIPS-PET y nanoarcillas
6. Desarrollo del método de preparación del nanocompuesto y del injerto para obtener la mejor formulación. Las propiedades a evaluar son: inflamabilidad y mecánicas.
7. Evaluación de diferentes técnicas de análisis de inflamabilidad y combustión.
8. Elucidación del mecanismo por el cual se logre reducir la rapidez de combustión de acuerdo a las determinaciones de las propiedades de inflamabilidad y mecánicas, así como del estudio reológico y morfológico.

2.2. MATERIALES

Poliestireno de alto impacto (HIPS) de Resirene-México con densidad de 1.05 g/cm³ de acuerdo a ASTM D792, punto de fusión de 220°C, temperatura de transición vítrea de 100°C (determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno). 15% de butadieno (determinado por análisis termogravimétrico (TGA) a velocidad de calentamiento de 2°C/min bajo atmósfera de nitrógeno). Poli(tereftalato de etileno) (PET) de Voridian-Mexico con temperatura de fusión de 238°C y temperatura de transición vítrea de 83°C (determinadas por DSC con velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno). Arcilla MMT-Na⁺ de la compañía Nanocor con capacidad de intercambio catiónico de 135 meq/100 g. Anhídrido maleico (MAH) y pentaeritritol (PENTA) de Aldrich se utilizaron sin ningún tratamiento previo. Fosfito de trifenilo (TPP) de la compañía Crompton, hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), sulfato de bario (BaSO₄), ácido bórico (H₃BO₃), peróxido de benzoilo (BPO), tolueno, hidróxido de potasio (KOH), etanol, ciclohexano y hexano se utilizaron como se recibieron.

2.3 EQUIPO

Los equipos de extrusión empleados para la producción de las mezclas fueron un extrusor doble husillo contrarrotatorio Haake Rheocord 90 TW-100 de 331 mm de longitud y un extrusor monohusillo provisto de un cabezal mezclador con sistema de ultrasonido de cuatro elementos piezoeléctricos de 50 watts, utilizando una sola frecuencia. El secado de las muestras se llevó a cabo en un deshumidificador Pagani. Las probetas para las determinaciones mecánicas, de impacto y rapidez de combustión se obtuvieron en una máquina de inyección Mannesman Demag Ergotech 50-200 con L/D=20. Las probetas para la determinación de índice de oxígeno (LOI) y de combustión (cono calorimétrico) se obtuvieron por moldeo por compresión en una prensa caliente de laboratorio Gibitre Instrument. Las propiedades mecánicas se evaluaron en una máquina Instron 1125 con una rapidez de deformación de 50 mm/min de acuerdo a la norma ASTM D638. Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron bajo la norma ASTM D256 tipo Izod-notched. La rapidez de combustión se realizó de

acuerdo a la norma ASTM D635. El índice de oxígeno fue evaluado de acuerdo a la norma ASTM D2863 (ISO 4589) y las dimensiones de los especímenes fueron de 80x6.5x3 mm, los cuales se mantuvieron en condiciones ambientales (25°C y 50% de humedad relativa) durante 72 h previas a la prueba. La determinación de la inflamabilidad de acuerdo a la norma UL94 posición vertical (ASTM D3801) y las dimensiones de los especímenes fueron 13x120x3.2 mm, las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente a 25°C con una humedad relativa de 50% durante 48 h antes de la prueba. Las pruebas de combustión se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ASTM E1354 (ISO 5660), utilizando una densidad de flujo de calor externo de 35 kW/m² y las dimensiones de los especímenes fueron de 100x100x3 mm y se mantuvieron a temperatura ambiente 25°C y con una humedad relativa de 50% durante 48 h antes de realizar la prueba combustión. Se llevaron a cabo en un equipo de cono calorimétrico Fire Testing Technology (FTT) en posición horizontal. Para la detrmnación de propiedades térmicas se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DuPont 910 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un equipo de análisis termogravimétrico modelo 951 para la determinación de pérdida de masa. Las mediciones reológicas fueron hechas en un reómetro de esfuerzo controlado TA-Instruments AR-1000-N utilizando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. La distancia interlaminar de las arcillas se determinó en un difractor de rayos X Bruker AXS-X. Las micrografías fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica Cambridge modelo 440 estereo scan. El análisis combinado de termogravimetría y análisis infrarrojo con transformada de Fourier (TG/FTIR) se llevaron acabo en un analizador termogravimétrico Perkin Elmer Pyris 1 conectado a un espectrofotómetro infrarrojo Spectrum GX, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera inerte. El análisis de distribución de pesos moleculares se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Waster 2695 ALLIANCE utilizando tetrahidrofurano como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 ml/min.

2.4 PROCEDIMIENTOS

2.4.1 Caracterización del polibutadieno contenido de polibutadieno en el HIPS.

2.4.1.1 La determinación del contenido de polibutadieno se realizó por análisis termogravimétrico, a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, bajo atmósfera inerte en un rango de temperatura de 25 a 600°C.

2.4.1.2 La separación de las fases del HIPS, poliestireno y polibutadieno, se llevó a cabo por disolución de disolventes. Esta separación se realiza para determinar el contenido de polibutadieno y evaluar la distribución del peso molecular del polibutadieno. El procedimiento consiste en disolver el HIPS en ciclohexano con agitación constante a una temperatura de 35°C durante 2 h. Una vez disuelto, se adiciona hexano para precipitar el poliestireno, posteriormente se filtra y se evapora la solución de la cual se obtiene el polibutadieno que está disuelto en la solución. El precipitado obtenido de la primera solución se recupera y se deja secar bajo campana de extracción.

Una vez separadas las fases del HIPS se analizó la distribución del peso molecular del polibutadieno por GPC.

2.4.2 Nanocompuesto de HIPS y arcilla MMT-Na⁺

La arcilla MMT-Na⁺ se seca a una temperatura de 270°C hasta obtener aproximadamente 1% de humedad, posteriormente HIPS y MMT-Na⁺ se mezclaron en un extrusor doble husillo con temperatura de procesamiento de 190°C y velocidad de husillo de 70 RPM. Los hilos producidos por este proceso son cortados en gránulos y secados durante 8 horas a 100°C para posteriormente realizar el proceso de moldeo por inyección donde se obtienen las probetas para los ensayos de tensión, impacto y rapidez de combustión.

2.4.3 HIPS con retardantes a la flama libres de halógenos y nanoarcillas.

La evaluación de diferentes retardantes a la flama libres de halógenos en el HIPS y nanocompuesto de HIPS con arcilla MMT-Na⁺ se realizó mezclando el HIPS con 10 phr del retardante y también se evaluó el efecto del retardante en el nanocompuesto de HIPS con 5 phr de arcilla MMT-Na⁺. Ambos procesos se llevaron a cabo en un extrusor doble husillo, adicionando los componentes en un solo paso. La temperatura de procesamiento fue de 190°C, la velocidad de husillo de 70 RPM, los gránulos producidos fueron secados a una temperatura de 100°C durante 8 h para posteriormente realizar el proceso de inyección y obtener las probetas para los ensayos de tensión, impacto y rapidez de combustión.

2.4.4 Nanocompuesto de HIPS, arcilla MMT-Na⁺ y TPP

- a) Arcilla y TPP (MMT/TPP). La arcilla seca (~1% de humedad) y TPP se mezclaron con agitación continua manteniendo una temperatura de 90-105°C hasta obtener una mezcla homogénea.
- b) Posteriormente se extrudieron HIPS y la mezcla MMT/TPP en un extrusor doble husillo con una temperatura de procesamiento de 190°C y velocidad de husillo de 70 RPM. Las probetas para los ensayos de tensión, impacto y rapidez de combustión se obtuvieron por inyección.

2.4.5 Sistema HIPS-PET

El PET es secado a 105°C durante 8 h previamente al proceso de extrusión. El PET y HIPS se procesaron en un extrusor doble husillo, con temperatura de procesamiento de 255°C y velocidad de husillo de 70 RPM. Los gránulos obtenidos son secados durante 8 h a 105°C. La obtención de las probetas para las determinaciones

mecánicas, de impacto y rapidez de combustión se realizó por el mismo procedimiento descrito anteriormente.

2.4.6 Nanocompuesto de HIPS-PET con arcilla MMT-Na⁺

Los materiales fueron secados a una temperatura de 105°C. La obtención de los nanocompuestos se realizó por mezclado en fundido, HIPS, PET y MMT-Na⁺ son procesados en un extrusor doble husillo a una temperatura de 255°C con una velocidad rotacional de 70 RPM. Los gránulos obtenidos son secados durante 8 h a una temperatura de 105°C para posteriormente llevar a cabo el proceso de inyección y obtener las probetas para los análisis de tensión e inflamabilidad.

2.4.7 Nanocompuesto de HIPS injertado con anhídrido maleico y PET con arcilla MMT-Na⁺ modificada con anhídrido maleico y pentaeritritol.

La obtención de este nanocompuesto se realizó en tres etapas:

2.4.7.1 Injerto de MAH en el HIPS (HIPS_{-g-MAH})

Primeramente se calculó la cantidad máxima de MAH que se puede injertar en las dobles ligaduras del polibutadieno. El injerto de MAH en HIPS (HIPS_{-g-MAH}) se realizó por el proceso de extrusión (doble husillo). El MAH se adicionó al HIPS utilizando BPO como iniciador (3% con respecto a la cantidad de MAH adicionado). La reacción del injerto se llevó a cabo a una temperatura de 190°C y con una velocidad de husillo de 70 RPM.

2.4.7.2 Método analítico para la determinación del porcentaje de injerto de anhídrido maleico en el butadieno perteneciente al HIPS.

La cantidad de anhídrido maleico que reaccionó con el butadieno perteneciente al HIPS se determinó por la titulación de los grupos carboxílicos provenientes de la hidrólisis del MAH, con estos resultados se calculó el número ácido de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se disuelve un gramo de HIPS-g-MAH en 100 ml de tolueno a una temperatura de 65°C. Posteriormente, se adicionan 50 ml de agua a la solución, se agita y se deja en reposo hasta que se separen las fases, orgánica, gel y acuosa. De la fase orgánica se toma una alícuota de 20 ml y se titula con KOH en etanol al 0.1 N utilizando azul de timol como indicador, una vez que se observa el cambio de color de la solución a azul, se agrega un exceso de KOH de 0.5 ml y esta solución se vuelve a titular con HCL 0.05 N hasta el vire de color amarillo. La determinación del número ácido y el porcentaje de MAH que reaccionó se calcula de acuerdo con:

$$\text{No. ácido (mg KOH / g HIPS)} = \frac{\text{ml KOH} * \text{N KOH} * \text{P.M. KOH}}{\text{g muestra}}$$

$$\% \text{ MAH que reacciona} = \left(\frac{(\text{No. ácido}) * \text{P.M. MAH}}{2 * 561} \right) * \left(\frac{\text{g totales polibutadieno}}{\text{g totales MAH adicionado al HIPS}} \right)$$

El porcentaje de injerto de MAH con respecto a los dobles enlaces que contiene el butadieno:

$$\% \text{ de MAH injertado} = \left(\frac{\text{moles de MAH que reaccionan}}{\text{moles de polibutadieno}} \right) * 100$$

2.4.7.3 Nanocompuestos de PET con arcilla MMT-Na⁺ modificada con anhídrido maleico y pentaeritritol (MMT-_{MAH/PENTA}).

Modificación química de la arcilla con anhídrido maleico y pentaeritritol.

a) MMT-_{MAH}

MAH (37.5 g) se calentó hasta su punto de fusión y posteriormente se adicionaron 100 g de MMT-Na⁺ agitando constantemente hasta obtener una mezcla homogénea. Finalmente la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente.

b) MMT-_{PENTA}

PENTA (17 g) se disolvió en agua caliente y se adicionó la MMT-Na⁺ (100 g) agitando constantemente. La mezcla se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 horas y posteriormente se trituroó hasta obtener un polvo fino.

c) Obtención del nanocompuesto de PET

Se preparó una mezcla de arcillas modificadas, cuya composición fue de 2/3 MMT-_{MAH} y 1/3 MMT-_{PENTA}. Posteriormente se adicionó la arcilla al PET en un extrusor doble husillo a una temperatura de 255°C y con una velocidad de husillo de 70 RPM. Los gránulos obtenidos se secaron durante 8 h a 105°C.

2.4.7.4 Obtención de nanocompuesto HIPS-_{g-MAH}+PET y arcilla MMT-_{MAH/PENTA}

El HIPS-_{g-MAH} se mezcló con el PET/MMT-_{MAH/PENTA} por extrusión (doble husillo) a una temperatura de 255°C y con una velocidad de procesamiento de 70 RPM. El nanocompuesto final es secado durante 8 h a una temperatura de 105°C para obtener las probetas y realizar las determinaciones correspondientes.

2.4.8 HIPS, arcilla y TPP

Para evaluar la influencia del TPP y arcilla en el comportamiento ante el fuego del HIPS, se obtuvieron las siguientes muestras:

- a) HIPS+5 phr MMT-Na⁺
- b) HIPS+5 phr TPP
- c) HIPS+10 phr TPP.

Las mezclas se obtuvieron en un extrusor doble husillo, con una velocidad de 70 RPM y a una temperatura de procesamiento de 190°C. Las probetas para evaluar la norma UL94-V se obtuvieron por moldeo por inyección y las probetas para evaluar LOI y cono calorimétrico se obtuvieron por moldeo por compresión.

2.4.9 Sistema HIPS-PET con arcilla y TPP

En el sistema HIPS+10 phr PET (HIPS-PET) se evaluó el comportamiento ante el fuego con la adición de arcilla y TPP, se obtuvieron las siguientes mezclas:

- a) HIPS+ 10 phr PET
- b) HIPS+10 phr PET +5phr MMT-Na⁺
- c) HIPS+10phr PET+5phr TPP

El procesamiento de las mezclas se realizó en un extrusor doble husillo, con velocidad de husillo de 70 RPM y temperatura de procesamiento de 270°C.

2.4.10 HIPS arcilla y TPP

La influencia de diferentes procesos de extrusión en las propiedades de inflamabilidad y combustión se evaluaron en la mezcla HIPS+5 phr MMT-Na⁺ + 5 phr

TPP(HIPS-MMT/TPP). Las mezclas se obtuvieron por los siguientes procesos de extrusión:

- a) Extrusión doble husillo contra-rotatorio (DH). El proceso se llevó a cabo a una velocidad de 70 RPM y una temperatura de procesamiento de 190°C.
- b) Extrusión monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM). En este caso se adaptó un cabezal mezclador de flujo elongacional para mejorar la dispersión de la arcilla intercalada con TPP en el HIPS. El procesamiento se llevó a cabo a una velocidad de husillo de 30 RPM y a una temperatura de 255°C.
- c) Extrusión monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU). En este proceso además del cabezal mezclador de flujo elongacional se adaptó un sistema de ultrasonido para incrementar la dispersión de las láminas de arcilla. El cabezal tiene 4 elementos piezoeléctricos de 50 watts c/u. El generador es de 1200 watts y se trabajó a una sola frecuencia de 25 HHZ. El procesamiento se llevó a cabo a una velocidad de husillo de 30 RPM y a una temperatura de 255°C.

RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del poliestireno de alto impacto (HIPS)

El poliestireno de alto impacto es un polímero que contiene partículas de polibutadieno distribuidas en la matriz de estireno las cuales le proporcionan alta resistencia al impacto. La caracterización del HIPS en el presente trabajo incluyó la evaluación de la composición del HIPS, el análisis por calorimetría diferencial de barrido y la determinación de la distribución de pesos moleculares.

La composición de las fases del HIPS se realizó por análisis termogravimétrico, considerando que los componentes (poliestireno y polibutadieno) se descomponen a diferente temperatura. El resultado de este análisis indicó que el HIPS contiene 15% de butadieno; este valor se corroboró separando las fases del HIPS por disolución de disolventes, de acuerdo al procedimiento de la sección 2.4.1.2. La fase de polibutadieno obtenida por este método se utilizó para realizar el análisis de distribución de pesos moleculares por GPC, los resultados se muestran en la Tabla 3.1. El análisis de DSC mostró que la parte estirénica del HIPS tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 100°C, la T_g de la parte butadiénica es de -90°C aproximadamente, de acuerdo a la bibliografía (referencia 69 cap. 1).

Tabla 3.1 Pesos moleculares promedio en el polibutadieno perteneciente al HIPS.

	\bar{M}_w	\bar{M}_n	POLIDISPERSIDAD
Polibutadieno	19 838	14,244	1.393

3.2 Evaluación de propiedades mecánicas y de inflamabilidad de polímeros estirénicos

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades mecánicas, de impacto y de inflamabilidad de polímeros estirénicos, con el objetivo de estudiar lo más ampliamente posible el comportamiento del poliestireno de alto impacto. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de estas propiedades evaluadas al poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno (PS), hule estireno butadieno (SBR) y un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS). Los polímeros evaluados contienen diferente concentración de butadieno.

Tabla 3.2 Propiedades mecánicas y de inflamabilidad de polímeros estirénicos.

POLÍMERO	CONTENIDO DE BUTADIENO [%]	RESISTENCIA A LA TENSIÓN [MPa]	MÓDULO DE YOUNG [MPa]	DEFORMACIÓN A LA RUPTURA [%]	RESISTENCIA AL IMPACTO [J/m]	RAPIDEZ DE COMBUSTIÓN [mm/min]
HIPS	15	26	1017	35	161	28
PS	-	49	1550	4	56	20
SBR	70	5	29	715	No rompe	50
SBS	12	17	527	431	No rompe	35

De los datos de la Tabla 3.2 se puede observar que el hule estireno butadieno (SBR), contiene la mayor concentración de butadieno de los polímeros evaluados (70%) el cual muestra alta deformación a la ruptura, alta resistencia al impacto y bajo módulo de Young con respecto al poliestireno, los resultados son los característicos de un elastómero. En el caso del copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) su comportamiento también sigue la tendencia de los elastómeros, alta deformación a la ruptura y resistencia al impacto y bajo módulo de Young con respecto al poliestireno.

Sus propiedades se deben a la estructura de copolímero ya que la concentración de butadieno es de 12%.

Con respecto al poliestireno de alto impacto (HIPS), se puede observar el efecto de refuerzo que ejercen las partículas de butadieno distribuidas en la matriz de poliestireno. La resistencia al impacto del HIPS con 15% de butadieno es casi 3 veces mayor con respecto al poliestireno. Las partículas de butadieno no únicamente modifican la resistencia al impacto del poliestireno, sino también el comportamiento ante el fuego, como se puede observar en el siguiente análisis. El poliestireno es un polímero inflamable que muestra una rapidez de combustión de 20 mm/min, sin embargo el SBR presenta mayor inflamabilidad, su rapidez de combustión es de 50 mm/min (2.5 veces mayor con respecto al poliestireno). Debido a las partículas de butadieno distribuidas en la matriz de poliestireno, el HIPS muestra mayor inflamabilidad con respecto al poliestireno, 28 mm/min, lo que representa un incremento de 40% en esta propiedad.

De los resultados anteriores se puede observar que el comportamiento ante el fuego que presenta el HIPS se debe a las propiedades de inflamabilidad de sus dos componentes, poliestireno y butadieno. Con estos antecedentes se puede comprender la dimensión del problema que se tiene cuando se trata de reducir las propiedades de inflamabilidad del HIPS, ya que por un lado las partículas de polibutadieno le proporcionan alta resistencia al impacto, la cual es la propiedad principal por la que el HIPS es ampliamente empleado en diversos sectores de la industria, pero al mismo tiempo estas partículas son altamente inflamables. Debido a lo anterior y por los antecedentes que se tienen de los efectos positivos que se han encontrado por el uso de nanopartículas de arcilla en las propiedades de inflamabilidad de los polímeros, como primer paso en este estudio se evaluó la influencia de la arcilla en las propiedades mecánicas, reológicas y de inflamabilidad del HIPS.

3.3 Nanocompuesto de HIPS y arcilla MMT-Na⁺

El efecto de la adición de nanopartículas, modificadas químicamente (órgano-arcilla), a materiales poliméricos ha tenido gran interés científico por las mejoras que han mostrado en las propiedades mecánicas, térmicas, de permeación y retardo al fuego¹⁻³; sin embargo, estas mejoras no únicamente se han observado con el empleo de nanopartículas modificadas sino también cuando se utilizan silicatos sin modificar. Por ejemplo, la arcilla coadyuva en un notable incremento en la resistencia al impacto y deformación a la ruptura de sistemas a base de poli(tereftalato de etileno) con hule estireno butadieno y un copolímero de estireno-butadieno-estireno⁴ así como también en polietileno de alta densidad^{5, 6}. Estas mejoras en las propiedades se han atribuido a interacciones físicas de las nanopartículas y el polímero, las cuales se logran principalmente por la dispersión y distribución que se tenga en el nanocompuesto⁷⁻⁹.

Se estudió el efecto de la adición de arcilla MMT-Na⁺ sin modificar en el HIPS, evaluando las propiedades de inflamabilidad, reológicas, mecánicas y realizando el estudio morfológico de los nanocompuestos. Las mezclas de HIPS y nanoarcillas se obtuvieron por el proceso de extrusión, bajo las condiciones de procesamiento indicadas en la sección 2.4.1.

3.3.1 Influencia de la viscosidad en las propiedades de inflamabilidad de los polímeros.

La magnitud de la viscosidad del polímero fundido en la fase condensada, durante el proceso de combustión (ver Fig. 1.2), tiene un impacto muy importante en las propiedades de inflamabilidad de los materiales poliméricos. En diversos estudios recientes, se ha observado que el incremento de la viscosidad, evaluado a baja rapidez de corte, modifica significativamente el goteo de los nanocompuestos poliméricos, disminuyendo el flujo del fundido. La intensidad del goteo es una característica que repercute notablemente en los resultados de la evaluación del comportamiento ante el fuego de estos materiales, principalmente por medio de la determinación de la rapidez de combustión, índice de oxígeno y en la aplicación de la norma UL94. Esta característica puede influir de forma positiva o negativa al evaluar un material,

dependiendo del escenario en cual se realice la prueba. Por ejemplo, B. Scharrel¹⁰ et al., encontraron que en los nanocompuestos a base de polipropileno-arcilla, resina epóxica-arcilla, policarbonato-nanotubos de carbono y poliamida 6-nanotubos de carbono, se presenta un pronunciado incremento en la viscosidad, evaluada a baja rapidez de corte, con respecto al polímero puro y este incremento previene el goteo durante la determinación de índice de oxígeno y la evaluación de la norma UL94-V. Esta característica afecta la clasificación de los nanocompuestos a base de polipropileno y policarbonato, pasando de V-2 a HB, lo que significa que las propiedades de inflamabilidad incrementan, los autores explican este comportamiento con el hecho que al reducir el goteo mayor cantidad de material combustible permanece en la fase condensada; sin embargo en la determinación de índice de oxígeno, la reducción del goteo influyó para obtener un importante incremento en el valor de índice de oxígeno.

El mismo autor junto con otros colaboradores¹¹, estudiaron el mecanismo de retardación a la flama del sistema PC/ABS, con la adición de compuestos a base de fósforo y poli(tetrafluoruro de etileno) (PTFE) como aditivos retardantes a la flama. Los autores determinaron la viscosidad compleja con respecto a la temperatura para elucidar los cambios en el goteo que se presentan durante la aplicación de la norma UL94-V. Los resultados mostraron que el goteo de los materiales se reduce cuando la viscosidad incrementa, este incremento se observa a altas temperaturas (cercanas a la temperatura de descomposición de la mezcla). Del estudio se concluyó que el comportamiento del polímero fundido, en una región de temperatura cercana a la temperatura de descomposición, afecta el goteo del fundido y también modifica la geometría de la probeta durante la aplicación de las pruebas calorimétricas.

B. Scharrel¹² et al., encontraron que en mezclas de PC con nanotubos de carbono la magnitud de la viscosidad compleja aumenta por varios ordenes de magnitud, con el incremento de la concentración de nanotubos de carbono, este efecto se observó en el rango de baja frecuencia. El aumento de la viscosidad redujo el goteo del polímero fundido y la deformación de la probeta durante la prueba UL-94.

B. Swododa¹³ et al., estudiaron el efecto de la morfología y la compatibilidad, sobre la degradación térmica y el comportamiento ante el fuego de la mezcla PET/PC obtenida con polímeros reciclados; obtuvieron diferentes mezclas modificando la

concentración de PC en el PET y adicionando un catalizador en diferentes concentraciones, para inducir la reacción de transesterificación. En su trabajo de investigación los autores evaluaron la viscosidad dinámica con respecto al tiempo a una temperatura constante de 260°C, con el objetivo de estudiar la degradación térmica de los materiales. Se observó que cuando se incrementa la concentración del catalizador la viscosidad inicial disminuye y presenta un drástico decrecimiento con respecto al tiempo. Estos resultados lo relacionaron con las propiedades de inflamabilidad, las cuales incrementaron de manera importante en este tipo de mezclas, donde además la estabilidad térmica evaluada por análisis termogravimétrico disminuyó notablemente. La disminución de la viscosidad la atribuyeron a la degradación del polímero, ocasionada por la adición del catalizador, y al tiempo de residencia en el extrusor.

3.3.2 Rapidez de combustión

En la Figura 3.1 se muestran los resultados obtenidos en la rapidez de combustión como función de la concentración de arcilla. Contrario a lo que se esperaba, esta propiedad se incrementa al aumentar el contenido de arcilla, observándose un punto máximo a 10 phr de arcilla. Aún a altas concentraciones (20 phr MMT-Na⁺), la cantidad de arcilla no es suficiente para reducir la rapidez de combustión.

No se observó formación de residuos de carbono, posiblemente debido a la baja viscosidad del material fundido que fluye de la fase condensada a la región de combustión y el abundante goteo que se presentó durante la prueba lo cual no permite que las láminas de arcilla formen una capa en la superficie del material que actúe como aislante en la transferencia de energía y retarde la pérdida de masa. Estos resultados del incremento en la rapidez de combustión se relacionan con la reducción en la viscosidad en flujo cortante por la presencia de nanopartículas. De hecho, existen reportes^{14,15} donde han mencionado que en algunos polímeros fundidos las nanopartículas de arcilla inducen mayor orientación y desenmañamiento de las cadenas moleculares (debido a un posible deslizamiento de las láminas de arcilla dentro del fluido cercano a las paredes del sólido) produciendo un incremento del flujo del material en la región del fundido.

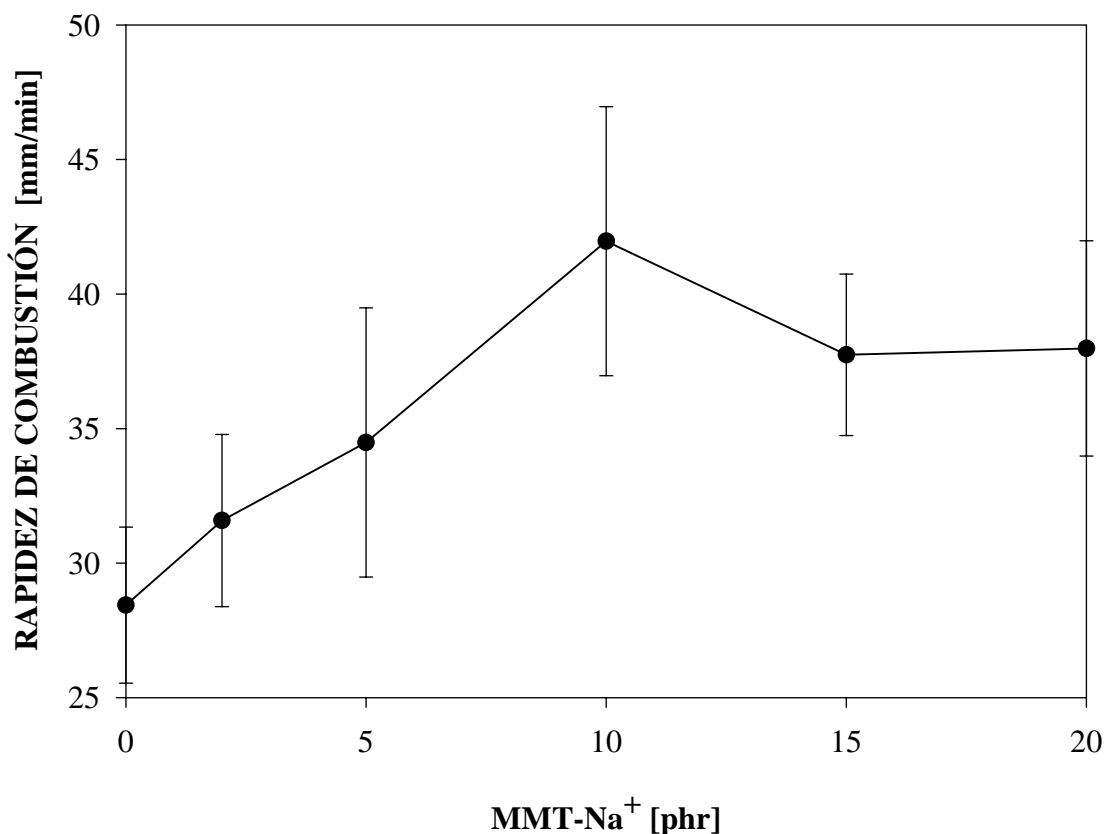


Figura 3.1 Rapidez de combustión con respecto a la concentración de arcilla en el sistema HIPS+MMT-Na⁺.

3.3.3 Viscosidad en corte simple y viscosidad compleja

En la Figura 3.2 se muestran las curvas de flujo en corte simple a temperatura de 250°C correspondientes a las mezclas de HIPS con diferentes concentraciones de arcilla motmorillonita. De estas curvas se puede observar que en la región de bajo corte (0.01-0.1 s⁻¹) la viscosidad se incrementa con el contenido de arcilla, este incremento se acentúa para las mezclas con concentraciones altas, mayores a 10 phr. También se puede observar que en la región de rapidez de corte alto (1-10 s⁻¹) el adelgazamiento al corte es más drástico en muestras con alto contenido de arcilla (15-20 phr). La reducción de la viscosidad debido al flujo en rapidez de corte moderadamente alto es mucho más acentuada con el incremento en el contenido de arcilla, confirmando que las partículas promueven una mayor orientación y desenmarañamiento de las cadenas poliméricas en rapidez de corte alto.

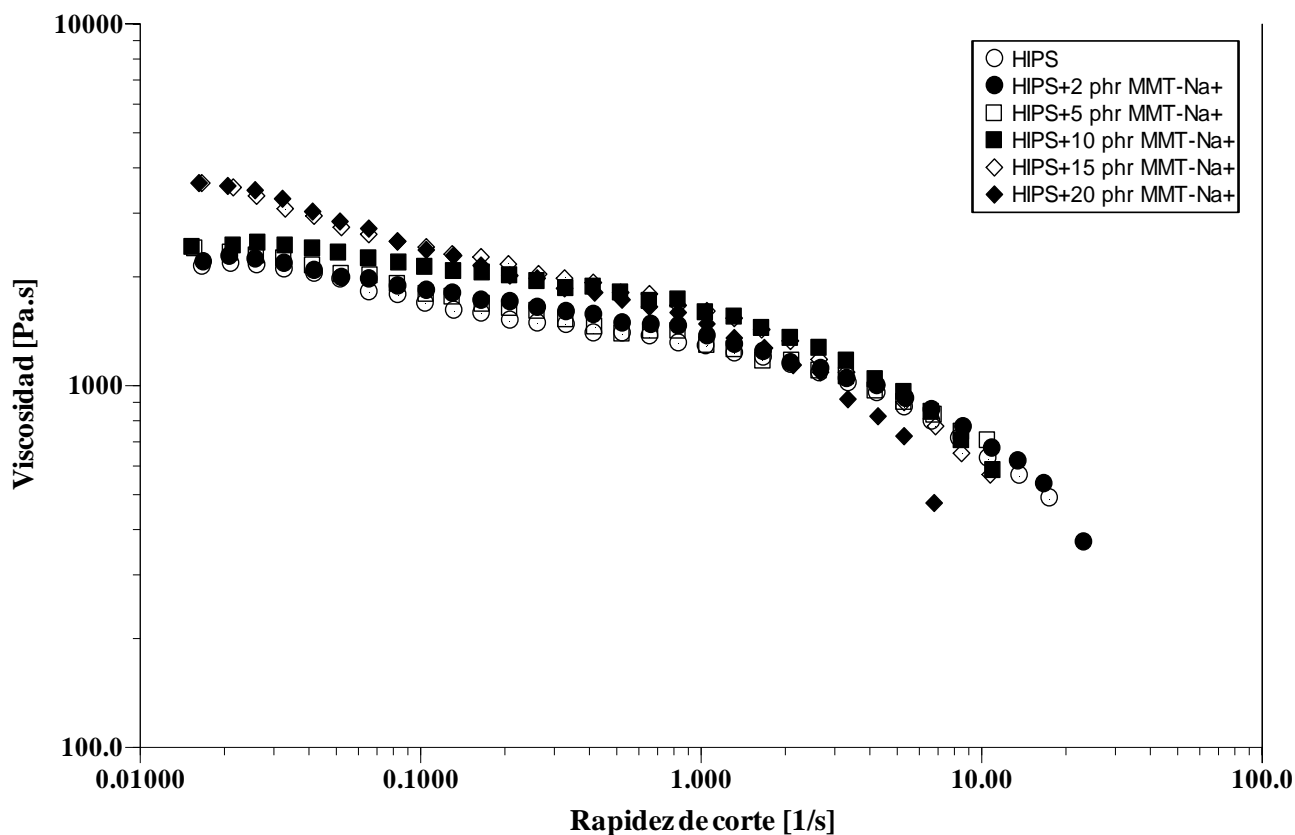


Figura 3.2 Curvas de viscosidad con respecto a la rapidez de corte para el sistema HIPS-MMT-Na⁺. Contenido de arcilla 2, 5, 10, 15 y 20 phr. Temperatura de prueba 250°C.

No únicamente la viscosidad cortante se ve afectada por la presencia de nanopartículas, sino también la dependencia térmica de la microestructura del HIPS-MMT-Na⁺. La Figura 3.3 muestra la viscosidad compleja ($|\eta^*|$) como función de la temperatura. La viscosidad del HIPS y de los nanocompuestos es fuertemente afectada por la temperatura, decreciendo casi dos décadas en la prueba realizada desde la temperatura de 250°C hasta la temperatura de 400°C aproximadamente. Con respecto a la correlación entre la viscosidad compleja y el comportamiento ante el fuego de los nanocompuestos, Marosfoi¹⁶ et al., encontraron que para nanocompuestos a base de EVA-montmorillonita y Mg(OH)₂, la formación de una interface polimérica sobre las partículas provoca la producción de residuos de carbono resistentes y estables, aún

arriba de una temperatura de 500°C, lo cual proporciona una estructura con mayor consistencia, reduce el goteo del material fundido y por lo tanto presenta mejor resistencia al fuego. La formación de residuos de carbono durante el proceso de degradación térmica del polímero se lleva a cabo por reacciones de entrecruzamiento y ciclización (de acuerdo a las reacciones principales que se presentan ver página 6 y 7). En nuestros sistemas la reducción de la viscosidad no es la apropiada para evitar el goteo del fundido que se presenta durante el proceso de combustión. Sin embargo, con un contenido de 20 phr de montmorillonita se observa un pronunciado incremento en la viscosidad a la temperatura de 375°C, indicando el inicio de la descomposición primaria de las moléculas, donde se presenta la formación de la capa de residuos de carbono primaria. La temperatura crítica a la cual el pronunciado incremento en la viscosidad se observa es llamada temperatura de descomposición. La temperatura de descomposición decrece con el incremento en la concentración de arcilla, indicando que sobre las nanopartículas de arcilla se adsorben moléculas de polímero de mayor peso molecular dejando el medio circundante con material más volátil, lo cual proporciona mayor cantidad de material a la zona de combustión. Esto implica que la capa de residuos de carbono formada en un inicio sea inestable conforme la temperatura se incrementa y por lo tanto desaparece y la propagación de la flama es con mayor rapidez. La adsorción de moléculas de mayor peso molecular sobre las láminas de arcilla es un fenómeno que también se ha observado en otros sistemas y que de igual forma reduce la viscosidad en corte simple^{17, 18}.

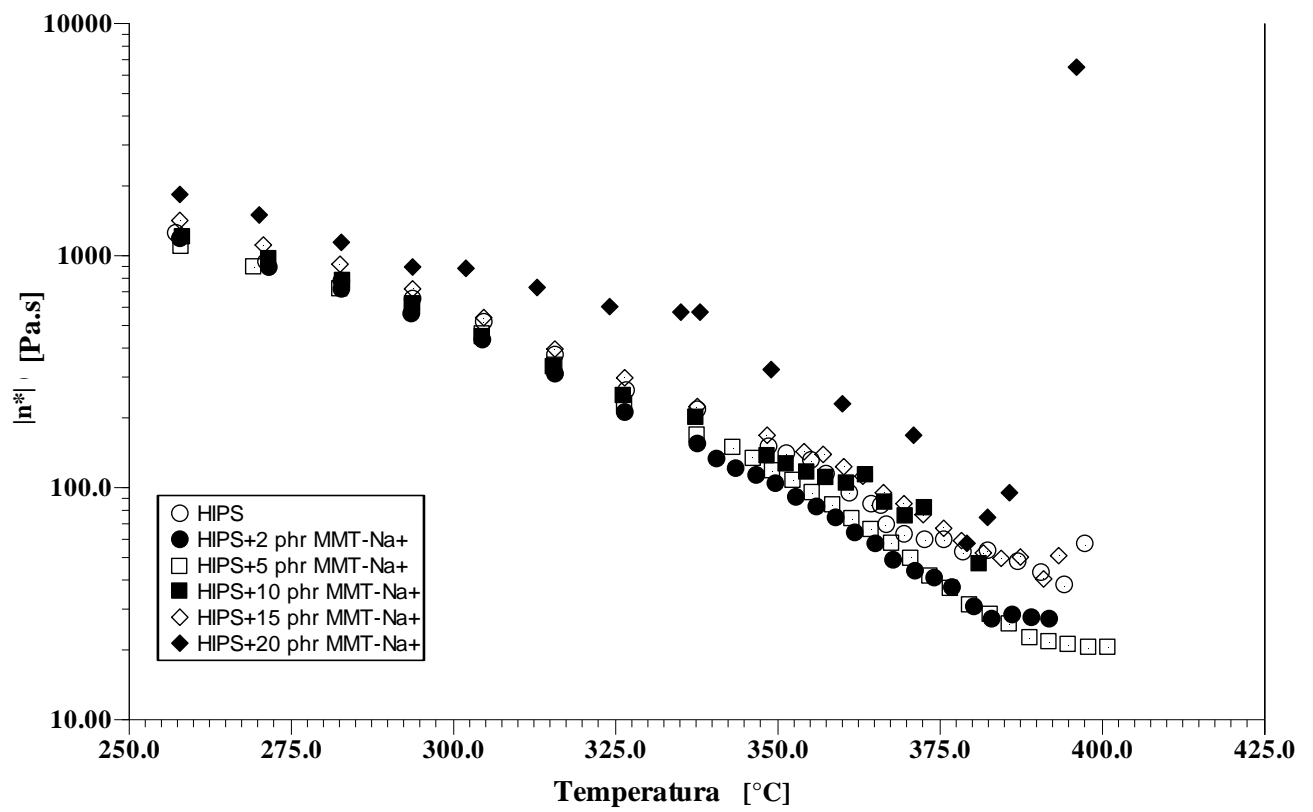


Figura 3.3 Viscosidad compleja con respecto a la temperatura para el sistema HIPS-MMT-Na⁺. La frecuencia angular es de 1 rad/s, y la velocidad de calentamiento es de 10°C/min.

3.3.4 Morfología

En la Figura 3.4 del espectro de difracción de rayos X del nanocompuesto HIPS-MMT- Na^+ se puede observar que la muestra con 2 phr de arcilla no presenta el pico característico asociado con el arreglo cristalino (en plano d_{001}) el cual para la arcilla montmorillonita de sodio es de 12.42 Å. La presencia de este pico está relacionada con una baja exfoliación de los tactoides de arcilla. Los resultados del espectro indican que con el incremento de la concentración de nanopartículas, de 5 a 20 phr, se presenta menor exfoliación en el sistema.

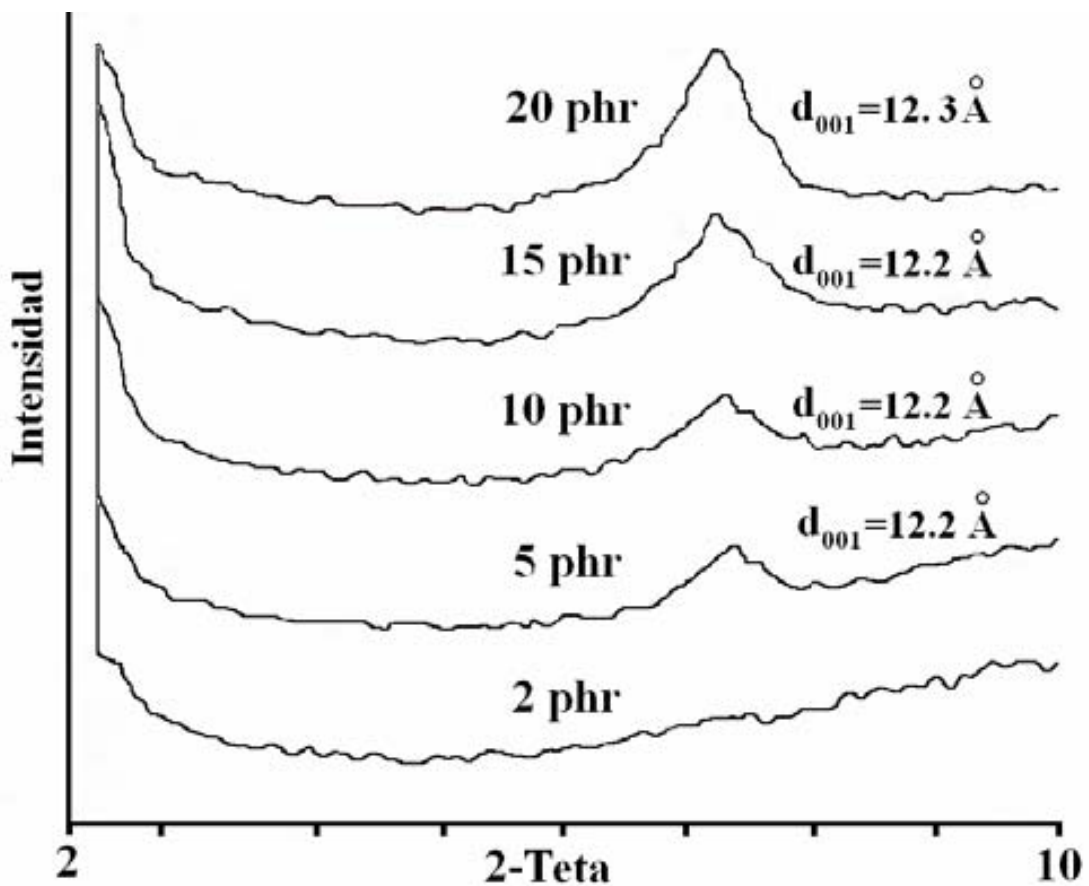
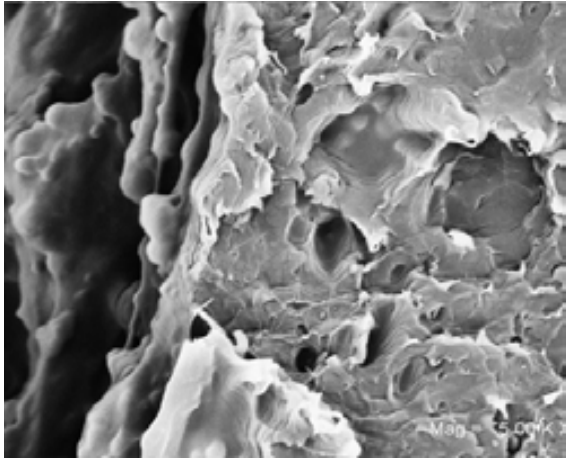
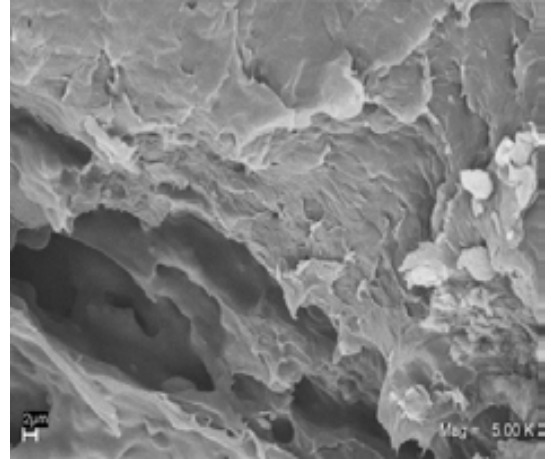


Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos X del nanocompuesto HIPS-MMT- Na^+ . El contenido de arcilla es de 2, 5, 10, 15 and 20 phr.

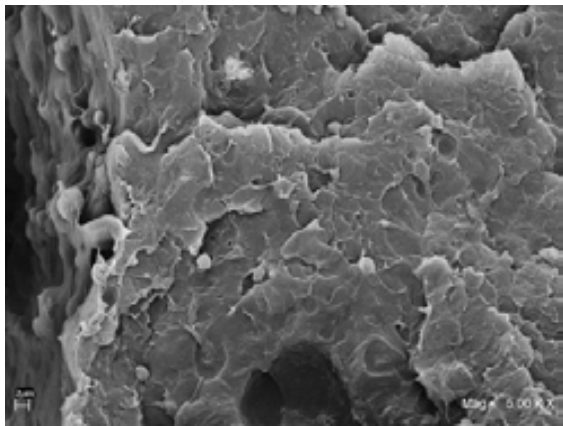
La Figura 3.5 muestra las micrografías obtenidas por SEM de la superficie fracturada de HIPS y de nanocompuestos. En la morfología que presentan se puede observar que el HIPS (Fig. 3.5a) muestra una fractura dúctil con distribución homogénea de partículas de butadieno, una morfología similar la presenta el nanocompuesto HIPS+2 phr MMT- Na^+ (Fig. 3.5b) donde no se observan aglomerados de partículas de arcilla en la superficie de la fractura, lo que indica que se logró cierta exfoliación. Sin embargo, en las micrografías de las muestras que contienen >5 phr de arcilla se observan partículas de tamaño micrométrico (Fig. 3.5c-3.5f), la superficie dúctil se va perdiendo conforme la concentración de MMT- Na^+ aumenta y la fractura por lo tanto es más frágil. De acuerdo a las micrografías que se presentan en las Figuras 3.5e y 3.5f, las partículas de arcilla están distribuidas en la matriz polimérica en forma de tactoides de aproximadamente 2 micras de tamaño, lo cual muestra la falta de exfoliación debido a dos factores, la alta concentración de arcilla e insuficientes esfuerzos de corte en el extrusor.



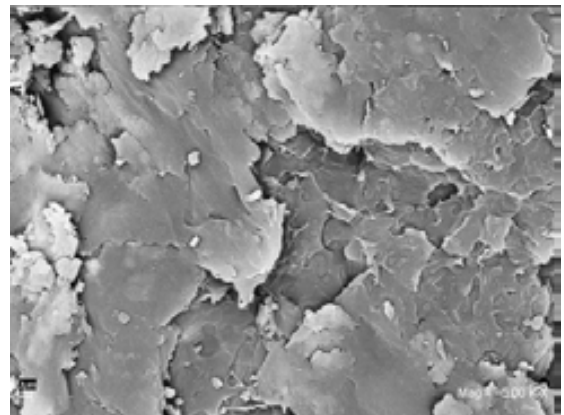
(a) HIPS



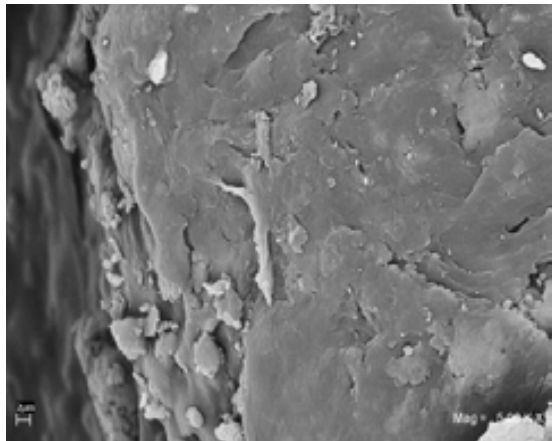
(b) HIPS + 2 phr MMT-Na⁺



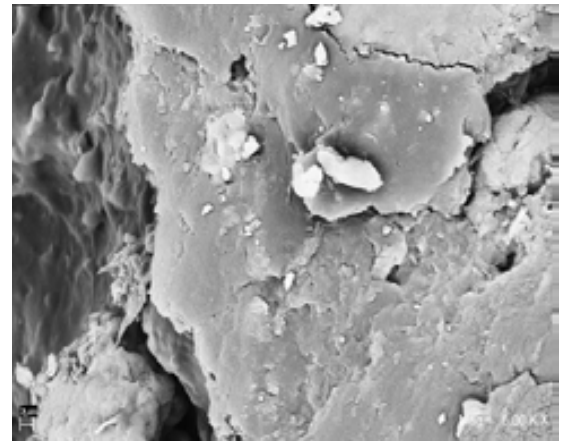
(c) HIPS + 5 phr MMT-Na⁺



(d) HIPS + 10 phr MMT-Na⁺



(e) HIPS + 15 phr MMT-Na⁺



(f) HIPS + 20 phr MMT-Na⁺

Figura 3.5 Micrográficas obtenidas por SEM de la superficie fracturada de HIPS y los nanocompuestos (magnificación 5000X).

3.3.5 Propiedades mecánicas

En la Figura 3.6 se reportan las propiedades mecánicas y de impacto del HIPS y de los nanocompuestos, y se observa que la resistencia a la tensión no se ve afectada por la adición de la arcilla. Sin embargo, la resistencia al impacto decrece casi linealmente con respecto al contenido de arcilla, presentando una disminución más pronunciada cuando la concentración de arcilla es mayor a 5 phr. Esta disminución se atribuye a la falta de exfoliación de las partículas, ya que a este nivel de concentración de arcilla, los aglomerados actúan como concentradores de esfuerzos promoviendo la propagación de la fractura. El módulo de Young se incrementa con una pequeña pendiente en 10 phr, indicando que las partículas aglomeradas actúan como rellenos en el sistema.

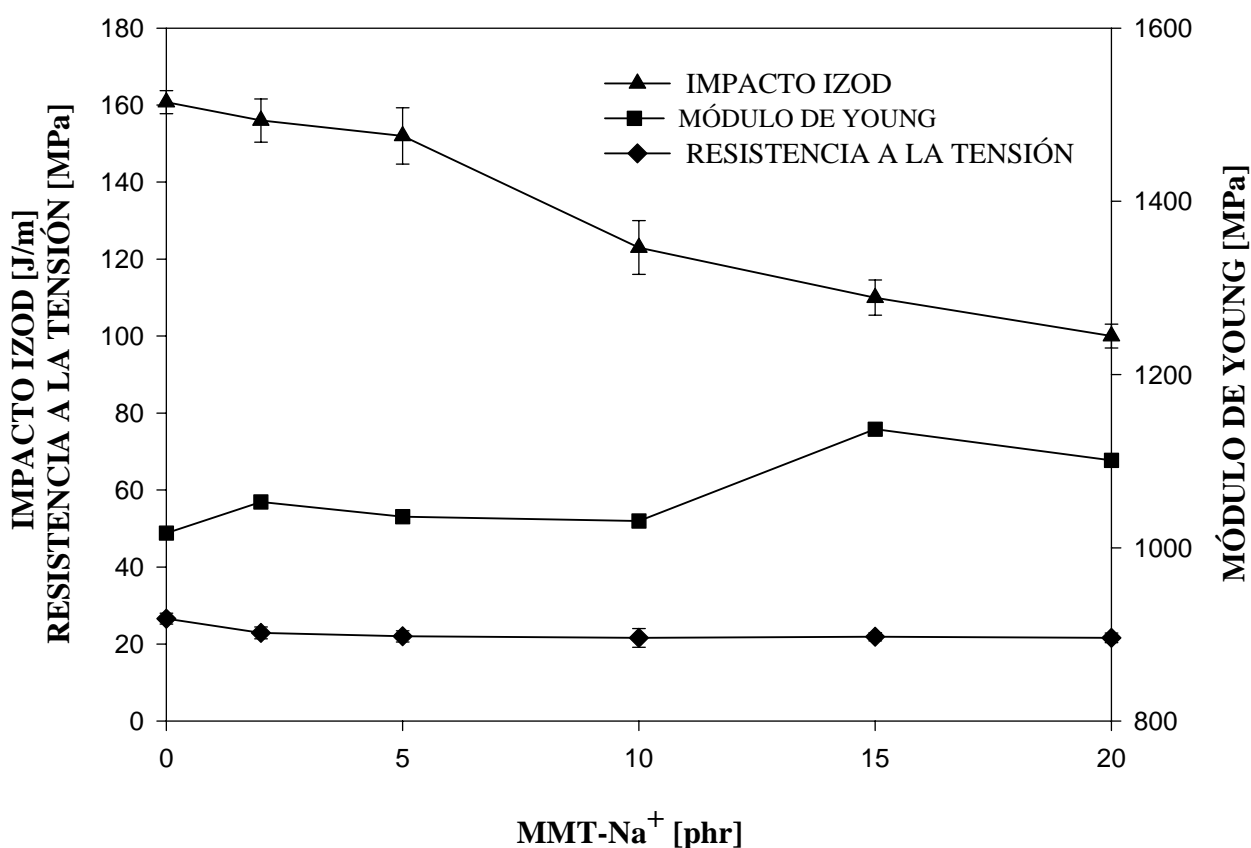


Figura 3.6 Resistencia al impacto Izod ranurado, resistencia a la tensión y módulo de Young como función de la concentración de arcilla en el sistema HIPS-MMT-Na⁺.

3.4 Retardantes a la flama libres de halógenos en HIPS y sus nanocompuestos

La inflamabilidad de los materiales poliméricos es un proceso complejo que involucra una serie de fenómenos físicos y químicos que se desarrollan en las diferentes fases de éste. La transferencia de energía, de masa y las reacciones químicas que se llevan a cabo durante el proceso de combustión, permiten que sea posible la modificación de éste mediante el uso de compuestos químicos como son los agentes retardantes a la flama, los cuales inhiben o retardan la propagación de la flama. En el mercado existe una gran gama de productos comerciales que se emplean como retardantes a la flama en materiales poliméricos. Estos aditivos modifican el proceso de combustión mediante diversos mecanismos, por ejemplo: reduciendo el calor emitido, disminuyendo la emisión de productos volátiles inflamables, induciendo la formación de mayor cantidad de residuos sólidos, introduciendo compuestos que liberen átomos de halógenos, los cuales son muy eficientes en la inhibición de la flama y reducen la retroalimentación del flujo de calor al polímero previniendo la pirólisis. También existen algunos polímeros que desarrollan un proceso inherente a retardar la flama debido principalmente a su estructura química^{19, 20}.

En el presente estudio se evaluó la influencia del hidróxido de magnesio, sulfato de bario, ácido bórico y trifetil fosfito, utilizados a una sola concentración (10 phr), como agentes retardantes a la flama libres de halógenos en el HIPS y su nanocompuesto (HIPS+5 phr MMT-Na⁺). En la Tabla 3.3 se resumen las propiedades mecánicas, de impacto y de rapidez de combustión obtenidas. Se observa que la resistencia a la tensión y módulo de Young no son fuertemente afectados por la adición de hidróxido de magnesio, sulfato de bario y ácido bórico en el HIPS y HIPS-arcilla, los valores son muy cercanos al HIPS. Sin embargo, estos aditivos no muestran algún efecto como retardantes a la flama, sino por el contrario la rapidez de combustión se incrementó en la mayoría de los casos. Aún con el empleo en conjunto con la arcilla no se logró algún efecto de retardación a la flama, y posiblemente se requiera emplearlos a mayores concentraciones ya que, por ejemplo, los hidróxido metálicos se emplean en altas concentraciones (~50%). Sin embargo para el HIPS no es conveniente utilizarlos en estas proporciones debido a que la resistencia al impacto y la deformación a la ruptura

disminuyen por la presencia de estos aditivos. En el caso del empleo del TPP como retardante a la flama éste mostró un comportamiento diferente a los aditivos antes mencionados. Las propiedades de resistencia a la tensión, módulo de Young y deformación a la ruptura no tienen cambios significantes con respecto al HIPS, mientras que la resistencia al impacto registró un incremento de alrededor del 20%. En cuanto a la rapidez de combustión el TPP sí tuvo efecto como retardante a la flama ya que al realizar la prueba la flama se autoextingue inmediatamente al iniciar el goteo. Se presume que el mecanismo por el cual el TPP actúa como inhibidor es en la fase gas, ya que usualmente los compuestos de fósforo siguen el mecanismo de reacción que se presentó en la página 7, donde inhiben la reacción en cadena en la fase gas. Este comportamiento fue independiente de la presencia de la MMT-Na⁺; posiblemente a esta concentración de TPP domina su efecto como retardante a la flama sobre alguna influencia de la arcilla en el HIPS.

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas, de impacto y rapidez de combustión de HIPS y nanocompuestos (HIPS+5 phr MMT-Na⁺) con hidróxido de magnesio, sulfato de bario, ácido bórico y fosfito de trifenilo como agentes retardantes a la flama no halogenados. La concentración utilizada fue de 10 phr para todos los caso.

MUESTRA	MMT-Na ⁺ [phr]	RESISTENCIA	MÓDULO	DEFORMACIÓN	RESISTENCIA	RAPIDEZ
		A LA TENSIÓN [Mpa]	DE YOUNG [Mpa]	A LA RUPTURA [%]	AL IMPACTO [J/m]	DE COMBUSTIÓN [mm/min]
HIPS		26	1017	35	161	28
HIPS+Mg(OH) ₂	5	22	1167	5	96	39
HIPS+Mg(OH) ₂		22	1110	5	118	40
HIPS+BaSO ₄	5	21	1107	3	129	38
HIPS+BaSO ₄		22	1055	5	156	41
HIPS+ H ₃ BO ₃	5	24	1136	19	146	28
HIPS+ H ₃ BO ₃		22	966	24	154	35
HIPS+TPP	5	18	1003	19	192	Autoextingue por goteo
HIPS+TPP		19	1008	36	189	Autoextingue Por goteo

3.5 Nanocompuesto de HIPS, arcilla MMT-Na⁺ y TPP (MMT/TPP)

Se evaluó el efecto de la concentración del fosfito de trifenilo (TPP) como retardante a la flama en el nanocompuesto de HIPS-nanoarcillas. El TPP se adicionó al HIPS en una mezcla con arcilla (MMT/TPP) durante el proceso de extrusión doble husillo. La obtención de las mezclas de MMT-Na⁺ y TPP se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.4.4. La concentración de arcilla se mantuvo constante para todas las mezclas (5 phr), ya que de acuerdo a las propiedades mecánicas del nanocompuesto HIPS-MMTNa⁺ (sección 3.3.4) se encontró que este nanocompuesto presenta un punto de inflexión en la resistencia al impacto, donde a partir de 5 phr de concentración de arcilla, esta propiedad mostró una disminución más pronunciada. Las mezclas MMT/TPP se obtuvieron con concentraciones en un intervalo de 1 a 10 phr de TPP.

3.5.1 Rapidez de combustión

La Figura 3.7 muestra los resultados de la rapidez de combustión con respecto a la concentración de TPP. De la curva se observa que la rapidez de combustión disminuye a bajas concentraciones de TPP, mostrando la mayor reducción en 5 phr de TPP, esta reducción es de aproximadamente 30% con respecto al sistema HIPS+5phr MMT-Na⁺. La disminución gradual en la rapidez de combustión que se presenta desde 1 hasta 5 phr se atribuye a la intercalación del TPP en la galería de la arcilla. La presencia de la arcilla en el nanocompuesto de HIPS mostró incremento en el flujo del material fundido hacia la zona de combustión por lo que este comportamiento promueve la dispersión del TPP en la fase condensada, y con ello el aditivo ejerce su efecto como retardante a la flama. Al incrementar la concentración de TPP en el nanocompuesto de HIPS, >6 phr, la rapidez de combustión se incrementó. Este comportamiento antagónico indica que el exceso de TPP que no es intercalado en la galería de la arcilla emigra a la superficie del material en combustión y debido a su baja estabilidad térmica se descompone antes de que el estado de combustión alcance la temperatura de ignición,

generando compuestos volátiles que contribuyen al desarrollo de las reacciones de combustión.

Durante la prueba de evaluación de rapidez de combustión cuando la concentración de TPP es de 10 phr la flama se autoextingue, siendo este comportamiento atribuido a la disminución de la viscosidad en la fase condensada de la probeta que se esta ensayando y que ocurre inmediatamente cuando el material comienza a gotear. Algunos reportes²¹ han señalado que el principal mecanismo por el cual los compuestos de fósforo actúan durante el proceso de combustión es inhibiendo la reacción en la fase gas, ya que usualmente la formación de residuos de carbono es muy pobre en este tipo de polímeros, donde las moléculas de fósforo a altas temperaturas se disocian en pequeños compuestos con relativo bajo estado de oxidación, inhibiendo la reacción en cadena durante la combustión en la fase gas (ver reacción en la página 7). En nuestro sistema, HIPS-MMT/TPP al igual que en el HIPS, la formación de residuos de carbono al finalizar la combustión es muy pobre. Sin embargo, existen otros compuestos de fósforo como el fosfino de trifenilo, que pueden cambiar su mecanismo de retardación a la flama de la fase gas a la fase condensada, esto ocurre cuando el fosfino de trifenilo es intercalado en un mineral alternativo como el caolín. Cuando se emplea con poli(alcohol vinílico) o nylon-6, el incremento en la formación de residuos de carbono es 4 a 6 veces mayor²².

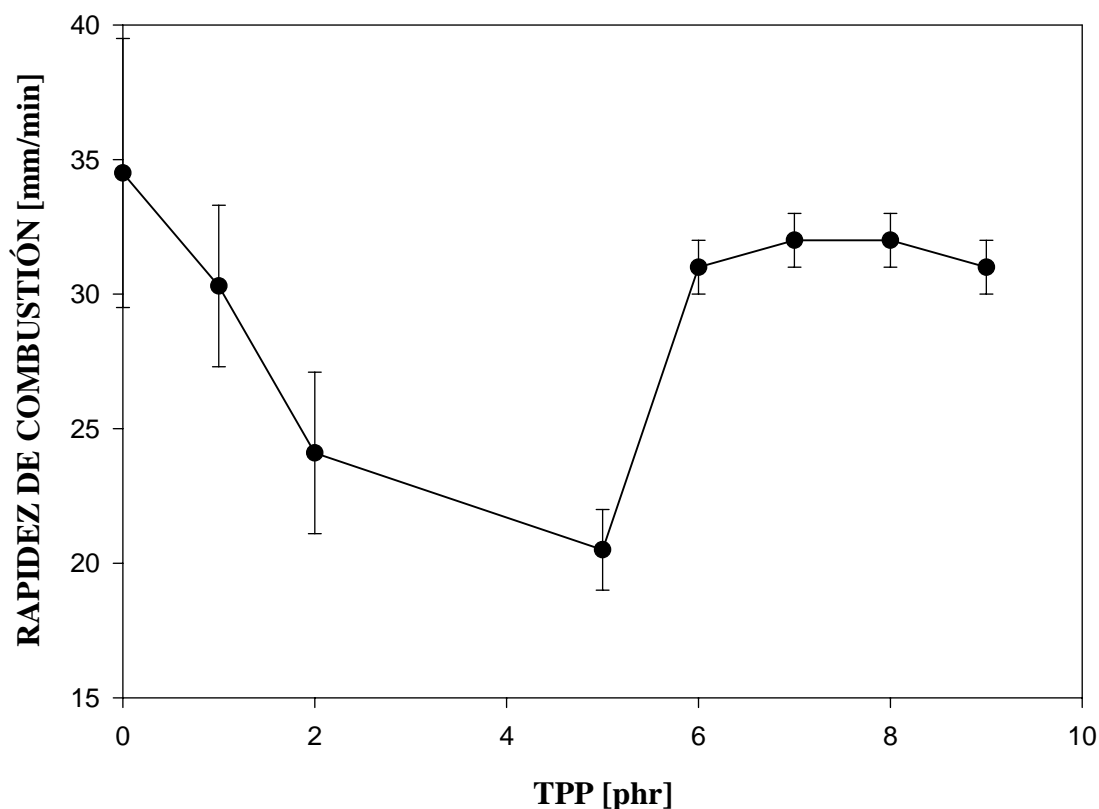


Figura 3.7 Rapidez de combustión del sistema HIPS-MMT/TPP (5 phr MMT- Na^+) en función de la concentración de TPP.

3.5.2 Viscosidad en corte simple y viscosidad compleja

En la Figura 3.8 se grafica la viscosidad de corte en estado estacionario con respecto a la rapidez de corte para los sistemas HIPS-MMT/TPP. Para alta rapidez de corte ($>1 \text{ s}^{-1}$) se observa una región de adelgazamiento al corte con una pendiente más pronunciada para las mezclas con TPP. Es importante observar que en el sistema con 5 phr de TPP, el cambio de pendiente ocurre a más baja rapidez de corte. Como ya se mencionó anteriormente, se ha reportado que este efecto está relacionado con el comportamiento del polímero fundido en la fase condensada que se presenta durante el proceso de combustión, donde la disminución de la viscosidad implica mayor flujo de material a la región de combustión. Debido a que la arcilla tiene alto contenido de TPP, el flujo de este material promueve la acción del TPP como retardante a la flama, y de aquí la baja

rapidez de combustión (Figura 3.7). Por otro lado, la mezcla con 6 phr de TPP presenta la caída de la viscosidad a mayor rapidez de corte debido al exceso de TPP no intercalado, el cual se descompone rápidamente en productos volátiles combustibles y por lo tanto induce a mayor rapidez de combustión.

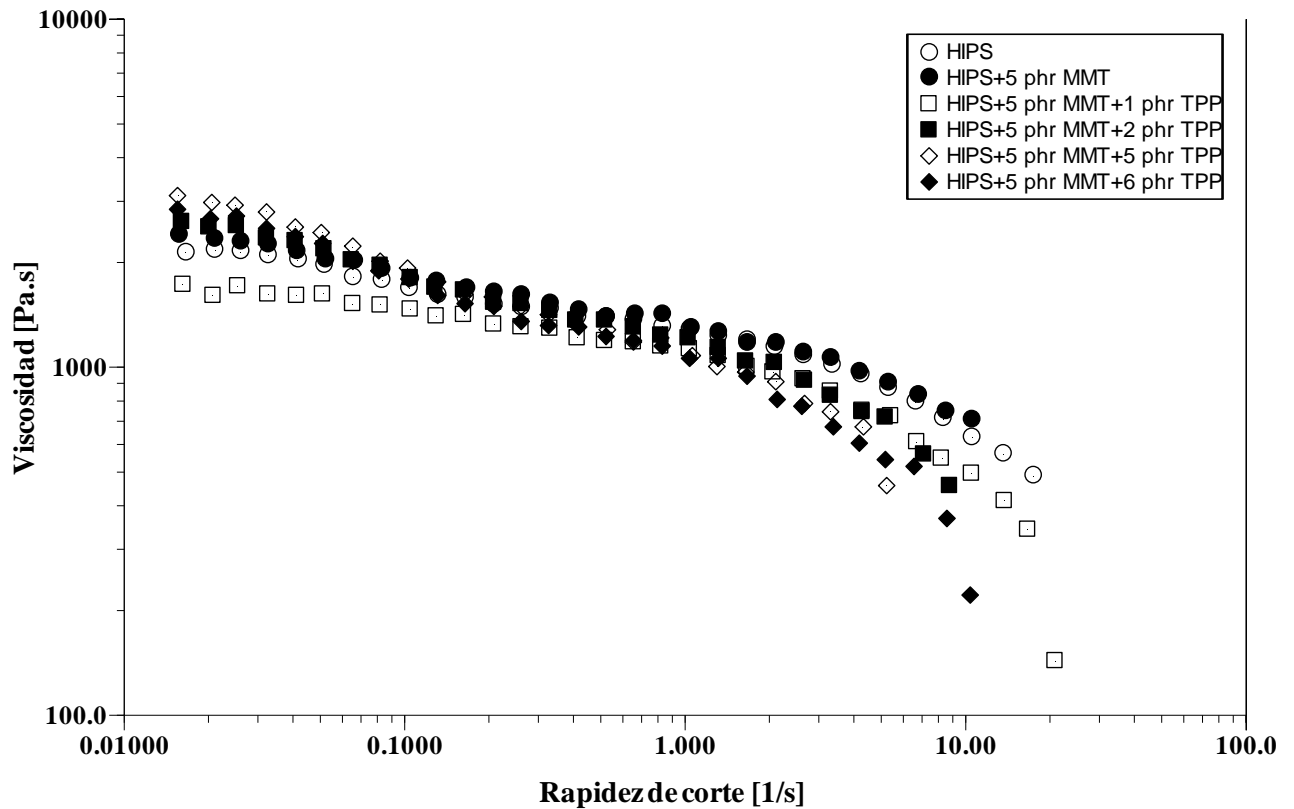


Figura 3.8 Viscosidad con respecto a la rapidez de corte del sistema HIPS-MMT/TPP (5 phr MMT- Na^+) en función de la concentración de TPP, 1, 2, 5 y 6 phr. Temperatura de prueba 250°C.

Como es de esperarse, la conducta reológica de la muestra con TPP es afectada por la temperatura. En la Figura 3.9, la viscosidad compleja de los sistemas HIPS-MMT/TPP es tan baja como la del HIPS; además el incremento de la viscosidad asociado a la formación de residuos de carbono en el material es más evidente en la mezcla con 5 phr de TPP. En la Figura 3.10 se presenta un acercamiento del último segmento de las curvas correspondientes a la región de alta temperatura de la viscosidad compleja de los sistemas HIPS-MMT/TPP. Se puede apreciar que la mezcla con bajo contenido de TPP (1 phr) no presenta gran diferencia con respecto a la muestra sin TPP. Las curvas prácticamente se sobreponen, mientras que para mayor contenido de TPP es evidente el incremento de la viscosidad debido a la presencia de material con formación de residuos de carbón a una temperatura mayor de 395°C.

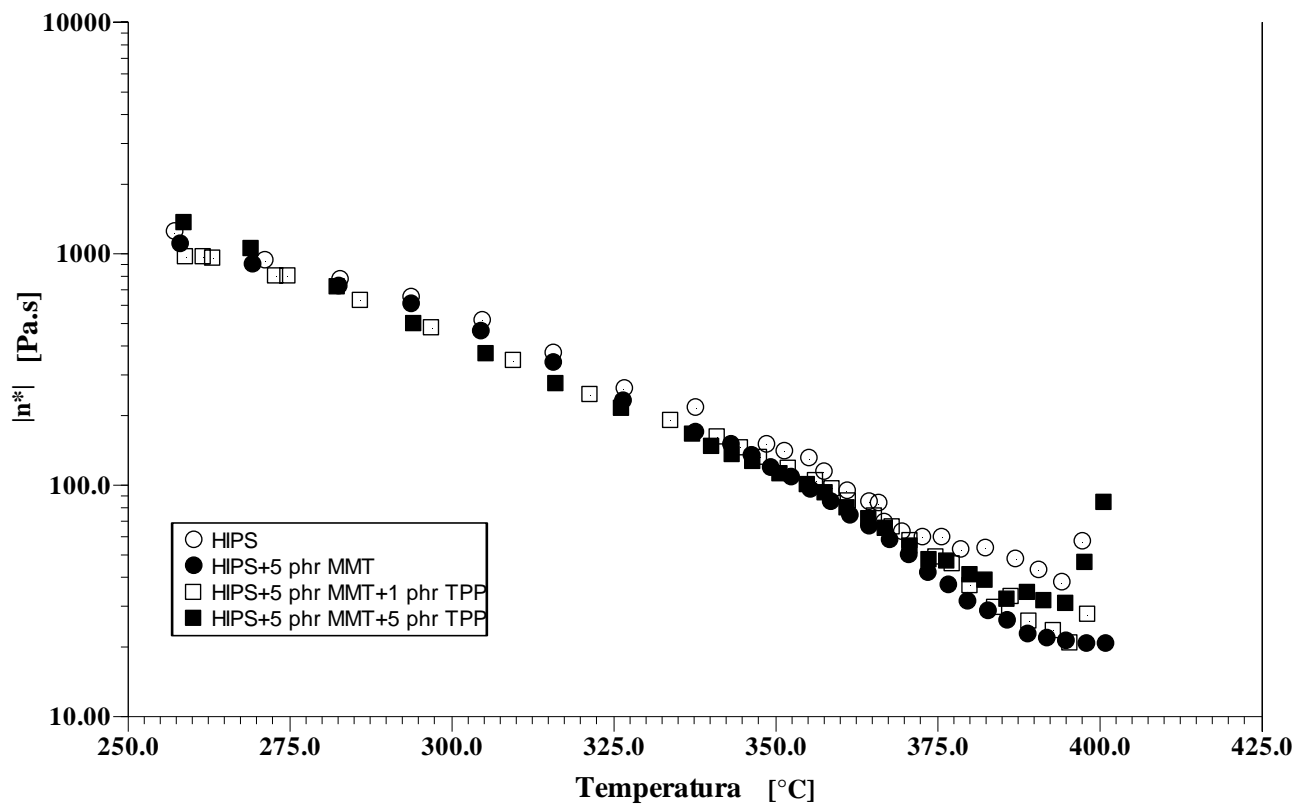


Figura 3.9 Viscosidad compleja versus temperatura del sistema HIPS-MMT/TPP (5 phr MMT- Na^+) para varias concentraciones de TPP. La concentración de TPP es de 1 y 5 phr. La frecuencia es de 1 rad/s y la velocidad de calentamiento es de 10°C/min.

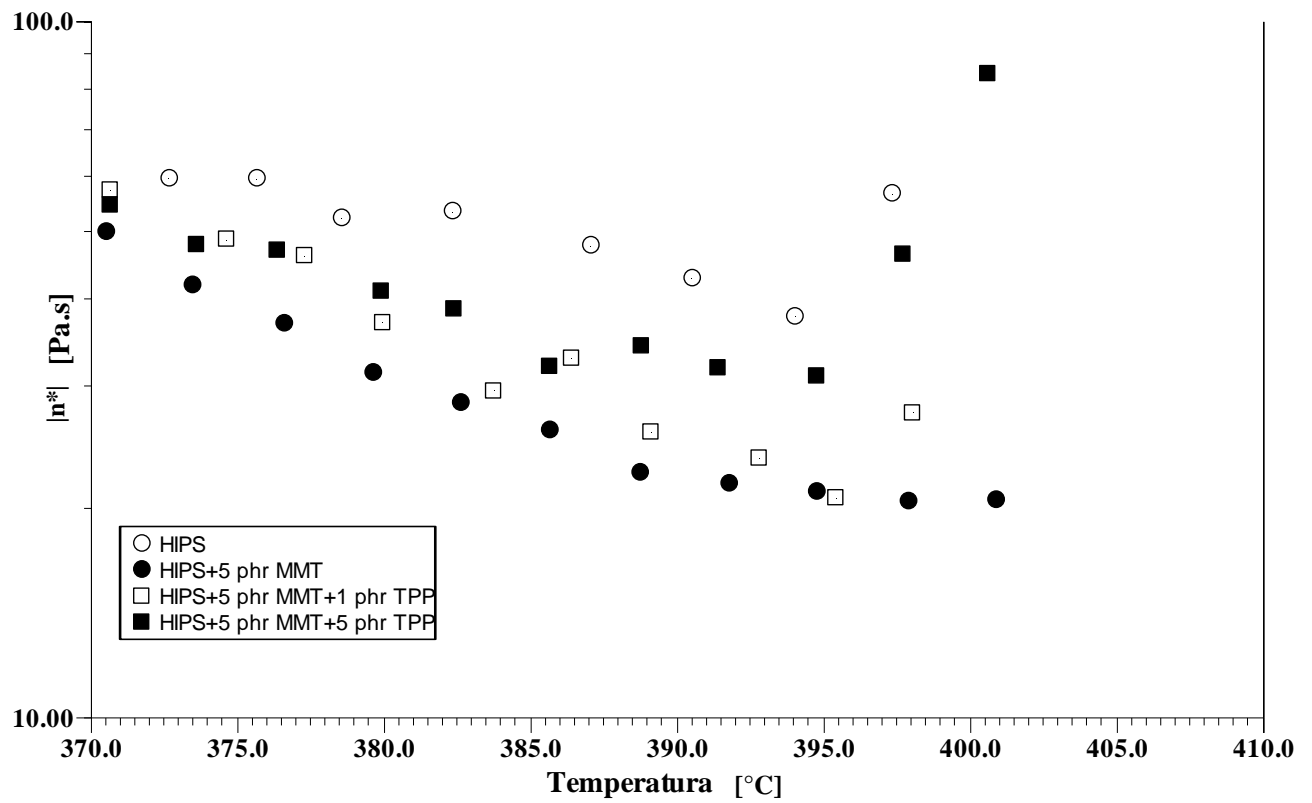


Figura 3.10 Magnificación las curvas de la viscosidad compleja con respecto a la temperatura de los sistemas HIPS-MMT/TPP (5 phr MMT- Na^+) en el rango de alta temperatura. La concentración de TPP es 1 y 5 phr.

3.5.3 Dispersión y propiedades mecánicas

La exfoliación de los sistemas HIPS-MMT/TPP (5 phr) a diferentes concentraciones de TPP (de 1 a 6 phr) se muestra en la Figura 3.11. El pico a bajo ángulo en el espectro de rayos X revela que la arcilla no está totalmente exfoliada por el proceso termomecánico llevado a cabo en el extrusor. Esto significa que el TPP una vez intercalado es un agente de unión entre las láminas de arcilla y por consiguiente la dificultad para lograr la acción de exfoliación por extrusión.

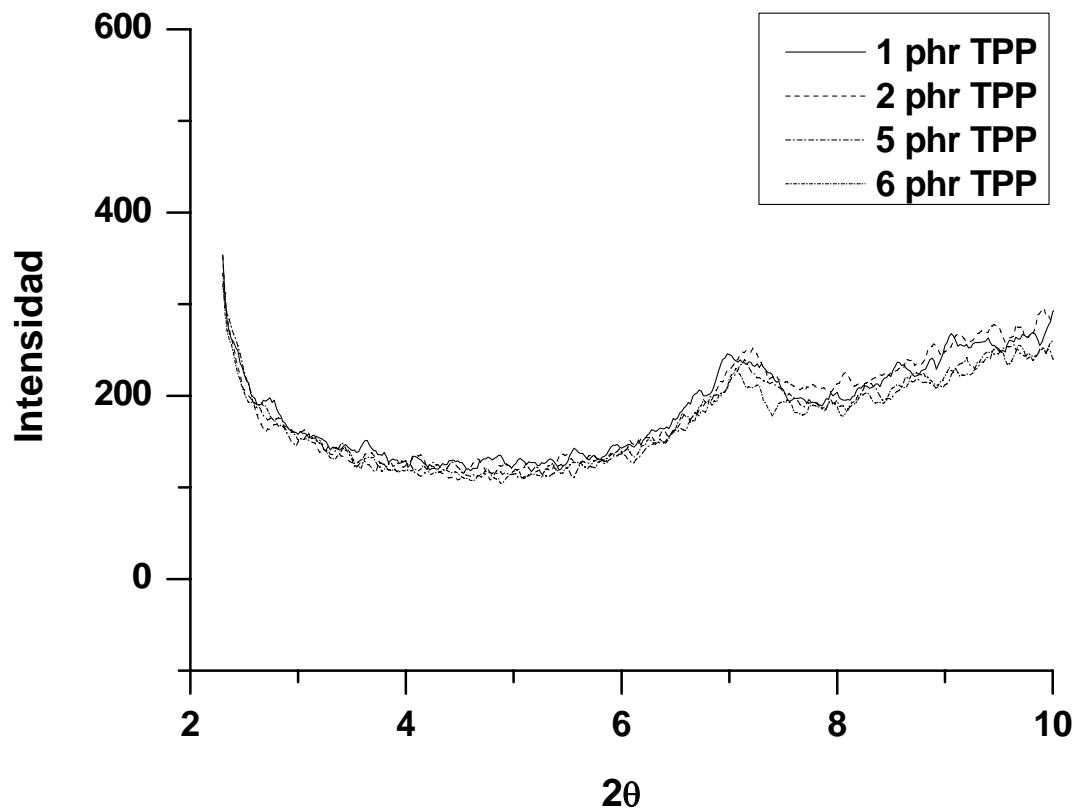


Figura 3.11 Patrón de difracción de rayos X de los sistemas HIPS-MMT- Na^+ (5 phr) + TPP. La concentración de TPP es 1, 2, 5 y 6 phr.

Con respecto a las propiedades mecánicas, los sistemas HIPS-MMT/TPP (Figura 3.12) no presentan cambios significativos en la resistencia a la tensión y en el módulo elástico en todo el intervalo de concentración del TPP. Sin embargo, la resistencia al impacto tiene un importante incremento a partir de 7 phr de TPP ya que este aditivo en conjunto con la arcilla, además de mostrar eficiencia en la retardación al fuego está modificando el mecanismo de fractura, lo que se puede observar en la morfología de la superficie fracturada del HIPS+TPP (5 phr) presenta una superficie lisa (Figura 3.13a) y la del HIPS+5phr MMT-Na⁺ +5 phr TPP muestra una fractura más dúctil (Figura 3.13b). El TPP no mostró algún efecto como plastificante.

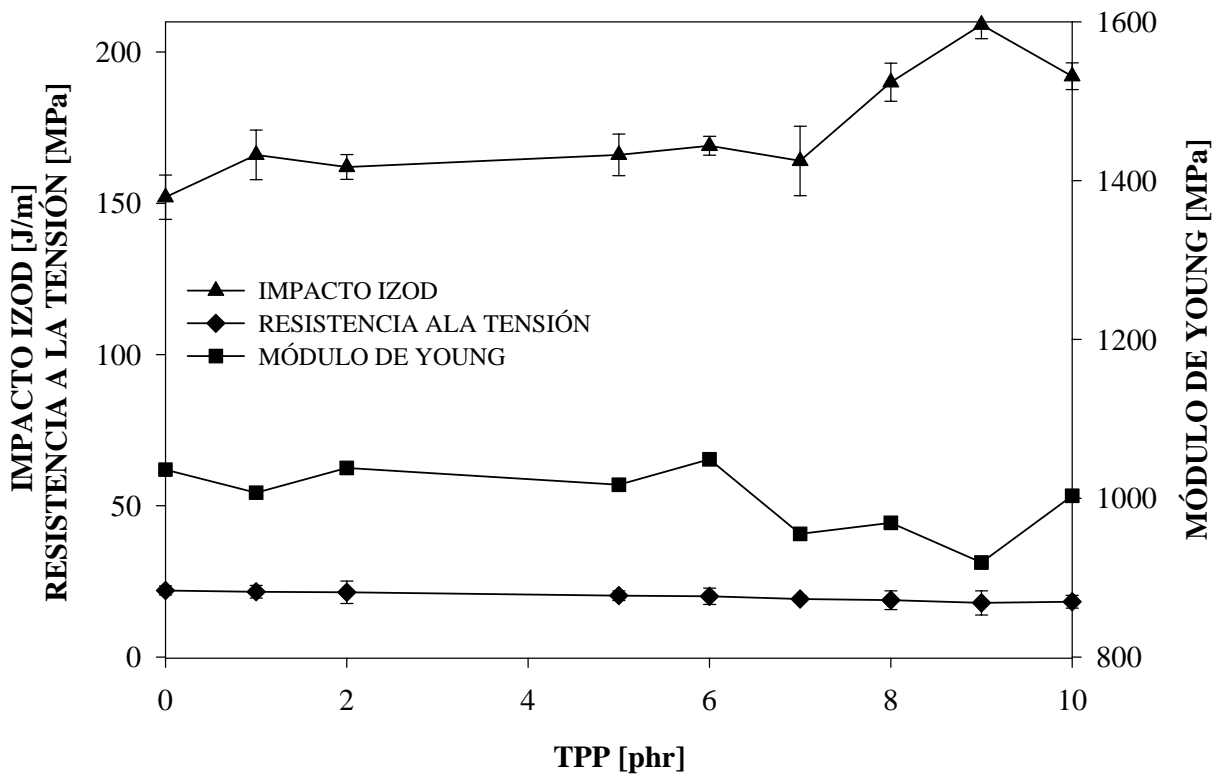
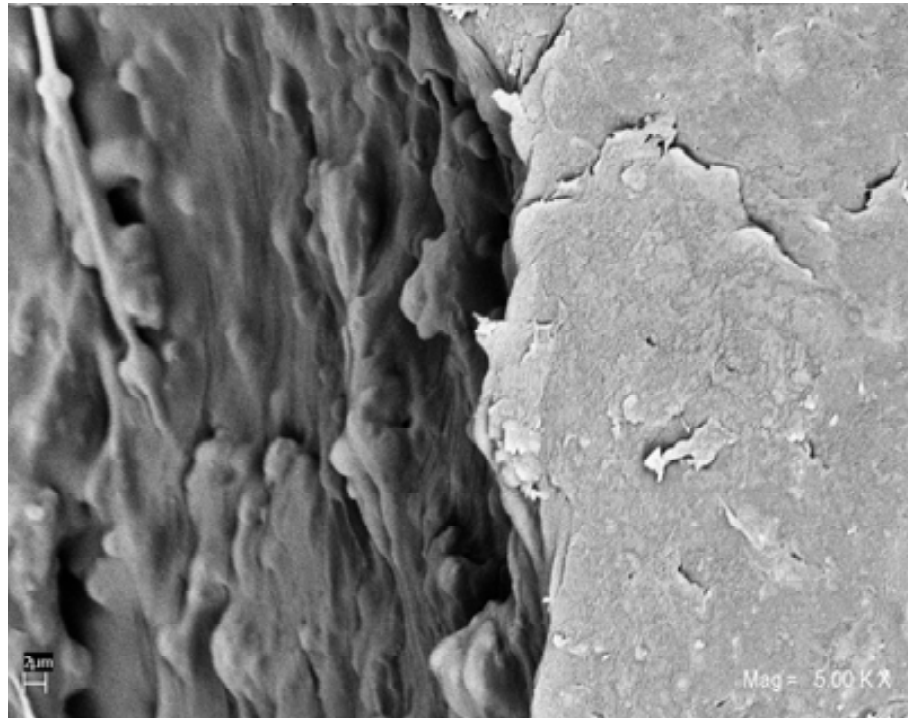
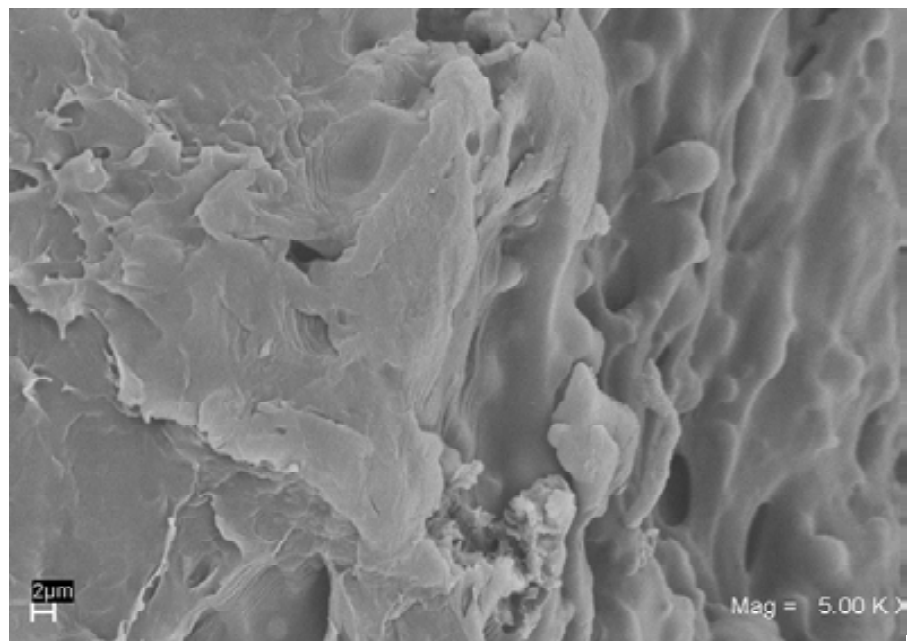


Figura 3.12 Resistencia al impacto Izod-ranurado, resistencia a la tensión y módulo de Young con respecto a la concentración de TPP en el sistema HIPS-MMT/TPP (5 phr MMT-Na⁺).



(a) HIPS + TPP (5phr)



(b) HIPS+MMT-Na+(5phr)+TPP(5phr)

Figura 3.13 SEM micrografías de la superficie fracturada de (a) HIPS+TPP (5 phr) y de (b) HIPS+MMT (5 phr)+ TPP (5 phr). Magnificación 5000X.

3.5.4 Intercalación del TPP en la galería de la arcilla

Se evaluó la estabilidad térmica y el proceso de degradación del TPP intercalado en la galería de la arcilla por medio de análisis de TG-FTIR. Los análisis se realizaron al TPP y a la mezcla MMT/TPP. Se encontró que la estabilidad térmica del TPP tiene un incremento notable cuando está intercalado en la galería de la arcilla. El análisis termogravimétrico para el TPP (Figura 3.14) mostró que a la temperatura de procesamiento (190°C) pierde 14% de su peso mientras que cuando se encuentra en la galería de la arcilla, a la misma temperatura, sólo ha perdido 2.6% (Figura 3.15) y a una temperatura de 500°C permanece 13% del peso correspondiente al TPP sin embargo cuando no es intercalado en la arcilla a sólo 300°C prácticamente se ha perdido todo el TPP. La intercalación del TPP en la galería de la arcilla incrementa la estabilidad térmica del TPP y con ello hay mayor eficiencia en el empleo del aditivo ya que se evita la pérdida por volatilización. En la Figura 3.16 se muestran los espectros de los productos gaseosos que se desprenden durante la degradación térmica de la mezcla MM/TPP, los cuales fueron tomados en tres puntos donde ocurre la degradación principal de la mezcla. Los espectros muestran que no hay formación de compuestos diferentes con respecto al reactivo puro (TPP), lo que significa que el TPP intercalado en la arcilla se descompone bajo el mismo mecanismo, por lo tanto el efecto del TPP como retardante a la flama se puede estar llevando a cabo por la acción del ion fósforo. En la Figura 3.17 se presenta el espectro del residuo MMT/TPP y se puede observar que el remanente de la mezcla está formado sólo por compuestos de silicio, ya que los compuestos que contiene Si-O y SiO_3^{-2} son caracterizados en la región de 1100-1000 y 470-460 cm^{-1} respectivamente^{23, 24}. Las señales en las regiones de 3437-1631 cm^{-1} se deben a las impurezas del KBr. Por lo tanto, estos resultados indican que el residuo final es sólo arcilla y con ello se corrobora que el mecanismo de degradación del TPP no se ha modificado.

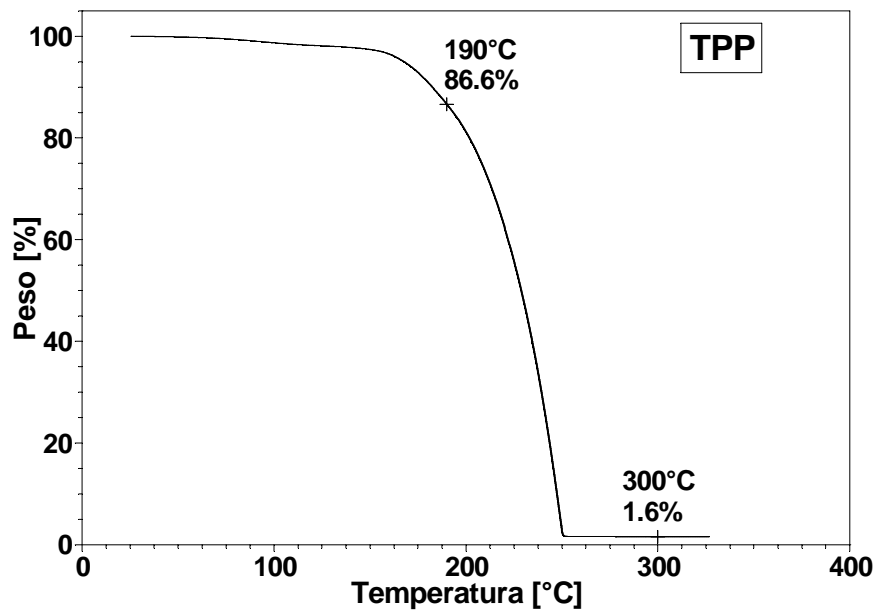


Figura 3.14 TGA del fosfito de trifenilo (TPP) velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

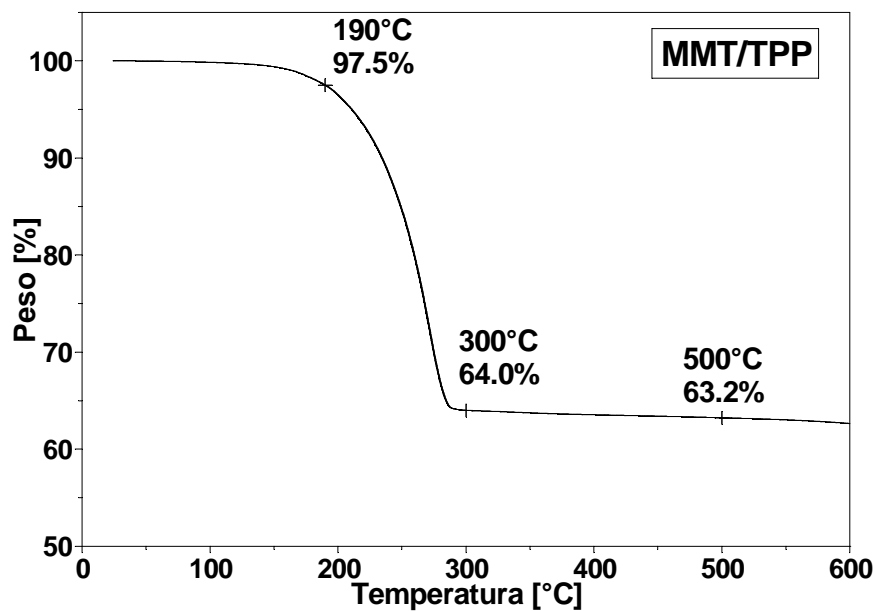
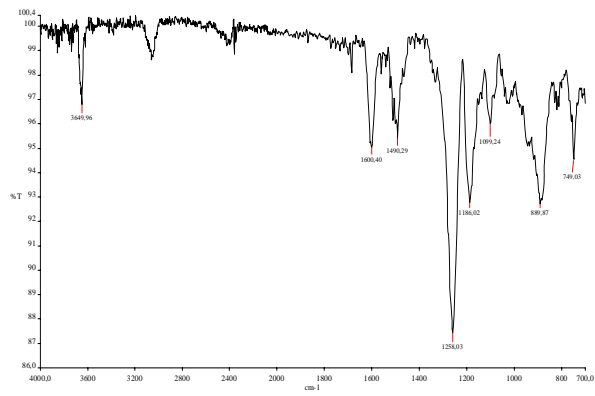
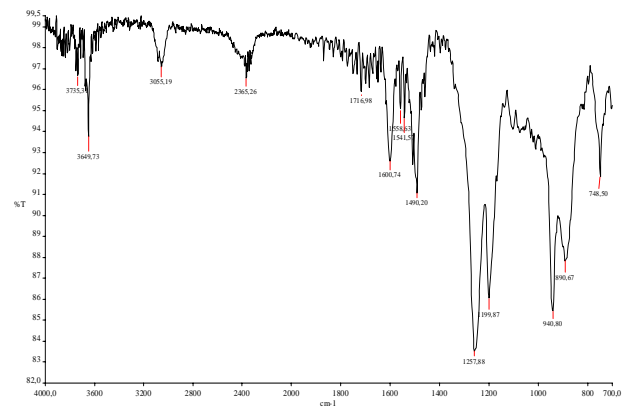


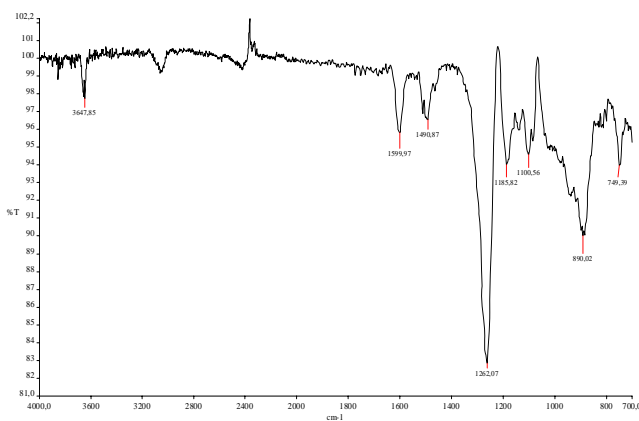
Figura 3.15 TGA de arcilla intercalada con fosfito de trifenilo (MMT/TPP) velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno la composición de la mezcla es 1:1.



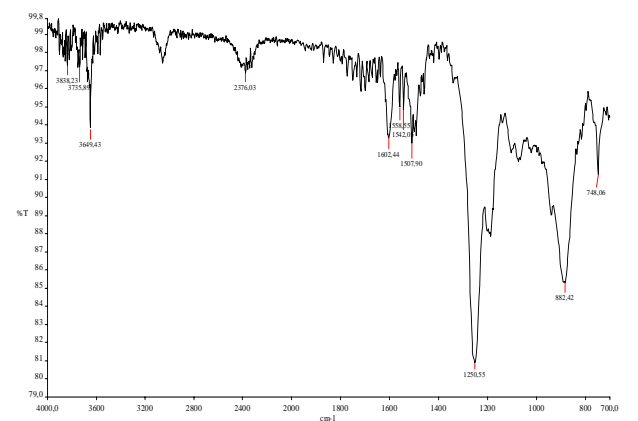
(TPP) Inicio



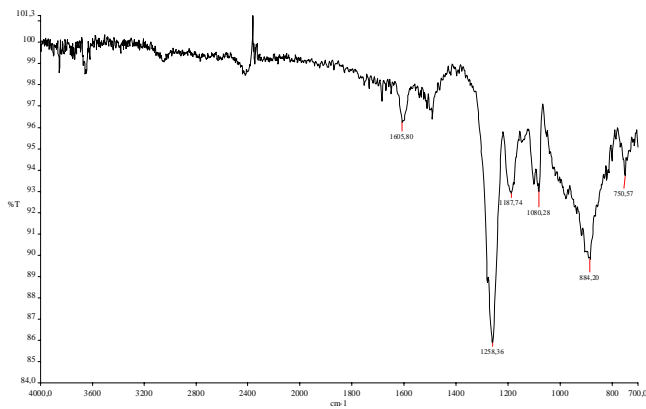
(MMT/TPP) Inicio



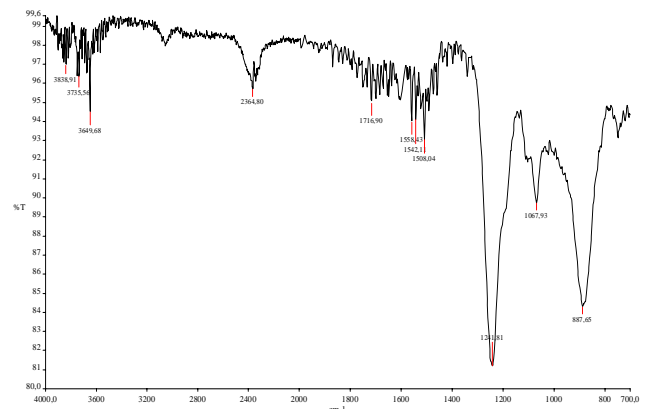
(TPP) Intermedio



MMT/TPP Intermedio



(TPP) Final



(MMT/TPP) Final

Figura 3.16 TG-FTIR de los productos gaseosos del TPP y MMT/TPP, tomados en los puntos cercanos al inicio, intermedio y final de la degradación térmica. La composición de la mezcla es 1:1.

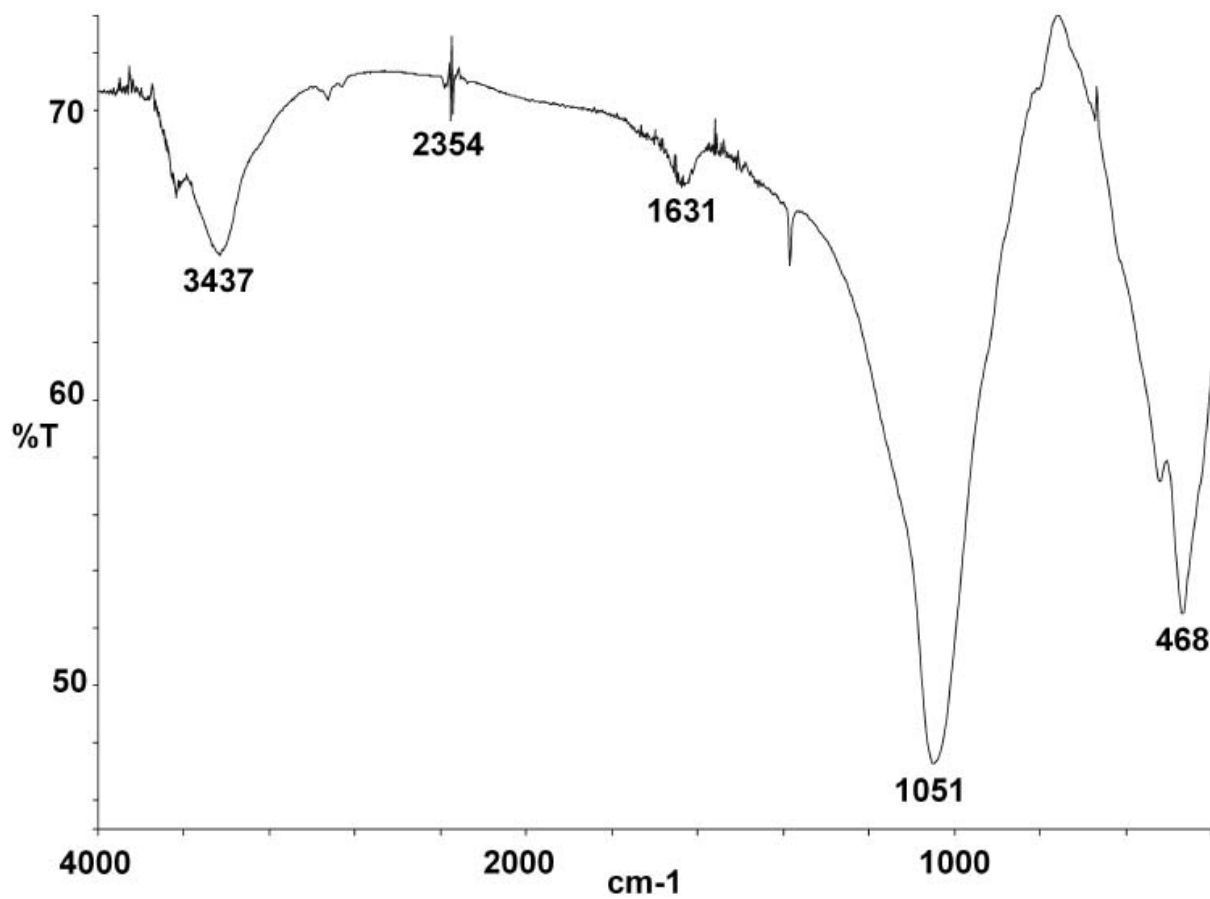


Figura 3.17 TG-FTIR residuos de la mezcla MMT/TPP, composición 1:1.

3.6 Sistema HIPS-PET

Los poliésteres aromáticos, como el PET, muestran una retardación inherente a la flama debido a su estructura química; donde los grupos aromáticos y los grupos oxígenos reactivos tienden a transformarse en residuos de carbono durante el proceso de combustión, en la fase condensada. Estos residuos forman una capa en la superficie que actúa como una barrera en la transferencia de energía y en la pérdida de masa, con ello se le confiere mayor estabilidad térmica al material²⁵⁻²⁹. Por esta razón el comportamiento ante el fuego del PET con respecto al HIPS difiere en gran medida. Por ejemplo, al evaluar la rapidez de combustión del PET la flama no se propaga sino que se extingue a los pocos segundos de iniciar la prueba; sin embargo, en el HIPS la flama se prende casi inmediatamente y se propaga de forma continua con abundante goteo (Figuras 3.18 y 3.19). Con respecto a la norma UL94, posición vertical, el HIPS no se logra clasificar debido a su alta inflamabilidad mientras que el PET alcanza la máxima clasificación (V-0).



Figura 3.18 Evaluación de la rapidez de combustión del HIPS.

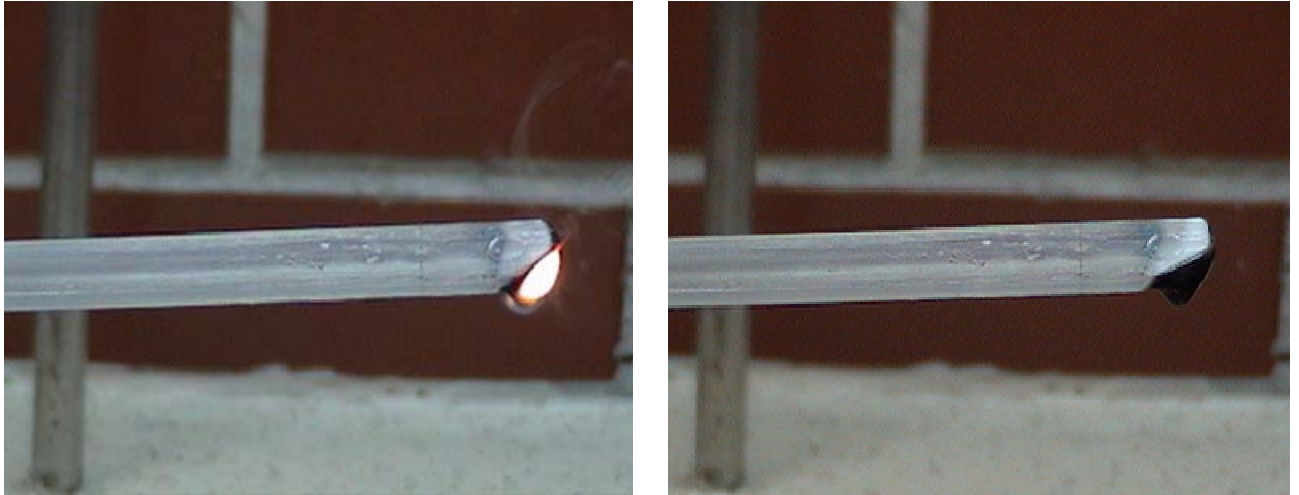


Figura 3.19 Evaluación de la rapidez de combustión del PET.

Considerando lo anterior, la mezcla HIPS-PET teóricamente representa un sistema alternativo para reducir la inflamabilidad de un polímero altamente inflamable como el HIPS. En este estudio se evaluó la influencia del incremento de la concentración de PET sobre las propiedades de tensión, de impacto y de inflamabilidad del HIPS. Los resultados de las pruebas de tensión y de impacto se muestran en la Figura 3.20, donde se observa que en todo el intervalo de concentración evaluado, el PET (5-25 phr) no influye substancialmente en la magnitud de la resistencia a la tensión y el módulo de Young, sin embargo la resistencia al impacto sí se ve afectada por la presencia del PET, disminuyendo con respecto al incremento en la concentración. Los resultados indican la falta de compatibilidad del sistema HIPS-PET, lo cual se corroboró en la micrografía, Figura 3.21, de la superficie fracturada de la mezcla HIPS + PET (10 phr) donde el PET se encuentra en forma de microesferas embebidas en la matriz de HIPS de hasta ~5 micras de tamaño y no muestran ninguna interacción con la matriz de HIPS, sino mas bien presentan separación entre las fases. Este efecto no contribuye a la absorción de la energía de impacto durante la fractura sino por el contrario, la separación de las fases reduce la absorción de la energía y por ello la disminución en esta propiedad al incrementar la concentración de PET.

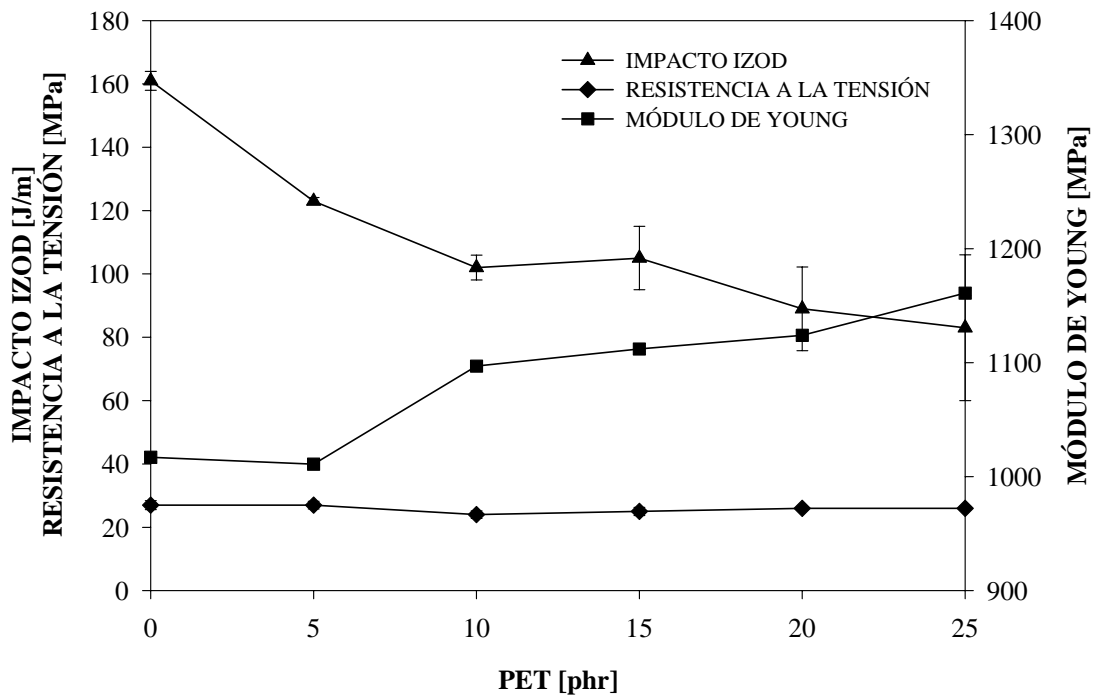


Figura 3.20 Propiedades mecánicas del sistema HIPS-PET en función de la concentración de PET.

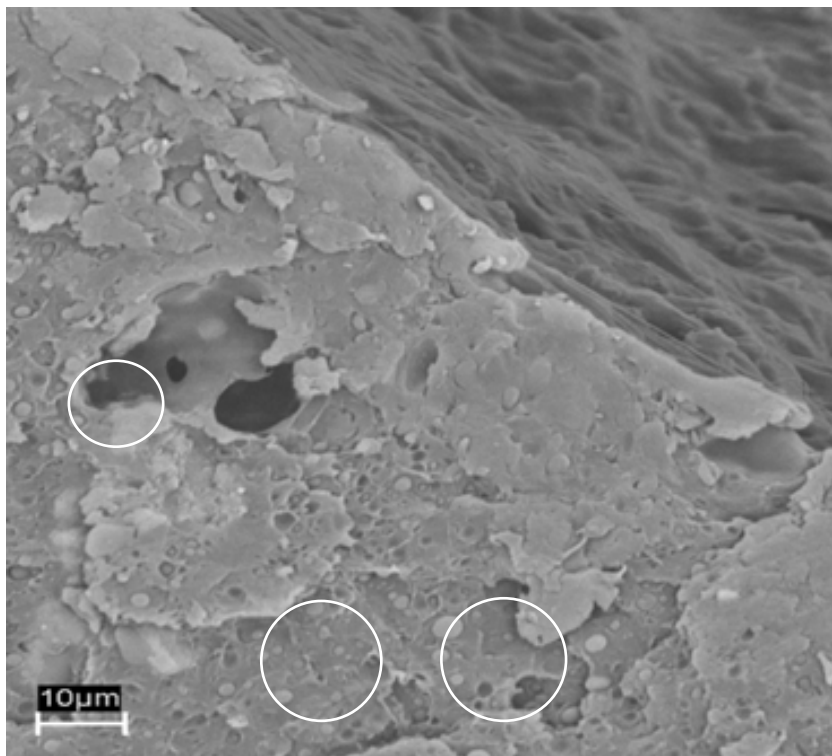


Figura 3.21 HIPS+PET (10 phr). Magnificación 2500X.

Opuesto a lo previsto, la rapidez de combustión del sistema no muestra una reducción significativa en todo el intervalo de concentración evaluado (Figura 3.22). La disminución que presenta es mínima, de sólo 4 [mm/min] con 25 phr de PET. Este

comportamiento es atribuido al intenso flujo del fundido de HIPS que exhibe durante la prueba, el cual transporta las microesferas de PET hacia la zona de combustión y por el abundante goteo que se presenta no permite que las esferas se transformen en residuos y así poder generar la capa de residuos sobre la superficie del material. Debido a este comportamiento la rapidez con que se propaga la flama en el sistema HIPS-PET no disminuye.

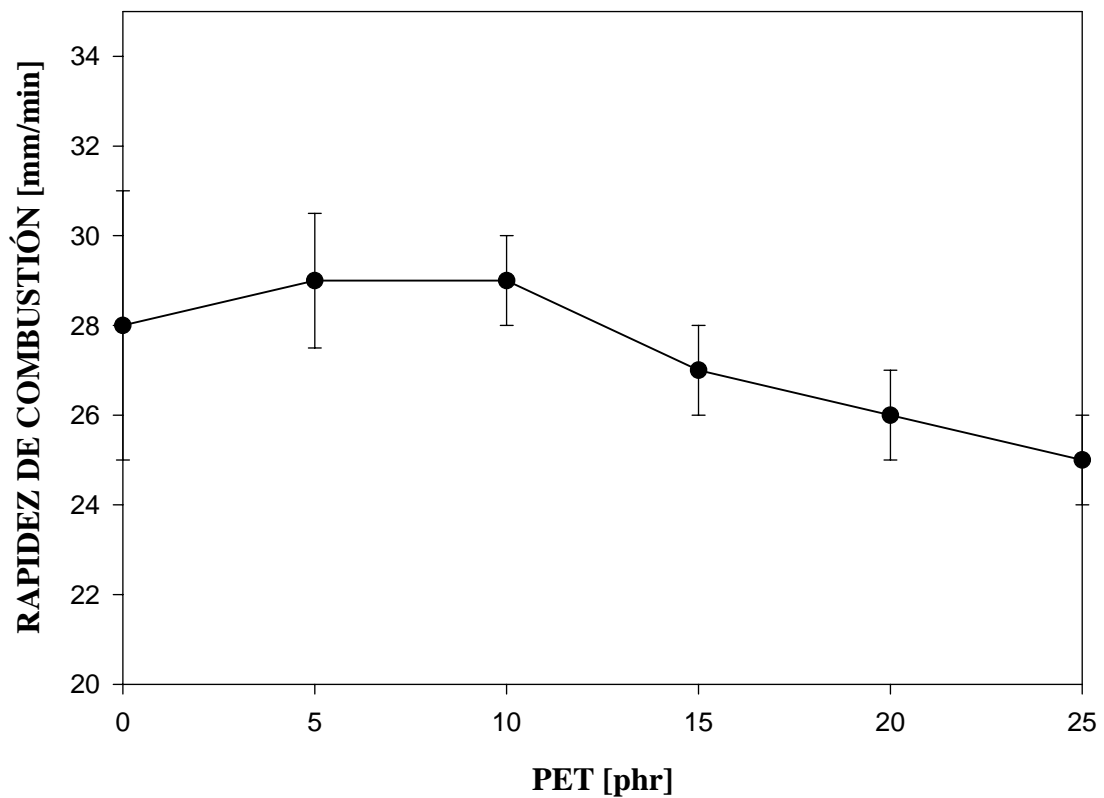


Figura 3.22 Rapidez de combustión del HIPS con respecto a la concentración de PET.

3.7 Nanocompuestos del sistema HIPS-PET y arcilla MMT-Na⁺

Como se ha mencionado en el presente estudio, las nanopartículas de arcilla durante el proceso de combustión forman una capa en la superficie del material, que actúa como una barrera retardando la pérdida de masa y aislando de la transferencia de energía. La formación de esta barrera se lleva a cabo de modo gradual durante la pirólisis y la combustión del polímero, lo que significa que al inicio del proceso de combustión la formación de la barrera da origen a una capa muy delgada. Trabajos recientes³⁰⁻³² han reportado que el mecanismo por el cual se forma la capa de láminas de arcilla en la superficie del polímero en combustión es debido al fenómeno de migración de las nanopartículas. De acuerdo con estos reportes, la migración de las nanopartículas se lleva a cabo antes de que el proceso de combustión se inicie, y los principales factores que causan la migración son: 1) el gradiente de temperatura, el cual acelera la migración de las partículas en dirección de la fuente de calor, 2) la diferencia en la magnitud de la viscosidad que se presenta, decreciendo la viscosidad en dirección de la fuente de calor, 3) la formación de gases durante la descomposición del polímero en la fase condensada y 4) la diferencia en la tensión interfacial entre la arcilla y el polímero y la energía de superficie del mismo polímero.

Se obtuvieron mezclas de HIPS+10 phr PET con diferentes concentraciones de MMT-Na⁺. Las concentraciones de arcilla evaluadas fueron de 2, 5, 10, 15 y 20 phr, los resultados de las propiedades mecánicas y de impacto de los nanocompuestos con respecto al contenido de arcilla se reportan en la Figura 3.23. Se puede observar que la resistencia a la tensión no es afectada substancialmente con el contenido de arcilla, contrario a este comportamiento la resistencia al impacto disminuye considerablemente con respecto a la concentración de MMT-Na⁺, especialmente a altas concentraciones (10-20 phr). En este sistema, a pesar de la reducción en la resistencia al impacto, el módulo de Young se incrementa con respecto a la concentración de arcilla. Los resultados descritos muestran que a altos contenidos de arcilla ésta actúa como relleno.

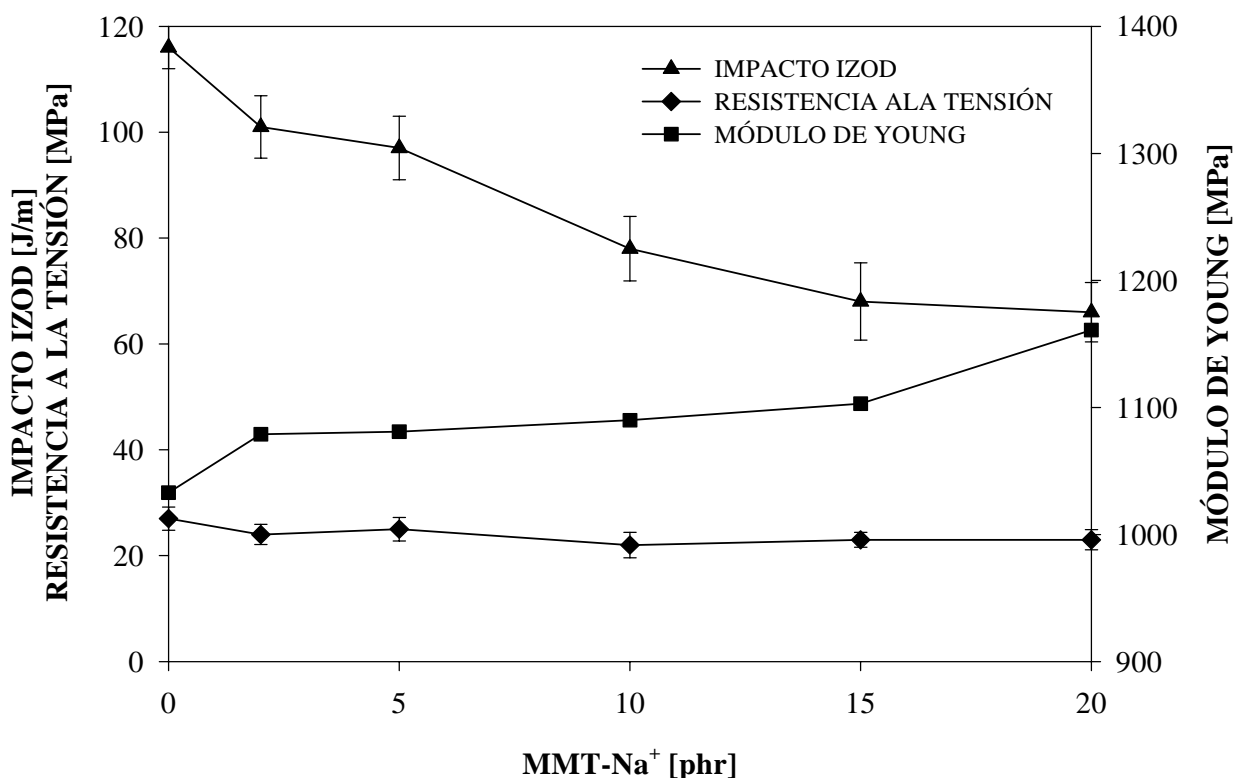


Figura 3.23 Propiedades mecánicas y de impacto de la mezcla HIPS+10 phr PET con respecto a la concentración de MMT-Na⁺.

La rapidez de combustión sí se ve afectada por el contenido de arcilla en el sistema HIPS-PET. En la Figura 3.24 se hace una comparación del comportamiento que sigue la rapidez de combustión con respecto al contenido de arcilla en el HIPS y en el sistema HIPS+10 phr PET. Las curvas muestran que cuando el PET está incluido en el HIPS la rapidez de combustión decrece considerablemente, particularmente con concentraciones >15 phr, contrario a la conducta que sigue cuando se evalúa en HIPS. Este comportamiento positivo en la reducción de la inflamabilidad de la mezcla HIPS-PET se atribuye a la presencia de nanopartículas en la fase del PET y la interface entre las esferas de PET y la matriz de HIPS. La morfología y las propiedades de la mezcla HIPS-PET indican que es un sistema inmisible en el cual la tensión interfacial induce a una interface definida entre ambos polímeros. Las nanopartículas de arcilla son incompatibles con HIPS, pero son más afines al PET. Posiblemente, la migración de las nanopartículas se lleva a cabo en mayor proporción en la fase del PET debido a la

diferencia en la magnitud de la viscosidad de las fases del HIPS y PET, ya que la viscosidad en flujo en corte simple del PET es menor con respecto al HIPS y por lo tanto el mezclado de las arcillas se puede efectuar con mayor facilidad en la fase del PET. Con respecto a lo anterior, un estudio sobre nanocompuestos a base de PET³³ mostró que la presencia de nanoarcillas disminuye la viscosidad en corte simple, lo que puede significar mayor flujo a la zona de combustión.

Durante la evaluación de la rapidez de combustión en el sistema HIPS-PET se observó que cuando la concentración de arcilla es alta (>15 phr) se reduce el goteo. Por lo tanto, la afinidad de las nanopartículas con el PET y la disminución del goteo contribuyen en la formación de residuos durante el proceso de combustión y con ello el desarrollo temporal, de una capa de residuos en la superficie que actúa como una barrera en la transferencia de energía y en la pérdida de masa.

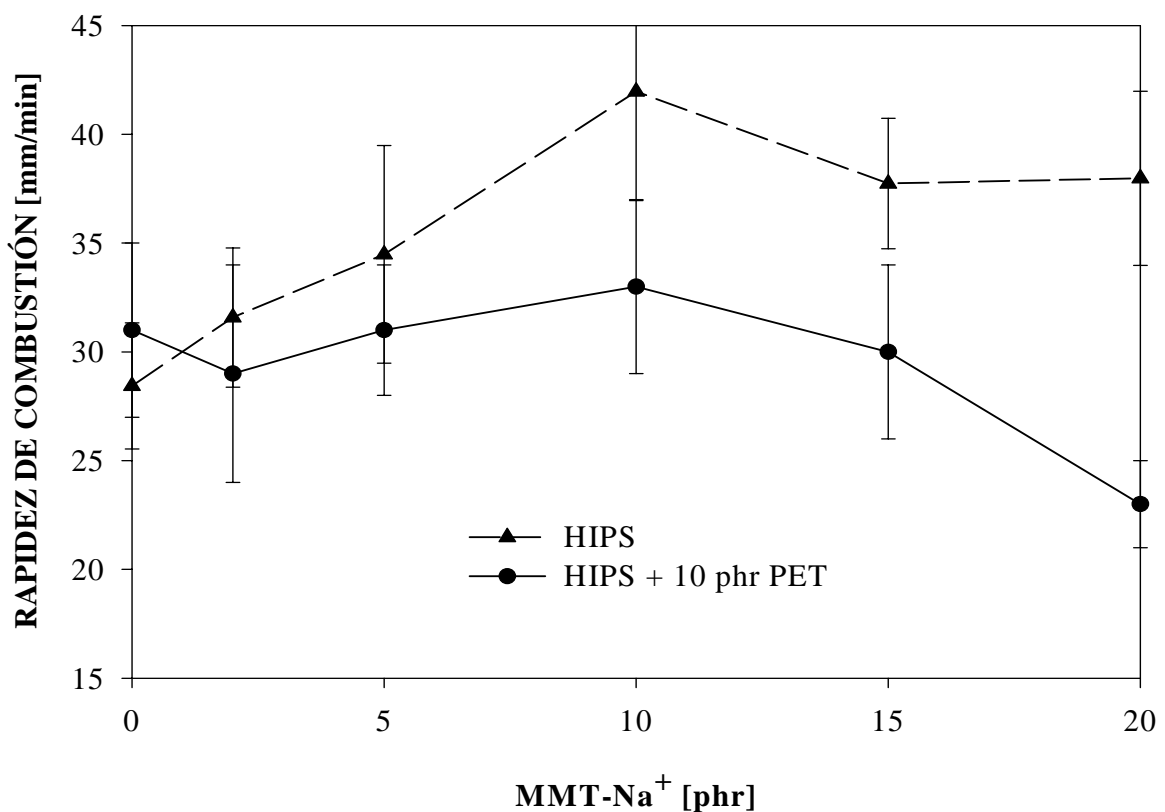


Figura 3.24 Rapidez de combustión del HIPS y de la mezcla HIPS+10 phr PET con respecto a la concentración de MMT-Na⁺.

En la Figura 3.25, se grafica la viscosidad cortante del sistema HIPS-PET-MMT- Na^+ con respecto a la rapidez de corte para todas las concentraciones de arcilla evaluadas. De las curvas se puede observar que el comportamiento que muestran estos sistemas es adelgazamiento al corte, la viscosidad decrece a alta rapidez de corte para las mezclas con mayor contenido de arcilla. Aún en menores contenidos de arcilla, la presencia de PET es importante en la magnitud de la viscosidad cortante ya que se observa un drástico decrecimiento de esta propiedad conforme aumenta la rapidez de corte.

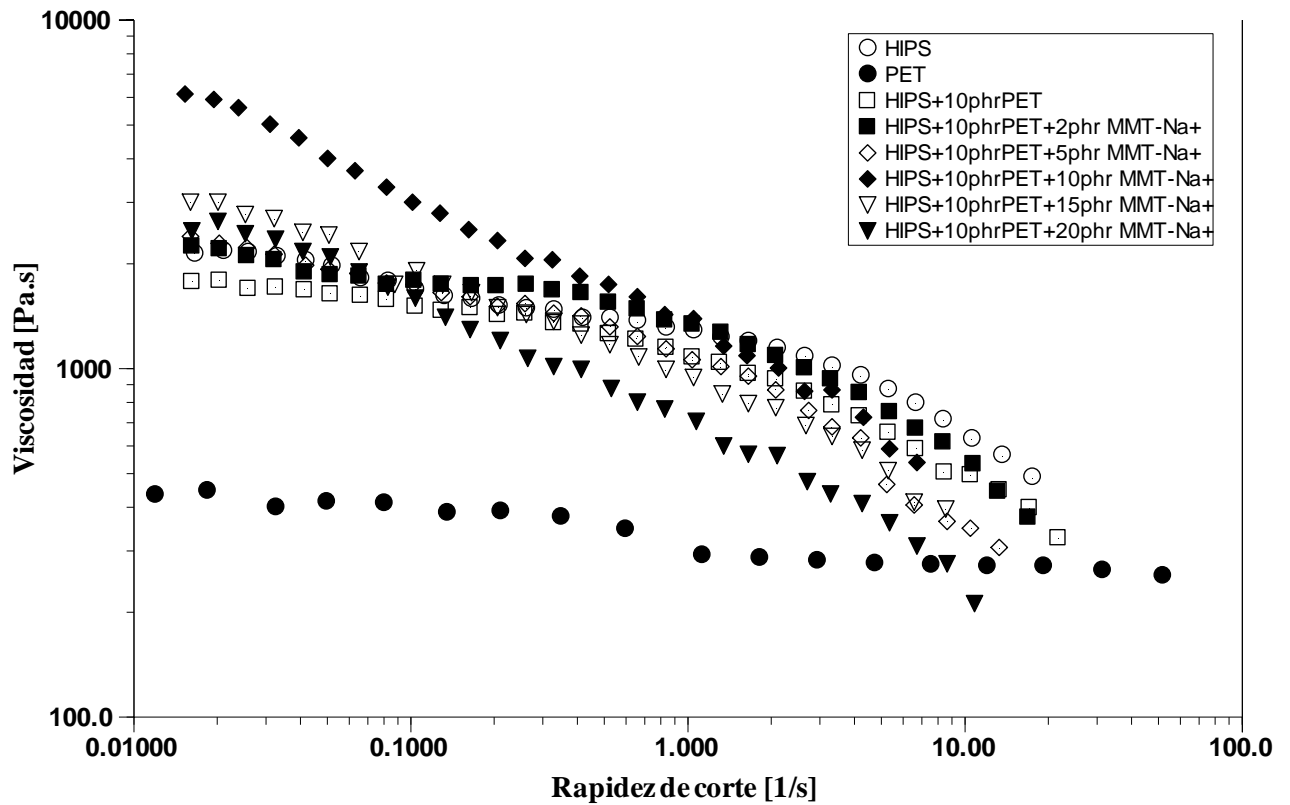


Figura 3.25 Curvas de viscosidad con respecto a la rapidez de corte para el sistema HIPS+10 phr PET+MMT- Na^+ con diferentes concentraciones de arcilla.

La viscosidad compleja como función de la temperatura en la mezcla HIPS-PET-MMT- Na^+ se muestra en la Figura 3.26. Es importante notar que la adición de PET y arcilla al HIPS afectan de manera importante la estructura del material, ya que la temperatura de degradación disminuye con el contenido de arcilla. Para HIPS como polímero puro el inicio de la degradación térmica es de 397°C , sin embargo para la mezcla HIPS-PET+15 phr de arcilla es de 375°C y con 20 phr es de 367°C . Estos sorprendentes corrimientos de la temperatura de degradación se deben a la presencia de ambos, la arcilla y el PET en la formación del nanocompuesto de HIPS. Ya que estos nanocompuestos comienzan a degradarse a más bajas temperaturas que el HIPS, la formación de residuos que se presentan en la descomposición primaria inicia a menor temperatura y con ello también la viscosidad compleja comienza a incrementarse, lo que produce como efecto final en el material una disminución en la rapidez de combustión debido a que los residuos formados actúan como una capa en la superficie que aísla el material de la transferencia de energía y pérdida de masa.

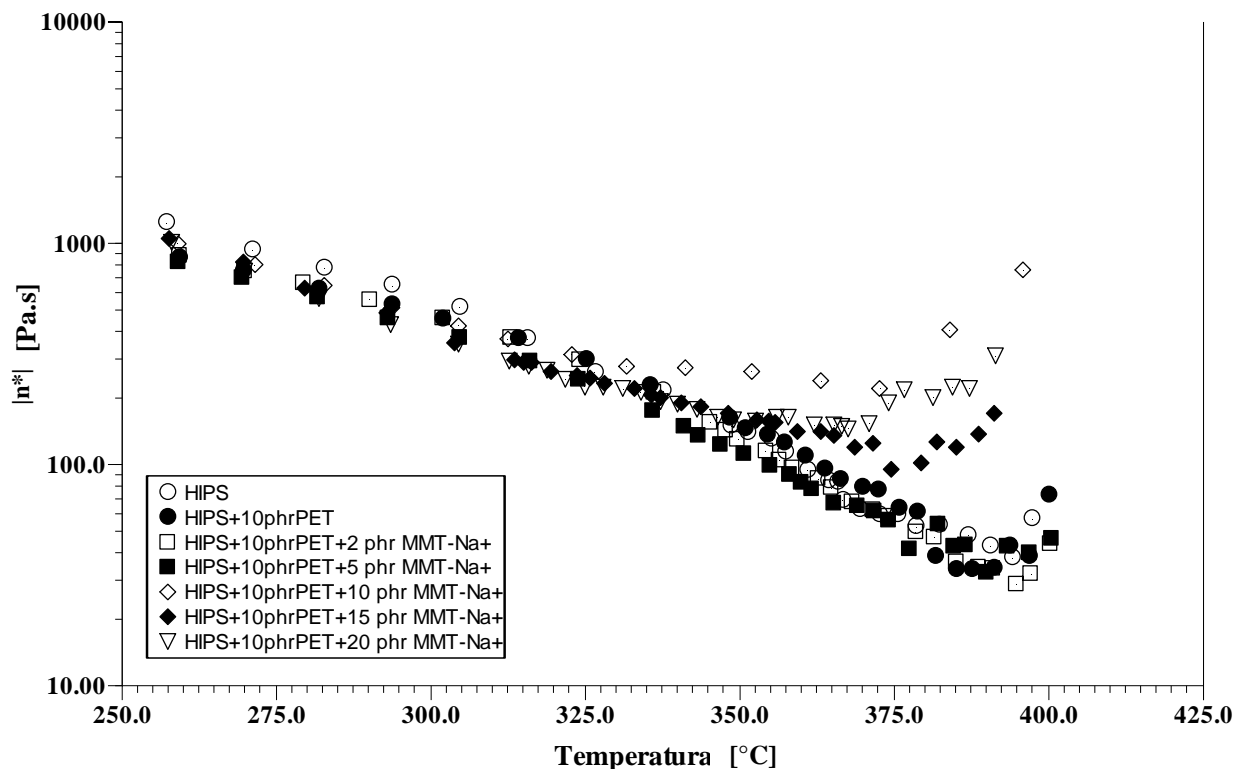


Figura 3.26 Viscosidad compleja con respecto a la temperatura del sistema HIPS+10 phr PET+MMT- Na^+ con diferentes concentraciones de arcilla

3.8 Nanocompuesto de HIPS injertado con anhídrido maleico y PET con arcilla MMT-Na⁺ modificada con anhídrido maleico y pentaeritritol.

De acuerdo con los resultados de la sección 3.7, la rapidez de combustión se reduce notablemente en el sistema HIPS-PET con la presencia de arcilla, pero la resistencia al impacto decrece notablemente con respecto al HIPS debido a la incompatibilidad que el sistema ha mostrado. Por lo tanto, a este nuevo nanocompuesto a base de HIPS-PET con menores propiedades de inflamabilidad no se le podría dar las aplicaciones usuales que tiene el HIPS como polímero con alta resistencia al impacto. Por ello fue necesario realizar un tratamiento para mejorar la compatibilidad del sistema HIPS-PET.

3.8.1 Injerto de MAH en el HIPS (HIPS_{-g-MAH})

El injerto de anhídrido maleico (MAH), en poliolefinas y en polímeros estirénicos se ha reportado en la literatura como una técnica muy efectiva para compatibilizar mezclas de polímeros inmiscibles, mejorando la adhesión interfacial obteniendo mejores propiedades mecánicas y estabilidad térmica³⁴⁻³⁷.

Así, debido a la incompatibilidad de la mezcla HIPS-PET, se adicionó MAH al HIPS en extrusión reactiva con la finalidad de llevar a cabo el injerto de MAH en las cadenas insaturadas del polibutadieno pertenecientes al HIPS. De acuerdo con estudios previos³⁸⁻⁴⁰, se ha encontrado que los parámetros principales que determinan la compatibilidad de este tipo de mezclas son la concentración de MAH injertado y las condiciones de procesamiento, particularmente la velocidad de husillo durante el proceso de extrusión. Por lo tanto, se evaluó el efecto de la concentración de MAH adicionado al HIPS en el nanocompuesto HIPS-PET manteniendo fijas las condiciones de procesamiento (temperatura y velocidad de husillo), para determinar la concentración óptima de MAH a adicionar.

Para determinar la cantidad máxima de MAH que se puede injertar en los dobles enlaces de polibutadieno, se calculó el número de equivalentes químicos del polibutadieno perteneciente al HIPS, el cual es de 15%.

La determinación de la cantidad máxima de MAH que se puede injertar en el polibutadieno se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Cálculo del número de moles en 15 g de polibutadieno:

$$\text{Moles de polibutadieno} = \frac{15 \text{ g}}{54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.27$$

2. Cálculo del número de equivalentes 0.27 moles:

$$\text{Número de equivalentes químicos} = (\text{moles de polibutadieno}) * (\text{No de } e^-)$$

$$\text{Número de equivalentes químicos} = (0.27 \text{ moles de polibutadieno}) * (1 e^-) = 0.27$$

3. Para que se lleve a cabo la reacción de injerto, se requiere un equivalente químico de MAH por cada equivalente químico de polibutadieno, por lo tanto:

$$\text{Número de equivalentes químico de MAH a injertar} = 0.27$$

4. De acuerdo al número de equivalentes químicos, los moles MAH que se requieren son:

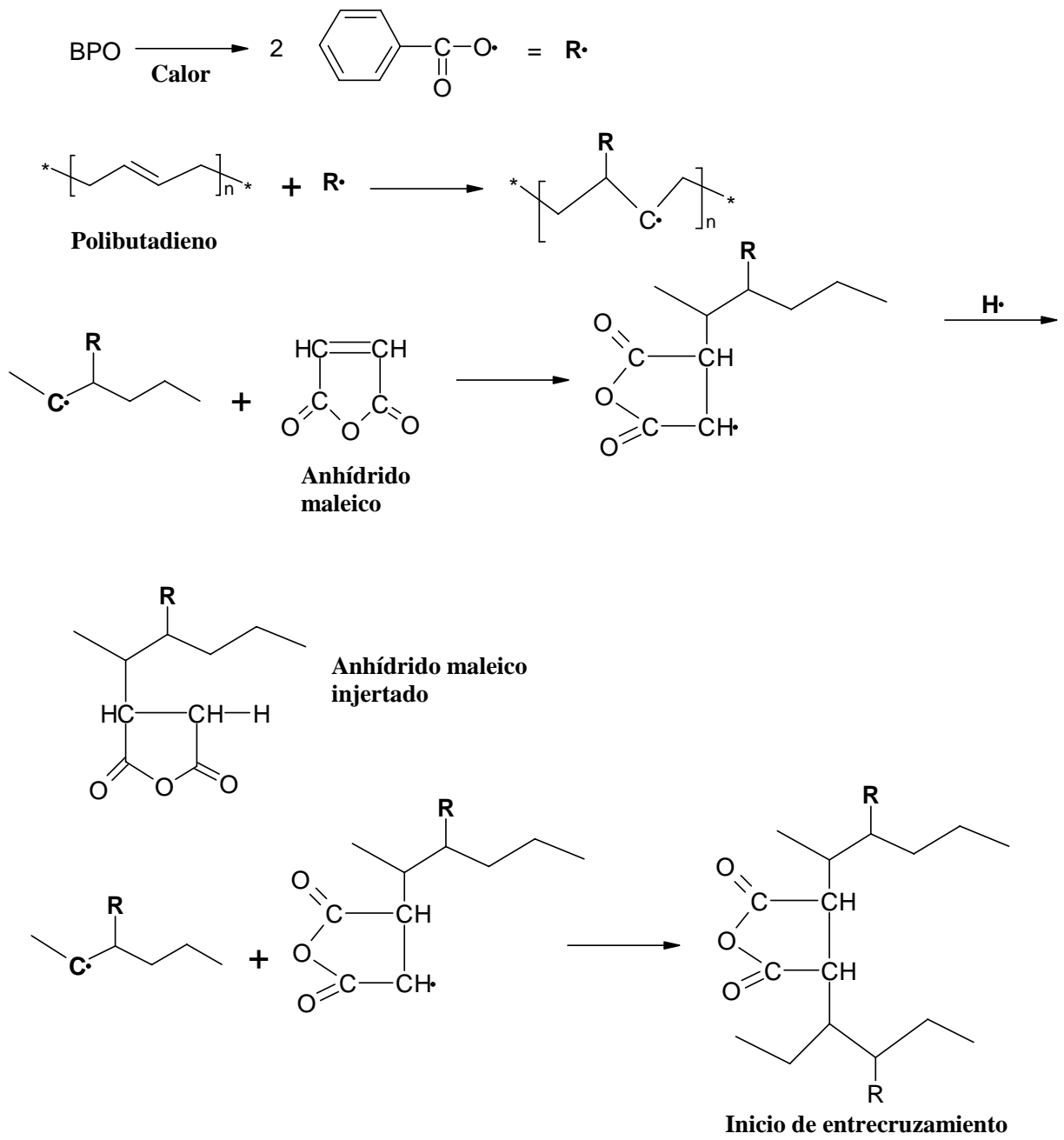
$$\text{Moles de MAH} = \frac{\text{Número de equivalentes químicos de MAH}}{\text{No. de } e^-} = 0.27$$

5. Finalmente la cantidad de MAH que se puede injertar en 15 g de polibutadieno:

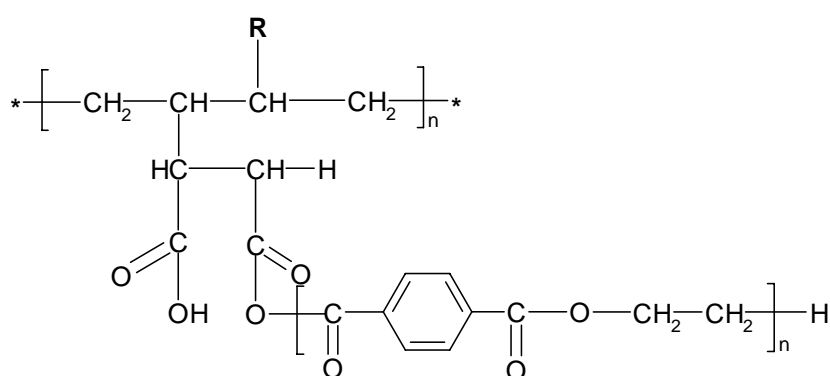
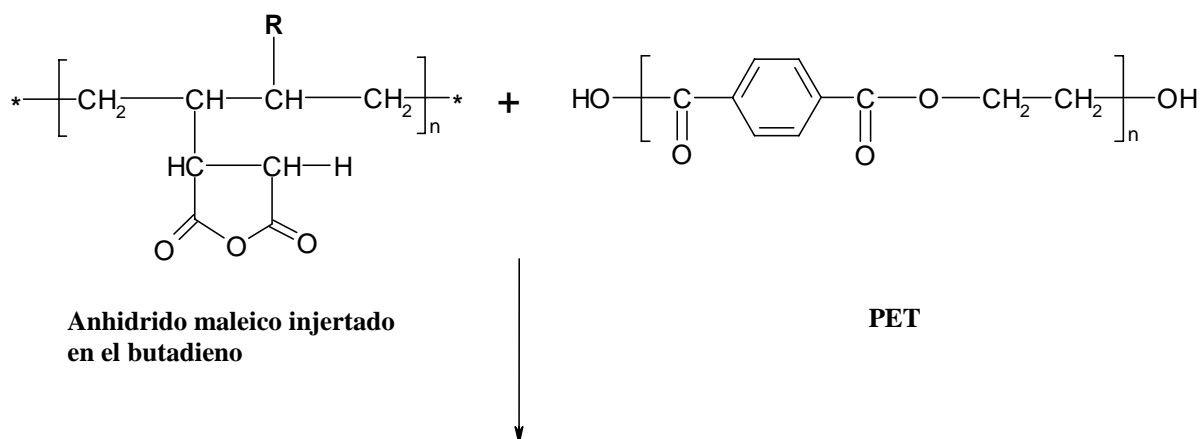
$$g \text{ de MAH} = \left(98 \frac{g}{mol}\right) * (0.27 \text{ moles de MAH}) = 27.2 \text{ g}$$

27.2 g de MAH es la cantidad que podría injertarse (teóricamente) en el 100% de dobles enlaces del polibutadieno contenido en 100 gr de HIPS.

De acuerdo con trabajos previos sobre el injerto de MAH, se encontró que el grado de injerto requerido para mejorar la compatibilidad de la mezcla PET-SBR⁴¹, es de sólo 0.6-0.8%. Por lo anterior, la concentración de MAH adicionada al HIPS para evaluar su influencia en las propiedades fue de 1, 2, 3, 4 y 5 partes por cien de resina (en este caso es con respecto al polibutadieno perteneciente al HIPS) y considerando que 27.2 g corresponden a 100 phr. Se utilizó BPO como iniciador, 3% con respecto a la concentración de MAH adicionada, la reacción de injerto que se espera se lleve a cabo por extrusión reactiva se presenta en siguiente esquema:



(a) Injerto del MAH en las cadenas del polibutadieno.



(b) Interacción del MAH injertado en el polibutadieno con el PET.

Posterior al proceso de extrusión reactiva del HIPS con MAH, se evaluó el porcentaje de injerto de MAH que se logró en el butadieno, ya que el HIPS contiene polibutadieno injertado con MAH, sin injerto, material entrecruzado y MAH que no reaccionó. La determinación se realizó por medio de la cuantificación del número ácido, es decir la cantidad necesaria de grupos OH para neutralizar un grupo ácido. El HIPS-g-MAH obtenido por extrusión reactiva se trata con tolueno para disolver el polibutadieno. Posteriormente se agrega agua a la solución por lo que el MAH injertado se hidroliza y se convierte en ácido carboxílico. El método analítico se realizó de acuerdo con el procedimiento reportado por A. Sanchez-Solis⁴¹ et al., el cual se describe en la sección 2.4.7.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4.

Los datos de la Tabla 3.4 muestran que el injerto de MAH en el polibutadieno perteneciente al HIPS es mínimo, probablemente los dobles enlaces de la superficie de las partículas del polibutadieno están saturados o entrecruzados por lo que aún adicionando altas concentraciones de MAH (15 phr) el injerto de los grupos funcionales del MAH es mínimo durante el proceso de extrusión reactiva. Sin embargo es necesario evaluar si con la mínima cantidad de injerto que se logró es suficiente para mejorar la compatibilidad del sistema HIPS-PET.

Tabla 3.4 Porcentaje de MAH que se injertó en el butadieno del HIPS.

MAH Adicionado [phr]	KOH Empleada en la titulación [ml]	No. ácido [mg KOH/mg HIPS]	MAH Que reaccionó [%]	MAH Injertado [%]
1	0.10	0.516	0.00245	0.0033
2	0.20	1.122	0.00489	0.0136
3	0.25	1.402	0.00612	0.0256
4	0.30	1.683	0.00734	0.0410
5	0.50	2.805	0.01224	0.0854
15	3.30	18.513	0.08080	0.0642

3.8.2 Nanocompuestos de PET (PET/MMT-MAH/PENTA)

De acuerdo con un estudio realizado sobre las propiedades mecánicas y reológicas de nanocompuestos de PET⁴², donde se emplearon organoarcillas modificadas con diversos agentes intercalantes, se encontró que la combinación de arcillas montmorillonita de sodio modificadas con MAH y pentaeritritol (PENTA) producen un efecto sinérgico con el que se logra obtener un importante incremento en la resistencia a la tensión, deformación a la ruptura y módulo de Young del PET. Por tal razón se procedió a obtener el nanocompuesto de PET con 2 phr de MMT previamente modificada con MAH y PENTA (PET/MMT-MAH/PENTA).

3.8.3 Nanocompuesto HIPS-g-MAH+PET y arcilla MMT-MAH/PENTA

Una vez injertado MAH en el HIPS (HIPS-g-MAH) y por otro lado haber obtenido el nanocompuesto de PET, se obtuvieron las mezclas finales HIPS-g-MAH + PET nanocompuesto, las cuales se utilizaron para evaluar el efecto del MAH adicionado en las propiedades de tensión e inflamabilidad.

La Figura 3.27 muestra el patrón de difracción de rayos X del nanocompuesto de HIPS-g-MAH + PET-MMT-MAH/PENTA a diferentes concentraciones de MAH adicionado. Las curvas no presentan el pico característico asociado a la cristalinidad de la arcilla por lo que se infiere que se logró dispersar la arcilla en el sistema.

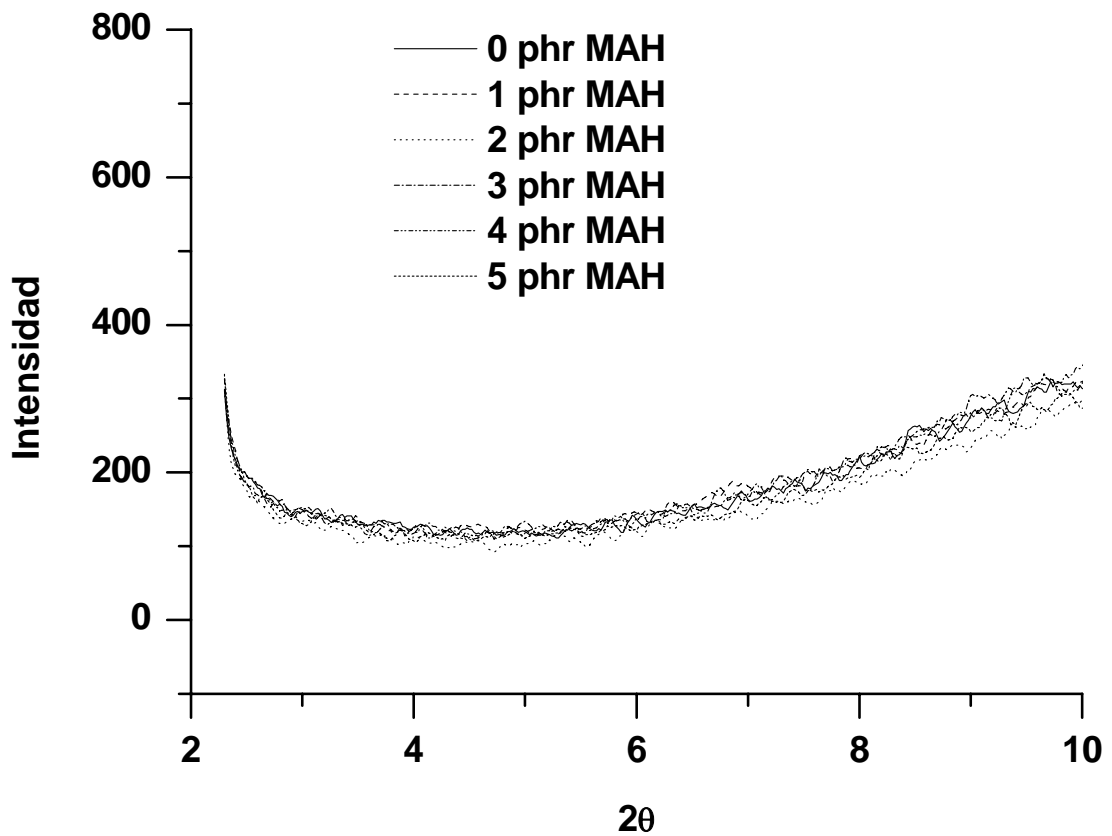


Figura 3.27 Patrón de difracción del sistema HIPS-g-MAH + PET/MMT-MAH/PENTA en función del MAH adicionado, las concentraciones empleadas son de 0, 1, 2, 3, 4 y 5 phr.

En la Figura 3.28 se puede observar que la adición de MAH al HIPS en la mezcla

HIPS-g-MAH + PET/MMT-MAH/PENTA no muestra importantes cambios en la rapidez de combustión, en todo el intervalo de concentración. Posiblemente no se ha logrado la interacción del butadieno injertado con MAH y los grupos hidroxilos del PET y por ello el comportamiento de la flama en las mezclas con la adición de MAH es muy similar a la mezcla que no fue adicionada con MAH.

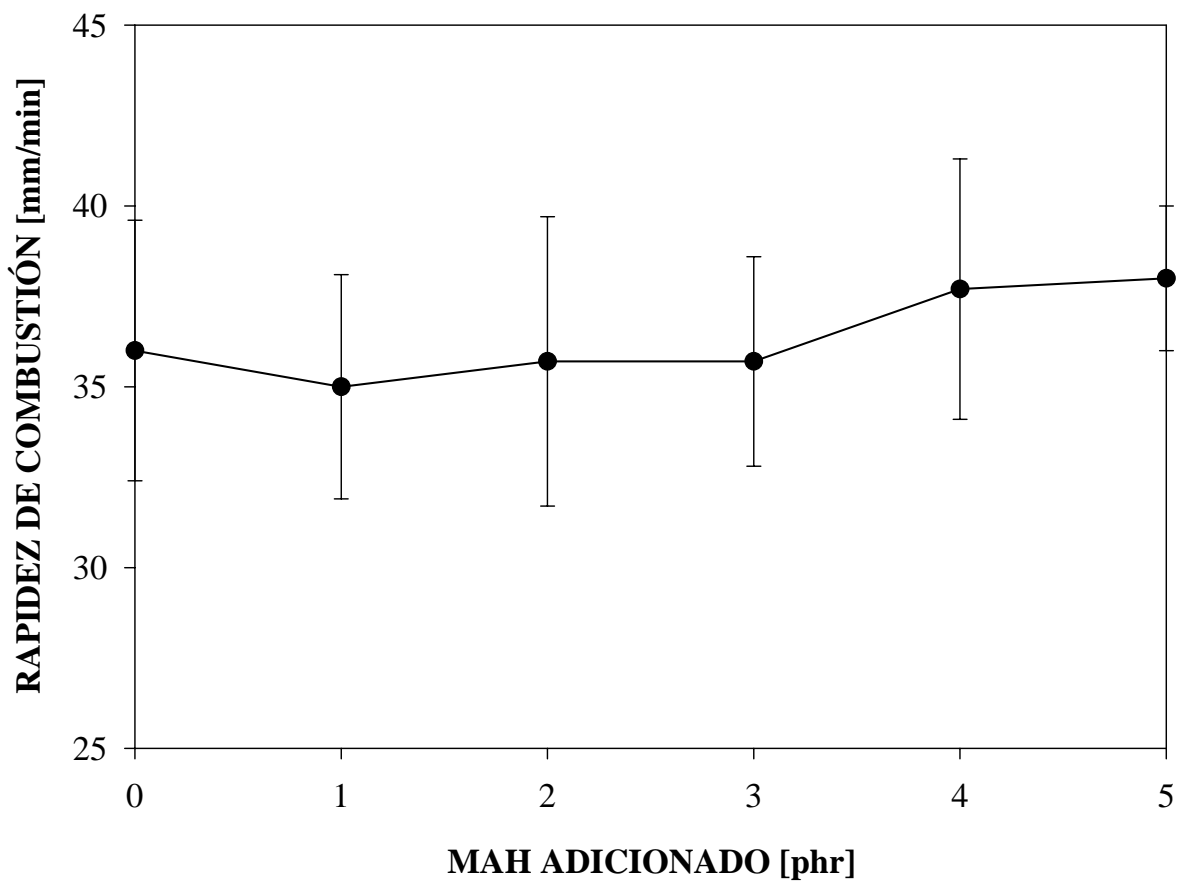


Figura 3.28 Rapidez de combustión del sistema HIPS + 10 phr PET + 2 phr MMT-MAH/PENTA con respecto a la concentración de MAH adicionado.

En cuanto a los análisis de tensión, en la Figura 3.29 se muestra que la resistencia a la tensión no se ve afectada significativamente en todo el intervalo de concentración evaluado y el módulo de Young no presenta cambios significativos. Con respecto a la resistencia al impacto la curva presenta un ligero incremento (alrededor del 10%) cuando se adicionan 1 y 2 phr de MAH, sin embargo el incremento en esta propiedad no representa un cambio significativo con respecto a la mezcla de referencia (HIPS + PET/MMT-_{MAH/PENTA}).

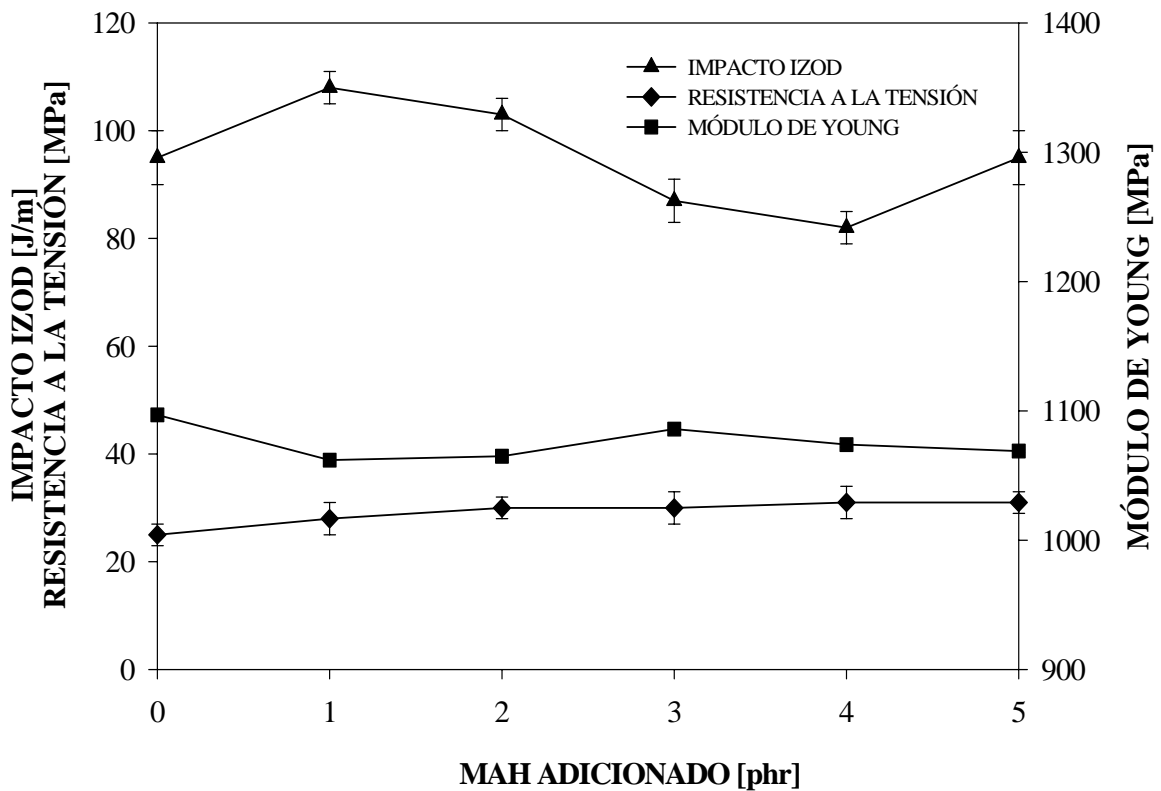
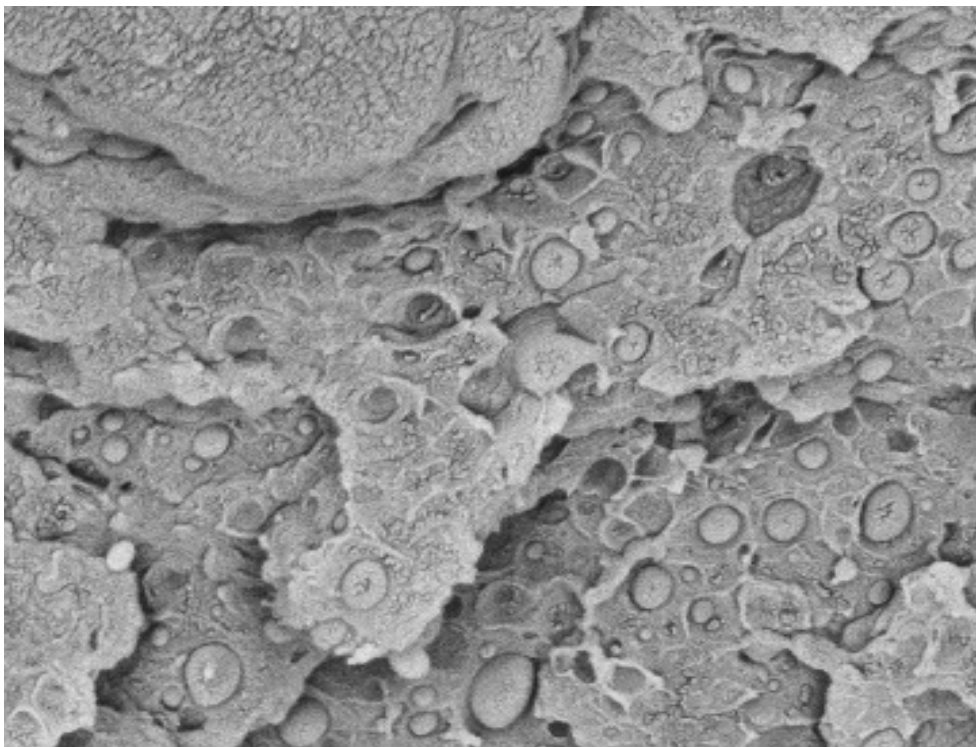


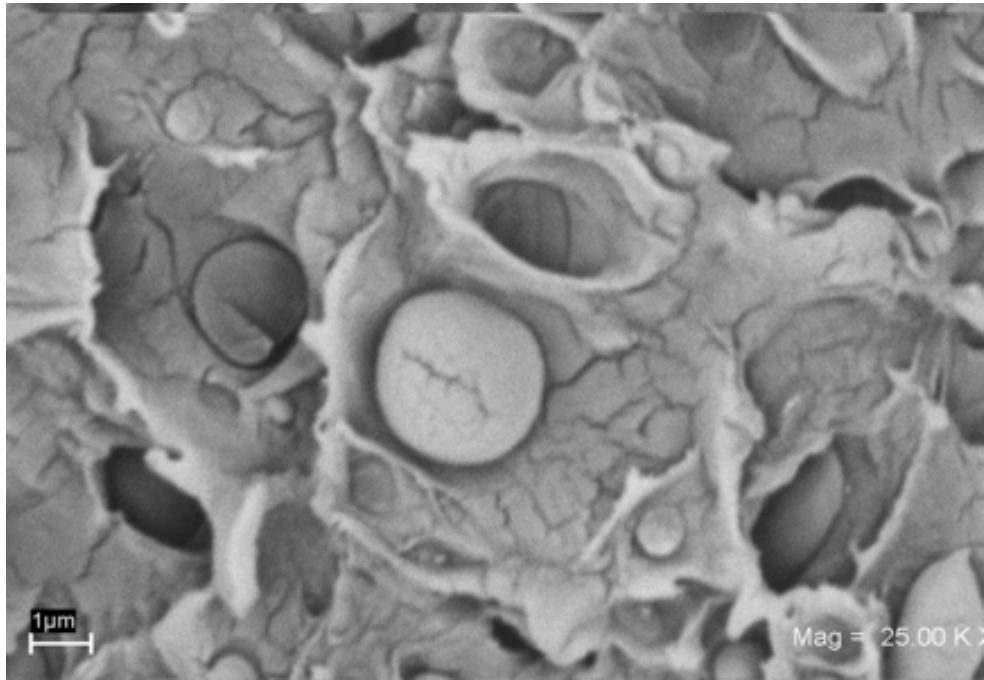
Figura 3.29 Propiedades mecánicas del sistema HIPS + 10 phr PET + 2 phr MMT-_{MAH/PENTA} con respecto a la concentración de MAH adicionado.

Por SEM se analizó la morfología de la superficie fracturada de la mezcla HIPS-g-MAH+ 10 phr PET + 2 phr MMT-MAH/PENTA, la concentración de MAH adicionado al HIPS fue de 1 phr. En la Figura 3.30 se muestran las micrografías magnificadas a 5000X y 25000X, donde se puede observar que las fases de HIPS-PET no presentan alguna interacción, la superficie de fractura es plana y el PET sigue presente en forma de microesferas.

De acuerdo con los resultados de las propiedades de inflamabilidad, tensión y con las micrografías de la superficie fracturada (SEM), se concluye que el injerto de MAH que se logró en el butadieno no es suficiente para mejorar la compatibilidad del sistema HIPS-PET y por ello no se observa ninguna influencia en la rapidez de combustión y la resistencia al impacto disminuye con respecto al HIPS.



(a) Micrografía magnificada a 5000X



(b) Micrografía magnificada a 25000X

Figura 3.30 Superficie fracturada de la mezcla HIPS-g-MAH+10 phr PET-MMT. MAH/PENTA con 1 phr de MAH adicionado.

3.9 Evaluación del comportamiento ante el fuego del HIPS por diferentes técnicas calorimétricas (Índice de oxígeno, UL94-V y cono calorimétrico)

En el estudio del comportamiento ante el fuego del HIPS, se aplicaron las técnicas calorimétricas de índice de oxígeno, UL94 posición vertical y cono calorimétrico, para evaluar las propiedades de ignición y combustión en diferentes condiciones. Se seleccionaron muestras para estudiar la influencia de la adición de arcilla y TPP al HIPS y al sistema HIPS-PET. En la parte final de este trabajo de investigación se evaluó el efecto de diferentes procesos de extrusión en la obtención del nanocompuestos de HIPS-MMT/TPP sobre las propiedades de inflamabilidad y de combustión, ya que este nanocompuesto ha mostrado reducir la rapidez de combustión, manteniendo las propiedades mecánicas originales del HIPS.

3.9.1 HIPS con MMT-Na⁺ y TPP

Se evaluó el comportamiento ante el fuego de la muestra HIPS+5 phr MMT-Na⁺. Para evaluar el efecto del TPP como retardante a la flama en el HIPS se estudió el sistema HIPS+TPP con diferente concentración de TPP (5 y 10 phr).

3.9.1.1. Propiedades de inflamabilidad evaluadas en la determinación de índice de oxígeno y UL94-V

Los resultados de las pruebas UL94 e índice de oxígeno de HIPS+5 phr MMT-Na⁺ y HIPS+TPP (5 y 10 phr de TPP) se reportan en la Tabla 3.5. Se puede observar que la concentración mínima de oxígeno no muestra reducción significativa en la inflamabilidad para la muestra HIPS con 5 phr de arcilla. El incremento en el valor del índice de oxígeno es de 0.5%, por lo tanto se puede decir que en atmósfera con limitada concentración de oxígeno, la arcilla no tiene efecto en la inflamabilidad del HIPS, posiblemente debido al tamaño micrométrico de las partículas de arcilla que se encuentran (sección 3.3.3) y que sólo pueden estar actuando como relleno. Con respecto

al empleo del TPP en el HIPS, los resultados mostraron que actúa como retardante a la flama, debido a que hay una dependencia del valor de índice de oxígeno con respecto a la concentración de TPP empleada en el HIPS. Partiendo de 18.8% que es el valor del índice de oxígeno para el HIPS virgen, se logra obtener un índice de oxígeno de 20.3% cuando se emplean 5 phr de TPP, lo cual representa un incremento del 1.5% y al emplear 10 phr de TPP el índice de oxígeno llega a 21.7%, que corresponde a un incremento del 2.9%. El índice de oxígeno es una medida de la concentración mínima de oxígeno (LOI) que permite sostener la combustión de la flama⁴³, por lo tanto, valores altos de LOI significa menor inflamabilidad del material. De acuerdo con este concepto y con los resultados obtenidos, el TPP actúa como inhibidor en la propagación de la flama del HIPS.

Tabla 3.5 Índice de oxígeno, resultados de la clasificación UL94-V y rapidez de combustión del HIPS con arcilla y TPP.

MATERIAL	ÍNDICE DE OXÍGENO [%]	UL94 POSICIÓN VERTICAL	RAPIDEZ DE COMBUSTIÓN (UL94-H) [mm/min]
HIPS	18.8	No clasificado	28
HIPS+ 5 phr MMT-Na ⁺	19.3	No clasificado	34
HIPS+ 5 phr TPP	20.3	No clasificado	Autoextingue por goteo
HIPS+10 phr TPP	21.7	No clasificado	Autoextingue por goteo

Con respecto a la evaluación de la inflamabilidad de las muestras, de acuerdo a los criterios de la norma UL94 posición vertical, la arcilla y el TPP presentes en el HIPS no muestran ningún efecto en la clasificación del material, aún cuando el TPP se emplea en 10 phr. Uno de los principales problemas que se presenta al evaluar las muestras de HIPS en posición vertical es el abundante goteo del material fundido durante la prueba. Después de la primera aplicación de la flama el material se extingue por goteo, sin embargo cuando se realiza la segunda aplicación el material continúa en combustión

con gran intensidad (Figura 3.31). Este comportamiento es la principal diferencia con respecto a la evaluación de la rapidez de combustión, la cual se realiza colocando la muestra en posición horizontal (ASTM D635 que corresponde a la norma UL94- posición horizontal). Los resultados de la rapidez de combustión del HIPS con arcilla y TPP. (ver Tabla 3.5) muestran que la presencia de la arcilla (5 phr MMT- Na^+) causa un incremento en esta propiedad (como se discutió en la sección 3.3), y con respecto a las muestras HIPS con TPP (5 y 10 phr) la flama se extingue debido al goteo. De acuerdo con los criterios de la norma UL94, primero se evalúan las propiedades de inflamabilidad de un material en posición horizontal, y si los resultados muestran que se reduce la velocidad de la flama o se extingue, entonces al evaluar estos materiales en posición vertical se espera que obtengan alguna clasificación en esta norma. Sin embargo, las muestras de HIPS con arcilla y TPP en posición vertical no obtuvieron ninguna clasificación debido principalmente al goteo.

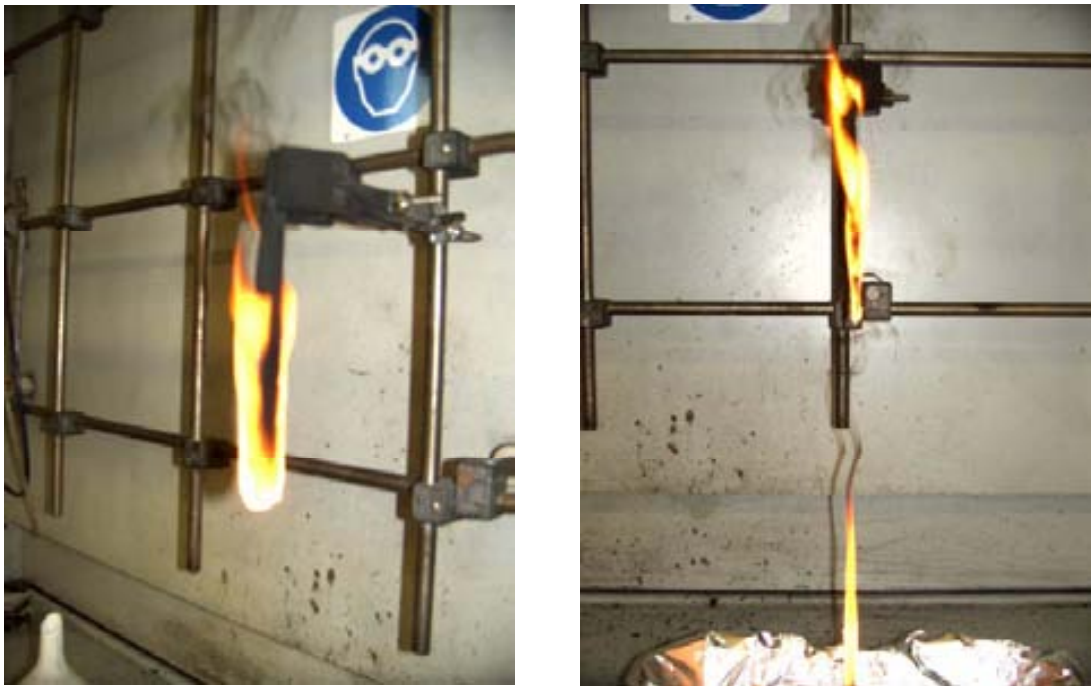


Figura 3.31 Evaluación de la inflamabilidad del HIPS+10 phr TPP de acuerdo a la norma UL94 posición vertical.

Como se ha mencionado, el abundante goteo del material durante las pruebas de inflamabilidad, especialmente por los métodos UL94, se ha relacionado con la

disminución de la viscosidad en flujo cortante por algunos autores⁴⁴, en nanocompuestos a base de polipropileno y arcilla montmorillonita modificada. Allí, se observaron claras diferencias en las características de goteo debido a los cambios en la viscosidad de los nanocompuestos, en donde las láminas de silicatos tendieron a incrementar la viscosidad del fundido y disminuir el goteo. Este cambio en la viscosidad coincidió con la disminución en la velocidad de la flama determinada en la prueba UL94 posición horizontal, con la reducción en la rapidez de liberación de calor y con un mayor tiempo de combustión para todos los materiales evaluados. En el caso del polipropileno se obtuvo la clasificación V2 de un nanoconpuesto al extinguirse por goteo.

Sin embargo en el estudio de las propiedades de inflamabilidad de HIPS con TPP, el goteo fue la causa de no clasificar, a pesar de que en posición horizontal el goteo representó una característica positiva al extinguirse la flama. Estos resultados podría parecer contradictorios, sin embargo el goteo puede ser una buena o mala característica, todo depende de la aplicación final que se desee del material y de las condiciones donde se desarrolle el fuego.

3.9.1.2. Comportamiento en combustión forzada evaluado por cono calorimétrico

Los resultados de las propiedades de combustión de HIPS+5 phr MMT-Na⁺ y HIPS+TPP (5 y 10 phr de TPP) evaluadas por cono calorimétrico se resumen en la Tabla 3.6. Los parámetros que se evaluaron son: tiempo de ignición, producción de residuos, calor total emitido (THE) por sus siglas en inglés “total heat evolved” el cual es una medida de la cantidad de material que se consume durante la combustión, área específica de extinción (SEA) por sus siglas en inglés “specific extinction area” que es una medida de los humos generados durante la combustión, la producción de monóxido de carbono (CO) y especialmente se evaluó la tasa de liberación de calor en el punto máximo (pkHRR) por sus sigla en inglés “heat release rate”. Este parámetro es la principal medida que indica la peligrosidad del fuego, es decir la facilidad con la que se desarrolla y la dimensión que puede alcanzar al continuar en contacto con material combustible.

Tabla 3.6 Datos obtenidos en cono calorimétrico del HIPS con MMT-Na⁺ y TPP

MATERIAL	Tiempo	Residuos	pkHRR	Δ				Δ
	de			PkHRR	THE	SEA	CO	CO
	ignición			[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[m ² /Kg]	[g/g]	[%]
HIPS	78	0	793	/	87	929	82	/
HIPS+ 5 phr MMT-Na ⁺	49	0	796	0	85	930	82	0
HIPS+ 5 phr TPP	61	1	703	-11	74	1000	97	+18
HIPS+10 phr TPP	51	2	804	+1	77	1330	111	+36

De los datos en la Tabla 3.6 se puede observar que el tiempo de ignición de las mezclas se reduce con respecto al valor del HIPS. Por lo tanto, el proceso de combustión de las mezclas se inicia con mayor rapidez que en el polímero puro; esta característica se observa usualmente en materiales con nanopartículas dispersas a escala nanométrica, ya sea una morfología exfoliada o intercalada. Sin embargo en el caso de HIPS+5 phr MMT-Na⁺, que no presentó exfoliación de las partículas de arcilla se observa el mismo comportamiento (Figura 3.4 sección 3.2.3). El tiempo de ignición también se reduce en las mezclas que no contienen arcilla como HIPS y TPP, por lo tanto este comportamiento podría ser una característica de materiales híbridos orgánico-inorgánico.

Sobre la generación de residuos al finalizar el proceso de combustión, los resultados muestran que es muy pobre en los tres casos evaluados, prácticamente se puede decir que no hay formación de residuos, aún con la adición de 5 phr de MMT-Na⁺. Debido a que la arcilla sólo está como carga en el HIPS y que son partículas finas de muy baja densidad, posiblemente durante la combustión del polímero la arcilla es arrastrada a la fase gas junto con los gases de la combustión.

En la Figura 3.32 se presenta la tasa de liberación de calor con respecto al tiempo de combustión de las mezclas HIPS+5 phr MMT-Na⁺ y HIPS+TPP (5 y 10 phr de TPP), y no se observa influencia de la arcilla en este parámetro. El empleo de TPP en el HIPS sí muestra efecto como agente retardante a la flama, ya que cuando se utiliza

una concentración de 5 phr el pkHRR se reduce 11%, sin embargo al incrementar la concentración de TPP (10 phr) la tasa de liberación de calor incrementa 1%, posiblemente debido a la oxidación del fósforo. También se observó que el SEA y la producción de monóxido de carbono se incrementan con el aumento de la concentración de TPP. El CO se incrementa 18%, con respecto al HIPS, cuando se adicionan 5phr de TPP y 36% al adicionar 10 phr. Estos datos indican que la presencia del TPP en el HIPS induce mayor producción de humos, lo cual es una característica de una combustión incompleta y una indicación de que el TPP actúa como retardante a la flama en la fase gas, de acuerdo a las reacciones presentadas en las páginas 5 y 7. Los resultados obtenidos proporcionan información importante con respecto a la concentración de TPP que se puede emplear como retardante a la flama en el HIPS, ya que incrementar la concentración no implica que disminuya en proporción la tasa de liberación de calor, sino por el contrario podría tener efectos antagónicos.

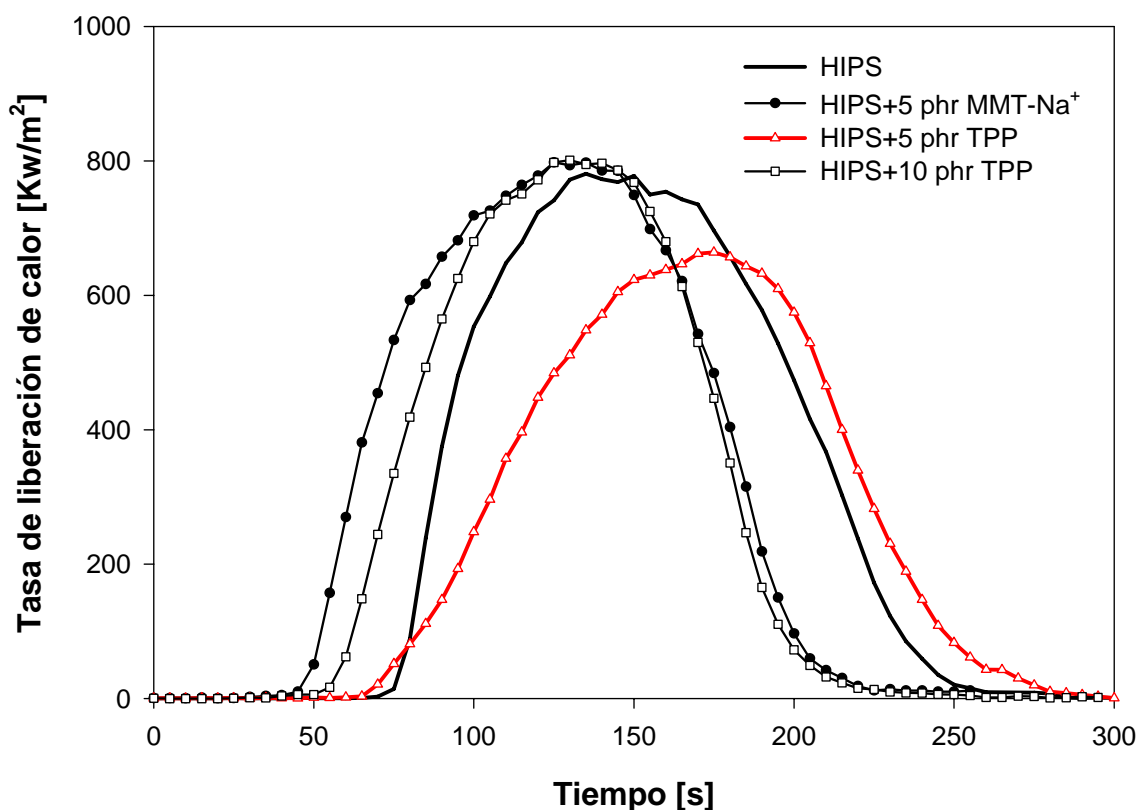


Figura 3.32 Tasa de liberación de calor con respecto al tiempo las mezclas e HIPS+5 phr MMT-Na⁺ y HIPS+TPP (5 y 10 phr de TPP).

3.9.2 Sistema HIPS-PET con arcilla y TPP

Se evaluó el comportamiento ante el fuego del sistema HIPS+10 phr PET (HIPS-PET) con la adición de MMT-Na⁺ (5 phr) y TPP (5 phr) como retardante a la flama.

3.9.2.1 Propiedades de inflamabilidad evaluadas en la determinación de índice de oxígeno y UL94-V

En la Tabla 3.7, se muestran los resultados de la evaluación de índice de oxígeno y la norma UL94-V. En cuanto a la clasificación de la norma UL94-V se observa que el PET alcanzó la máxima clasificación (V0), a pesar de las dos aplicaciones de la flama la muestra no arde ni gotea. Este comportamiento muestra la baja inflamabilidad que posee el PET. Sin embargo, en los sistemas HIPS-PET con arcilla y TPP no fue posible clasificarlos debido a su alta inflamabilidad, continúan en combustión desde la primera aplicación de la flama.

Tabla 3.7 Índice de oxígeno y resultados de la clasificación UL94-V de los sistemas de HIPS+10 phr PET con arcilla y TPP.

MATERIAL	ÍNDICE DE OXÍGENO [%]	UL94 POSICIÓN VERTICAL
HIPS	18.8	No clasificado
PET	24.9	V0
HIPS+ 10 phr PET	19.3	No clasificado
HIPS+10 phr PET+5 phr MMT-Na ⁺	19.7	No clasificado
HIPS+10 phr PET+5 phr TPP	20.5	No clasificado

De acuerdo a la concentración mínima de oxígeno evaluada con la prueba de LOI, el PET una vez más muestra menores propiedades de inflamabilidad con respecto

al HIPS, su índice de oxígeno es de 24.9% que corresponde a ~6% mayor que el HIPS. Sin embargo con la adición de PET en el HIPS no se observa algún incremento importante en el índice de oxígeno. El sistema HIPS-PET mostró 0.5% de índice de oxígeno mayor al HIPS. La adición de arcilla a la mezcla HIPS-PET presentó un incremento en el valor del índice de oxígeno de 0.9% y la adición de TPP en el sistema HIPS-PET incrementa 1.7% el valor del índice de oxígeno, con respecto al HIPS. Comparando los resultados de la Tabla 3.5, donde se evaluó la influencia de la arcilla y TPP en el HIPS y la Tabla 3.7, se puede observar la influencia de los mismos aditivos en el sistema HIPS-PET, se puede indicar que a pesar de las características inherentes del PET como polímero formador de residuos éste no influye en las propiedades de inflamabilidad del HIPS, evaluadas por la determinación de índice de oxígeno, ya que los resultados con PET en el HIPS y sin PET son muy similares. El PET no contribuye en la retardación a la flama del HIPS en la fase gas.

3.9.2.2 Comportamiento en combustión forzada evaluado por cono calorimétrico

Las propiedades de combustión de los sistemas HIPS-PET con arcilla y TPP se evaluaron en cono calorimétrico, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Datos obtenidos del cono calorimétrico de los sistemas HIPS-PET con MMT-Na⁺ y TPP.

MATERIAL	Tiempo	Residuos	Δ				SEA	CO	Δ
	de		pkHRR	PkHRR	THE	CO			
	ignición		[kW/m ²]	[%]	[MJ/m ²]	[m ² /Kg]			[g/g]
	[s]	[%]	[kW/m ²]	[%]	[MJ/m ²]	[m ² /Kg]	[g/g]	[%]	
HIPS	78	0	793	/	87	929	82	/	
PET	112	9	580	-27	48	334	34	-58	
HIPS+ 10 phr PET	57	0	636	-20	66	740	60	-26	
HIPS+10 phr PET+5 phr MMT-Na ⁺	52	3	642	-19	74	833	70	-14	
HIPS+10phr PET+5 phr TPP	54	2	788	-1	75	1314	108	+31	

De los resultados que se presentan en la Tabla 3.8, se puede observar que el tiempo de ignición del PET es mayor al del HIPS, sin embargo en los sistemas HIPS-

PET con arcilla y con TPP se reduce. Los valores son muy similares en los tres sistemas, por lo tanto el inicio del proceso de combustión del sistema HIPS-PET no es afectado por la presencia de la arcilla ni el TPP.

Con respecto a la formación de residuos de los sistemas HIPS-PET, prácticamente no se encontraron diferencias en comparación con HIPS. Es importante señalar que a pesar del hecho que el PET presenta formación de residuos al finalizar el proceso de combustión (9%), cuando se mezcla con el HIPS sólo se obtiene una pequeña cantidad de residuos, que cubre ligeramente la superficie. Probablemente durante el proceso de combustión los residuos formados en la primera etapa, por la fase de PET en el HIPS, son compuestos ricos en hidrógeno los cuales en la segunda etapa de la descomposición no logran permanecer como tales produciendo material combustible.



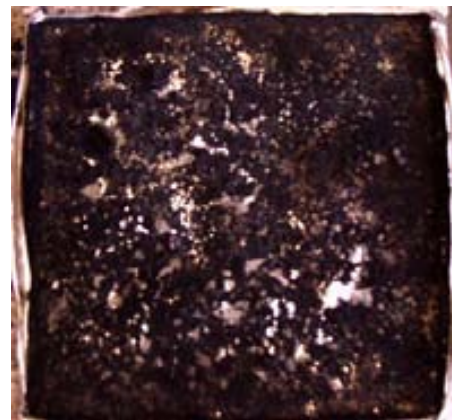
HIPS



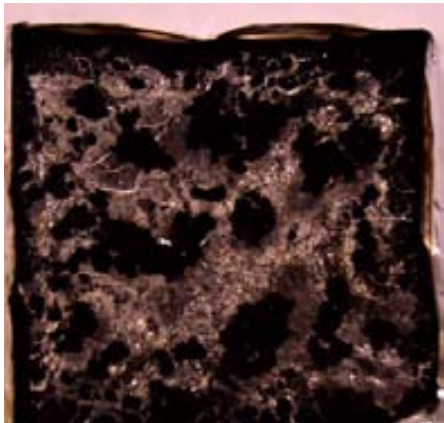
PET



HIPS-PET



HIPS-PET+5 phr MMT-Na⁺



HIPS-PET+5 phr TPP

Figura 3.33 Residuos del HIPS, PET y de los sistemas HIPS+10 phr PET (HIPS-PET) con arcilla y TPP, al finalizar la prueba de combustión por cono calorimétrico.

Las curvas de la tasa de liberación de calor para el HIPS y los sistemas HIPS-PET con MMT-Na⁺ y TPP se muestran en la Figura 3.34. Se observa que la tasa de

liberación de calor en su punto máximo (pkHRR) se reduce 20 y 19% en las mezclas HIPS+10 phr PET y HIPS+10 phr PET+5 phr arcilla respectivamente. Estos valores representan la máxima reducción que se ha observado en los diferentes sistemas con respecto al HIPS como polímero puro. La reducción del pkHRR en la mezcla HIPS-PET se atribuye a la presencia de las microesferas de PET distribuidas en la superficie de HIPS que por su inherente tendencia a la formación de residuos de carbono generan una capa que impide, por algún tiempo, la pérdida de masa y la liberación de calor del HIPS. Sin embargo, los residuos de carbono formados por las esferas de PET no logran una estructura estable, por lo que al finalizar el proceso de combustión estos residuos no permanecen en el remanente de la combustión. Este comportamiento se puede observar en la forma de la curva de la tasa de liberación de calor del sistema HIPS-PET, la cual muestra el punto máximo de liberación de calor casi al final del proceso de combustión, lo que confirma que al inicio de la degradación del sistema HIPS-PET (descomposición primaria) los residuos formados logran proteger al polímero de la flama, pero al continuar la degradación, en la descomposición secundaria, los residuos no permanecen estables y finalmente todo el material es parte de la combustión.

Otra característica importante que mostraron los sistemas HIPS-PET, es la menor producción de monóxido de carbono. La mezcla HIPS+10 phr PET presentó 26% menos que el HIPS y la mezcla HIPS+10 phr PET+5 phr arcilla mostró 14% menos con respecto al HIPS, el SEA para estos sistemas se reduce 20 y 10% respectivamente. Estos resultados indican que en las mezclas HIPS-PET y HIPS-PET-arcilla se lleva a cabo una mejor combustión con la presencia de PET en el HIPS, lo que representa una ventaja en la disminución de productos nocivos.

Con respecto a la adición de TPP en la mezcla HIPS-PET, los resultados del cono calorimétrico indican que no contribuye en la reducción de las propiedades de inflamabilidad del HIPS, ya que al estar presente la tasa de liberación de calor sólo se reduce 1%. También se observa que la producción de monóxido de carbono se incrementa 31% y los gases generados cuantificados, por el área específica de extinción (m^2/Kg), se incrementan ~40%, lo que significa que el TPP tiene un efecto antagónico en el sistema HIPS-PET, mientras que en el HIPS empleando la misma concentración, sí actúa como retardante a la flama. El fosfito de trifenilo, con la presencia del PET

durante el proceso combustión, tiende a degradarse generando mayor cantidad de productos volátiles e induciendo una reacción de combustión incompleta.

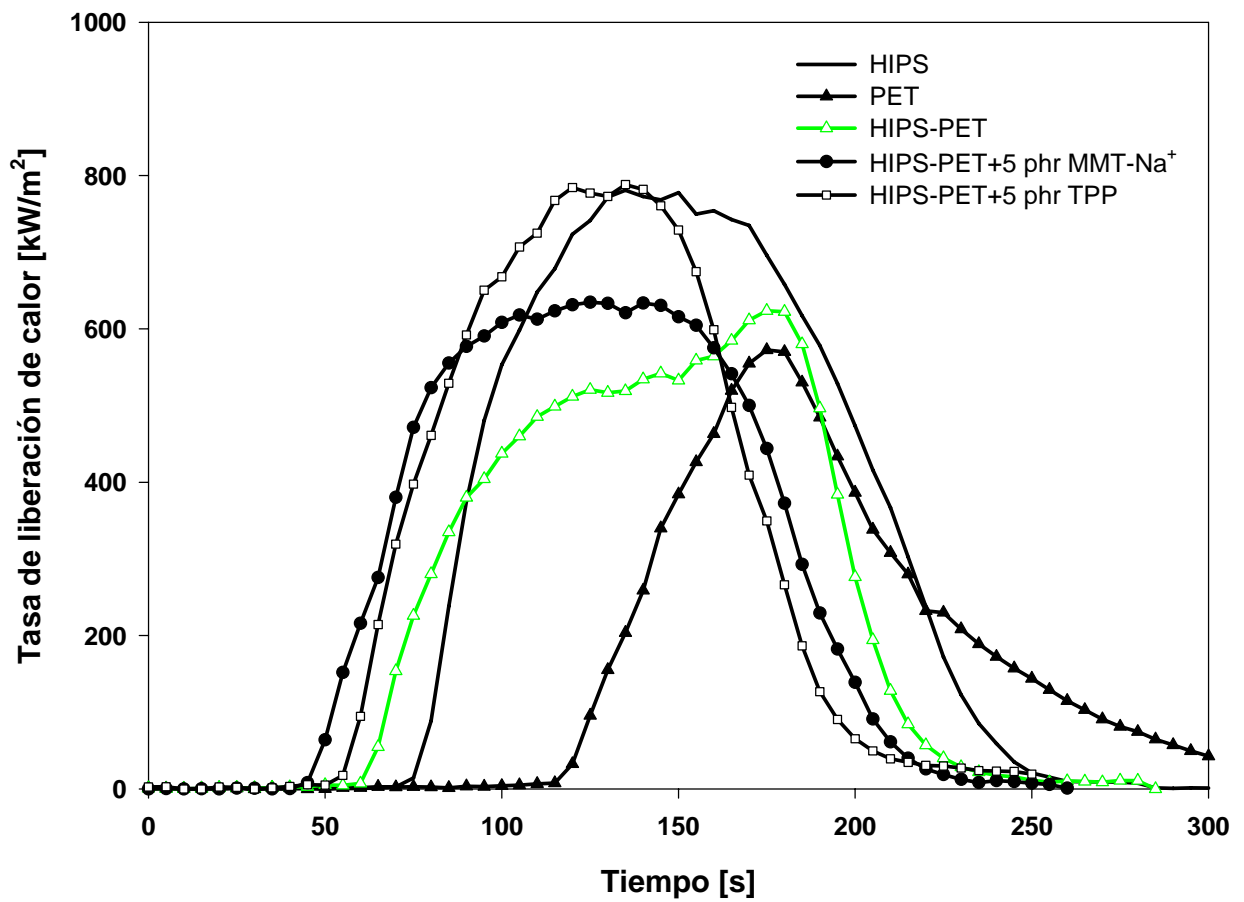


Figura 3.34 Tasa de liberación de calor con respecto al tiempo del HIPS, PET y de los sistemas HIPS+10 phr PET (HIPS-PET) con MMT-Na⁺ y TPP.

3.9.2.3 Estabilidad térmica por análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los sistemas HIPS-PET con la adición de MMT-Na⁺ y TPP se estudió por análisis termogravimétrico, donde se evaluaron las principales temperaturas de degradación. La temperatura de degradación inicial corresponde cuando el polímero ha perdido el 10% de su peso (T₁₀) y la temperatura de degradación principal se evalúa cuando se ha perdido el 50% del peso (T₅₀); así como también se cuantificó la cantidad de residuos formados a una temperatura de 600°C. El análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Los resultados de la estabilidad térmica se presentan en la Tabla 3.9 y en la Figura 3.35. Se muestra que las mezclas HIPS-PET inician la degradación (T₁₀) a menor temperatura con respecto al HIPS, -3°C los sistemas HIPS+10 phr PET y HIPS+10 phr PET+5 phr MMT-Na⁺, y el sistema HIPS+10phr PET+5 phr TPP presentó -35°C. Este comportamiento indica que posiblemente en estos sistemas el proceso de combustión se inicia primero con respecto al HIPS. De los datos de la Tabla 8, también se puede observar que la temperatura de degradación inicial del PET sólo es mayor 6°C con respecto al HIPS, sin embargo al llevarse a cabo la degradación principal (pérdida del 50% del peso) la temperatura de degradación del PET se incrementa 13°C, lo que indica la mayor estabilidad térmica que posee con respecto al HIPS. En las mezclas HIPS-PET y HIPS-PET-MMT-Na⁺ no se incrementa la estabilidad térmica del HIPS ya que la temperatura de degradación principal (T₅₀) sólo es mayor 1 y 2 °C respectivamente, en comparación con el HIPS. Sin embargo en el sistema HIPS-PET-TPP se incrementó la temperatura de degradación principal 8°C con respecto al HIPS, lo que significa que el TPP bajo las condiciones de prueba sí contribuye a la estabilidad térmica del HIPS.

Con respecto a la formación de residuos, los resultados del análisis termogravimétrico de la mezcla HIPS-PET no presenta residuos al finalizar el análisis y la mezcla HIPS-PET-MMT-Na⁺ genera 4%, los cuales podrían corresponder a la cantidad de arcilla adicionada. Y la mezcla HIPS-PET-TPP sólo genera +1% con respecto al HIPS lo cual no es un incremento importante.

Tabla 3.9 Temperaturas de degradación y formación de residuos de las mezclas HIPS-PET con arcilla y TPP.

MUESTRA	T ₁₀ [°C]	T ₅₀ [°C]	Residuos [%]
HIPS	382	403	1.5
PET	388	416	22.8
HIPS+ 10 phr PET	379	404	0
HIPS+10phr PET+5 phr MMT-Na ⁺	379	405	4.1
HIPS+10phr PET+5 phr TPP	347	411	2.5

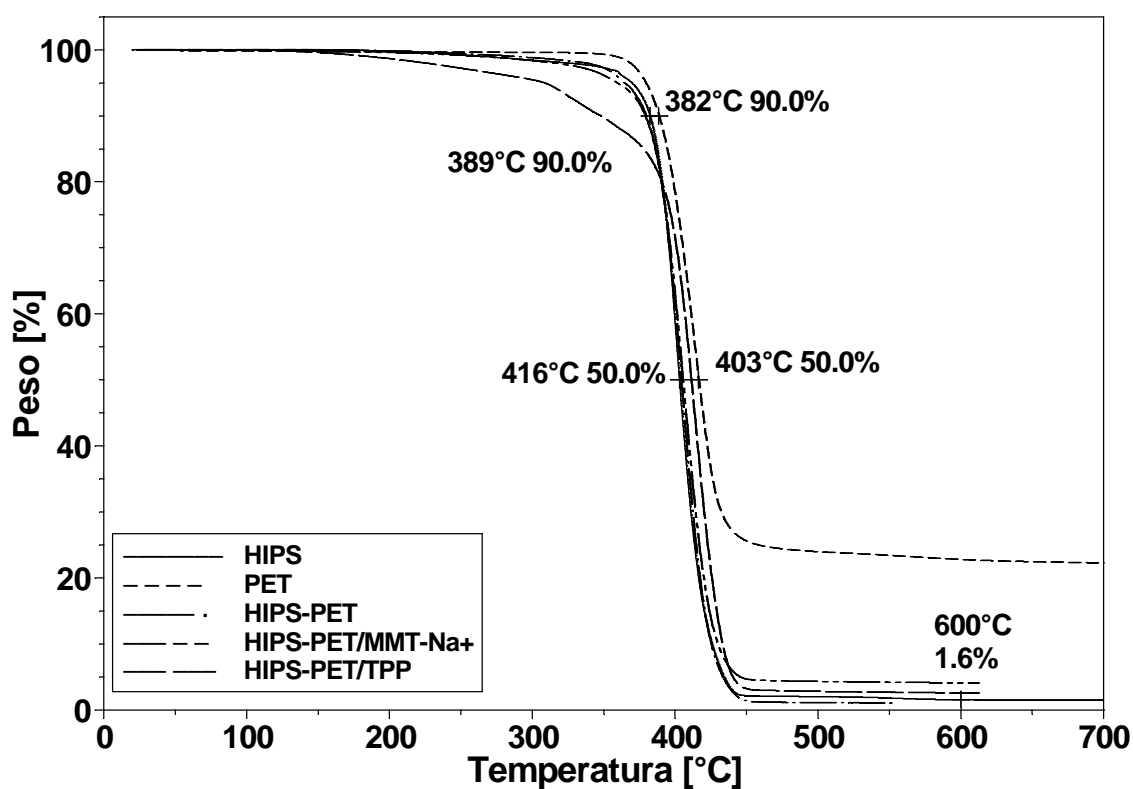
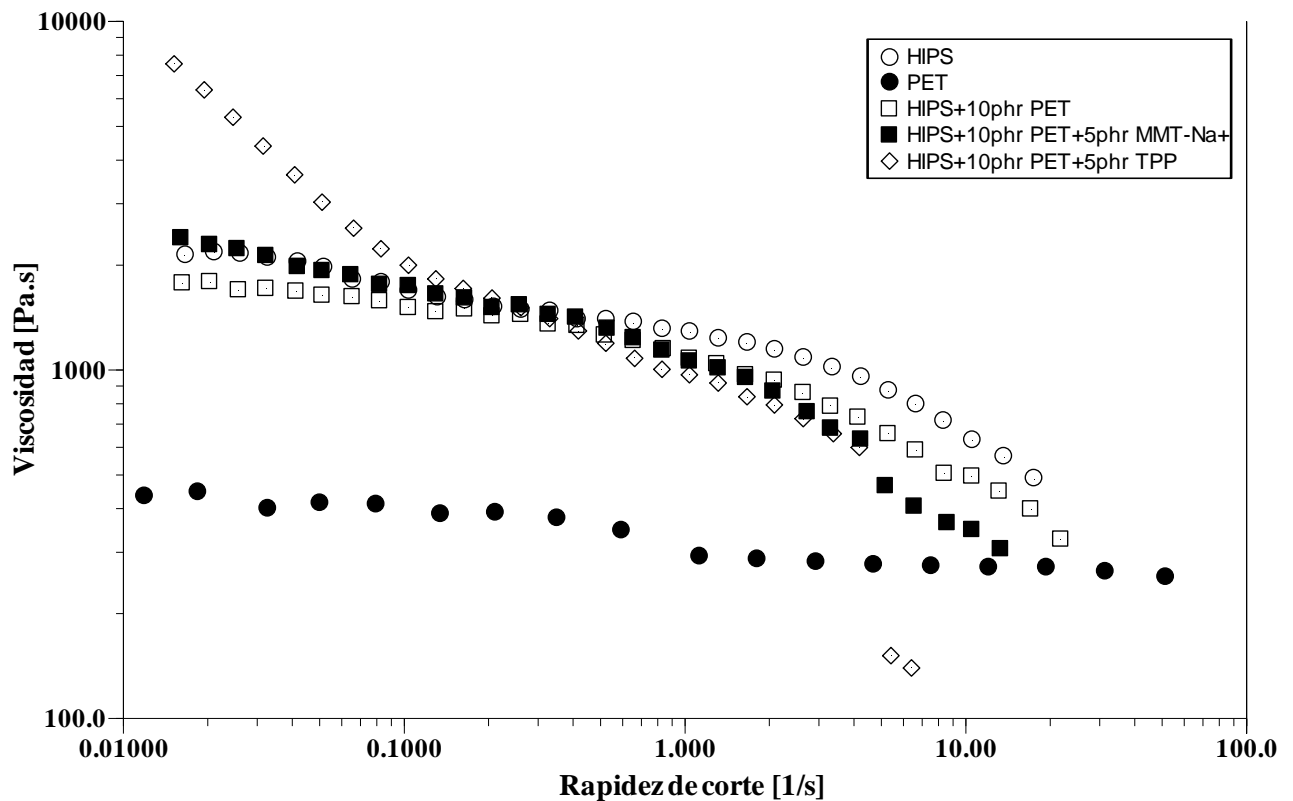


Figura 3.35 Curvas de TGA del HIPS, PET y los sistemas HIPS-PET con MMT-Na⁺ y TPP.

3.9.2.4 Viscosidad en corte simple y viscosidad compleja

Las propiedades reológicas de los sistemas HIPS-PET con arcilla y TPP se evaluaron por medio del análisis de la viscosidad en corte simple y de la dependencia térmica de la viscosidad en flujo oscilatorio.



embargo, en el intervalo de corte alto ($1.0-10 \text{ s}^{-1}$) la mezcla presenta mayor adelgazamiento con respecto al HIPS y al sistema HIPS-PET.

Con respecto a la adición de TPP, la mezcla HIPS-PET-TPP mostró un comportamiento diferente, ya que en la región de bajo corte ($0.01-0.1 \text{ s}^{-1}$) presenta la viscosidad más alta, con respecto a los otros sistemas. Sin embargo, el adelgazamiento al corte es muy drástico, sobre todo en la primera década, lo que significa mayor flujo del polímero en la fase condensada durante el proceso de combustión.

En la Figura 3.37 se muestra la dependencia térmica de la viscosidad compleja del HIPS, PET y de las mezclas HIPS-PET adicionando arcilla y TPP. Las mezclas HIPS-PET y HIPS-PET-MMT presentan un comportamiento muy similar al del HIPS, en donde las curvas de viscosidad compleja prácticamente se sobreponen. La mezcla HIPS-PET con TPP presenta mayor viscosidad en el rango de 250 a 350°C . Sin embargo, al incrementar la temperatura el comportamiento es muy similar a los otros sistemas HIPS-PET. La temperatura de degradación que se observa con el inicio del incremento de la viscosidad compleja es muy similar para el HIPS y las tres mezclas HIPS-PET. Los resultados concuerdan con el análisis termogravimétrico, donde se encontró que la temperatura de degradación inicial es muy similar para las mezclas HIPS-PET.

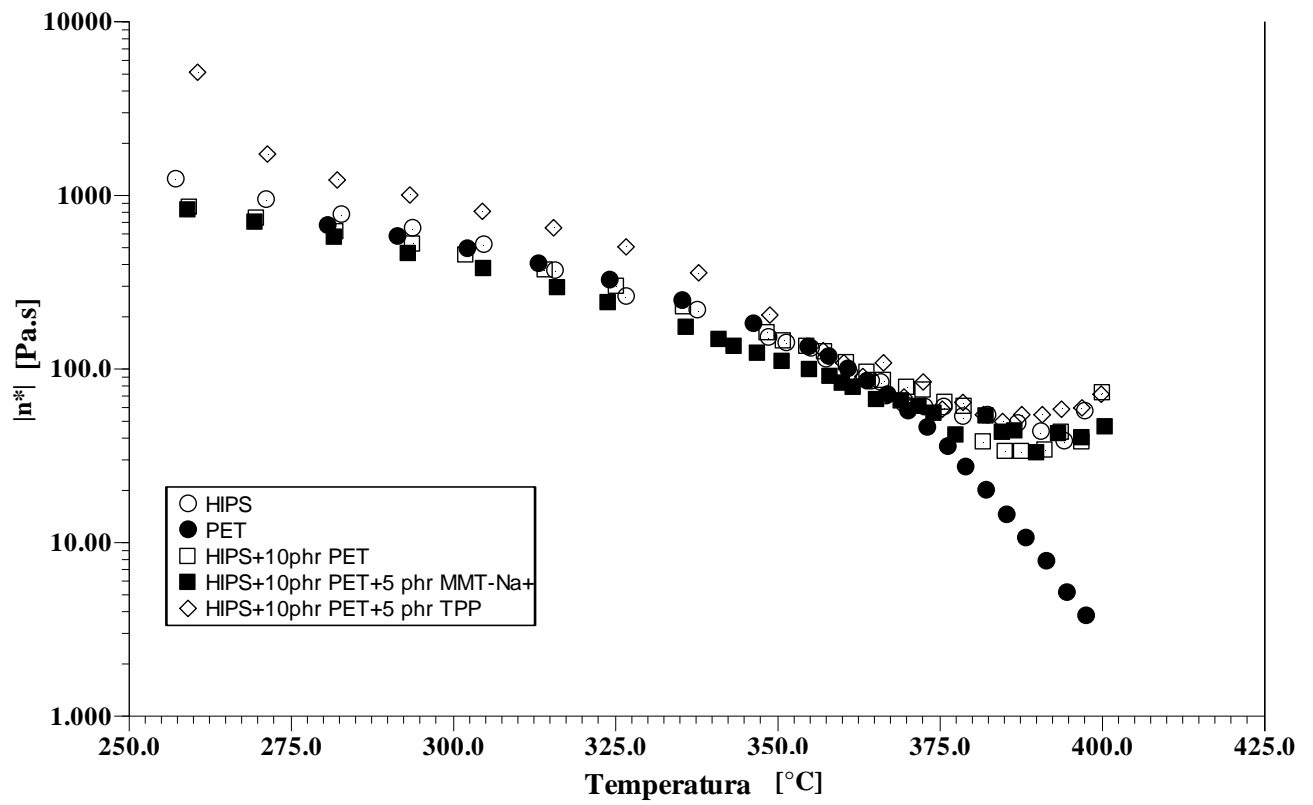


Figura 3.37 Viscosidad compleja con respecto a la temperatura del HIPS, PET y las mezclas HIPS-PET con MMT-Na⁺ y TPP.

3.9.3 Nanocompuesto de HIPS con TPP obtenido por diferentes procesos de extrusión

La mezcla HIPS+5 phr MMT-Na⁺+5 phr TPP (HIPS-MMT/TPP) se obtuvo por tres procesos de extrusión con el objetivo de mejorar la dispersión de la arcilla y el retardante a la flama. Los procesos de extrusión empleados fueron: doble husillo (DH), monohusillo adaptado con un cabezal mezclador que genera esfuerzos extensionales (MH-CM) y extrusión monohusillo-cabezal-mezclador con un sistema de ultrasonido (MH-CMU).

3.9.3.1 Morfología

Por medio de análisis de rayos X y microscopía de barrido (SEM) se evaluó la morfología de las mezclas HIPS+5phr MMT-Na⁺+5phr TPP obtenidas por diferentes procesos de extrusión. En la Figura 3.38 se muestra el patrón de difracción de rayos X, en el cual se puede observar la señal de difracción de la mezcla MMT/TPP ($2\theta=7.3$) asociada al arreglo cristalino de la arcilla montmorillonita. Las mezclas HIPS-MMT/TPP procesadas por los tres tipos de extrusión presentan un patrón de difracción similar, en el que no se observan las señales de difracción en el intervalo de $2\theta=0-10$, lo que posiblemente indica intercalación de las mezclas debido a la ausencia del pico asociado al arreglo cristalino de la arcilla montmorillonita.

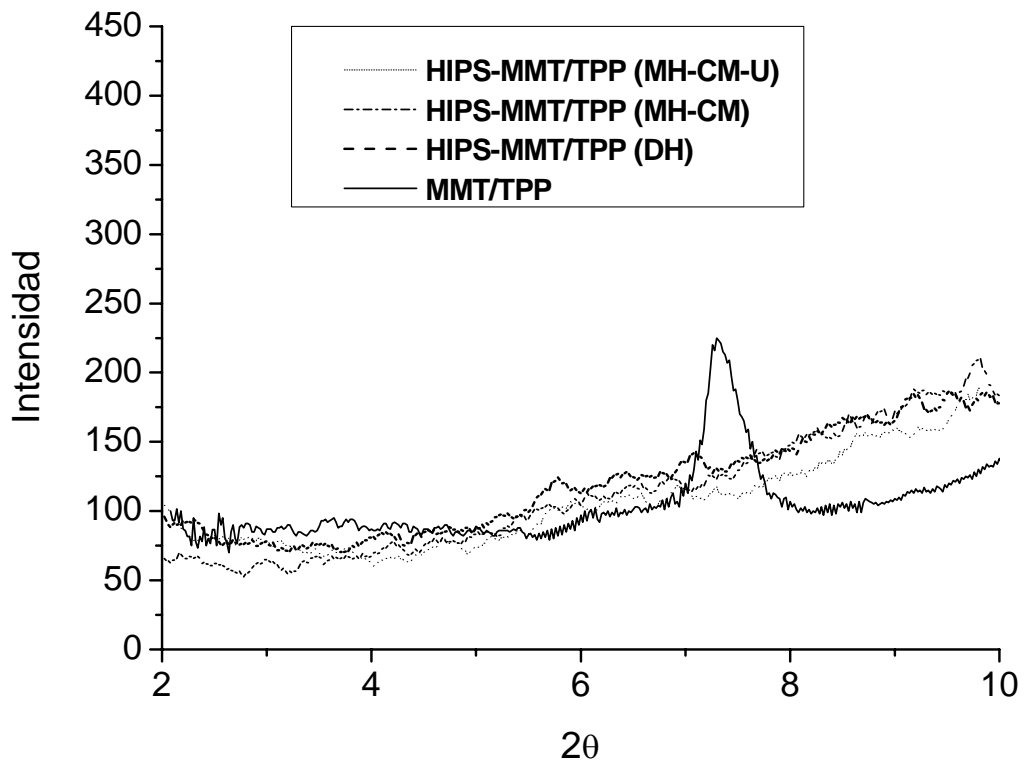


Figura 3.38 Patrón de difracción de rayos X de la mezcla HIPS+5 phr MMT- Na^+ +5 phr TPP obtenida por diferentes procesos de extrusión. Doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

De acuerdo con el análisis de microscopia de barrido (SEM) y el mapeo de elementos (Figura 3.39), las mezclas procesadas en extrusor monohusillo con cabezal mezclador y con el sistema de ultrasonido muestran dos tipos de morfologías que consisten en aglomerados dispersos de diferentes tamaños; estos aglomerados contienen principalmente átomos de silicio. En los dos casos de extrusión monohusillo se pueden distinguir dos tipos de escalas, una a escala nanométrica y otra a escala micrométrica. En la mezcla obtenida por extrusión doble husillo no se observó la presencia de pequeños aglomerados o dispersión de partículas de silicio, sólo se observan aglomerados de arcilla de tamaño micrométrico. Con respecto a la distribución del TPP se encontró que en las dos mezclas obtenidas con extrusor monohusillo, las partículas de fósforo están distribuidas conjuntamente con las partículas de silicio. Sin embargo, en la mezcla procesada en extrusor doble husillo no se observaron partículas de fósforo, lo cual indica que por este proceso de extrusión el TPP no se logra dispersar, sino que está intercalado en los aglomerados de arcilla, por lo tanto, la distribución del TPP depende del grado de dispersión que se logre de las partículas de arcilla. De estos resultados se concluye que por medio del proceso de extrusión monohusillo con cabezal mezclador se generan mayores esfuerzos extensionales con lo cual se mejora la dispersión de la arcilla y el TPP, con respecto al extrusor doble husillo.

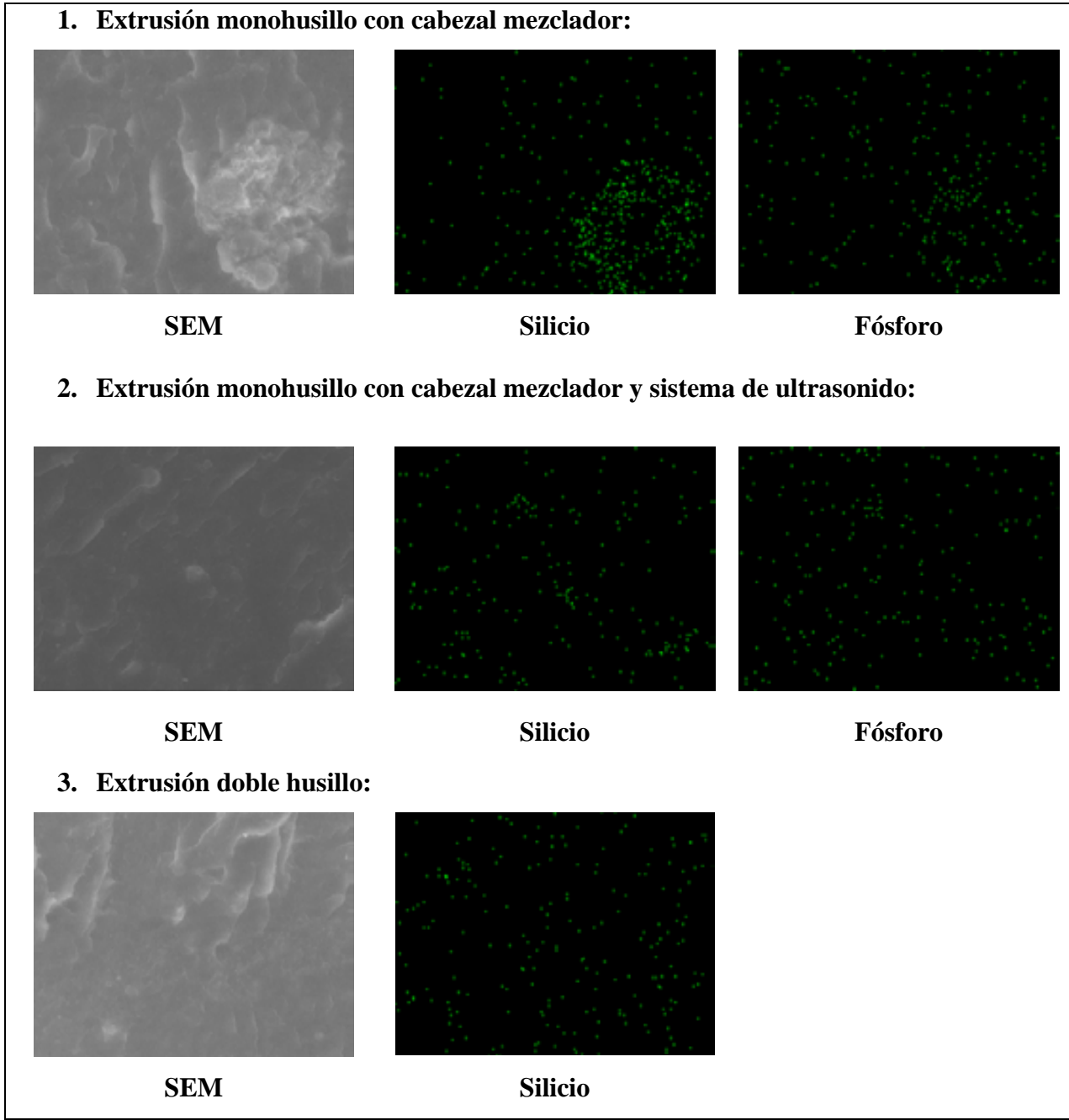


Figura 3.39 Micrografías de la superficie fracturada y mapeo de elementos de las mezclas HIPS+5 phr MMT-Na⁺+5 phr TPP, obtenidas por diferentes procesos de extrusión.

3.9.3.2 Propiedades de inflamabilidad evaluadas en la determinación de índice de oxígeno y UL94-V

En la Tabla 3.10, se muestran los resultados de la evaluación de índice de oxígeno y la norma UL94-V. Los diferentes procesos de extrusión de la mezcla HIPS-MMT/TPP no influyeron notablemente en las propiedades de inflamabilidad, ya que con respecto a la norma UL94-V no se obtuvo ninguna clasificación. El comportamiento fue muy similar al HIPS virgen, abundante goteo y desde la primera aplicación de la flama el material permaneció en combustión. En cuanto a los valores de LOI no se observan incrementos significativos. La muestra procesada por extrusión monohusillo-cabezal mezclador mostró el mayor incremento, el cual fue de 1.4%, con respecto al HIPS. Los resultados de las muestras obtenidas por extrusión doble husillo y monohusillo-cabezal mezclador con ultrasonido presentaron valores cercanos al HIPS.

Tabla 3.10 Índice de oxígeno y resultados de la clasificación UL94-V de las mezclas HIPS-MMT/TPP obtenidas por diferentes procesos de extrusión.

MATERIAL	ÍNDICE DE OXÍGENO [%]	UL94 POSICIÓN VERTICAL
HIPS	18.8	No clasificado
HIPS-MMT/TPP (DH)	19.2	No clasificado
HIPS-MMT/TPP (MH-CM)	19.6	No clasificado
HIPS-MMT/TPP (MH-CMU)	19.4	No clasificado

Proceso de extrusión: doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

3.9.3.3 Comportamiento en combustión forzada evaluado por cono calorimétrico.

Los resultados de las propiedades de combustión evaluadas por cono calorimétrico se resumen en la Tabla 3.11. Los datos muestran que en los tres casos de extrusión, el tiempo de ignición es menor con respecto al HIPS, presentando el tiempo más corto la mezcla obtenida con extrusor monohusillo-cabezal. La reducción del tiempo de ignición en los tres casos se atribuye a la presencia de las nanopartículas que inducen mayor movilidad del polímero fundido y con ello promueven el inicio del proceso de combustión en menor tiempo. Con respecto a la formación de residuos, prácticamente las tres mezclas presentaron los mismos valores, 4 y 5%, los cuales podrían corresponder a la concentración de arcilla adicionada. En este caso al estar intercalada con el TPP no es arrastrada junto con los gases de la combustión y permanece como residuo.

Tabla 3.11 Datos obtenidos del cono calorimétrico de los sistemas HIPS-PET con MMT-Na⁺ y TPP.

MATERIAL	Tiempo	Residuos	Δ		THE	SEA	CO	Δ
	de ignición		pkHRR	PkHRR				CO
	[s]	[%]	[kW/m ²]	[%]	[MJ/m ²]	[m ² /Kg]	[g/g]	[%]
HIPS	78	0	793	/	87	929	82	/
HIPS-MMT/TPP(DH)	42	5	814	+3	75	773	74	-10
HIPS-MMT/TPP(MH-CM)	37	4	693	-13	89	1320	84	+3
HIPS-MMT/TPP(MH-CMU)	49	4	724	-6	87	1339	86	+6

Proceso de extrusión: doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

Las curvas de la tasa de liberación de calor de las mezclas HIPS-MMT/TPP se muestran en la Figura 3.40. Se observa que el punto máximo (pkHRR) de la tasa de liberación de calor se reduce 13%, con respecto al HIPS, cuando la mezcla se obtiene por extrusión monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM). La reducción del pkHRR de la mezcla obtenida con cabezal mezclador y el sistema de ultrasonido (MH-CMU) es de 6%. Sin embargo, el pkHRR de la mezcla obtenida por doble husillo no disminuye este parámetro, por el contrario se incrementa 3%.

La reducción en la tasa de liberación de calor se atribuye a la dispersión y distribución de las partículas de arcilla y de TPP obtenida por el proceso de extrusión mono-husillo con el cabezal mezclador y el sistema de ultrasonido, donde las láminas de arcilla distribuidas forman la barrera en la superficie del polímero en combustión y las partículas de fósforo actúan como retardantes a la flama. Aparentemente el TPP ejerce acción como retardante a la flama en la fase gas ya que no se observan importantes incrementos en la formación de residuos, la producción de humos (SEA) se incrementa 40% aproximadamente para las dos mezclas y la generación de monóxido de carbono incrementa 3 y 6% cuando las mezclas se obtienen por extrusión monohusillo con cabezal mezclador y monohusillo con cabezal mezclador y sistema ultrasonido respectivamente.

La distribución de las partículas de arcilla muestra un importante efecto en la tasa de liberación de calor, ya que cuando no se logran dispersar los tactoides de arcilla intercalada con TPP, como en el caso de extrusión doble husillo, no sólo no se reduce la tasa de liberación de calor sino por el contrario se observa un incremento de este parámetro (+3%). Es importante señalar que en algunos estudios⁴⁵, sobre el comportamiento ante el fuego de los nanocompuestos, se ha hecho énfasis en que cuando se obtiene un microcompuesto la reducción en la tasa de liberación de calor es mínima o no hay disminución. Sin embargo, en el caso del HIPS la ausencia de partículas dispersas a escala nanométrica induce un incremento en la tasa de liberación de calor.

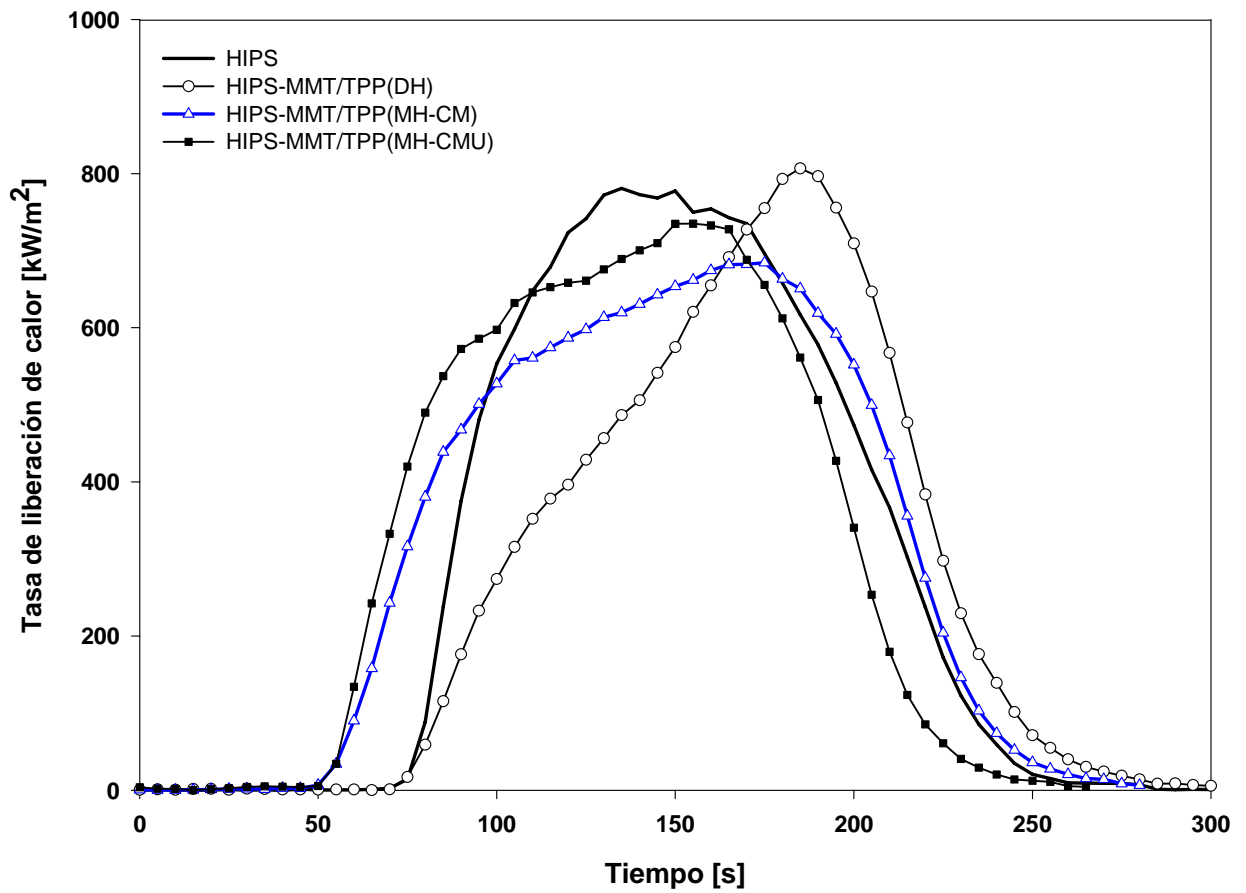


Figura 3.40 Tasa de liberación de calor con respecto al tiempo de las mezclas HIPS-MMT/TPP obtenidas por extrusión doble husillo (DH), extrusión monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y por extrusión monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

3.9.3.4 Estabilidad térmica por análisis termogravimétrico

Se evaluó la estabilidad térmica de la mezcla HIPS-MMT-TPP obtenida por los diferentes procesos de extrusión, por análisis termogravimétrico. En la Tabla 3.12 se reporta la temperatura inicial de la degradación (T_{10}), la temperatura de la degradación principal (T_{50}) y el porcentaje de residuos a la temperatura de 600°C. El análisis se realizó en atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Tabla 3.12 Temperaturas de degradación y formación de residuos de la mezcla HIPS-MMT/TPP.

MUESTRA	T_{10} [°C]	T_{50} [°C]	Residuos [%]
HIPS	382	403	1.5
HIPS-MMT/TPP (DH)	370	403	4.4
HIPS-MMT/TPP (MH-CM)	377	408	4.8
HIPS-MMT/TPP (MH-CMU)	379	409	5.0

Proceso de extrusión: doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

En la Figura 3.41 se muestran las curvas de pérdida de peso con respecto a la temperatura y se observa que la mezcla obtenida por extrusión doble husillo presenta menor temperatura en el inicio de la degradación térmica, 12°C con respecto al HIPS, y la temperatura de degradación principal no se modifica. Los datos indican que posiblemente el proceso de combustión en esta mezcla se inicia a menor temperatura y además no se incrementa la estabilidad térmica.

Con respecto a las mezclas obtenidas en extrusión monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido también mostraron menor T_{10} . Sin embargo, la temperatura de degradación principal (T_{50}) se incrementa 5 y 6°C con respecto al HIPS. El proceso de extrusión monohusillo con cabezal mezclador incrementa la estabilidad térmica del HIPS posiblemente debido a la dispersión de la arcilla y TPP en el HIPS. En cuanto a los residuos de las mezclas, a una temperatura de 600°C no se observan importantes incrementos puesto que los valores podrían corresponder a la cantidad de arcilla adicionada.

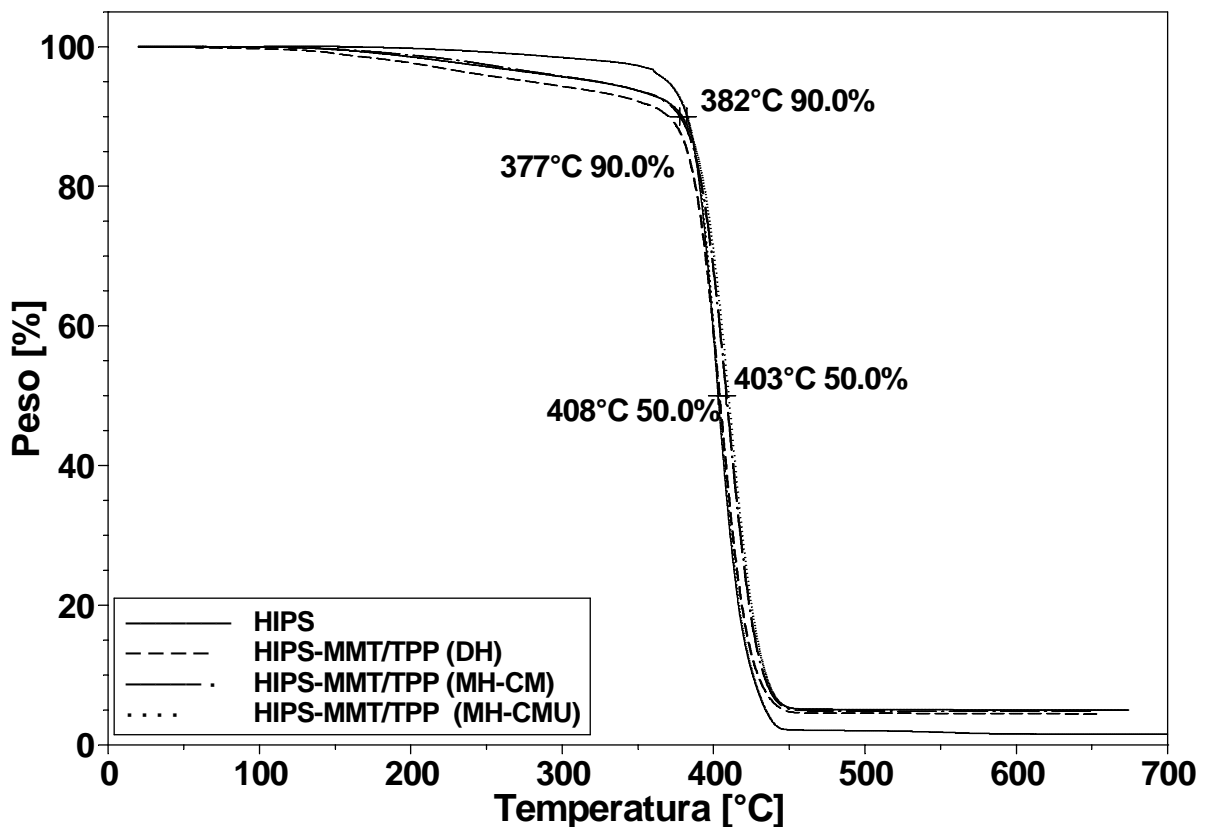


Figura 3.41 Curvas de TGA de la mezcla HIPS-MMT/TPP obtenida por extrusión doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

3.9.3.5 Propiedades reológicas

La influencia de los diferentes procesos de extrusión de de la mezcla HIPS-MMT/TPP en las propiedades reológicas se evaluó con la determinación de la viscosidad en corte simple, la viscosidad compleja con respecto a la temperatura y la determinación del módulo elástico y viscoso en flujo oscilatorio.

En la Figura 3.42 se muestra la influencia de los diferentes procesos de extrusión en la viscosidad en flujo de corte simple de la mezcla HIPS-MMT/TPP. Se observa que el procesamiento en extrusión monohusillo con cabezal mezclador afecta notablemente el comportamiento reológico de la mezcla, ya que las dos mezclas obtenidas por este proceso (con y sin ultrasonido) muestran menor viscosidad con respecto al HIPS y a la mezcla obtenida por extrusión doble husillo. Probablemente lo anterior se deba a la dispersión de la arcilla y el TPP que se produce al emplear el cabezal mezclador, ya que al haber mayor dispersión las nanopartículas se orientan con mayor facilidad en la dirección del flujo, reduciendo la viscosidad del fluido. Otra posible causa es la degradación termomecánica que sufre el polímero al haber un elemento adicional de mezclado en el procesamiento (cabezal-mezclador).

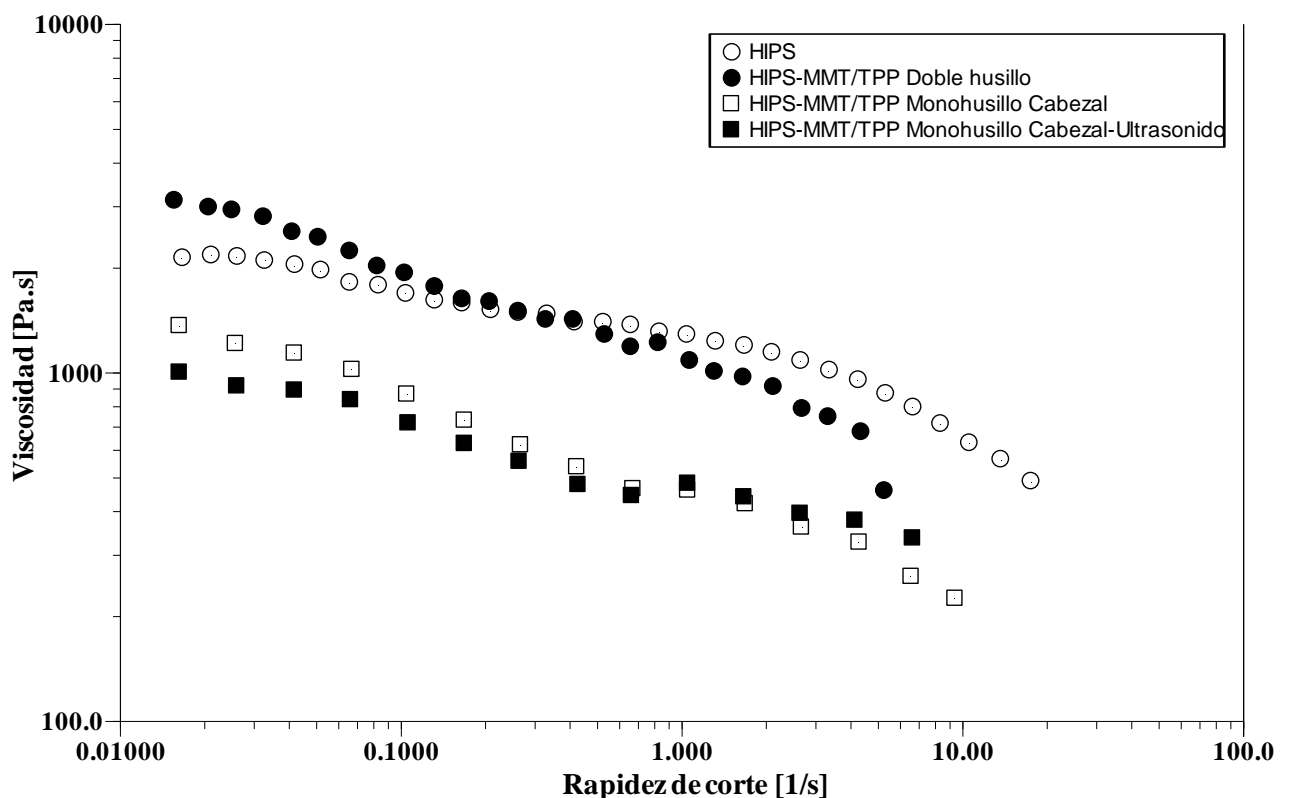


Figura 3.42 Viscosidad en flujo cortante de la mezcla HIPS-MMT/TPP obtenida por extrusión doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

En la Figura 3.43 se observa nuevamente el efecto del cabezal mezclador en la viscosidad compleja con respecto a la temperatura de la mezcla HIPS-MMT/TPP, donde la viscosidad compleja decrece en mayor proporción, con respecto al HIPS y a la mezcla obtenida por extrusión doble husillo, con el aumento de la temperatura. El incremento de la viscosidad compleja asociado con el inicio de la degradación térmica por la formación de residuos ocurre a menor temperatura para las mezclas obtenidas con cabezal mezclador. La mezcla obtenida por extrusión monohusillo cabezal-mezclador presenta una temperatura de degradación de 382°C y el sistema obtenido por monohusillo cabezal-mezclador con sistema ultrasonido muestra una temperatura de 391°C, mientras que el HIPS y la mezcla obtenida por doble husillo mostraron la misma temperatura de degradación, la cual es de 397°C. La disminución de la temperatura de degradación observada por el análisis reológico concuerda con los resultados termogravimétricos y se asocian con la mejor dispersión de las nanopartículas de arcilla obtenidas con el uso del cabezal mezclador, las cuales inducen a un mayor flujo del fundido.

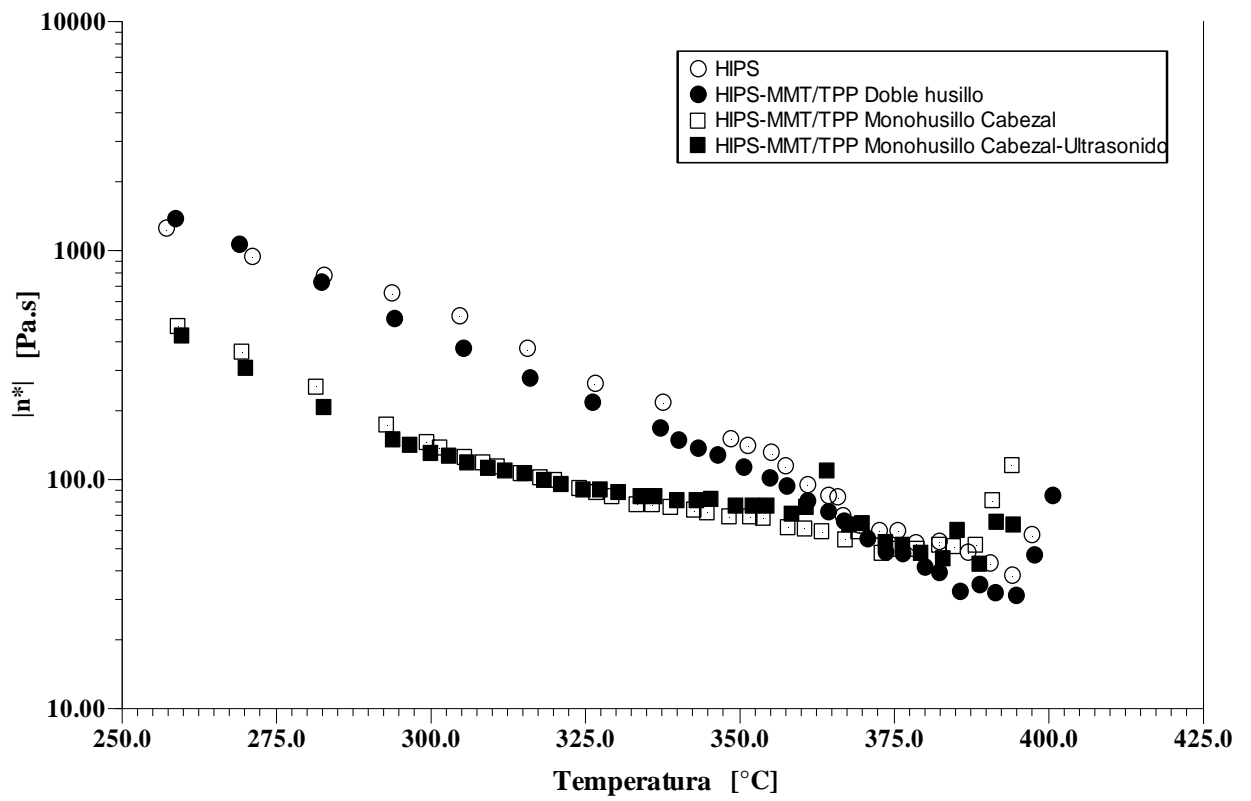


Figura 3.43 Viscosidad compleja con respecto a la temperatura de la mezcla HIPS-MMT/TPP obtenida por extrusión doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

Se evaluó la influencia de los diferentes procesos de extrusión en el comportamiento del módulo de almacenamiento y de pérdida en flujo oscilatorio. Las Figuras 3.44 y 3.45 muestran la influencia de los procesos de extrusión en la mezcla HIPS-MMT/TPP en estas propiedades.

El comportamiento del módulo elástico de las mezclas obtenidas por extrusión monohusillo con cabezal mezclador y extrusión monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido es muy similar en ambos casos. Las curvas se superponen, lo que significa que en esta propiedad el sistema de ultrasonido a la frecuencia empleada no ejerce efecto. El módulo elástico de estas mezclas decrece con respecto al HIPS, en la región de baja frecuencia (0.1-1.0 rad/s), lo que indica degradación del sistema debido al uso del cabezal mezclador, el cual no sólo mejora la dispersión de la arcilla intercalada con TPP sino también genera moléculas de menor tamaño. Con respecto a la mezcla obtenida por extrusión doble husillo, muestra el mismo comportamiento del módulo elástico que HIPS en la región de baja frecuencia y en la región de alta frecuencia el incremento del módulo elástico se atribuye a que las partículas de arcilla de tamaño micrométrico que actúan como relleno.

Los procesos de extrusión influyen de forma similar en el comportamiento del módulo viscoso, ya que en el intervalo de 0.1-10 rad/s (baja frecuencia) para los dos procesos de extrusión con cabezal mezclador el módulo viscoso disminuye con respecto al del HIPS. Esta tendencia a reducir la viscosidad de la mezcla HIPS-MMT/TPP concuerda con el comportamiento en flujo de corte simple. Con respecto al proceso de extrusión doble husillo, el módulo viscoso se incrementa en la región de baja frecuencia, lo cual también se compara con el comportamiento en flujo de corte simple en el intervalo de baja rapidez de corte.

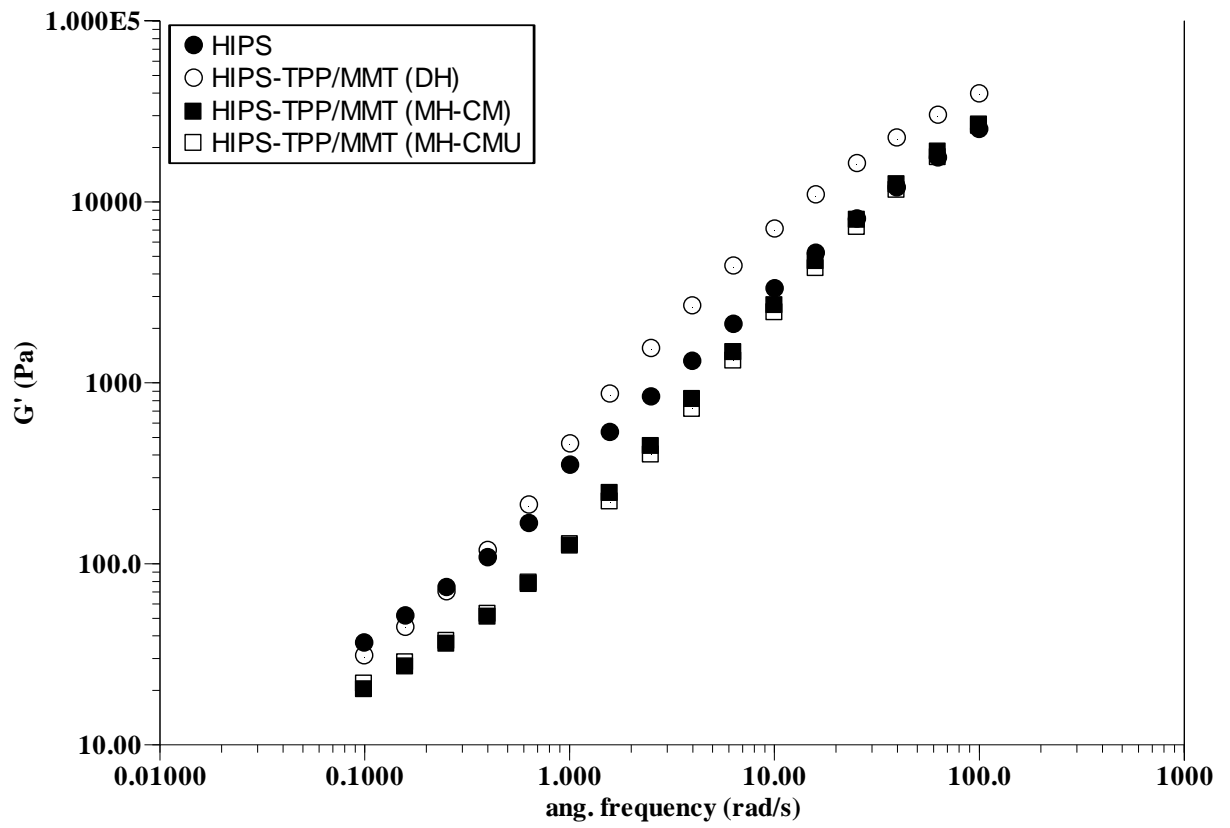


Figura 3.44 Módulo elástico con respecto a la frecuencia angular de la mezcla HIPS-MMT/TPP obtenida por extrusión doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

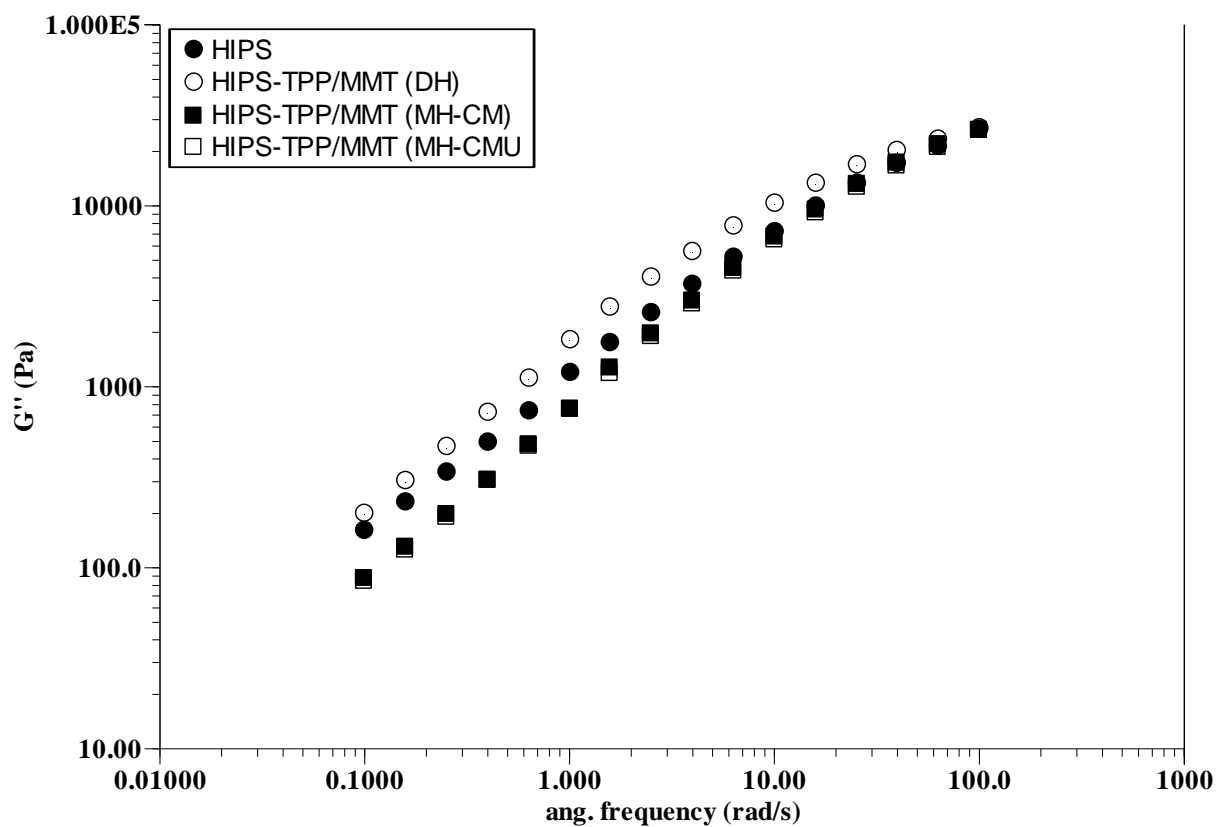


Figura 3.45 Módulo viscoso con respecto a la frecuencia angular de la mezcla HIPS-MMT/TPP obtenida por extrusión doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

3.9.3.6 Propiedades mecánicas

En la Tabla 3.13 se presentan las propiedades de tensión y de resistencia al impacto de las mezclas HIPS-MMT/TPP obtenidas por los diferentes procesos de extrusión. Se observa que las propiedades de las mezclas obtenidas por extrusión monohusillo con cabezal mezclador y con ultrasonido son muy similares: el módulo de Young, la deformación a la ruptura y la resistencia al impacto disminuyen con respecto al HIPS puro. Este comportamiento es un indicio de un material degradado, que se atribuye a los factores termomecánicos por el empleo del cabezal mezclador, ya que en el caso de extrusión doble husillo la resistencia a la tensión, módulo de Young y resistencia al impacto se conservan con respecto a las propiedades originales del HIPS. Como se observó en las propiedades viscoelásticas, el cabezal mezclador no únicamente logra dispersar los tactoides de arcilla intercalada con TPP sino que también modifica la estructura del material.

Tabla 3.13 Propiedades mecánicas de la mezcla HIPS-MMT/TPP

PROCESO DE EXTRUSIÓN	RESISTENCIA A LA TENSIÓN [MPa]	MÓDULO DE YOUNG [MPa]	DEFORMACIÓN A LA RUPTURA [%]	RESISTENCIA AL IMPACTO [MPa]
HIPS	26	1017	35	161
HIPS-MMT/TPP (DH)	20	1017	12	166
HIPS-MMT/TPP (MH-CM)	25	930	7	105
HIPS-MMT/TPP (MH-CMU)	27	989	8	98

Proceso de extrusión: doble husillo (DH), monohusillo con cabezal mezclador (MH-CM) y monohusillo con cabezal mezclador y sistema de ultrasonido (MH-CMU).

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El objetivo general del trabajo de investigación fue logrado. Se estudiaron las propiedades de inflamabilidad, mecánicas y relógicas del poliestireno de alto impacto con el empleo de arcillas, PET y retardantes a la flama libres de halógenos.

Se encontró que la adición de MMT- Na^+ al HIPS incrementa la rapidez de combustión aún cuando se emplea alta concentración de arcilla. El comportamiento se relaciona con la disminución de la viscosidad de estos sistemas, ya que el flujo del material a la zona de combustión es mayor. La resistencia al impacto del HIPS disminuye con la presencia de la arcilla, especialmente cuando se adiciona en alta concentración.

El TPP mostró tener efecto como retardante a la flama en el HIPS. Cuando es intercalado en la galería de la arcilla se incrementa su estabilidad térmica y disminuye la volatilidad haciéndolo más eficiente como agente retardante y reduciendo la rapidez de combustión en el HIPS. Esta reducción también se atribuye a la disminución de la viscosidad en el fundido del polímero durante la combustión y a la reducción de la temperatura de degradación.

A pesar de que en ambos sistemas HIPS-MMT- Na^+ y HIPS-MMT/TPP se presenta disminución de la viscosidad, la diferencia en las propiedades de inflamabilidad radica en que el TPP está intercalado en la galería de la arcilla, el cual actúa como retardante a la flama. El nanocompuesto de HIPS con 5 phr TPP conserva las propiedades mecánicas originales del HIPS. El empleo de TPP en concentración mayor a 6 phr, incrementa la rapidez de combustión y cuando se utiliza alta concentración (10 phr) provoca que la flama se extinga por goteo. Este comportamiento se atribuye al exceso de aditivo que no es intercalado en la galería de la arcilla y por su baja estabilidad térmica genera productos volátiles que contribuyen en las reacciones de combustión.

De acuerdo al estudio morfológico del sistema HIPS-PET se encontró que el PET contenido en la matriz de HIPS está en forma de microesferas, que no influyen en las propiedades de tensión ni de combustión del HIPS. Sin embargo, la resistencia al impacto decrece con la presencia de PET. Los resultados indican una gran tensión interfacial que se refleja en la incompatibilidad de la mezcla.

Se encontró que la adición de nanopartículas de arcilla al sistema HIPS-PET reduce la rapidez de combustión, especialmente a alta concentración. De acuerdo a las pruebas reológicas el nanocompuesto HIPS-PET presentó un comportamiento de adelgazamiento al corte y la temperatura de descomposición se reduce con respecto a la del HIPS. La formación de residuos se presenta a menor temperatura, retardando el proceso de combustión. El mecanismo que se propone considera que las nanopartículas emigran en mayor proporción hacia la fase del PET y por lo tanto a la interfase debido al gradiente de viscosidad entre la fase del HIPS y del PET, promoviendo la formación de residuos que actúan temporalmente como una barrera que retarda la pérdida de masa y aísla al material del transporte de energía.

El injerto de anhídrido maleico en el HIPS por extrusión reactiva fue mínimo. Presumiblemente las partículas de polibutadieno están saturadas o entrecruzadas y por ello la falta de interacción con el MAH. La resistencia al impacto del nanocompuesto HIPS-PET es fuertemente afectada por la adición de MAH, decreciendo considerablemente con respecto a las propiedades originales del HIPS, donde el MAH induce a la cristalización de PET.

De acuerdo al estudio del comportamiento ante el fuego evaluado por diferentes técnicas calorimétricas, se encontró que el TPP actúa como retardante a la flama cuando se mezcla con HIPS. Las pruebas de LOI muestran una dependencia de la concentración de TPP empleada en el HIPS como aditivo antiplama. Por otro lado, las propiedades de combustión evaluadas por cono calorimétrico demostraron que el efecto de la concentración de TPP es muy importante para obtener resultados positivos en la reducción de rapidez de liberación de calor, ya que a alta concentración no se reduce la rapidez de liberación de calor.

De acuerdo a las propiedades de combustión, evaluadas en cono calorimétrico, se encontró que el PET contribuye de forma significativa en la reducción de la rapidez de liberación de calor del HIPS. Los sistemas HIPS-PET y HIPS-PET+MMT-Na⁺ mostraron la mayor reducción en este parámetro. La disminución se atribuye a la dispersión de microesferas de PET distribuidas en la fase de HIPS que promueven la formación de residuos, protegiendo temporalmente de la pérdida de masa y la transferencia de energía. Por análisis termogravimétrico se encontró que el TPP, en el sistema HIPS-PET incrementa la estabilidad térmica del HIPS, pero este efecto sólo se observó en atmósfera inerte.

El proceso de extrusión monohusillo con cabezal mezclador influye notablemente en las propiedades del nanocompuesto HIPS-MMT/TPP presentando mejor dispersión de la arcilla y TPP. El efecto de mejor distribución de la arcilla y retardante a la flama contribuye a reducir la de rapidez de liberación de calor, con respecto al HIPS. Las propiedades reológicas y mecánicas también son afectadas por este proceso de extrusión.

Es importante hacer énfasis que la dispersión de la arcilla juega un papel muy importante en el comportamiento del HIPS ante el fuego. Una mezcla con pobre dispersión no muestra reducción en la rapidez de liberación de calor sino que por el contrario, se observa un incremento.

Las nanopartículas de arcilla reducen las propiedades de inflamabilidad del HIPS cuando se emplean en conjunto con el TPP ya que mejoran la distribución del aditivo y coadyuvan en el efecto de retardancia a la flama. En el sistema HIPS-PET la nanopartículas contribuyen en la formación de una barrera en la superficie del material en combustión debido a la migración de estas partículas a la fase del PET.

REFERENCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 1

1. M. Donald, E. J. Kramer. *J Appl Polym Sci*, **27**, 3729-3741 (1982).
2. S. G. Turley, H. Keskkula. *Polymer*, **21**, 466-468 (1980).
3. S. J. Lee, H. G. Jeoung, K. H. Ahn. *J Appl Polym Sci*, **89**, 3672-3679 (2003).
4. D. W. Van Krevelen. *Propierties of polymers*, 3a Ed., Elsevier Scientific, pag. 641-650, New York (1990).
5. W. E. Sprenkle, J. H. Southern. *J Appl Polym Sci*, **26**, 2229-2238 (1981).
6. L. Utevski, M. Scheinker, P. Georlette, S. Lach. *J Fire. Sci*, **15**, 375-389 (1997).
7. Y. Chin-Ping, S. Biing-Shiow. *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 3185-3194 (1989).
8. J. H. Song. *J Vinyl Add Techn.* vol. **1** (1), 196-204 (1995).
9. A. Granzow, C. Savides. *J Appl Polym Sci*, **25**, 2195-2204 (1980).
10. Okamoto M.: *Polymer/Clay Nanocomposites*. En "Enciclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" (Ed: H. S. Nalwa) American Scientific Publishers, vol **8**, 791-843 (2004).
11. Gilman J. W., Kashiwagi T.: *Polymer-Layer Silicate Nanocomposites with Conventional Flame Retardants*. En "Polymer-clay nanocomposites" (Eds.: Pinnavaia T. J. and Beall G. W) John Wiley & Sons Ltd, cap. **10**, 193-206, Baffins Lane (2000).
12. E. P. Giannelis. *Adv Mater*, Vol. **8**, (1), 29-35 (1996).
13. J. W. Gilman. *Appl Clay Sci*, **15**, 31-49 (1999).
14. D. Porter, E. Metcalf, J. K. Thomas. *Fire Mater*, **24**, 45-52 (2000).
15. Sk Brauman. *J Polym Sci part B*, **26**, 1159-1171 (1988)
16. A. F. Grand, C.A. Wilkie. *Fire retardancy of polymeric materials*, Marcel Dekker, Inc., pag. 47-59, New York (2000).
17. C. J. Hilado. *Flamability handbook for plastics*, 5a Ed., Technomic Publication Co., pag. 29-56, Lancaster (1998).
18. A. H. Landrock. *Handbook of plastics flammability and combustion toxicology*, Noyes Publications, pag. 18-22, Dover (1983).

19. Lyon, R. y Janssens, M., *Polymer flammability*. Report No. DOT/FAA/AR-05/14, U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration Office of Aviation Research, Washington, DC. (2005).
20. ASTM D635: Thermal properties. Rate of burning and/or extent and time of burning of self-supporting plastics in a horizontal position. Annual book of ASTM standards 2000 sección 8.01 "plastics", American society for testing an materials, Easton, MD, (1999).
21. ASTM D3801: Thermal properties. Comparative extinguishing characteristics of solid plastics in a vertical position, measuring. Annual book of ASTM standards 2000 sección 8.01 "plastics", American Society for Testing an Materials, Easton, MD, (1999).
22. ASTM D2863 (ISO 4589): thermal properties. Minium oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index). Annual book of ASTM standards 2000 sección 8.01 "plastics", American Society for Testing an Materials, Easton, MD, (1999).
23. G. Camino, L. Acosta, E. Casorati. *J. Appl Polym Sci*, **35**, 1863-1876 (1988).
24. E. D. Weil, M.M. Hirschler, N. G. Patel, M.M. Said, S. Shakir. *Fire and Mat.* **16**, 159-167 (1992).
25. ASTM E1354 (ISO 5660): Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter. Annual book of ASTM standards 2000 sección 8.01 "plastics", American Society for Testing an Materials, Easton, MD, (1999).
26. A. B. Morgan, M. Bundy. *Fire Mater*, **31**, 257-283 (2007)
27. B. Scharrel, M. Bartholmai, U. Knoll. *Polym Degrad Stab*, **88**, 540-547 (2005).
28. C. Huggett. *Fire Mater*, **4**, 61-65 (1980).
29. B. Scharrel, T. R. Hull. *Fire Mater*, **31** (5), 327-354 (2007).
30. A. Fina, F. Canta, A. Castrovinci, G. Camino. Significant assessment of nanocomposites combustion behaviour by proper use of cone calorimeter. *Manuscrito*, (2007).
31. Gy. Marosi, P. Anna, A. Márton, Gy. Bertalan, A. Bóta, A. Tóth, M. Mohai, I. Tács. *Polym Adv Technol*, **13**, 1103-1111 (2002).
32. H. Demir, D. Balkose, S. Ulku. *Polym Degrad Stab*, **91**, 1079-1085, (2006).
33. F. G. R. Filho, T. J. A. Mélo, M. S. Rabello, S. M. L. Silva. *Polym Degrad Stab*, **89**, 383-392, (2005).

34. M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mulhaupt. *Polymer*, **42**, 4501-4507 (2001).
35. M. C. Costache, D. Wang, M. J. Heidecker, E. Manias, C. A. Wilkie. *Polym Adv Technol*, **17**, 272-280 (2006).
36. H. Zhang, Y. Wang, Y. Wu, L. Zhang, J. Yang. *J Appl Polym Sci*, **97** (3), 844-849 (2005).
37. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jérôme, P. Dubois. *Macromol Rapid Commun*, **22**, 643-646 (2001).
38. W. Gianelli, G. Camino, D. Tabuani, V. Bortolon, T. Salvadori, O. Monticelli. *Fire Mat*, **30**, 333-341 (2005).
39. T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. Van Landingham, R. H. Harris, Jr., W. H. Awad, J. R. Shields. *J Appl Polym Sci*, **89**, 2072-2078 (2003).
40. J. Q. Wang, W. K. Chow. *J. Appl Polym Sci*, **97**, 366-376 (2005).
41. S. Wang, Y. Hu, Z. Lin, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan. *Polym Int*, **52**, 1045-1049 (2003).
42. J. Zhu, A. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie. *Chem Mater*, **13**, 3774-3780 (2001).
43. S. Bourbigot, J. W. Gilman, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **84**, 483-492 (2004).
44. M. Sepehr, L. Utracki, X. Zheng, C. A. Wilkie. *Polymer*, **46**, 11557-1568 (2005).
45. M. Sepehr, L. Utracki, X. Zheng, C. A. Wilkie. *Polymer*, **46**, 11569-1581 (2005).
46. J. Zhang, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **80**, 163-169 (2003).
47. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris Jr., E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S. H Philips. *Chem Mater*, **12**, 1866-1873 (2000).
48. A. B. Morgan, R. H. Harris Jr., T. Kashiwagi, L. J. Chyall, J. W. Gilman. *Fire Mat*, **26**, 247-253 (2002).
49. T. Kashiwagi, F. M. [Du](#), J. F. [Douglas](#), K.I. [Winey](#), R. H. [Harris](#), J. R. [Shields](#). *Nature materials*, **4**, 928-933 (2005).
50. T. Kashiwagi, J. W. Gilman, K. M. Butler, R. H. Harris, J. R. Shields, A. Asano. *Fire Mat*, **24**, 277-289 (2000).

51. J. W. Gilman, T. Kashiwagi, R. H. Harris, Jr., S. Lomakin, J. D. Lichtenhan, A. Bolf, P. Jones. *Char enhancing approaches to flame retarding polymers*. En "Chemistry and technology of polymer additives" (Eds: MA: Malden, S. Ak-Malaika, A. Golovoy, C. A. Wilkie) Blackwell Science Inc. cap. **8**, 135-150 (1999).
52. J. Du, J. Zhu, C. A. Wilkie, J. Wang. *Polym Degrad Stab*, **77**, 377-381 (2002).
53. J. Du, J. Wang, S. Su, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **83**, 29-34 (2004).
54. J. Wang, J. Du, S. Su, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **77**, 249-252 (2002).
55. C. A. Wilkie, N. L. Gordon, Editores. *Fire and Polymers IV Materials and Concepts for Hazard Prevention*, American Chemical Society, Cap. 2 pag. 8-11, Washington, DC (2006).
56. A. B. Morgan. *Polym Adv Technol*, **17**, 206-217 (2006).
57. M. Si, V. Zaitsev, M. Goldman, A. Frenkel, D. G. Peiffer, E. Weil, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich. *Polym Degrad Stab*, **92**, 86-93 (2007).
58. M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie. *Chem Mater*, **14**, 189-193 (2002).
59. T. Lan, G. Qian, Y. Liang, J. Whan Cho. *FR applications of plastic nanocomposites, Technical paper*, Nanocor, Inc. (2006).
60. S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **83**, 333-346 (2004).
61. X. Zheng, D. D. Jiang, D. Wang, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **91**, 289-297 (2006).
62. J. Zhang, D. D. Jiang, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **91**, 358-366 (2006).
63. S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **84**, 279-288 (2004).
64. X. Zheng, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **82**, 441-450 (2003).
65. G. Chigwada, D. Wang, D. D. Jiang, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **91**, 755-762 (2006).
66. M. C. Costache, M. J. Heidecker, E. Manias, R. K. Gupta, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **92**, 1753-1762 (2007).
67. J. Zhang, D. D. Jiang, D. Wang, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **91**, 2665-2674 (2006).
68. J. Zhang, H. Zhang. *Journal of Fire Sci.* **23**, 193-207 (2005).
69. P. Uthirakumar, Y. B. Hahn, K. S. Nahm, Y.S. Lee. *European Polymer Journal*, **41**, 1582-1588 (2005).
70. S. Su, C. A. Wilkie. *Polym Degrad Stab*, **83**, 347-362 (2004).

71. U. Braun, B. Schartel. *Macromol Chem Phys*, **205**, 2185-2196 (2004).
72. S. K. Brauman, I. J. Chen, D. P. Matzinger. *J Polym Sci: Polym Chem*, **21**, 1831-1845 (1983).
73. B. Martel. *J. Appl Polym Sci*, **35**, 1213-1226 (1988).
74. U. Braun, B. Schartel. *J Fire Sci*, **23**, 5-30 (2005).
75. C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian., *Comp Sci Techn.* **65**, 1593-1600 (2005).

CAPÍTULO 3

1. J. Zhu, C. A. Wilkie. *Polym Int*, **49**, 1158-1163 (2000).
2. S. R. Suprakas, M. Okamoto. *Prog Polym Sci*, **28**, 1539-1641 (2003).
3. T. D. Fornest, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, D. R. Paul. *Polymer*, **43**, 5915-5933 (2002)
4. K. K. Gómez Lizárraga. *Producción de nanocompuestos poliméricos de politereftalato de etileno-hules (estireno butadieno, estireno-butadieno-estireno) arcillas*, tesis de Licenciatura UNAM (2007).
5. M. Membrillo Flores. *Producción de nanocompuestos de polietileno de alta densidad y arcillas modificadas por extrusión utilizando un cabezal mezclador estático*, tesis de Licenciatura UNAM (2006).
6. B. I. Roldán Fernández. *Materiales nanocompuestos a base de polietileno de alta densidad y arcillas bentonitas químicamente modificadas*, tesis de Licenciatura UNAM (2007).
7. M. Bousmina. *Macromolecules*, **39**, 4259-4263 (2006).
8. A. Sanchez-Solis, A. Gracia-rejon, M. Estrada, A. Martinez-Richa, G. Sanchez, O. Manero. *Polym. Int.* **54**, 169-1672 (2005).
9. H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer*, **42**, 9513-9522 (2001).
10. B. Schartel, M. Bartholmain, U. Knoll. *Polym Adv Technol*, **17**, 772-777 (2006).
11. K. H. Pawlowski, B. Schartel. *Polym Int*, **56**, 1404-1414 (2007).
12. B. Schartel, U. Braun, U. Knoll, M. Bartholomai, H. Georing, D. Neubert, P. Pötschke. *Polym Eng Sci*, 149-158 (2008).

13. B. Swoboda, S. Buonomo, E. Leroy, J. M. Lopez cuesta. *Polym Degrad Stab*, **92**, 2247-2256 (2007).
14. Lim, Y., Park, O. *Macrom. Rapid. Commun.* **21**, 231-23 (2000).
15. J. Castillo-Tejas, J. Alvarado, G. González-Alatorre, G. Luna-Bárceñas, I. C. Sanchez, R. Macias-Salinas, O. Manero. *J. Chem. Phys.* **123**, 054907 DOI:10.1063/1.1955524 (2005).
16. B. Marosfői, Sz. Matko, P. Anna, Gy. Marosi. *Curr. Appl. Physics.* **6**, 259-261 (2006).
17. F. Calderas. *Estudio del nanocompuesto PET-PEN-montmorillonita*, tesis de Maestría UNAM (2005).
18. A Sanchez-Solis, A. Garcia-Rejon, O. Manero. *Macromol. Symp.* **192**, 181-292 (2003).
19. E. M. Parce. *Pure & Appl Chem*, vol. **58** (6), 925-930 (1986).
20. G. Camino, L. Acosta, M. P. Luda di Cortemiglia. *Polym Degrad Stab*, **33**, 131-154 (1991).
21. A. R. Horrocks, D Price. *Fire retardant materials*, Woodhead Publishing Limited, pag. 44-48, Cambridge (2001).
22. A. R. Horrocks, D Price. *Fire retardant materials*, Woodhead Publishing Limited, pag. 214-215, Cambridge, (2001).
23. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Inc., pag. 251-261, San Diego (1991).
24. F. F. Bebbthley, L. D. Smithson, A. L. Rozek. *Infrared spectra and characteristic frequencies*. pag. 117-128, Interscience Publishers, N. Y. (1968).
25. S. V. Levchik y E. D. Weil. *Polym Int*, **54**, 11-35 (2005).
26. N. L. Gordon, *Fire and polymer II*, American Chemical Society, pag. 1-26, Washington, DC (1995).
27. B. Martel, *J Appl Polym Sci*, **35**, 1213-1226 (1988).
28. A. Granzow, J.F. Cannelongo, *J Appl Polym Sci*, **20**, 689-701 (1976).
29. T. Suebsaeng, C. Wilkie. *J Polym Sci: Polym Chem*, **22**, 945-957 (1984).
30. M. Lewin, E. M. Pearce, K. Levon, A. Mey-Marom. M. zammarano, C. A. Wilkie, B. N. Jang. *Polym Adv Technol*, **17**, 226-234, (2006).
31. M. Zammarano, J. W. Gilman, M. Nyden, E. Pearce, M. Lewin. *Macromol rapid Commun*, **27**, 693-696, (2006).

32. M. Lewin, M. Zammarano, Y. Tang, E. Pearce. *Manuscrito* (2007).
33. I. C. Romero Ibarra. *Nanocompuestos a base de PET y arcillas químicamente modificadas*, tesis UNAM (2003).
34. M. Xanthos, S.S. Dagli. *Polym Eng Sci*, **31** (13), 929-935 (1991).
35. D. Curto, A. Valenza, F.P. La Mantia. *J Appl Polym Sci*, **39**, 865-873 (1990).
36. H. Ma, Z. Xu, L. Tong, A. Gu, Z. Fang. *Polym Degrad Stab*, **91**, 2951-2959 (2006).
37. G. Chen, J. Liu. *J Mat. Sci*, **34**, 4375-4383 (1999).
38. A. Sánchez Solís, *Estudio de las mezclas del sistema poli(tereftalato de etileno)-hule estireno butadieno injertado con anhídrido maleico*, tesis de Doctorado UNAM (2000).
39. A. Sanchez-Solis, F. Calderas, O. Manero. *Polymer*, **42**, 7335-7342 (2001).
40. J. Sheng, X. L. Lu, K. De Yao. *J Macromol Sci Chem*, **27** (2), 167-178 (1990).
41. A. Sanchez-Solis, M. R. Estrada, J. Cruz, O. Manero. *Polym Eng Sci*, **40** (5), 1216-125 (2000).
42. A. Sanchez-Solis, I. Romero-Ibarra, M. R. Estrada, F. Calderas, O. Manero. *Polym. Eng. Sci.* **44**, 1094-1102 (2004).
43. Menachem Lewin, S.M. Allas, Eli M. *Flame –Retardant Polymeric Material*, Pearce Plenum Press, pag. 371-397, New York (1975).
44. Matthias Bartholomain, Bernhard Schartel. *Polym Adv Technol*, **15**, 355-364 (2004).
45. M. C. Costache, M. J. Heidecker, E. Manias, G. Camino, A. Frache, G. Beyer, R. K. Gupta, C. Wilkie. *Polymer*, **48**, 6532-6545 (2007).

APÉNDICE

TRABAJO FUTURO

- De acuerdo con los resultados obtenidos por cono calorimétrico, donde se encontró que en el sistema HIPS+10 phr PET se reduce en mayor proporción (20%) la rapidez de liberación de calor con respecto al HIPS, es necesario conocer el mecanismo de formación de residuos en la superficie del material en combustión que actúan como una barrera en la transferencia de energía y pérdida de masa.
- Se propone evaluar la influencia del tamaño y la distribución de las partículas de PET en la fase de HIPS en la formación de la capa de residuos de carbono durante el proceso de combustión del sistema HIPS-PET.
- Otra posibilidad para mejorar la compatibilidad del sistema HIPS-PET es modificar las partículas de PET injertando moléculas de MAH en los grupos reactivos de PET.
- Se recomienda continuar el estudio de las propiedades de inflamabilidad del HIPS modificando las partículas de hule. Posiblemente el recubrimiento con algún agente antífama ejerza importantes cambios en el comportamiento ante el fuego del HIPS.
- El empleo de otros retardantes a la flama en el HIPS como nanotubos de carbono y la adición de grafito pueden ser otra alternativa en la reducción de la inflamabilidad.

PUBLICACIONES:

1. G Sánchez-Olivares, A. Sánchez-Solís and O. Manero. “Effect of montmorillonite clay on the burning rate of high-impact polystyrene”. *International Journal of Polymeric Materials*. 57:245-257 (2008).
2. G Sánchez-Olivares, A. Sánchez-Solís and O. Manero. “Burning rate, mechanical and rheological properties of HIPS-PET clay nanocomposites”. *International Journal of Polymeric Materials*. 57:417-428 (2008).
3. G. Sanchez-Olivares, A. Sanchez-Solis, G Camino and O. Manero. “Study on high impact polystyrene nanocomposites produced by different extrusion processes”. Artículo enviado para publicación en [eXPRESS Polymer Letters](#) el 15 de mayo de 2008.

RECONOCIMIENTOS:

“Effect of montmorillonite clay on the burning rate of high-impact polystyrene” y “Burning Rate, Mechanical and Rheological Properties of HIPS-PET and Clay Nanocomposites” por G. Sanchez-Olivares, A. Sanchez-Solis, O. Manero. Instituto de Investigaciones en Materiales Universidad Nacional Autónoma de México, *International Journal of Polymeric Materials*, **57** (2008).

Artículos seleccionados y citados el 30 de Diciembre de 2007 y 16 de marzo de 2008 respectivamente, por el boletín semanal del *Omnexus Newsletter*, en su sección de Nanotecnología, *Expert's View*. El material de los artículos, que aparecieron como *Research and Development Highlight of the Week*, son considerados como una innovación.

FOROS DONDE SE HA PRESENTADO EL PRESENTE TRABAJO DE

INVESTIGACIÓN DE FORMA PARCIAL:

1. 3rd China-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, Budapest, Hungría, Junio, 2007.
2. 11th European Meeting on Fire Retardant Polymers, Bolton, Manchester, UK, Julio, 2007.
3. 41st IUPAC Congress, Turín, Italia, Agosto, 2007.

GLOSARIO

Combustible: Cualquier sólido, líquido o gas que puede ser oxidado.

Compatibilidad: Afinidad en sistemas de dos o más fases caracterizada por la presencia de una fase finamente dispersa y una buena adhesión entre las fases.

Comportamiento ante el fuego: Es la reacción de un material frente al fuego que esta expuesto y al que contribuye mediante su propia descomposición.

Densidad de flujo de calor: Es la energía externa por unidad de tiempo con la que se irradia el área de un material.

Dispersar: Separa, romper, dividir algo que estaba unido.

Distribuir: Repartir homogéneamente en un espacio dado.

Escenario: Descripción detallada de las condiciones bajo las que se realiza un prueba.

Fase: Región del sistema completamente uniforme con respecto a su composición química y a sus propiedades fisicoquímicas.

Flama: Masa gaseosa en combustión que emite energía y luz de varios colores.

Flujo extensional: Flujo en el que los esfuerzos se transfieren en la misma dirección de la rapidez de deformación.

Fuego: Proceso de combustión caracterizado por la emisión de calor acompañado por humo, flama o ambos.

Humo: Suspensión visible de partículas sólidas en el aire, resultantes de una combustión o pirolisis.

Ignición: Iniciación del proceso de combustión.

Inflamabilidad: Capacidad de un material para entrar en combustión.

Mezcla: Combinación o incorporación de dos o mas sustancias que no presentan reacción química entre sí.

Órgano-arcilla: Arcilla modificada químicamente con carácter hidrofóbico.

Pirólisis: Descomposición química irreversible de un material debida al aumento de la temperatura.

Rapidez de combustión: Velocidad con la que la flama se propaga en la superficie de un espécimen bajo las condiciones de prueba.

Tasa de liberación de calor: es el calor emitido del espécimen por unidad de tiempo y por unidad de área expuesta.

Resistencia al fuego: es la característica de un material de conservar durante un tiempo determinado el aislamiento térmico bajo las condiciones de prueba especificadas.

Retardante a la flama: Cualquier sustancia que detiene, retrasa o inhibe el proceso de combustión.

Viscosidad: Es la resistencia al flujo que presentan los fluidos cuando se les aplica una fuerza.

Effect of Montmorillonite Clay on the Burning Rate of High-Impact Polystyrene

G. Sanchez-Olivares
A. Sanchez-Solis
O. Manero

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F., México

The effect that montmorillonite clay has on the burning rate of high impact polystyrene (HIPS) is examined. Two clays are considered a pristine montmorillonite (MMT-Na⁺) and a montmorillonite clay intercalated with triphenyl phosphite (TPP). In addition to the burning rate tests, mechanical, impact and rheological properties are determined. Results show an increase of 65% in the burning rate of the nanocomposites when the neat MMT-Na⁺ clay is added. Thermal measurements indicate a diminishing HIPS decomposition temperature as the MMT-Na⁺ clay concentration rises. On the other hand, when TPP is incorporated in MMT-Na⁺ (MMT-i-TPP) and the clay is added to HIPS, a substantial reduction (42%) of the burning rate is observed, while the mechanical properties are kept at the level of those of the original HIPS. The system HIPS-MMT-i-TPP presents a steeper reduction in the viscosity as compared to HIPS in the high-temperature range.

Keywords: burning rate, flame retardants, high-impact polystyrene, nanocomposites, triphenyl phosphite

INTRODUCTION

Flame-retardant properties of layered-clay polymer nanocomposites have been given ample attention recently due to their ecological and

Received 13 April 2007; in final form 23 April 2007.

We acknowledge the financial support from the PAPIIT program of the National University of Mexico (UNAM). Also we would like to thank P. Calderas, M. Casanova, J. Guzmán, L. Ramos, E. Sánchez and A. Maciel, and M. R. Estrada for the rheological measurements, thermogravimetric analysis, microphotographs, X-ray spectrum, mechanical tests and to facilitate a laboratory burning chamber respectively.

Address correspondence to A. Sanchez Solis, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F., 04510, México. E-mail: sanchezs@servidor.unam.mx

environmental advantages over the more conventional halogenated flame-retardant compounds. Improvements in the reduction of flammability of polymers with low clay contents and better processability have been reported, in addition to reductions in the concentration of toxic vapors produced in the combustion stage [1–5]. In connection to their flame-retardant properties, exfoliated nanocomposites based on polypropylene [6–9], polystyrene [8–10], poly(ethylene-vinyl acetate) [11–12], styrene-butadiene rubber [13], poly(methyl methacrylate) [14], polyesters [15], acrylonitrile butadiene styrene [16] and polymeric foams [17] have been the subject of increasing attention. In general, it is found that polymeric nanocomposites not only have the ability to reduce in various proportions the rate of heat release and mass loss during the combustion process, but they also reduce the burning rate. The flame-retardant mechanism involves the formation of a carbonaceous char layer on the surface of the burning material due to the presence of clay particles that act as an insulating barrier. The extent of this layer depends, among various factors, on the concentration, distribution, dispersion and compatibility of the particles with the polymer. On the other hand, phosphorous compounds are among the most popular non-halogenated flame-retardant agents used with thermoplastic polymers, thermo-sets, textiles and coatings. In these systems, the mechanism of flame-retarding depends mainly on the type of phosphorous compound and on the polymer microstructure [18].

The production of polymer nanocomposites requires, in a first step, a chemically controlled clay modification process to ensure an increasing gap between the clay galleries as the polymer molecules intercalate, leading to platelet exfoliation. However, in some cases, like in the polyethylene terephthalate system, it is possible to exfoliate the clay by extrusion without previous clay treatment [19].

In this work, a comparative study is carried out on the use of pristine layered MMT-Na⁺ and MMT-Na⁺ intercalated with TPP, as flame retardant agents when mixed with HIPS. Results of the burning rate, mechanical, impact and rheological properties of the HIPS nanocomposite are presented.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Materials

HIPS from Resirene Mexico had a density of 1.05 g/cm³ (according to ASTM D792 norm), a melting temperature of 220°C, a glass-transition temperature of 100°C (as determined by DSC with a heating rate of

10°C/min under nitrogen atmosphere) and a butadiene content of 15 wt% (determined by thermogravimetry, at a heating rate of 2°C/min under nitrogen). MMT-Na⁺ clay from Nanocor with an ionic interchange capacity of 135 meq/100g and triphenyl phosphite (TPP) from Crompton Corporation were used as received.

Equipment

A twin-screw counter-rotating extruder (Hauke Rheocord 90) TW-100 of 31 mm length) was used to prepare the blends. Drying of samples before processing was carried out in a Pagani dehumidifier. A Demag-Ergotech 50-200 (L/D ratio of 20) mold-injection machine was used to produce specimens for mechanical, impact and burning rate tests. Specific mechanical properties were measured in an Instron 1125 machine under a constant strain rate of 50 mm/min according to ASTM D638. Impact tests were performed following ASTM D256 (notched type) on rectangular specimens of 12 mm each side and 60 mm long. Burning rates were determined according to ASTM D635 on specimens of 12 mm width, 3 mm thickness and 123 mm long in horizontal position for flame application. Thermal properties were measured in a DuPont 910 differential scanning calorimeter at a heating rate of 10°C/min. The mass loss was measured in a DuPont 951 thermogravimetric analysis device. Viscosity measurements were made in a TA-AR-1000-N controlled-stress rheometer equipped with parallel plates of 25 mm diameter. To measure inter-lamellar clay distances, a X-ray Brucker AXS-X diffractometer was used. Finally, a scanning electron microscope (Leica-Cambridge-440) provided micrographs of samples.

RESULTS AND DISCUSSION

HIPS-MMT-Na⁺ Clay Preparation

HIPS and dried MMT-Na⁺ were blended in the extruder at 195°C applying 70 rpm rotational speed. Pellets produced were dried at 100°C for 8 h, and then they were injection-molded to produce samples for the mechanical and burning-rate combustion tests.

Figure 1 shows results of the burning rate as a function of montmorillonite concentration. Contrary to what is expected, the burning rate increases with increasing clay content, up to a maximum observed at 10 phr (parts per hundred of resin) clay. Even at high clay concentrations (20 phr) the amount of clay is not sufficient to reduce the burning rate. Formation of the carbonaceous char layer is not observed,

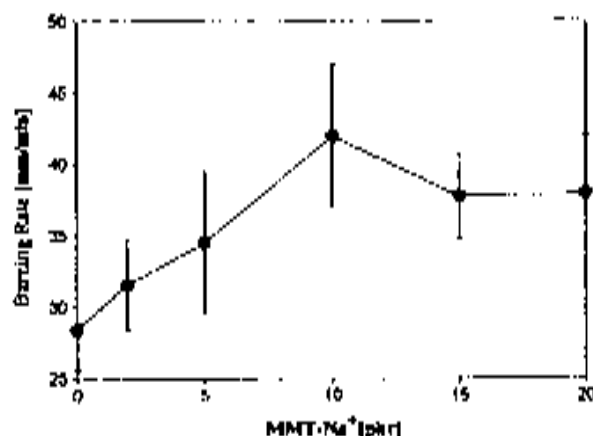


FIGURE 1 Burning rate versus clay content in the HIPS-montmorillonite nanocomposite.

because low-viscosity material flows from the condensed phase into the combustion region. These effects support the idea that the increase in the burning rate is related to the reduction in viscosity by the presence of nanoparticles. In fact, reports have mentioned [20,21] that in some polymer melts the clay nanoparticles may induce more orientation and disentanglement of molecular chains (albeit a possible slip within the fluid layers or next to solid walls) producing an increase in fluidity of the material in the flow region. Figure 2 presents the simple-shear flow curves at 250°C corresponding to blends of HIPS with various clay contents. In the low shear-rate region ($0.01\text{--}0.1\text{ s}^{-1}$), the viscosity at a given shear rate increases with clay content, and this enhancement is more pronounced for concentrations larger than 10 phr. However, in the high shear-rate region ($1\text{--}10\text{ s}^{-1}$) shear-thinning is more drastic in samples with larger clay contents (15–20 phr). Indeed, viscosity reduction due to flow at moderately large shear rates is much more pronounced as the clay concentration increases, confirming that particles promote a large orientation and disentanglement of polymer chains for large shear rates. Reports [22] on the viscosity behavior of HIPS-montmorillonite nanocomposites agree with data presented here.

Not only shear viscosity is affected by the presence of clay nanoparticles, but also the thermal dependence of the microstructure of HIPS-clay nanocomposites. Figure 3 shows the complex viscosity (η^*) as a function of temperature. The viscosity of HIPS and that of the

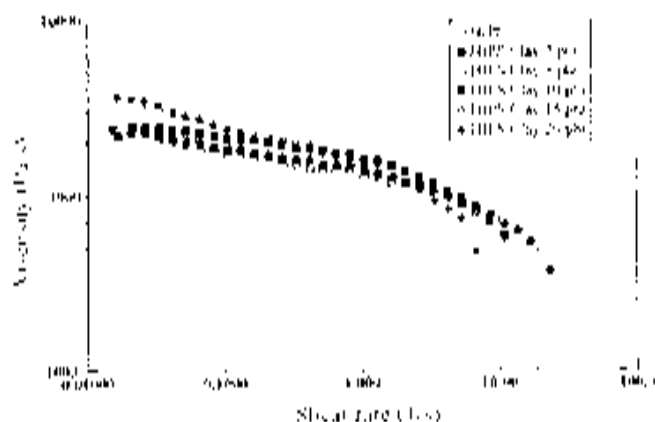


FIGURE 2 Viscosity versus shear rate curves of the HIPS-clay system. Clay contents are 2, 5, 10, 15 and 20 phr (parts per hundred resin). Test temperature is 350°C.

nanocomposites is strongly affected by temperature, decreasing almost two decades from 250°C to around 400°C. This variation in viscosity level may explain the dripping of burning melt during the combustion stage. However, with 20 phr montmorillonite (MMT-Na⁺) a steep increase of viscosity is observed at 375°C, signaling the beginning of the primary decomposition stage, where primary char is produced.

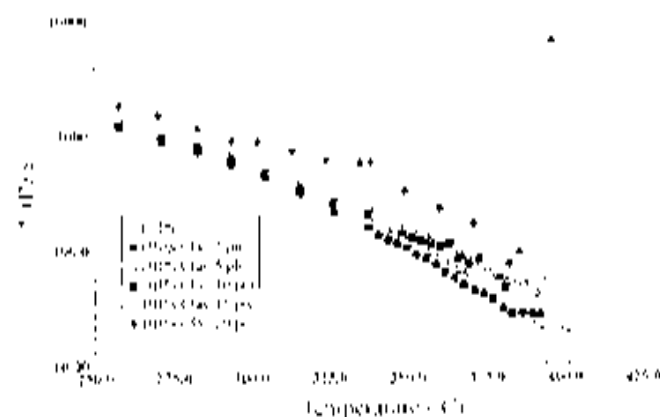


FIGURE 3 Complex viscosity versus temperature of the HIPS-clay system. Frequency is 1 rad/s, and the heating rate is 10°C/min.

The critical temperature at which the steep rise in viscosity is observed is here termed decomposition temperature. The decomposition temperature decreases with increasing clay concentration, indicating that the thin polymer layers adsorbed onto clay nanoparticles provide more combustible material for flame propagation. This implies that the char layer is unstable as the temperature rises because it disappears and leads to flame propagation.

In Figure 4 the X-ray spectrum of the HIPS-clay nanocomposites shows that the sample with 2 phr is the material that does not show the peak associated with crystalline arrangements. The presence of this peak is related to a low exfoliation of the clay tactoids. Results in this figure indicate that as the clay concentration increases from 5 to 20 phr, a large fraction of non-exfoliated clay is present in the system.

In Figure 5, impact and tensile mechanical properties are reported. Melt strength is not affected as the clay is added. On the other hand, impact resistance decreases for clay contents larger than 5 phr, attributed to lack of exfoliation. Here agglomerates act as stress concentrators promoting fracture propagation, as observed in Figure 6, where clay agglomerates with size of around 2 microns are seen in the micrographs. Young's modulus increases with a small slope from 15 phr, indicating that particle clusters act as fillers in the system.

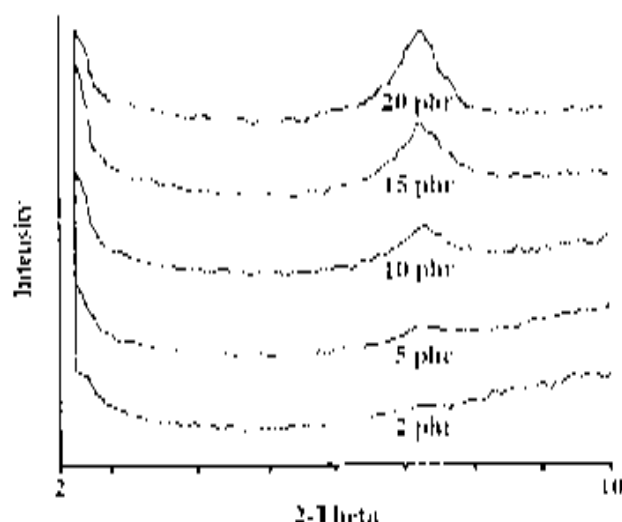


FIGURE 4 X-ray diffraction patterns of the HIPS-clay system. Clay content is 2, 5, 10, 15 and 20 phr.

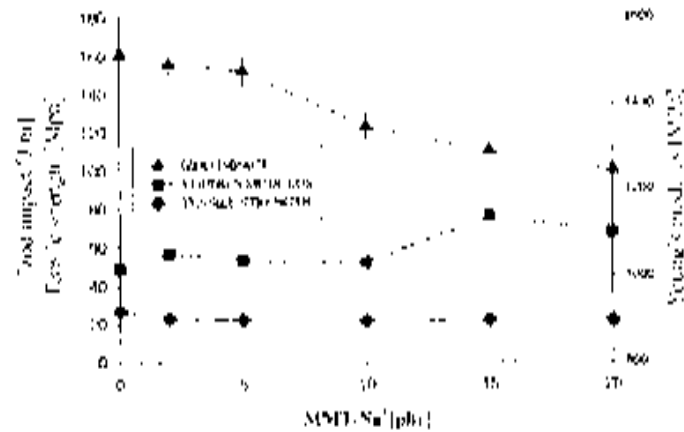


FIGURE 5 Izod-notched impact strength, tensile strength and Young's modulus as functions of montmorillonite content, HIPS-clay system.

HIPS-MMT-i-TPP Clay Preparation

Dried clay and TPP (in various proportions) are mixed with continuous stirring for 10 min at constant temperature to obtain a TPP intercalated clay (MMT-i-TPP). HIPS and MMT-i-TPP clay are blended in the extruder at the same processing conditions used to

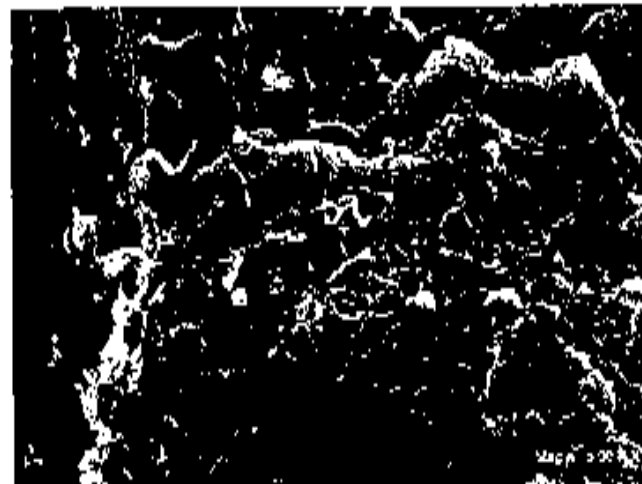


FIGURE 6 SEM micrograph of a fracture surface of the HIPS clay (5 phr) blend.

produce the HIPS-clay blends. In the same manner, specimens for mechanical and impact tests were produced.

To evaluate the effect of TPP content on the blends, the clay concentration was kept constant (5 phr). In Figure 7 the burning rate diminishes (around 30%) with low TPP concentration, presenting the largest reduction at 5 phr content. When the TPP concentration in the clay reaches 10 phr, the flame stops as soon as the material starts melting, and dripping of the burning material occurs. Reports [23, 24] have pointed out that the mechanism by which phosphorous compounds act in the combustion process is by inhibiting the reaction in the gas phase, since a carbonaceous char is usually formed. Phosphorous molecules at high temperatures dissociate into smaller compounds with relatively low oxidation states, inhibiting the chain reaction during combustion in the gas phase [25]. Similarly as in HIPS, these compounds present a poor char formation after combustion. However, when TPP is intercalated in alternative mineral samples like Kaolin, the flame-retardant mechanism changes from the gas phase to the condensed phase, as identified elsewhere [26] in polyvinyl alcohol and nylon. In the latter case, an increase in the generation of the carbon layer of 4 to 6 times has been observed.

The behavior of the burning rate for TPP concentrations larger than 6 phr indicates that the excess TPP that is not intercalated migrates to the surface of the burning material. Due to its low thermal stability, it

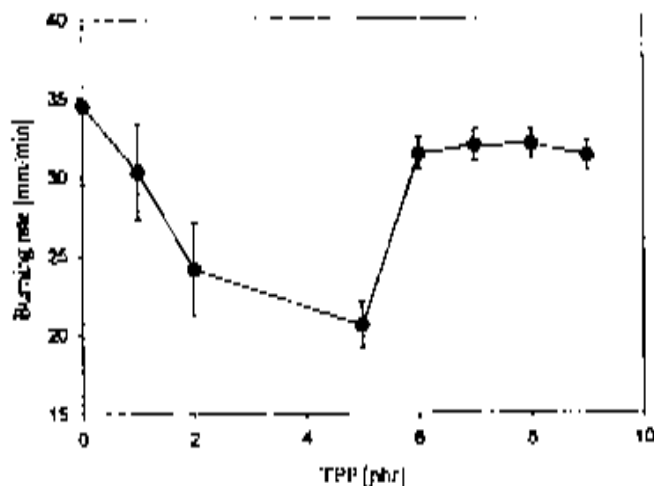


FIGURE 7 Burning rate as a function of TPP content of the HIPS-clay (5 phr)-TPP system.

decomposes before the combustion stage reaches the ignition temperature, generating volatile compounds that help with the combustion reaction. With 10 phr TPP, flame self-extinguishes by dripping of burning melt as the material viscosity falls during combustion. The presence of this liquefied material is not convenient for flame-retardant agent uses.

In Figure 8 the steady-state viscosity is plotted versus shear rate for various HIPS-MMT-*i* TPP systems. The blends present a trend toward the zero shear-rate Newtonian asymptote at low shear rates with values depending on the TPP content. For high shear rates ($>1 \text{ s}^{-1}$) a very steep shear thinning region is observed in the blends with TPP. Notice that in the system with 6 phr TPP, the drop in the viscosity occurs at lower shear rates, implying a larger flow of material to the combustion region. Being the clay with a high TPP content, this flow of material promotes a better fire retardant action, and hence the lowest rate of combustion (see Figure 7). In comparison, the blend with 6 phr TPP presents the drop in viscosity at higher shear rates and an excess of non-intercalated TPP which decomposes rapidly, inducing a larger rate of combustion.

The blends containing TPP are also structurally affected by temperatures larger than 370°C . In Figure 9, the complex viscosity of the blends with clay is lower than that of HIPS; in addition, the rise associated with the presence of burned material is more evident in the 6 phr TPP blend. A zoom of the last segment of the curves in Figure 9 corresponding to the high temperature region is presented

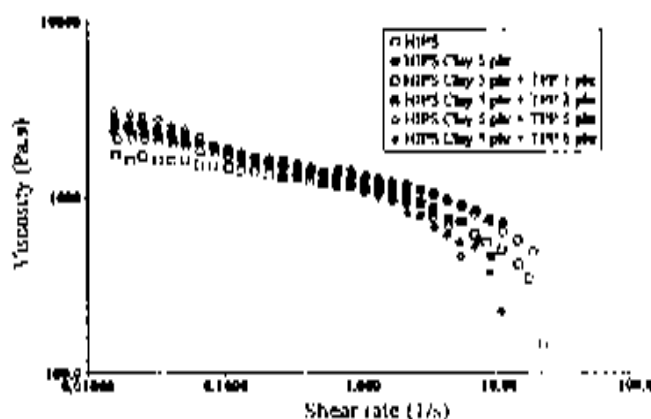


FIGURE 8. Viscosity versus shear rate of the HIPS-clay (5 phr)-TPP system. TPP contents are 1, 2, 5 and 6 phr. Test temperature is 250°C .

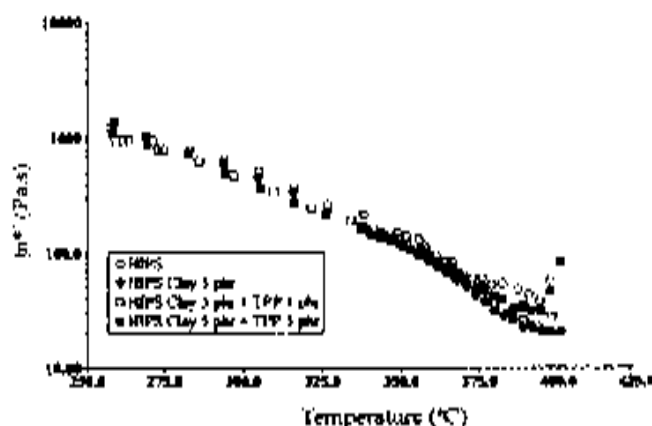


FIGURE 9 Complex viscosity as a function of temperature of the HIPS-clay (5 phr)-TPP system. TPP contents are 1 and 5 phr. Frequency is 1 rad/s with a heating rate of 10°C/min.

in Figure 10. The blend with very low TPP content (1 phr) does not show large differences with the blend with no TPP, and the curves are indistinguishable, whereas for high TPP contents evidence of highly viscous burned material is observed at temperatures larger than 395°C. It is also relevant that the degradation temperature (that

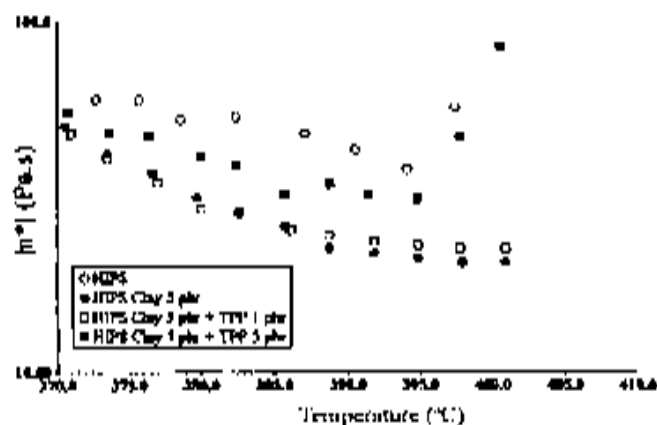


FIGURE 10 A magnification of the complex viscosity versus temperature curves of the HIPS-clay (5 phr)-TPP system in the high temperature range. TPP contents are 1 and 5 phr.

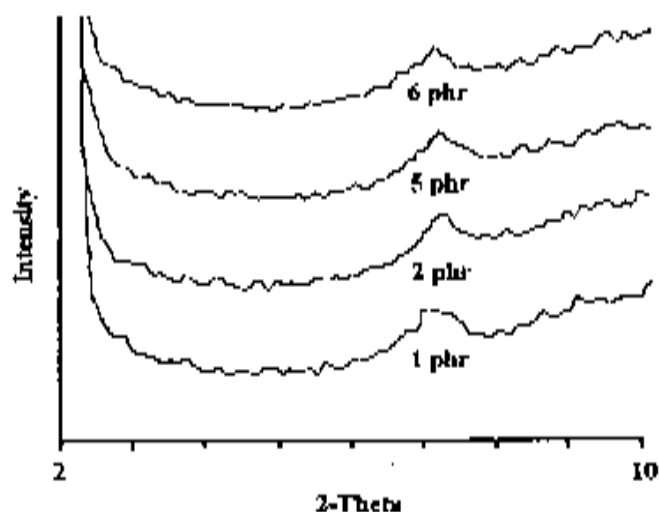


FIGURE 11 X-ray diffraction patterns of the HIPS-clay (5 phr)-TPP system. TPP contents are 1, 2, 5, and 6 phr.

at which the viscosity augments steeply) does not change appreciably with respect to that of HIPS, as compared to the high clay content blend (20 phr) of Figure 3.

The exfoliation degree of the HIPS-clay (5 phr) blends with various TPP contents (from 1 to 6 phr) is quantified in Figure 11. Peaks in the

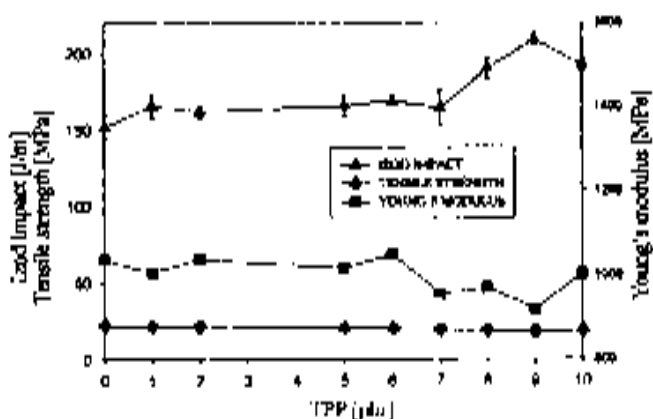


FIGURE 12 Izod-notched impact strength, tensile strength and Young's modulus as functions of TPP concentration in the HIPS clay (5 phr)-TPP system.

X-ray spectrum at low angle reveal that the clay is not exfoliated by the thermo-mechanical stresses produced in the extruder. This means that TPP is an efficient adhesion agent of clay platelets and hence retards the exfoliation action of the extruder. Alternative tools like ultrasonic oscillations in the extrusion process are necessary to assure a level of exfoliation of the clay tactoids in this case.

As expected, the HIPS-MMT-*i*-TPP blends tensile strength and Young's modulus do not show substantial changes due to the TPP content, see Figure 12. However, the impact strength increases for concentrations higher than 7 phr, perhaps through slight modification of the fracture mechanism, since TPP does not show a plastification effect on the blends.

CONCLUSIONS

The HIPS-montmorillonite clay (MMT-Na⁺) blends present increasing burning rate with clay content as compared to that of the HIPS alone, even at high clay concentrations. TPP acts as a flame-retardant agent when it is intercalated in the clay galleries. These results have been explained on the basis of the combined effect of decreasing viscosity of the flowing blend and temperature. The difference between both systems is that in the former, the HIPS-clay blends flow to the combustion area without fire-retardant agent in the clay. In the blends with TPP (5 phr) the mechanical properties of HIPS are retained. For TPP concentrations larger than 6 phr, the material self-extinguishes as dripping of the burning material occurs. In the MMT-*i*-TPP blends, the degradation temperature of the nanocomposite compared with that of HIPS is not affected. MMT-*i*-TPP blends work as a fire-retardant agent although in the extrusion process the clay with TPP is not exfoliated. Further experimental work on this particular issue is in progress.

REFERENCES

- [1] Nalwa, H. (2004). *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Polymer/Clay Nanocomposites, American Scientific Publishers, Tempeku, Vol. 8, pp. 823–824.
- [2] Pinnavaia, T. and Beall, G. (2000). *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley, London, pp. 193–205.
- [3] Gilman, J., *App. Clay Sci.* 18, 31 (1994).
- [4] Zhu, J. and Wilkie, G., *Polym. Int.* 48, 1158 (2000).
- [5] Porter, D., Metzger, E., and Thomas, M., *Fire Mat.* 24, 45 (2000).
- [6] Gnanelli, W., Fortuna, G., Canino, G., Pellegrini, G., Rosenthal, J., and Torabian, R., *Polymer* 46, 7037 (2005).
- [7] Ramos Filho, L., Melo, T., Rebelo, M., and Silva, B., *Polym. Degrad. Stab.* 89 (3), 383 (2003).

- [8] Gilman, J., Jackson, C., Morgan, A., Harris, H. Jr., Mariani, R., Giannelis, E., Wuthnow, M., Hilton, D., and Phillips, S., *Chem. Mater.* **13**, 1866 (2000).
- [9] Marosi, G., Anna, P., Márton, A., Bertalan, G., Bóta, A., Tóth, A., Mohai, M., and Rácz, I., *Polym. Adv. Technol.* **13**, 1103 (2002).
- [10] Morgan, A., Harris Jr., H., Kashiwagi, T., Chyall, L., and Gilman, J., *Fire Mater.* **26**, 247 (2002).
- [11] Zanetti, M., Casuso, G., Toman, R., and Mülhaupt, R., *Polymer* **42**, 4601 (2001).
- [12] Alexandre, M., Beyer, G., Henriet, C., Chata, R., Ruinoot, A., and Jérôme, R., *Macrom. Rap. Commun.* **22**, 643 (2001).
- [13] Zhong, H., Wang, Y., Wu, Y., Zhong, L., and Yang, J., *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 844 (2005).
- [14] Costache, M., Wang, D., Heidecker, J., Mariani, E., and Wilkie, C., *Polym. Adv. Technol.* **17**, 272 (2006).
- [15] Guarnelli, W., Camino, G., Tabuani, D., Borloton, V., Savadori, T., and Monticelli, O., *Fire Mater.* **30**, 333 (2006).
- [16] Wang, S., Hu, Y., Lan, Z., Guo, Z., Wang, Z., Chen, Y., and Fan, W., *Polym. Int.* **52**, 1045 (2003).
- [17] Wang, J. and Chow, W., *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 366 (2003).
- [18] Grand, A. and Wilkie, C. (2000). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, pp. 147-150.
- [19] Sanchez-Solis, A., Román-Harris, I., Kastrup, M. R., Calderas, F., and Manero, O., *Polym. Eng. Sci.* **44** (6), 1094 (2004).
- [20] Lim, Y. and Park, O., *Macrom. Rapid Commun.* **21**, 231 (2000).
- [21] Castillo Tojas, J., Alvarado, J., and González-Alzate, G., *J. Chem. Phys.* **123**, 054907 (2006).
- [22] Tianzhu, C., Haiyang, Y., Pingsheng, H., and Wenan, Z., *Com. Sci. Technol.* **85**, 1593 (2005).
- [23] Braun, U. and Scautel, B., *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 2185 (2004).
- [24] Braun, U. and Scautel, B., *J. Fire Sci.* **23**, 5 (2006).
- [25] Lyon, R. and Januska, M., *Polymer Flammability*, Report No. DOT/FAA/AR-05/14, U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration Office of Aviation Research, Washington, DC (2005) 2069).
- [26] Horrocks, A. and Price, D. (2001) *Fire Retardant Materials*, Publishing Limited, Cambridge, Woodhead, pp. 214-215.

Burning Rate, Mechanical and Rheological Properties of HIPS-PET and Clay Nanocomposites

G. Sanchez-Olivares
A. Sanchez-Solis
O. Mancero

Instituto de Investigaciones en Materiales Universidad Nacional
Autónoma de México Apdo. D.F., México

We analyze the effect of montmorillonite clay nanoparticles on the burning rate (BR), mechanical and rheological properties of high impact polystyrene (HIPS) and blends of polyethylene terephthalate (PET) and HIPS produced by a twin-screw extrusion process. It is found that the BR of the HIPS-PET system is considerably reduced at relatively high clay concentrations. On the other hand, the increase in clay concentration in the HIPS matrix alone leads to an unexpected rise in the BR. The degradation temperature is determined by measurements of complex viscosity as a function of temperature. It is found that degradation temperature decreases with clay concentration, particularly in the HIPS-PET-clay nanocomposite, diminishing by 28°C with respect to that of HIPS at high clay contents. This low degradation temperature means that a char layer is formed at lower temperatures, so the BR decreases as well. Mechanical properties are also affected, such as the fracture strain.

Keywords: burning rate, clay, nanocomposites, polyethylene terephthalate, polystyrene

INTRODUCTION

High-impact polystyrene (HIPS) is widely used in the audio, video, automotive, and aircraft industries, and in electric appliances, among

Received 3 August 2007; in final form 10 August 2007.

Financial support from the PAPIIT-UNAM project IN-103207 is gratefully acknowledged. In addition, the authors thank F. Caldera, M. Caneco, J. Guzmán, I. Rufo, R. Sánchez and A. Maciel, and M. R. Estrada for the rheological measurements, thermogravimetric analysis, microphotographs, X-ray spectra, mechanical tests and the facilities of the burning chamber laboratory, respectively.

Address correspondence to Dr. Antonio Sanchez-Solis, Instituto de Investigaciones en Materiales Universidad Nacional Autónoma de México Apdo. Postal 70-360, Del. Coyoacán 04510 D.F., México. E-mail: sanchezsa@servidor.unam.mx

others. Small rubber particles embedded in the polystyrene matrix provide high-impact resistance [1,2]. However, this polymer is highly flammable when exposed to fire, due to its chemical structure, where aliphatic groups bound to aromatic moieties contribute to the combustion reaction without forming any char layer that could prevent fire propagation [3,4].

To improve flame retardation in HIPS, agents formulated from halogenated compounds have traditionally been used [5,6]. Nevertheless, these compounds form highly toxic vapors during the combustion process. Recently, alternative flame-retardant compounds have been developed, among them those made by the addition of clay nanoparticles to a polymer matrix, the so-called polymer nanocomposites. With these materials, no toxic vapors are expelled and they present an augmented thermal stability at low clay contents. Furthermore, reports have highlighted that a carbonaceous layer is easily formed during combustion, acting as a barrier to energy transfer and mass loss [7-9]. Attention in the recent literature has been given to the flame retardation properties of polymer nanocomposites [10-12].

In this work, polyethylene terephthalate (PET) is used in blends with HIPS and montmorillonite clay. The use of PET is justified since this polymer self-extinguishes a few seconds after the flame is removed. In addition to studying the flame-retardant properties of the HIPS-clay and HIPS-PET-clay systems, mechanical and rheological properties are measured to provide explanations of the mechanism by which the polymer nanocomposites inhibit flame propagation.

PROCEDURE

Materials

HIPS (Resirone, Mexico) had a density of 1.05 g/cm^3 (according to ASTM D792 norm), a melting temperature of 220°C and a glass-transition temperature of 100°C (as determined by DSC with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under nitrogen atmosphere). Butadiene content is 16 wt% (as determined by thermogravimetry, at a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ under nitrogen). PET from Voridian-Mexico had melting and glass transition temperatures of 238°C and 83°C , respectively, as determined in a DSC with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under nitrogen atmosphere. The montmorillonite clay (MMT-Nu⁺) was provided by Nanocor with an ionic exchange capacity of 135 meq/100 g. Reactants were used as received.

Equipment

A twin-screw counter-rotating extruder (Haake Rheocord 90 TW-100 of 331 mm length) was used to blend the compounds. Samples were

dried in a Pagani dehumidifier. A Demag-Ergotech 50-200 (L/D ratio of 20) mold-injection machine was used to produce specimens for mechanical, impact and burning rate tests. Specific mechanical properties were measured in an Instron 1125 machine under a constant strain-rate of 50 mm/min according to ASTM D638. Impact tests were performed following ASTM D256 (zod-notched type), and the burning rate was determined according to ASTM D635. Thermal properties were evaluated in a DuPont 910 differential scanning calorimeter with a heating rate of 10°C/min. The mass loss was measured in a DuPont 951 thermogravimetric analysis device. Viscosity measurements were made in a TA-AR-1000-N controlled-stress rheometer equipped with parallel plates of 25 mm diameter. For measurements of interlamellar clay distances, an X-ray Brucker AXS-X diffractometer was used. Finally, a scanning electron microscope (Leica-Cambridge-Stereoscan 440) with a voltage of 20 Kv, provided micrographs of fractured samples.

HIPS-Clay System Sample Preparation

HIPS and clay (previously dried) are blended in the extruder at 195°C with 70 rpm rotational speed. Pellets produced are dried at 100°C for 8 h, and then they are injection-molded to prepare samples for the mechanical and burning rate tests.

HIPS-PET Blend

HIPS and PET were dried and mixed in a twin-screw extruder at 70 rpm with a temperature profile of 255°C. Preparation of specimens for mechanical and burning rate determinations followed the same procedure described above.

HIPS-PET-Clay Nanocomposites

PET and the clay are blended in the twin-screw extruder at 255°C with a rotational speed of 70 rpm. Residence time in the extruder is 3 min. Pelletized samples are mixed with HIPS and extruded again to obtain the nanocomposites. Specimens for mechanical and burning rate tests were produced as described above.

RESULTS AND DISCUSSION

HIPS-PET Blend

As opposed to HIPS, PET under combustion shows char forming due to its chemical structure (13). Although thermodynamically incompatible,

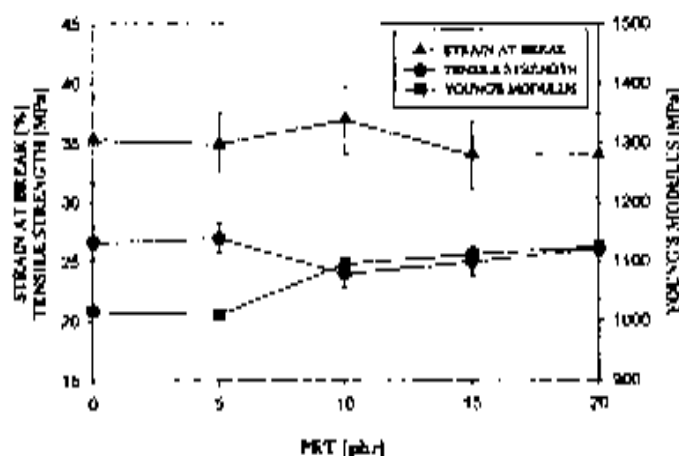


FIGURE 1 HIPS-PET system. Mechanical properties as functions of PET concentration.

the PET-HIPS mixture in theory should represent an alternative system to reduce the burning rate of HIPS. To evaluate the influence of increasing PET concentration on the mechanical and burning rate properties of HIPS, primarily tensile tests were made and the results are disclosed in Figure 1. As observed, up to 20 phr, PET content does not substantially influence the magnitude of the strain at break, tensile strength or the Young's modulus. The influence of PET concentration on the burning rate is shown in Figure 2. Although a decreasing burning rate with PET content is expected, the burning rate is almost constant up to 20 phr PET.

To provide an explanation of these results, the morphology of the blend is analyzed by SEM. A micrograph (Figure 3) of a fracture surface shows PET microspheres embedded in the HIPS matrix, ranging around 5 micron size or less, produced after the extrusion process. The flow of melted HIPS carries the PET spheres to the combustion region. Due to their large surface area, the microspheres burn rapidly, without generating any sizable stable char residue layer, so the burning rate of the HIPS-PET mixture does not decrease.

HIPS-Clay and HIPS-PET-Clay Nanocomposites

Results of the nanocomposites' mechanical properties as functions of the clay content are given for the HIPS-clay system (Figure 4) and the HIPS-PET (10 phr)-clay system (Figure 5). The tensile strength

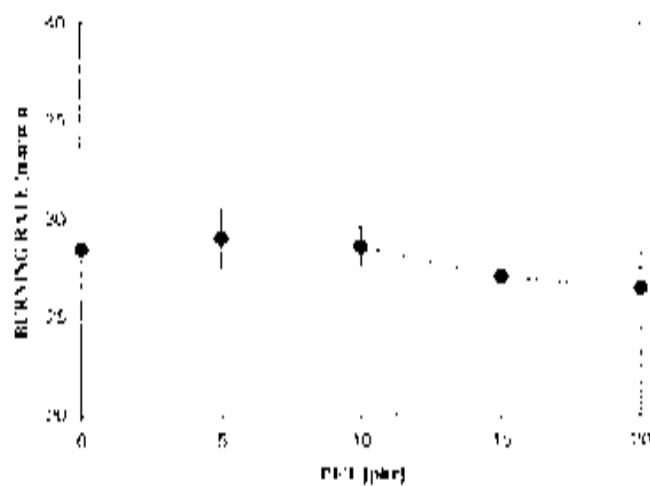


FIGURE 2 HDPS/PET system. Burning rate as a function of PET concentration.



FIGURE 3 HDPS/PET system. Micrograph of a fractured surface showing domains of PET in the HDPS matrix.

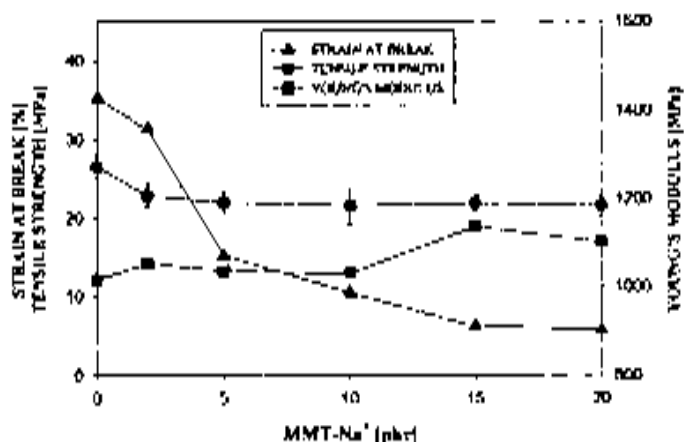


FIGURE 4 HIPS-clay system. Mechanical properties as functions of montmorillonite content.

and Young's modulus are not substantially influenced by the clay content in the HIPS-clay blend. On the contrary, a large decrease is observed in the strain at break, especially at high contents (around 15–20 phr). In the HIPS-PET-clay blend, besides the large decrease in the strain at break, the Young's modulus increases above the value of the system without clay. These results show that this blend becomes

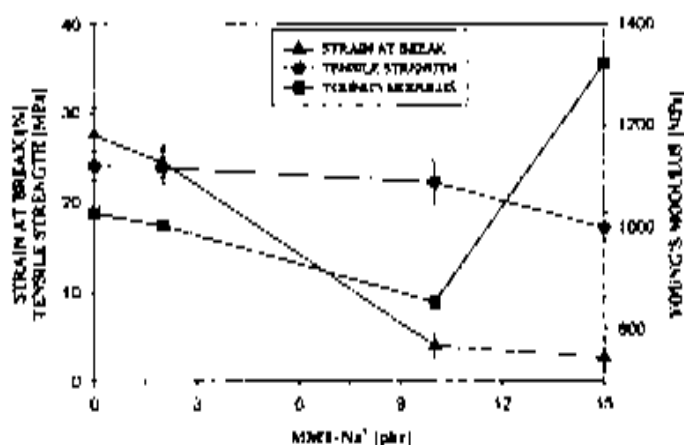


FIGURE 5 HIPS-PET-clay system. Mechanical properties as functions of montmorillonite content.

quite rigid at high clay contents, and as compared to the usual behavior of nanocomposites, the clay is acting here as a filler.

Nonetheless, the rate of combustion is indeed affected by clay content in the nanocomposite systems. As shown in Figure 6, the addition of clay increases the burning rate in the HIPS-clay blend, but in the HIPS-PET-clay system, a comparatively large decrease is observed for clay concentrations larger than 15 phr. This positive behavior of the HIPS-PET-clay system is attributed to the presence of the nanoparticles at the interface between the PET microspheres and the HIPS matrix. Indeed, the morphology of the HIPS-PET mixture indicates that this is a quite incompatible system in which a large interfacial tension induces a defined interface between both polymers. The clay nanoparticles are also quite incompatible with HIPS, but more compatible with PET. It is likely that the particles prefer the PET phase and the interface between the polymers. Consequently, the nanoparticles help in the formation of the char layer during combustion of the PET spheres. The char layer acts as a barrier to energy transfer and mass loss, and the layer thickness increases with clay content.

The increase in the burning rate observed in the HIPS-clay blend in Figure 6 shows that in this case the nanoparticles do not help in the formation of the barrier layer. As mentioned, clay particles acting as fillers dispersed in a single highly flammable polymer phase behave

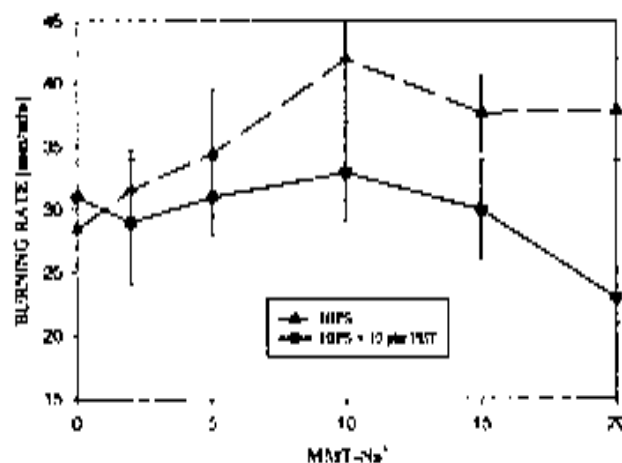


FIGURE 6. HIPS-clay and HIPS-PET-clay systems. Burning rate as a function of clay content.

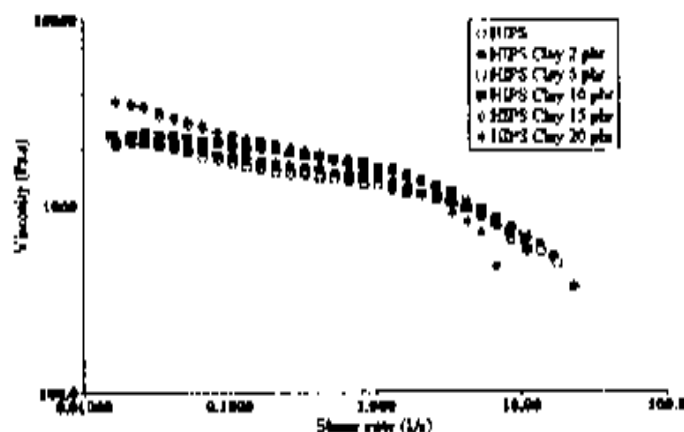


FIGURE 7 HIPS-clay systems. Shear viscosity as a function of shear rate.

according to a different mechanism as the material is burned. The crucial point in this system is the absence of an interface in which the nanoparticles can accommodate. Here we propose that the viscosity of the polymer is largely reduced as the temperature rises due to combustion, but also this reduction is promoted by the presence of nanoparticles. It has been shown that nanoparticles induce orientation and disentanglement of polymer chains [14,16], increasing chain mobility. The falling viscosity increases the flow rate of the polymer to the combustion region and consequently, the rate of combustion increases. This mechanism is enhanced as clay particle concentration increases, up to saturation at large enough clay content, as observed in Figure 6. This scheme is substantiated by the rheological data presented below.

In Figure 7, the shear viscosity of the HIPS-clay systems is plotted against shear rate. At low shear rates the viscosity of the mixtures tends to a Newtonian plateau. Mixtures with relatively high clay content exhibit considerably higher viscosity, but at moderate shear rates they present lower viscosity. As the concentration of the clay particles increases, the shear-thinning behavior is more accentuated, confirming that, in fact, the presence of nanoparticles increases polymer mobility, inducing orientation and disentanglement of chains.

As reported elsewhere [16], clay concentration affects the viscosity behavior as a function of temperature. Figure 8 depicts the system structure represented by the complex viscosity, in which the larger values correspond to the system with higher clay content. The sudden rise in the viscosity indicates the decomposition or degradation

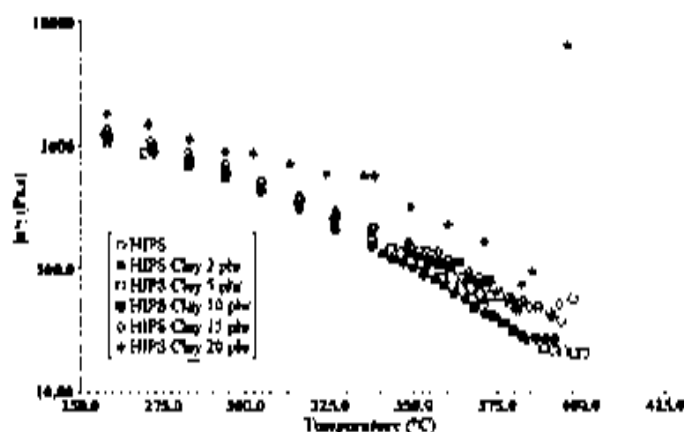


FIGURE 8 HIPS-clay systems. Complex viscosity as a function of temperature.

temperature. While the HIPS begins the decomposition process at 395°C, that in HIPS with 15 phr decreases to 391°C and reaches 380°C with the largest clay concentration.

The shear-thinning behavior is more accentuated in the HIPS-PET-clay systems, as shown in Figure 9, and again, the blend with the

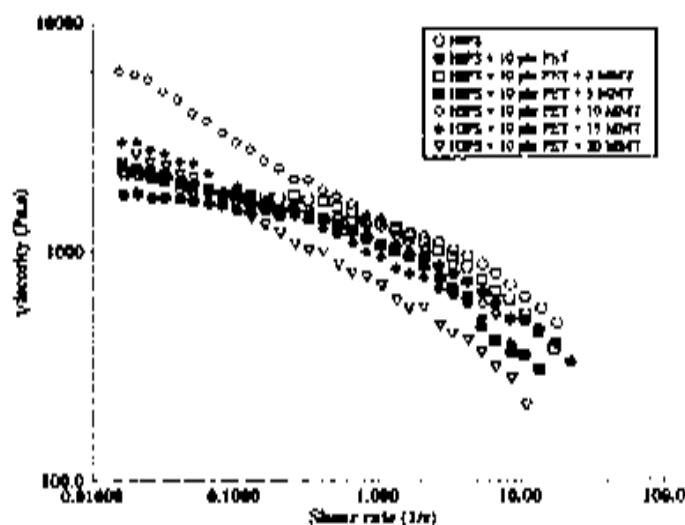


FIGURE 9 HIPS-PET-clay systems. Shear viscosity as a function of shear rate.

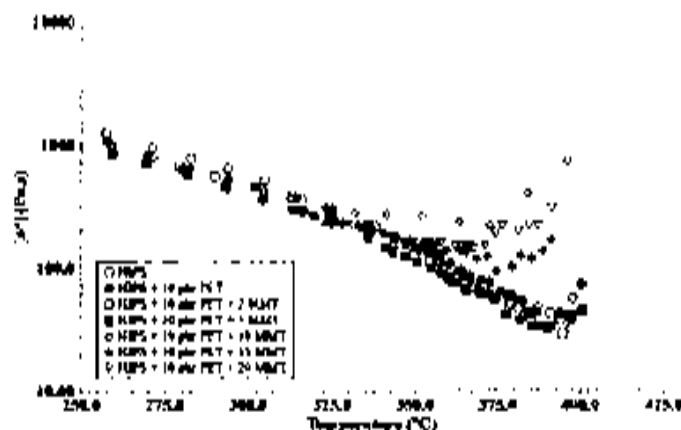


FIGURE 10 HIPS-PET-clay systems. Complex viscosity as a function of temperature.

largest clay concentration attains lower viscosities at relatively high shear rates. However in small quantities, the presence of PET is important to the rheological properties of the final blend, as observed in the drastic decrease of the viscosity as the shear rate grows, larger than in the systems without PET. The complex viscosity as a function of temperature in the HIPS-PET-clay systems is shown in Figure 10. The shifts in the degradation temperature are larger than those in the HIPS-clay systems of Figure 8. With respect to the HIPS degradation temperature (395°C), with 15 phr of clay the degradation temperatures diminish to 375°C and to 367°C with 20 phr. These drastic temperature shifts indicate that the primary stable carbon layer is indeed formed at lower temperatures, so the global effect is a diminution of the rate of combustion as the temperature rises. In fact, in this system there is a polymer-polymer interface in which clay nanoparticles are concentrated and formation of the char layer is easier than in the case of the HIPS-clay blend, where a polymer-polymer interface does not exist. Research into mechanisms by which the rate of combustion diminishes due to the formation of the insulated carbon layer in nanocomposites is still ongoing.

CONCLUSIONS

Montmorillonite nanoparticles have a negative influence when mixed with HIPS, because the rate of combustion of HIPS increases and the

strain at break diminishes. The proposed explanation suggests that clay particles have a small affinity with the HIPS matrix and act as fillers. Rheological properties are affected by the particles, especially at relatively high concentrations. The shear-thinning behavior of the mixtures is more accentuated as particles' concentration increases, and the decomposition temperature diminishes. As a consequence, the flow of polymer to the condensed region is enhanced and the burning rate increases.

With a 10 phr of PET content in the HIPS matrix, the morphology study shows that the blend is composed of microspheres of PET which do not influence the mechanical properties nor the rate of combustion of HIPS. This indicates a large interfacial tension that reflects incompatibility of the mixture. The addition of clay nanoparticles to the HIPS-PET system brings about a lower rate of combustion, especially at relatively high particle concentration. The shear-thinning behavior of the viscosity is more drastic and the decomposition temperature is reduced more with respect to that of HIPS. This is a positive effect, since a char layer is formed at lower temperatures, preventing further combustion and diminishing the burning rate. The mechanism proposed suggests that clay particles stay at the interface between both polymers, since the interfacial tension of the clay particles with HIPS is larger than that with PET. The clay particles in the PET microspheres then promote the formation of the carbonaceous layer that leads to a diminishing burning rate.

REFERENCES

- [1] Rian-Guerrero, L., Keskkula, H., and Paul, D. R., *Polymer* 41, 6416 (2000).
- [2] Donald, A. M. and Kramer, E. J., *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 3729 (1982).
- [3] Kevelen Van, D. W. (1960). *Properties of Polymers*, third ed., Elsevier, Netherlands, pp. 641-662.
- [4] Grand, A. F. and Wilkie, C. A. (2000). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker Inc, New York, pp. 47-65.
- [5] Utovaki, L., Scheinker, M., Georjatta, P., and Ehschurms, L., *J. Fire. Sci.* 15, 376 (1997).
- [6] Yang, C. and Shown, R., *J. Appl. Polym. Sci.* 37, 3155 (1989).
- [7] Gilman, J., *Appl. Clay. Sci.* 15, 31 (1999).
- [8] Zhu, J. and Wilkie, C., *Polym. Int.* 49, 1158 (2000).
- [9] Porter, D., Metcalfe, E., and Thomas, M., *Fire. Mat.* 24, 46 (2000).
- [10] Zanetti, M., Camino, G., Carnevale, D., Margari, A., Lasciolus, F., and Wilkie, C., *Chem. Mat.* 14, 189 (2002).
- [11] Hu, Y., Wang, S., Jiang, Z., Zhuang, Y., Chen, Z., and Fan, W., *Macrom. Mater. Eng.* 288, 272 (2003).
- [12] Moogan, A., *Polym. Adv. Technol.* 17, 206 (2006).

- [13] Lyon, R. and Janssens, M., *Polymer Viability*, Report No. DOT/FAA/AR-05/14, U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration Office of Aviation Research, Washington, DC, USA, #0591 (2005).
- [14] Lim, Y. and Park, O., *Macrom Rapid Commun* **21**, 231 (2000).
- [15] Castillo-Tojos, J., Alvarado, J., and González-Alalarrn, G., *J. Chem. Phys.* **123**, 054907 (2006).
- [16] Sanchez-Olivares, G., Sanchez-Solis, A., and Manero, O. *Int. J. Polym. Mater.* **57**, 246 (2004).

Dear Dr Antonio Sanchez-Solis,

Your manuscript entitled "Study on high impact polystyrene nanocomposites produced by different extrusion processes" has been submitted online and is presently being given full consideration for publication in eXPRESS Polymer Letters.

Your manuscript ID is EPL-0000686

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for question. If there are any changes in your personal details please log in to Manuscript Central at <http://www.expresspolymlett.com> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time after logging into Manuscript Central as author.

Thank you for submitting your manuscript to eXPRESS Polymer Letters.

Sincerely yours,

Editorial Office of eXPRESS Polymer Letters

**STUDY ON HIGH IMPACT POLYSTYRENE NANOCOMPOSITES
PRODUCED BY DIFFERENT EXTRUSION PROCESSES**

G. Sanchez-Olivares¹, A. Sanchez-Solis¹, G Camino² and O. Manero²

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de
México.

A.P. 70-360, México, D. F., 04510, MEXICO

²Politecnico di Torino – Sede di Alessandria

Viale Teresa Michel 5, 15100 Alessandria, ITALY

Corresponding author: A. Sanchez-Solis

e-mail: sancheza@servidor.unam.mx

Phone: (52)-(55)-5622-4584, Fax: (52)-(55)-5616-1201

Abstract

The combustion behavior of a blend made of high impact polystyrene (HIPS) with sodium montmorillonite (MMT-Na⁺) and triphenyl phosphite (TPP), as a halogen-free flame retardant, is analyzed in detail in this work. The blend is processed through various extrusion methods aimed to improve clay dispersion. The UL94 method in vertical position, oxygen index and cone calorimetric measurements assess HIPS blend behavior in combustion. TGA, FTIR, SEM and X-ray measurements, together with mechanical and rheological tests evaluate the thermal degradation, morphology, intercalation and degree of dispersion of particles. The use of a static-mixing die placed at the extreme of a single screw extruder improves clay platelets distribution and reduce the peak heat release rate better than employing a twin screw extrusion process. In addition, mechanical and rheological properties are affected substantially by changing the extrusion process. A correlation between clay dispersion and HIPS fire retardant properties is found, as the peak heat release rate decreases with good clay dispersion in cone calorimetric tests.

Keywords: nanocomposites, thermal properties, rheology, HIPS, TPP.

1. Introduction

The combustion behavior of polymeric materials under fire has been given attention due to its implications in safety for various industrial sectors. Polymer behavior under combustion is usually tested employing the oxygen index [1] and the UL94 [2] norm, and its behavior under forced combustion is commonly evaluated in cone calorimetric [3-5] tests.

To reduce the polymer combustion, various materials have been developed, such as flame retardant additives. In the past, these materials were halogen-based [6-10], but a major setback to their fire-retardant action is the production of toxic and corrosive vapors with optically dense smokes. Alternative materials sought to eradicate the use of halogen-based additives include those phosphorous-based [11], and recently polymer nanocomposites [12-16]. The fact that combustion is reduced in the presence of nanoparticles with diminished generation of toxic compounds and enhanced barrier, thermal and mechanical properties of the polymer matrix, has motivated research on nanocomposite additives [17, 18].

Procedures to obtain polymer nanocomposites include in-situ polymerization and melt mixing extrusion. The latter presents advantages such as the use of commercial available equipment for large volume capacities. The melt extrusion process applied to the production of nanocomposites requires the control of various factors, such as the shear stress, residence time, affinity of the particles with the polymer matrix and screw configuration [19-23].

In particular, high impact polystyrene (HIPS) presents high impact resistance but is a highly-flammable material. In a recent study on the HIPS rate of combustion [24] was found that, contrary to what was expected, the addition of sodium montmorillonite (MMT-Na⁺) nanoparticles increases the burning rate. However, when they are blended with triphenyl phosphite (TPP), the burning rate diminishes considerably.

The objective of the present work is the study of the influence of various extrusion methods to obtain HIPS-based nanocomposites using sodium montmorillonite clays and TPP as non-halogenated flame-retardant additive, and their relation to the combustion behavior; and furthermore, to the mechanical and rheological properties of these compounds. The extrusion processes considered include intermeshing counter-rotating twin-screw, single-screw with a static-mixing die and the latter with sonication transducers placed on the die itself.

2. Experimental part

2.1 Materials

High impact polystyrene (HIPS) from Resirene-Mexico had a density of 1.05 g/cm³ (according to ASTM D792 norm) a melting temperature of 220°C and a glass-transition temperature of 100°C (as determined by DSC with a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere). Butadiene content is 15 wt% (as determined by thermogravimetry (TGA), at a heating rate of 2°C/min under nitrogen). Sodium montmorillonite clay (MMT-Na⁺) was provided by Nanocor, (ionic exchange capacity of 135 meq/100g), and triphenyl phosphite (TPP) was provided by Crompton Corporation. They were used as received.

2.2 Equipment

A twin-screw intermeshing counter-rotating extruder (Haake Rheocord 90 TW-100 of 331 mm length) and a single screw extruder with a static mixing die, which produces extensional flow, were used to prepare the HIPS blends. Four 50 watts piezoelectric elements at a frequency of 25 Hz are attached to the die to produce sonication waves. Drying of samples before processing was carried out in a Pagani dehumidifier at 100°C during 8 h. A Demag-Ergotech 50-200 (L/D ratio of 20) mould-injection machine was used to produce specimens for UL94 vertical position tests and for mechanical properties. Specimens for oxygen index and cone calorimeter tests were obtained by compression molding in a Laboratory Press Gibitre Instrument. Cone calorimeter tests were carried out in a Fire Testing Technology (FTT) cone calorimeter apparatus in the horizontal position. Tensile properties were measured in an Instron 1125 machine under a constant strain-rate of 50 mm/min according to ASTM D638. Impact tests were performed following ASTM D256 Izod-notched type. XRD-analyses were performed on compression-molded 30x30x0.5 mm samples with a Thermo ARL diffractometer X-tra 48 using Cu-K α X-ray source ($\lambda = 1.540562$ Å), step-size 0.02° at 2° min⁻¹ scanning rate in the range 0°-30°. Combined thermogravimetry / Fourier transform infrared (TGA/FTIR) studies were carried out using a Perkin Elmer Pyris 1 thermogravimetric analyzer interfaced to a Perkin Elmer Spectrum GX Fourier transform infrared spectrophotometer at a scan rate of 10°C/min under inert (nitrogen) gas flow (30.0 cc/min). Rheological properties were measured on a TA Instrument AR-1000-N controlled stress rheometer with parallel plates of 25 mm diameter.

2.3 Procedure

To evaluate the dispersion and distribution of the clay particles and TPP in the HIPS matrix, three extrusion processes are considered: intermeshing counter-rotating twin-screw, single-screw with a static-mixing die and single screw with the same die and sonication transducers attached to the die.

The purpose to use the static mixer is to produce strong extensional flows intended to improve the particle dispersion and its distribution in the polymer matrix. The blend composition is HIPS plus 5 phr clay and 5 phr TPP (HIPS-TPP/clay). The procedure to obtain the blends is described as follows:

1.- Dried clay, ~1% residual water measured in a KERN MLB 50-3 powder dryer equipment, and TPP are mixed (1:1) under continuous stirring maintained at 90-105°C to render a homogeneous suspension (TPP/clay).

2.- This blend and HIPS are fed using a top feeder equipment attached to the extruder under the following conditions:

a).- Counter-rotating intermeshing twin-screw extrusion (CR-TS). Rotation speed is 70 rpm at processing temperature of 190°C.

b).- Single-screw extrusion with the static mixing die (SS-SMD). Rotational speed is 30 rpm at 255°C.

c).- Single-screw extrusion with four sonication transducers each one with 50 W power attached to the static mixing die (SS-SMD-U). The frequency generator is set at 25 Hz. Processing temperature 255°C and rotational speed is 30 rpm.

3. Results and discussion

3.1 Morphology

X-ray analysis and scanning electron microscopy (SEM) revealed the morphology of the blend HPS-TPP/clay under various extrusion processes. Figure 1 shows the X-ray patterns of both the TPP-clay system and the HPS-TPP/clay blends. The diffraction peak of the TPP-clay system is apparent. In contrast, the HPS-TPP/clay blends prepared following the three extrusion processes present a similar spectrum with absence of diffraction peaks in the range $2\theta = 0-10^\circ$ revealing some exfoliation that might have occurred during mixing.

According to the SEM micrographs (figure 2) and element mapping analysis, the blend processed via single-screw with the static mixing die (Fig 2-A, B and C) and with sonication (Fig 2-D, E and F) show both two morphology types, with dispersed agglomerates of various sizes containing mainly silicon atoms. Two length scales are discernible, one nanometric and the other one micrometric. In the case of the twin-screw extrusion (Fig 2-G and H), agglomerates of clay particles with poor dispersion are seen and only one length scale in the micrometric range is observed. TPP distribution after the single-screw extrusion (Fig 2-A-F) shows phosphorous and silicon containing particles in similar patterns. On the other hand, with the twin-screw extrusion (Fig 2-G, H), no phosphorous particles are detected, indicating that TPP is not dispersed, but presumably lies inside the micron-size clay agglomerates. Therefore, TPP distribution depends on the dispersion pattern of the clay particles. These results indicate that the extensional stresses generated in the static mixing die improve clay and hence TPP dispersion, as compared to the twin-screw extrusion results.

3.2 TPP/clay blend

The thermal stability and degradation processes of TPP after mixing with the clay were studied by FTIR analysis and thermogravimetry techniques. Samples include TPP and the blend TPP/clay (1:1 weight). An important result is that the thermal stability of TPP is increased when it lies inside in the clay galleries. Figure 3 reveals a TPP weight loss of 14% at the processing temperature (190°C), while a weight loss of only 2.6% is measured at the same temperature when TPP is intercalated in the clay (see Figure 4). At 300°C: practically almost TPP is lost (1.59 % wt residuc), but when it is intercalated, 13% weight remains at temperatures as high as 500°C. This analysis demonstrates that the TPP thermal stability is

enhanced when intercalated, avoiding losses by volatilization during processing. Figure 5 presents the spectrum of the residues of the TPP/clay decomposition process, showing that only silicon compounds of the clay remain, since those compounds containing Si-O and SiO₂ are characterized in the region of 1100-1000 and 470-460 cm⁻¹ respectively [25,26]. The absorptions at 3437-1631 cm⁻¹ are due to KBr impurities.

3.3 Behavior under combustion for oxygen index and UL94-V tests

In Table 1 the oxygen index and UL94-V tests results are disclosed. Both show that the extrusion processes do not substantially influence the flammability properties of the HIPS-TPP/clay blend, since the behavior in combustion is similar to that of pure HIPS and the material continues burning after the first application of the flame (10 seconds). The flame reaches the holding clamp and the material drips and ignites the cotton, so no improvements are observed in UL94 flammability classifications despite the different extrusions processes employed. Oxygen index values indeed do not show any increases, as the blend processed in the static mixing increases only 1.4% with respect to that of HIPS and 1.2% when ultrasound is employed. In the case of the twin-screw extrusion the value is very close to that of HIPS.

3.4 Behavior under forced combustion in cone calorimetric test

Cone calorimetric data is summarized in Table 2. The combustion behavior shows differences depending on the extrusion process. The ignition time for the three extrusion processes is shorter than that of HIPS, attaining the shortest time in the single-screw with the static mixing die process. This reduction in the ignition time may be attributed to the nanoparticles, which induce larger mobility of the polymer melt [27, 28] and this could be promoting the initiation of the combustion in shorter times. The char yield is similar in the three samples (4-5%) which closely corresponds to the clay concentration in the samples.

The heat release rate curves of the HIPS-TPP/clay blend are shown in Figure 6. The maximum value (pkHRR) is reduced to 13% with respect to that of HIPS in the single screw process with the static mixing die. In the blend obtained with the sonication system pkHRR diminishes 6%. On the contrary, in the twin screw extrusion process an increase of 3% is measured but the average specific mass loss rate decreases 5% (not shown). The reduction in

the heat release rate can then be correlated with the TPP and clay particle dispersion and distribution in the polymer. As the particle dispersion improves using the mixing die, the generation of a char layer at the surface of the melt under combustion is likely, acting as a barrier-insulator and hence retarding energy transfer and mass loss. Apparently the TPP particles effectively act as flame-retardant agents in the gas phase, since the smoke production (SEA) increases 40% and the CO yield increases 3 and 6 % for the two single extrusion processes. Meanwhile, HIPS and the HIPS-clay system have the same reduced smoke production.

The particle distribution affects substantially the heat release rate. The clay particles containing intercalated TPP must have a good dispersion to obtain an effect on the heat release rate. In fact, reports [29] on fire behavior of nanocomposites have pointed out that poor dispersion at the micrometer level is unable to diminish the heat release rate substantially. The absence of nanometer-scale particles is related to an increase in the heat release rate.

3.5 Thermal stability

TGA under nitrogen atmosphere with a heating rate of 10°C/min was used to assess the thermal stability of the HIPS-TPP/clay blend produced under the three extrusion methods. The results are reported in Table 3 and in Figure 7. Table 3 shows the initial degradation temperature, corresponding to the temperature at which the weight loss of the sample attains 10% (T_{10}), the main degradation temperature (T_M) and the percentage of residues remaining at 600°C. A lower initial degradation temperature is preferred since the formation of the char layer occurs earlier, but a higher main degradation temperature is sought to achieve better thermal stability.

Figure 7 shows the mass loss versus temperature, revealing that the sample produced in the twin-screw process presents lower initial degradation temperature (-12°C) with respect to that of HIPS, but it presents the same T_M of HIPS. This contrasts with the samples produced in the single-screw processes, where T_{10} is lower, but T_M increases 5-6°C with respect to that of HIPS. Thermal stability then is enhanced with better TPP/clay particle dispersion produced in the mixing die.

3.6 Rheological properties

In the HIPS-TPP/clay blend, Figure 8 reveals the influence of the extrusion processes on the shear viscosity. The single-screw process with the mixing die affects the viscosity strongly, diminishing it with respect to that of HIPS and that of the twin-screw process throughout the range of shear rates. Plasticizing effects of TPP are discarded because the same proportion of TPP is used in all blends. Polymer degradation due to the strong flow in the die is possible. In the large shear rate range, it has been reported that with enhanced dispersion, the particles promote increasing orientation of the blend as the shear rate augments [30], and this effect induces enhanced flow of the polymer melt.

Figure 9A shows again the effect of the mixing die on the temperature dependence of the complex viscosity. Viscosity decreases in the blend produced using the mixing die at low temperatures, although the slope is lower than that of the blend produced in the twin-screw process. Upon increasing temperature, the curves meet. In the high temperature range, the sudden increase of the complex viscosity at a critical temperature signals the initial stage of thermal degradation and formation of charring material [31]. This increase occurs at lower temperature for the samples obtained using the mixing die. Figure 9B shows a zoom of the last segment of the curves for HIPS and the twin-screw process. The degradation temperature in this case is 397°C, whereas with the mixing die single-screw process this is 382°C. The decrease in the initial degradation temperature by rheological measurements agrees with the results of the thermogravimetric analysis, where the initial decomposition temperature decreases with respect to that of HIPS when using the single screw device. Enhanced particle dispersion induces larger mobility and enhanced melt flow.

Figures 10A, 10B and 10C show the influence of the extrusion processes on the viscoelastic properties of the HIPS-TPP/clay blend. The storage modulus versus frequency of the blend produced in the single screw processes (with and without sonication) is similar, demonstrating a negligible effect of the sonication on the elasticity of the blends. Throughout the frequency range the elasticity of the blend produced in the single screw process is lower than the elasticity of the blend produced in the twin-screw process. At low frequencies (0.1-1.0 rad /s) the modulus of these blends decreases with respect to that of HIPS, revealing a degradation of the system as it passes through the die or an enhanced fluid-like behavior brought about by the presence of the particles. In all cases, the effect of the clay particles is apparent, as the slope of G' at small frequencies decreases from the limiting value of 2. The

storage modulus in samples subjected to the twin screw process shows no difference with that of HIPS at low frequencies, and an increase in the high frequency range due to increased entanglement density or particle-polymer interactions.

The loss modulus of samples produced with the mixing die decreases with respect to that of HIPS in the low frequency range, similarly to the behavior of the shear viscosity (not shown). In the sample produced via the twin screw process, the loss modulus increases with respect to that of HIPS, again in agreement with the shear viscosity results.

In Figures 10B and 10C, G' and G'' versus frequency for samples made with the twin-screw and single-screw processes are shown, respectively. The crossing point of both moduli signals the characteristic frequency of the systems, the reciprocal of which is the main relaxation time of the blend. It is apparent that the relaxation time of the blend produced in the single-screw process is smaller (0.01 s) than that of the blend that underwent the twin-screw process (0.033 s). Again, a smaller relaxation time is associated to an enhanced fluid-like behavior in shear flow when using the mixing die.

3.7 Mechanical properties

Table 4 discloses the mechanical properties under tension and impact tests of the HIPS-TPP/clay blends. A similar behavior of the blends produced using the mixing die reveals no influence of sonication. Young's modulus, strain at break and impact resistance show a decrease as compared to the HIPS values, demonstrating polymer degradation produced in the mixing die. This is absent in samples produced in the twin screw process, where the mixing die is not used.

4. Conclusions

This study demonstrates that the HIPS-TPP/clay blend properties (flammability, combustion, thermal, rheological and mechanical) depend on the dispersion and distribution of the particles in the polymer matrix. Three extrusion processes were considered to produce different degrees of particle dispersion. When this is good (single-screw with the static mixing die process), the peak in the heat release rate diminishes in cone-calorimetric tests. The contrary occurs (twin screw process) when particle dispersion is not uniform. The sonication

system with power and frequency employed has negligible effect in clay dispersion, and in the rheological and mechanical properties.

Mechanical and rheological properties are modified with respect to those of HIPS when the static mixing die is used, revealing an effect (lower viscosity) produced by particle orientation and degradation of the polymer as the blend passes through the die.

The TPP volatilization is reduced when it is mixed with the clay at the processing temperature, effectively increasing the efficiency of TPP as flame-retardant agent.

Acknowledgments

We thank the financial support from the PAPIIT-UNAM project IN-103207/19 and also we acknowledge the technical support of L. Baños, M. Canseco, F. Calderas and E. Sanchez from IIM-UNAM, and of F. Carta, M. Lavarelli, A. Sarra, E. Arrobin and C. Ciccarelli from Politecnico di Torino.

References

- [1] ASTM D2863 (EN ISO 4589): *Plastics. Thermal properties. Minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index)* (1999).
- [2] ASTM D3801: *Plastics. Thermal properties. Comparative extinguishing characteristics of solid plastics in a vertical position, measuring* (1999).
- [3] ASTM E1354 (EN ISO 5660): *Plastics. Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter* (1999).
- [4] Scharfel B., Bartholmai M., Knoll U: Some comments on the use of cone calorimeter data. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 540-547 (2005).
- [5] Scharfel B., Hull T. R.: Development of fire-retarded materials-interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, 31 (5), 327-354 (2007).
- [6] Sprengle W. E., Southern J. H.: Rubber-modified polystyrene impact as a function of flame-retardant additive solubilization. *Journal Applied Polymer Science*, 26, 2229-2238 (1981).
- [7] Utevski L., Scheinker M., Georgette P., Lach S.: Flame retardancy in UL-94 V-0 and in UL-94 5VA high impact polystyrene. *Journal Fire Science*, 15, 375-389 (1997).
- [8] Chin-Ping Y., Bing-Shiow S.: Effect of tetrabromobisphenol A diallyl ether on flame retardancy of high impact strength polystyrene. *Journal Applied Polymer Science*, 37, 3185-3194 (1989).
- [9] Song J. H.: Typical flame retardant/additive chemicals for commercial FR-HIPS and FR-ABS resins. *Journal Vinyl Additive Technology*, 1 (1), 196-204 (1995).
- [10] Granzow A., Savides C.: Flame retardancy of polypropylene and impact polystyrene: phosphonium bromide/ammonium polyphosphate system. *Journal of Applied Polymer Science*, 25, 2195-2204 (1980).
- [11] Levchik S. V., Bright D. A., Moy P., Dashevsky S.: New developments in fire retardant non-halogen aromatic phosphates. *Journal of Vinyl Additive Technology*, 6 (3), 123-128 (2000).
- [12] Gilman J. W.: Flammability and thermal stability studies of polymer layer silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15, 31-49 (1999).

- [13] Gilman J. W., Jackson C. L., Morgan A. B., Harris R. Jr., Manias E., Giannelis E. P., Wuthenow M., Hilton D., Philips S. H.: Flammability properties of polymer-layered-silicate nano-composites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials*, **12**, 1866-1873 (2000).
- [14] Porter D., Metcalfe E., Thomas M. J.: Nanocomposite fire retardants- a review. *Fire and Materials*, **24**, 45-52 (2000).
- [15] Morgan A. B.: Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. *Polymer Advance Technology*, **17**, 2006-217 (2006).
- [16] Morgan, A. B., Wilkie, C. A.: *Flame retardant polymer nanocomposites*. John Wiley & Sons, Hoboken, (2007).
- [17] Okamoto M.: Polymer/Clay Nanocomposites. In "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" (Ed: H. S. Nalwa) American Scientific Publishers, Vol 8, 791-843 (2004).
- [18] Gilman J. W., Kashiwagi T.: Polymer-Layer Silicate Nanocomposites with Conventional Flame Retardants. In "Polymer-clay nanocomposites" (Eds.: Pinnavaia T. J. and Beall G. W) John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Vol 10, 193-206 (2000).
- [19] Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R.: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, **42**, 9513-9522 (2001).
- [20] Wang K., Liang S., Du R., Zhang Q., Fu Q.: The interplay of thermodynamics and shear on the dispersion of polymer nanocomposite. *Polymer*, **45**, 7953-7960 (2004).
- [21] Lertwimolnun W., Vergnes B.: Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, **46**, 3462-3471 (2005).
- [22] Peltola P., Valipakka E., Vuorinen J., Syrjala S., Harhi K.: Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, **46** (8), 995-1000 (2006).
- [23] Modesti M., Lorenzetti A., Bon D., Besco S.: Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer*, **46**, 10237-10245 (2005).

- [24] Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Manero O.: Effect of montmorillonite clay on the burning rate of high-impact polystyrene. *International Journal of Polymeric Materials*, **57**, 245-257 (2008).
- [25] Lin-Vien D., Colthup N. B., Fateley W. G., Grasselli J. G.: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press Inc., San Diego (1991).
- [26] Behrley F. F., Smithson L. D., Rozek A. L.: *Infrared spectra and characteristic frequencies*. Interscience Publishers, New York (1968).
- [27] Sanchez-Solis A., Garcia-Rejon A., Manero O.: Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process. *Macromolecular Symposia*, **192**, 181-292 (2003).
- [28] Sanchez-Solis A., Romero-Ibarra I., Estrada M. R., Calderas P., Manero O.: Mechanical and Rheological Studies on Polyethylene Terephthalate-Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, **44** (5), 1094-1102 (2004).
- [29] Costache M. C., Heidecker M. J., Manias E., Camino G., Friche A., Beyer G., Gupta R. K., Wilkie C.: The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layer double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polystyrene. *Polymer*, **48**, 6532-6545 (2007).
- [30] Lim Y. T., Park O. Ok.: Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer/layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, **21**, 231-235 (2000).
- [31] Marosi B., Matko Sz., Anna P., Marosi Gy.: Fire retarded polymer nanocomposites. *Current Applied Physics*, **6**, 259-261 (2006).

Table Captions.

Table 1. Oxygen index and UI,94-V results.

Table 2 Calorimetric Cone data.

Table 3. Degradation temperature and percentage of residues. HIPS-TPP/clay blend.

Table 4 Mechanical properties HIPS-TPP/clay blends.

Figure Captions.

Figure 1. X-ray analysis of the HIPS-TPP/clay blend. (CR-TS), (twin screw counter-rotating; (SS-SMD), single screw with the static mixing die; (SS-SMD-U) single screw with the static mixing die and sonication.

Figure 2 SEM micrographs and element mapping for HIPS-TPP/clay blends. 2A) SS SMD morphology, 2B) SS-SMD Silicon particles, 2C) SS-SMD Phosphorous particles, 2D) SS-SMD-U morphology, 2E) SS-SMD-U Silicon particles, 2F) SS-SMD-U Phosphorous particles, 2G) TS-CR morphology, 2H) TS-CR Silicon particles.

Figure 3. TGA measurements for TPP, Heating rate is 10°C/min under nitrogen atmosphere.

Figure 4. TGA measurements for the TPP/clay (1:1). Heating rate is 10°C/min under nitrogen atmosphere.

Figure 5. TGA-FTIR residues of TPP/clay (1:1).

Figure 6 Heat release rate versus time for the HIPS-TPP/clay blend. (CR-TS): twin screw counter-rotating. (SS-SMD): single screw with the static mixing die. (SS-SMD-U): single screw with the static mixing die and sonication.

Figure 7. TGA of HIPS-TPP/clay. Same caption as in Figure 6.

Figure 8. Shear viscosity as a function of the shear rate of the HIPS-TPP/clay blend. Same caption as in Figure 6.

Figure 9. HIPS-TPP/clay blend. A).- Complex viscosity versus temperature, B).- magnification of the complex viscosity plot. Same caption as in Figure 6.

Figure 10. HIPS-TPP/clay blend. A).- Storage modulus versus frequency. Same caption as in Figure 6. B).- Storage and loss modulus versus frequency. Twin-screw process. C).- Storage and loss modulus versus frequency. Single screw process.

Table 1.

MATERIAL	OXYGEN INDEX [%]	UL94 VERTICAL POSITION
HIPS	18.8	Non classified
HIPS-TPP/clay (CR-TS)	19.2	Non classified
HIPS-TPP/clay (SS-SMD)	19.6	Non classified
HIPS-TPP/clay (SS-SMD-U)	19.4	Non classified

(CR-TS), twin screw counter-rotating; (SS-SMD), single screw with the static mixing die; (SS-SMD-U), single screw with the static mixing die and sonication.

Table 2.

MATERIAL	Ignition Time [s]	Residue [%]	pK _{HR} [kW/m ²]	Δ pK _{HR} [%]	THE [MJ/m ²]	SRA [m ² /Kg]	CO [gr/gr]	Δ CO [%]
HIPS	78	0	793	/	87	929	82	/
HIPS-TPP/clay (CR-TS)	42	5	814	+3	75	773	74	-10
HIPS-TPP/clay (SS-SMD)	37	4	693	-13	89	1320	84	13
HIPS-TPP/clay (SS-SMD-U)	49	4	724	-6	87	1339	86	16

(CR-TS), twin screw counter-rotating; (SS-SMD), single screw with the static mixing die; (SS-SMD-U), single screw with static mixing die and sonication.

Table 3.

SAMPLE	T₁₀ [°C]	T₅₀ [°C]	Residues [%]
HIPS	382	403	1.5
HIPS-TPP/clay (CR-TS)	370	403	4.4
HIPS-TPP/clay (SS-SMD)	377	408	4.8
HIPS-TPP/clay (SS-SMD-U)	379	409	5.0

(CR-TS), twin screw counter-rotating; (SS-SMD), single screw with the static mixing die (SS-SMD-U); single screw with the static mixing die and sonication.

Table 4.

EXTRUSION PROCESS	TENSILE STRENGTH (MPa)	YOUNG'S MODULUS (MPa)	STRAIN AT BREAK [%]	IZOD IMPACT (MPa)
HIPS	26	1017	35	161
HIPS-TPP/clay (CR-TS)	20	1017	12	166
HIPS-TPP/clay (SS-SMD)	25	930	7	105
HIPS-TPP/clay (SS-SMD-U)	27	989	8	98

(CR-TS), twin screw counter-rotating; (SS-SMD), single screw with the static mixing die (SS-SMD-U); single screw with the static mixing die and sonication.

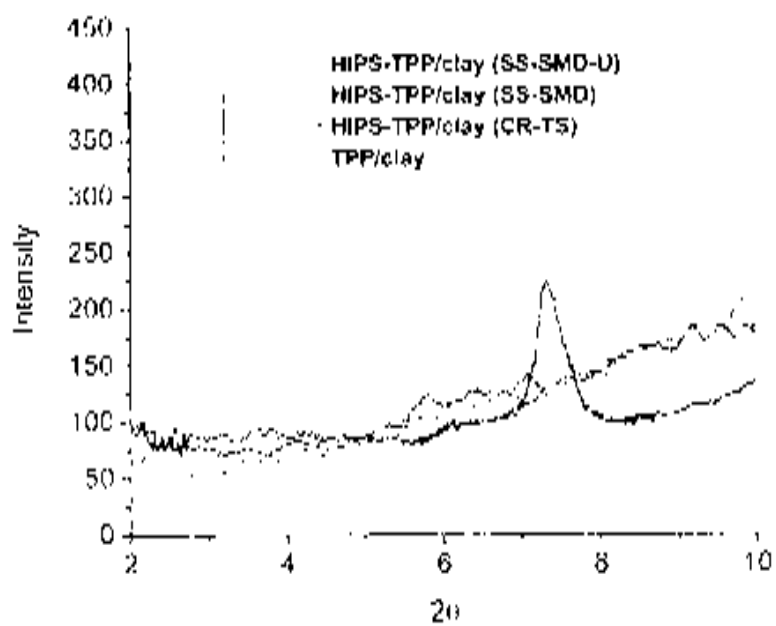


Figure 1.



Figure 2A.

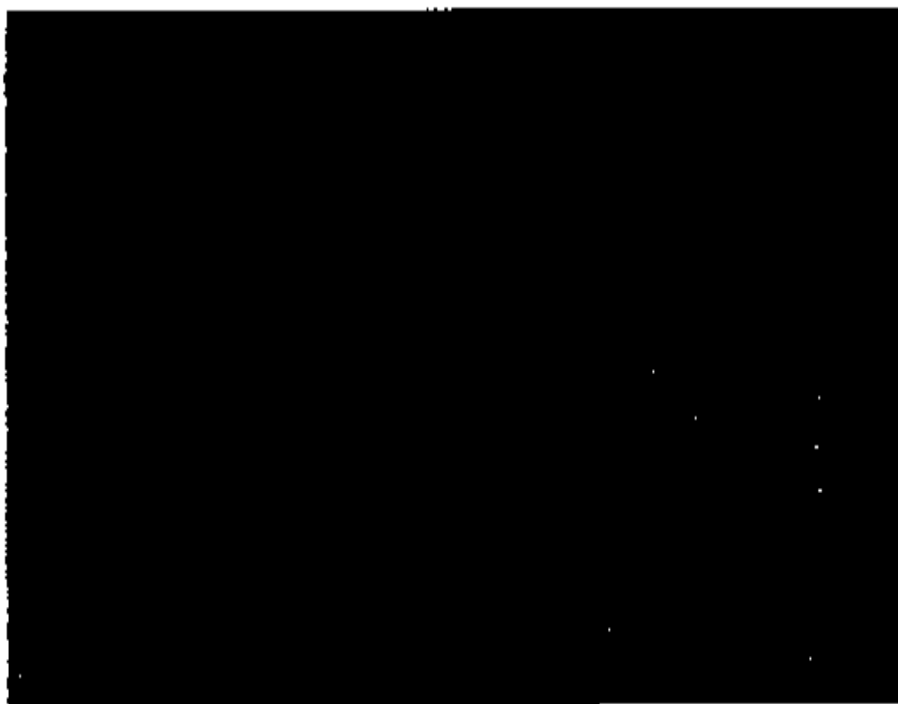


Figure 2B.



Figure 2C.



Figure 2D.

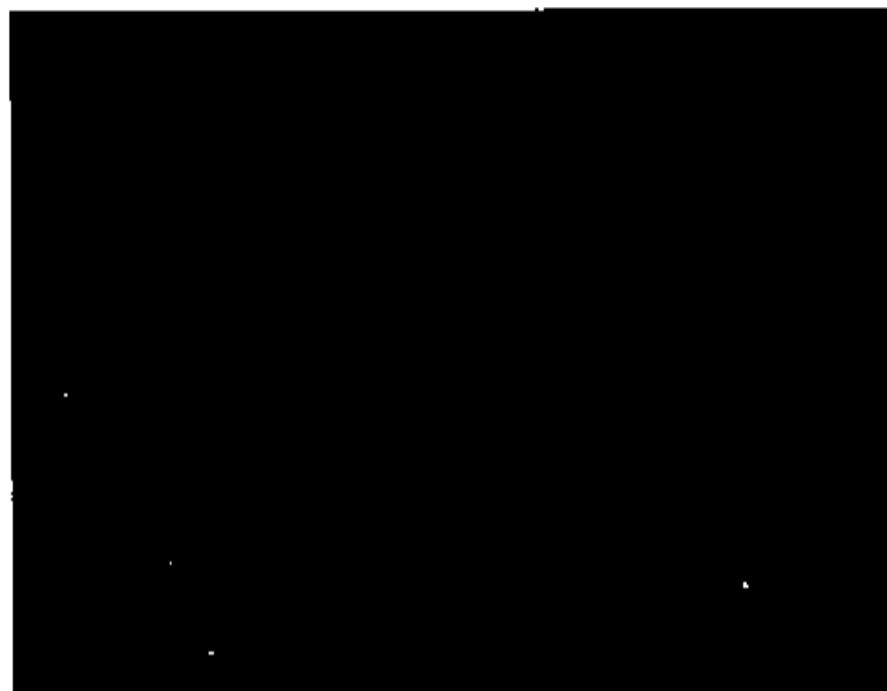


Figure 2E.

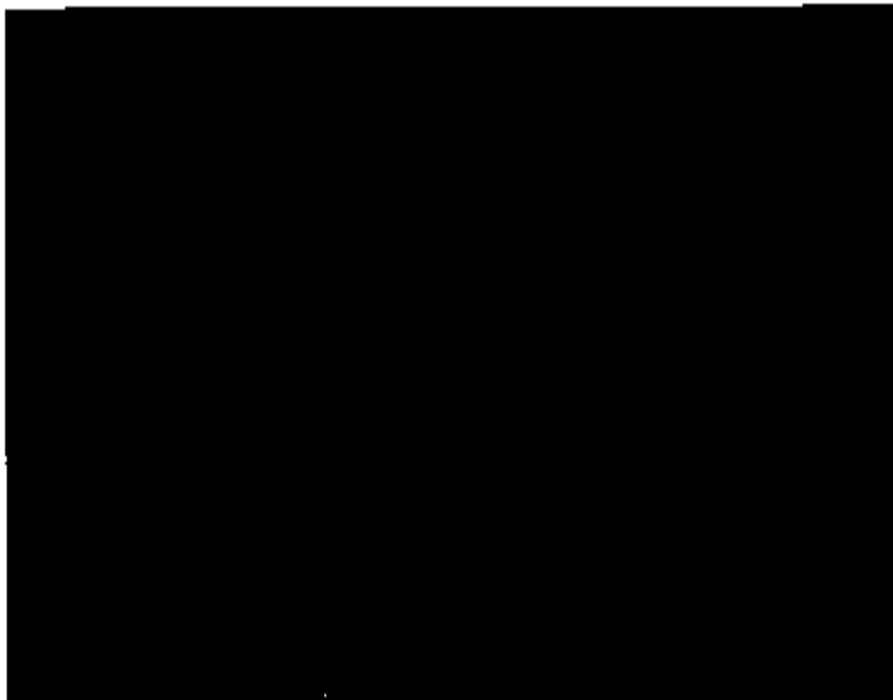


Figure 2f.

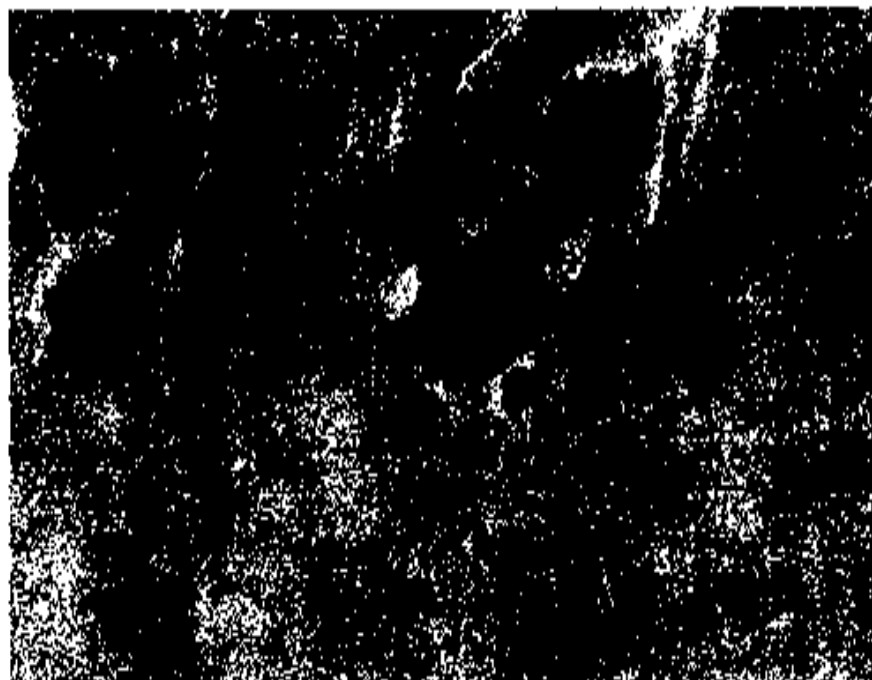


Figure 2g.

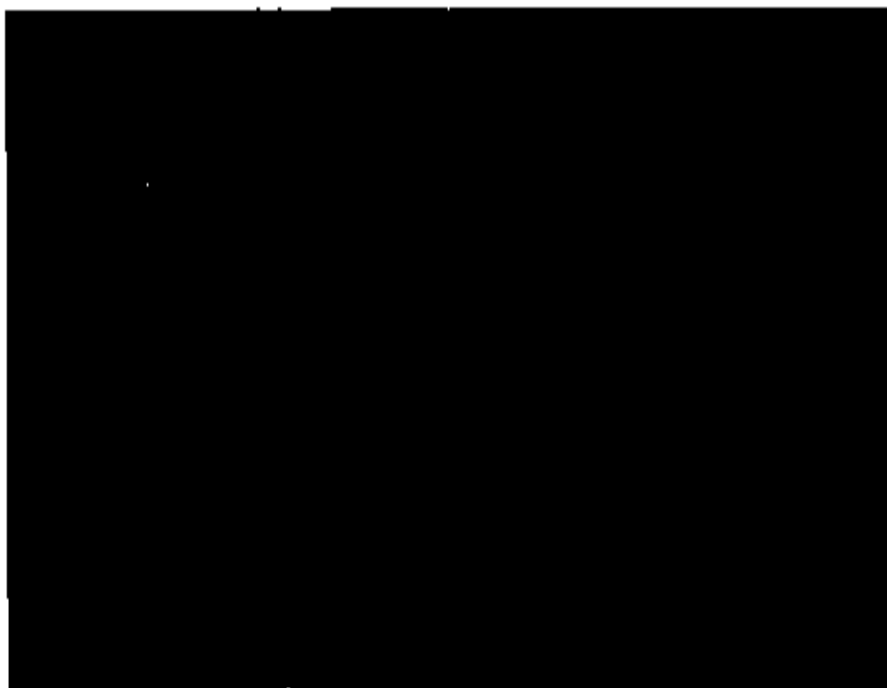


Figure 21.

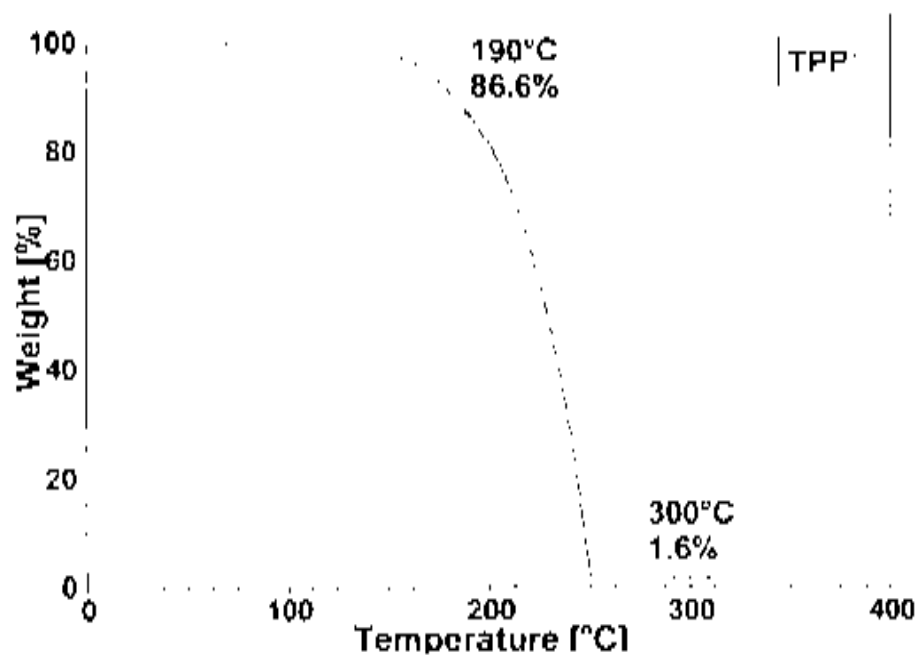


Figure 3.

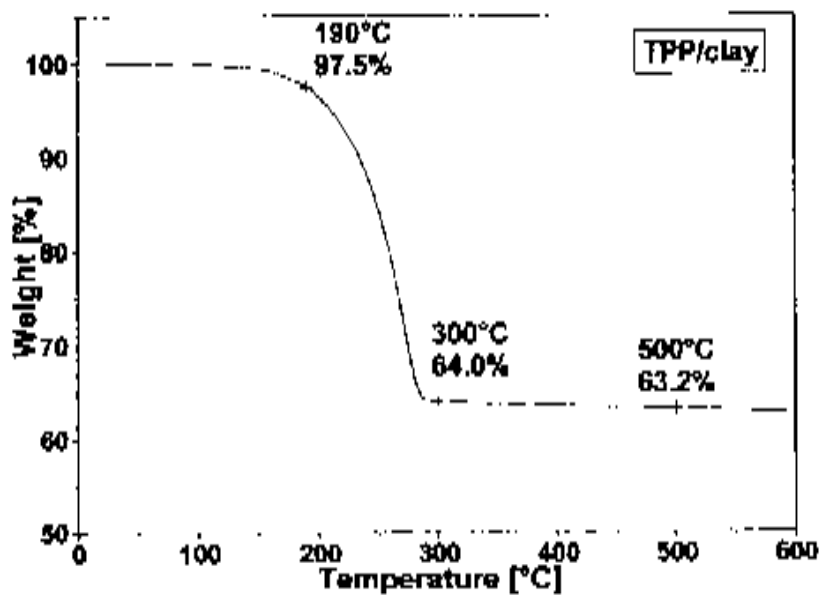


Figure 4.

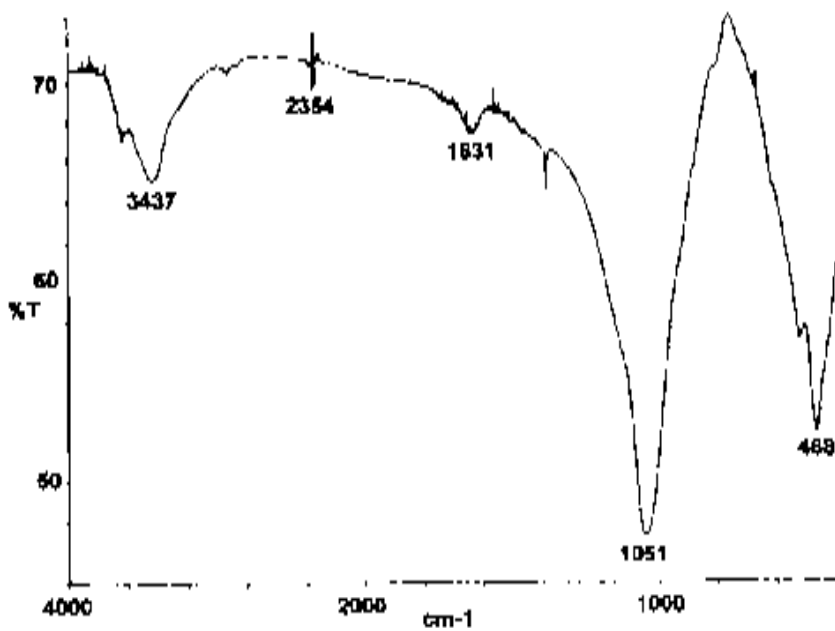


Figure 5.

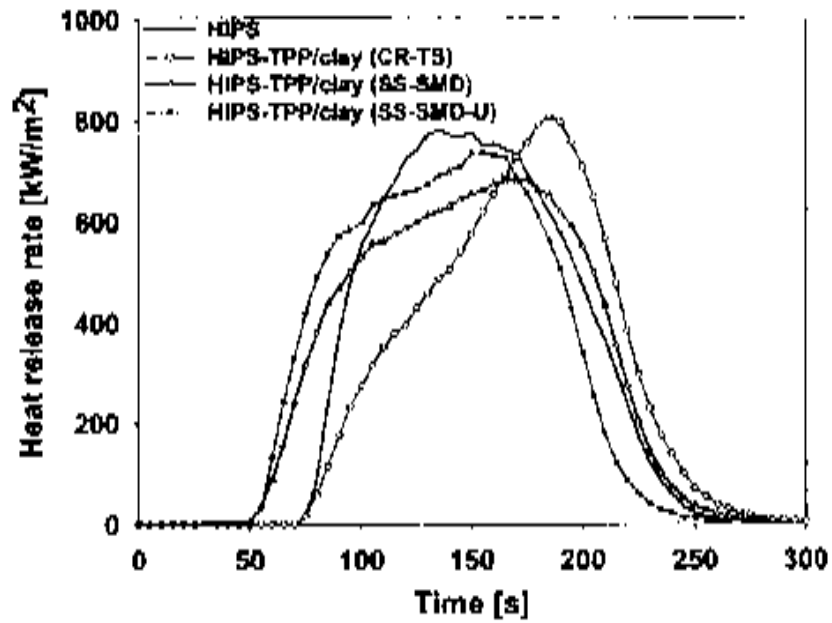


Figure 6.

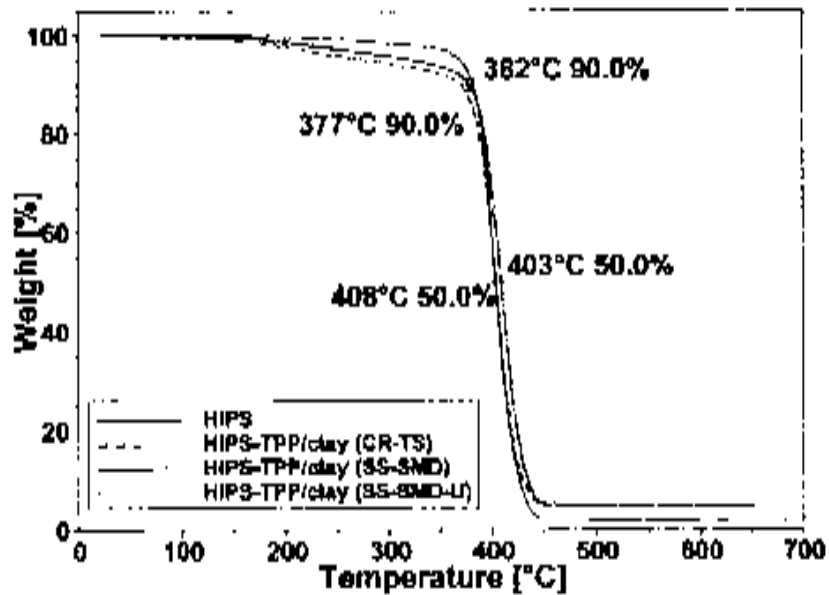


Figure 7.

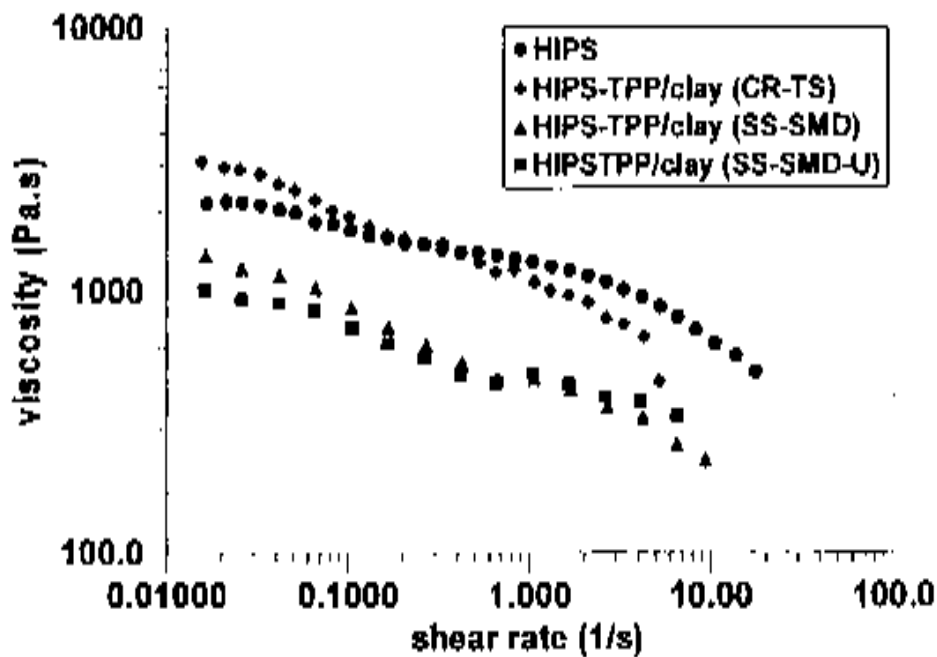


Figure 8.

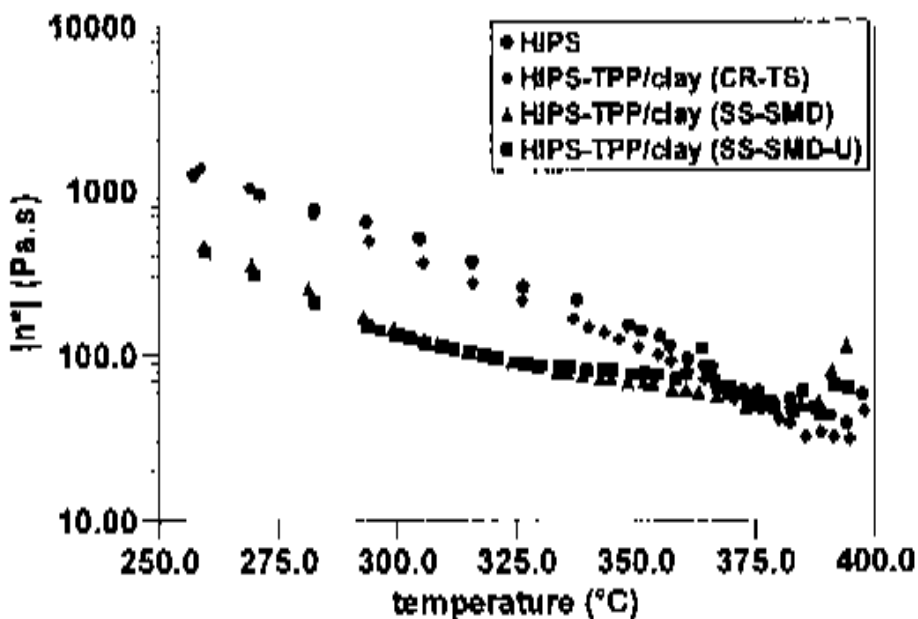


Figure 9A.

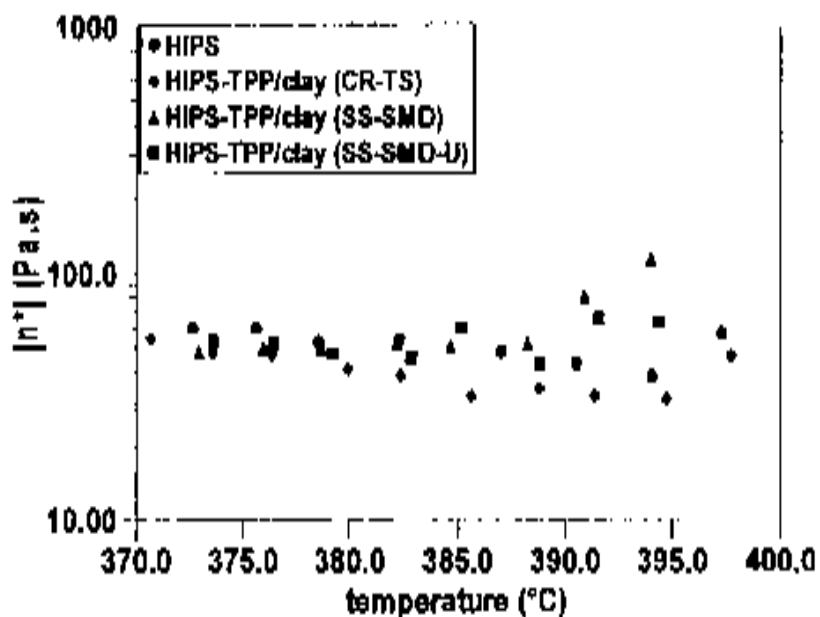


Figure 9H.

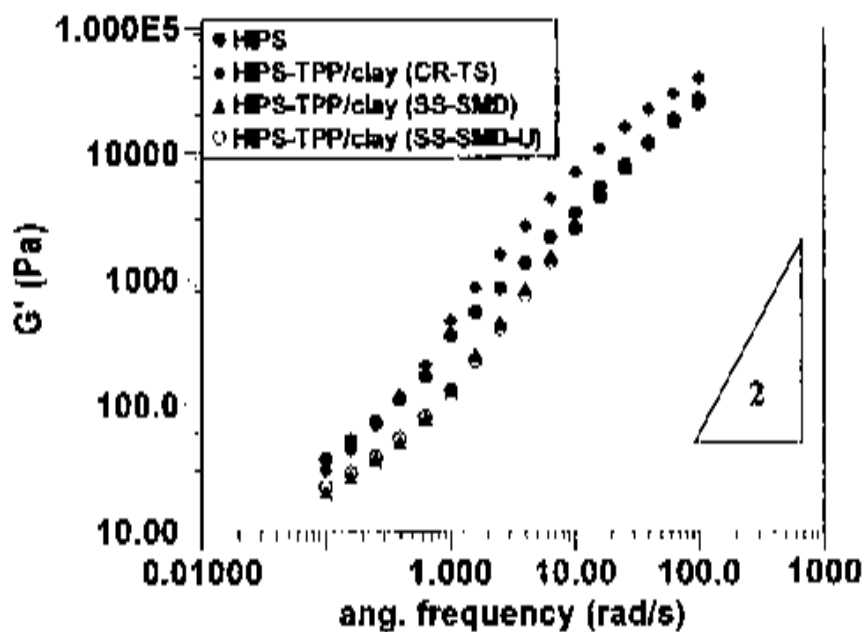


Figure 10A.

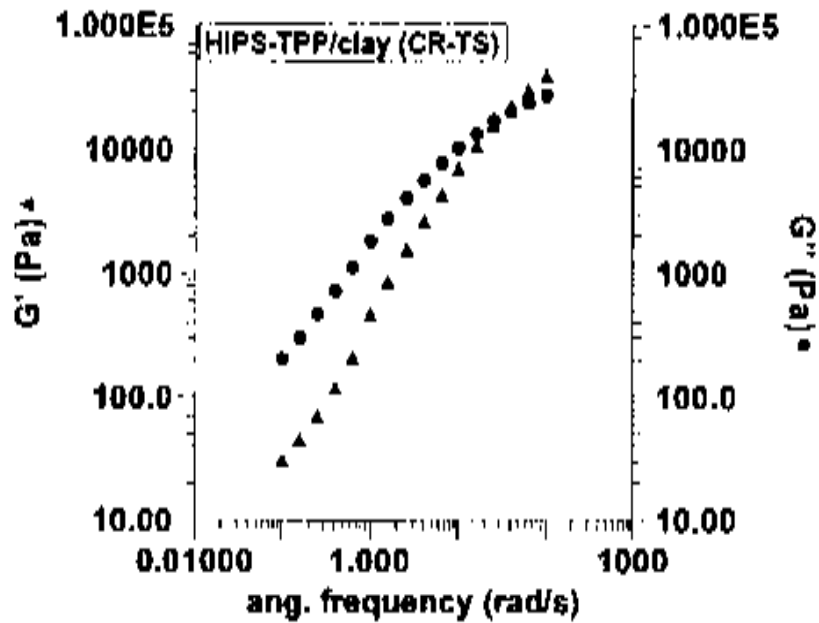


Figure 10B.

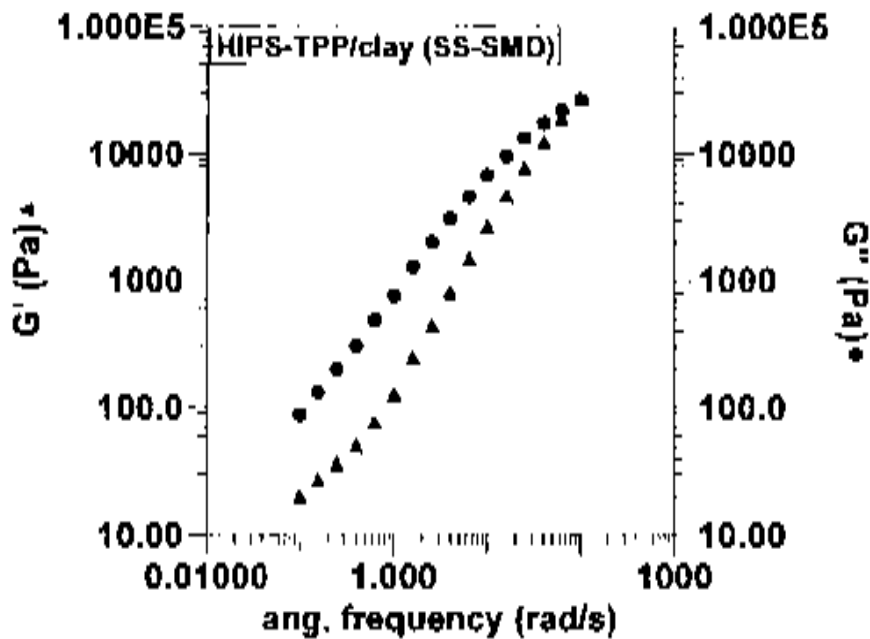


Figure 10C.