

NANOCOMPÓSITOS CON PROPIEDADES DE RETARDANCIA A LA FLAMA PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

Fecha de aceptación: 01/07/2024

S. Sanchez-Valdés

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

A.E. Olvera-Ramos

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

D. Izquierdo-Duarte

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

B.N. Rosales-Guzmán

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

O. Vargas-Franco

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

A.B. Espinoza-Martínez

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

A. Herrera-Guerrero

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

J. Torres-González

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

O.C. Reyna

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

L. Da Silva

Centro de Investigación en Química
Aplicada Blvd
Coahuila de Zaragoza – México

RESUMEN: Con el tiempo se han estudiado sistemas de aditivos para agregar como retardantes de llama a polímeros, debido a que estos suelen presentar pobres propiedades térmicas, siendo muy susceptibles a degradarse en presencia de fuego, generando gases tóxicos. Esto provoca que sea difícil aplicarlos en industrias donde es de suma importancia evitar problemas por la combustión de materiales. Debido a esto se agregan dichos compuestos, los cuales se han estudiado. Hoy en día, los nanomateriales de distintos tipos (nanoarcillas, nanoalótropos de carbono, nanotubos, etc.) se han investigado como sistemas muy eficientes

para generar nanocompósitos poliméricos con sistemas retardantes, sobre todo para lograr introducir materiales ligeros poliméricos en la industria automotriz.

PALABRAS CLAVE: Retardantes de flama, nanocompósitos, arcillas, nanotubos, industria automotriz.

INTRODUCCIÓN

El uso de polímeros ha crecido de manera significativa y se ha expandido a todo tipo de industrias debido a sus excelentes propiedades mecánicas y químicas, bajos costos y facilidad de producción en masa de materiales con diversas propiedades requeridas. En estos años, no solo los polímeros sintéticos, sino también los polímeros de origen natural han ganado importancia y se han estudiado para reemplazar a los polímeros comerciales y reducir el impacto ambiental. Entre sus propiedades destacadas, se encuentra que los polímeros suelen presentar alta flamabilidad debido a su estructura orgánica. Además, algunos polímeros pueden liberar sustancias tóxicas o corrosivas durante la combustión [1, 2]. Esto ha limitado sus aplicaciones en industrias con riesgos de flamabilidad, como la eléctrica, aeroespacial y automotriz [3]. Recientes avances en polímeros retardantes de llama han demostrado mejoras significativas en la seguridad y sostenibilidad. Innovaciones en nanotecnología han permitido el desarrollo de compuestos que no solo resisten mejor al fuego, sino que también reducen la emisión de sustancias nocivas durante la combustión. Estos materiales avanzados están abriendo nuevas posibilidades para aplicaciones en ciertas industrias, como la automotriz y aeroespacial, donde la resistencia al fuego es crítica [1].

En el presente capítulo, se aborda la temática de los nanocompósitos con propiedades retardantes de llama, enfatizando su relevancia para incrementar la seguridad en la manufactura automotriz. Se analizan los mecanismos de acción, incluyendo la intumescencia, que confiere una barrera protectora ante la exposición al calor. Se discuten las ventajas medioambientales y de seguridad, tales como la mitigación en la liberación de gases tóxicos, y se confrontan los desafíos inherentes a la homogeneización de nanomateriales en matrices poliméricas. Se presentan estudios de caso que evidencian la efectividad de estos nanocompósitos en aplicaciones vehiculares. Adicionalmente, se revisan las normativas vigentes que regulan el uso de estos materiales y se especula acerca de futuras investigaciones para el desarrollo de compuestos más seguros y sostenibles para la industria automotriz.

La combustión de polímeros es un proceso basado en la interacción física y química de un compuesto cuando existen tres factores importantes que inician la combustión: calor, oxígeno y un combustible. Estos tres factores deben coexistir para mantener la combustión. El proceso comienza con la degradación térmica del polímero por una fuente externa de calor, lo que lleva al corte de las cadenas poliméricas a través de la pirolisis.

Esto genera especies volátiles que, al exponerse al ambiente, provocan una mezcla de gases inflamables que sirven como combustible para encender más material sólido. La combustión puede iniciarse a altas temperaturas o, en presencia de un agente inductor de llama como una chispa, incluso a bajas temperaturas, generando un fuego auto sostenido que se mantiene por la oxidación térmica del material polimérico y el oxígeno ambiental. Este proceso continúa hasta que una fuente externa lo detiene, se agota el oxígeno, lo cual es prácticamente imposible en la atmósfera terrestre, o se consume por completo el combustible, es decir, el polímero y los materiales inflamables cercanos. Durante la combustión de algunos polímeros, se produce la interacción de radicales reactivos de hidrógeno y de hidróxido, cruciales para el proceso y la propagación de la combustión [1, 2]. La Figura 1 muestra un esquema de la combustión.



Figura 1. Esquema del proceso de combustión en polímeros [1].

La combustión de polímeros es un proceso multifásico que involucra una serie de reacciones químicas y físicas. Los tres elementos esenciales para la combustión son [1]:

- **Calor:** Una fuente de calor externa, como una llama, un rayo o un cortocircuito eléctrico, es necesaria para iniciar la degradación térmica del polímero.
- **Oxígeno:** El oxígeno del aire es el agente oxidante que reacciona con el polímero liberando energía en forma de calor.
- **Combustible:** El polímero en sí mismo es el combustible que se quema en la reacción de combustión.

ETAPAS DE LA COMBUSTIÓN DE POLÍMEROS [4]

Degradación térmica: La exposición del polímero a una fuente de calor externa provoca la ruptura de las cadenas moleculares, liberando gases inflamables y sustancias volátiles. Este proceso, conocido como pirolisis, es el punto de partida para la combustión.

Ignición: Los gases inflamables generados en la etapa anterior se mezclan con el oxígeno del aire, creando una mezcla combustible. Si la temperatura es lo suficientemente alta o si hay un agente inductor de llama (como una chispa), esta mezcla se encenderá, iniciando la combustión.

- **Combustión:** La oxidación térmica del polímero y del oxígeno libera energía en forma de calor, lo que a su vez eleva la temperatura del material circundante. Esta reacción exotérmica genera más gases inflamables, perpetuando el ciclo de combustión.
- **Propagación:** El calor desprendido durante la combustión calienta el material adyacente, provocando su degradación térmica y la liberación de más gases inflamables. Este proceso de propagación permite que el fuego se expanda a través del material polimérico.
- **Extinción:** La combustión continúa hasta que se elimina uno de los tres elementos esenciales: el calor, el oxígeno o el combustible. En la práctica, la extinción se logra mediante la acción de agentes extintores que sofocan el fuego o lo aíslan del oxígeno.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA COMBUSTIÓN DE POLÍMEROS [1, 4]

Composición química del polímero: La estructura molecular y la naturaleza de los enlaces químicos del polímero determinan su susceptibilidad a la degradación térmica y a la combustión.

- **Condiciones ambientales:** La temperatura, la concentración de oxígeno y la presencia de otros gases o sustancias inflamables en el ambiente influyen en la velocidad y la intensidad de la combustión.
- **Geometría del material:** La forma y el tamaño de la pieza de polímero pueden afectar la distribución del calor, la velocidad de liberación de gases inflamables y la propagación del fuego.
- **Presencia de aditivos:** Algunos aditivos, como retardantes de llama, pueden modificar la combustibilidad del polímero al interferir en las reacciones químicas de la combustión.

RETARDANTES DE FLAMA

Los nanocompuestos retardantes de llama son materiales a nano escala que incorporan agentes retardantes de llama en una matriz polimérica. Estos materiales ofrecen una serie de ventajas sobre los retardantes de llama tradicionales, como [5, 6]:

- Mayor eficacia: Los nanomateriales tienen una alta superficie específica, lo que les permite interactuar más eficazmente con el calor y los radicales libres, que son los principales responsables de la propagación del fuego.
- Menor cantidad de aditivo: Se requiere una menor cantidad de nanocompuesto para lograr el mismo nivel de retardo de llama que un retardante de llama tradicional, lo que reduce el peso del material final y mejora sus propiedades mecánicas.
- Mejor compatibilidad: Los nanomateriales pueden dispersarse uniformemente en la matriz polimérica, lo que mejora la compatibilidad y evita problemas de segregación. A no ser que existan interacciones que se den favorezcan la formación de aglomerados o segmentaciones.

Los retardantes de flama funcionan interrumpiendo o retardando las interacciones físicas y químicas entre el material y los factores que inician o avanzan el proceso de combustión. Algunas de las maneras en que los retardantes de flama logran esto son:

MÉTODOS FÍSICOS

- Enfriar el polímero para alcanzar una temperatura por debajo de un punto crítico que no sostiene el proceso de combustión continua.
- Crear una barrera protectora que actúa como escudo térmico, evitando la transferencia de calor entre el oxígeno y el combustible (polímero).
- Agregar aditivos inertes que, al evaporarse, generan gases no combustibles que diluyen los gases inflamables y ayudan a reducir o evitar la continuación de la combustión.

MÉTODOS QUÍMICOS

Terminación de radicales libres de hidrógeno e hidroxilo que propagan la combustión. Generación de una capa carbonosa a través de la reacción entre el retardante de flama y la matriz polimérica.

Para la adición de retardantes de llama, se ha encontrado el problema de que, para sistemas con un solo retardante de llama, se requieren grandes cantidades de aditivo para alcanzar valores aceptables. Esto puede llevar a la reducción de las propiedades de la matriz debido a las altas cargas o a problemas de mezclado por la difícil compatibilidad que presentan los polímeros. Varias soluciones y productos se han generado con aditivos

retardantes de llama en polímeros. A medida que la ciencia ha avanzado, se han estudiado sistemas donde se agregan nanocompuestos en la matriz como retardantes de llama. Esto se debe a las grandes ventajas que conlleva el uso de nanomateriales como aditivos, los cuales presentan mejoras sustanciales en propiedades térmicas con bajas concentraciones, a diferencia de los métodos o aditivos convencionales.

NANOCOMPUESTOS

Arcillas inorgánicas y Montmorillonita

La montmorillonita (por sus siglas en inglés MMT) es una arcilla mineral de los grupos de los filosilicatos ampliamente estudiados como aditivos y, en la actualidad, como nano aditivos para agregar a polímeros y generar nanocompuestos con mejores propiedades. Este material está en forma laminar el cual al ser exfoliado puede llegar a tamaños de láminas nanométricas, teniendo una lámina de un tamaño aproximado de 1 nm, y tamaños laterales desde 30 nm hasta varios micrómetros [6]. Las arcillas generan una capa de material inorgánico y residuos carbonosos, los cuales funcionan como capa protectora ralentizando el proceso de combustión del polímero [5,6]. Para varias aplicaciones también se toma en cuenta que se tiene que compatibilizar para lograr una buena delaminación, intercalación y evitar aglomeración de las láminas de la arcilla.

Normalmente se puede modificar las arcillas con sales de amonio cuaternarias para modificar la estructura superficial del material, o introducir agentes compatibilizantes para mejorar la dispersión de los nano materiales en la matriz polimérica [7,8]. El grupo de Toyota reportó una incorporación de MMT en matriz de poliamida 6 (PA 6) [9]. Se ha estudiado la utilización de arcillas/MMT orgánicas modificadas (por sus siglas en inglés OMMT), por sus mejoras en eficiencia de retardantes de flama [1]. La Figura 2 muestra un mecanismo propuesto de acción de retardación de flama de nanocompuestos de MMT/matriz polimérica [10].

Song et al estudiaron la incorporación de MMT y OMMT en un compuesto de polipropileno (PP) con polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgMA), PP/PPgMA, observando que la incorporación de OMMT en el compuesto genera una capa carbonosa, la cual no fue encontrada en compuestos que cuentan solo con MMT a varias concentraciones. Esta capa es importante para acción como retardantes de flama [11]. Se han estudiado varios sistemas de nanocompósitos de polímeros con uno o dos aditivos retardantes de flama agregados, por ejemplo, sistemas de policarbonato (PC) con Bisfenol A difenil fosfato (BDP) y distintas arcillas, donde se encontró que una combinación de 2% de OMMT con 6% de BDP dando como resultado mejoras en retardantes de flama de la matriz [12]. He et al trabajaron con sistema de PA6 con distintas MMT y OMMT en combinación con sal de alquino fosfinatos (ABPA), logrando generar un nanocompuesto PA6/OMMT/ABPA, el

cual al agregar un 12% de ABPA permite pasar al sistema de calificación UL-94 V-0. UL 94 es un estándar establecido por Underwriters Laboratories en Estados Unidos, reconocido globalmente para determinar la capacidad de los plásticos para resistir la ignición. La norma mide cómo un material plástico se comporta frente al fuego, específicamente si puede apagar la llama por sí mismo una vez que se ha encendido.

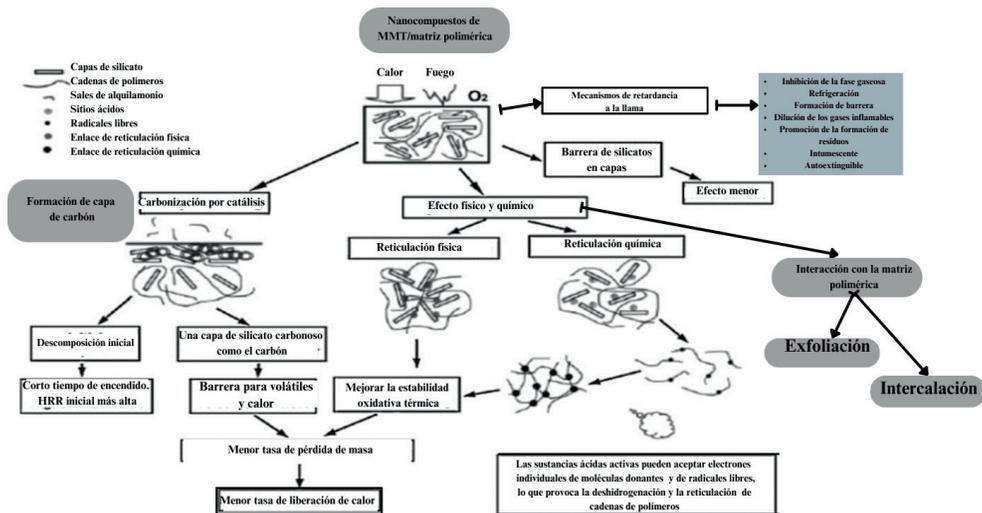


Figura 2. Esquema de retardantes de flama de nanocompuestos de MMT/matriz polimérica [10].

Dentro de esta norma, la clasificación UL 94 V-0 indica que el material debe detener la combustión en menos de 10 segundos después de la ignición y no debe producir gotas inflamables. Con un LOI de 34.8%, mientras que la mezcla de 2% ABPA/MMT logra la misma calificación y un LOI de 36% [13]. El término LOI denota el Índice de Oxígeno Limitante, que evalúa el porcentaje más bajo de oxígeno requerido para que un material siga ardiendo tras ser encendido. Este índice se representa en forma de porcentaje y se calcula siguiendo el estándar ASTM D-2863.

Debido a la importancia de los nuevos polímeros amigables con el ambiente como el ácido poliláctico y polibutileno adipato tereftalato (PLA, PBAT, etc.), el estudio de nanocompositos de arcillas con estos nuevos polímeros ha sido de suma importancia debido a la fácil inflamabilidad de la mayoría de estas resinas. Melamine polyphosphate (MPP) se ha estudiado como un retardante de flama libre de halógenos para sistemas de resina PLA. Agregar un 17 % de MPP logra una calificación de resina PLA de UL-94 [14]. Se revisó que la mejora de la dispersión ayuda a mejorar la retardación de flama. La adición de nanoarcilla C30B con MPP logra mejorar la dispersión de aditivos, reduciendo el tamaño de aglomerados a 150 nm [15].

Nanoestructuras de carbono

Diversas nanoestructuras de carbono han sido estudiadas para sistemas de retardancia de flama de polímeros, entre las cuales los más estudiados son los nanotubos de carbono (CNTs), ya sea de pared simple (SWCNTs) o de pared múltiple (MWCNTs). A parte, nano fibras de carbono (CNF), grafeno, fullerenos y otras estructuras también se están estudiando para estos sistemas. Kashiwagi et al. reportaron la mejora en retardancia en polimetilmetacrilato (PMMA) con la adición de hasta 0.5% de CNTs [16,17]. La eficiencia de retardancia de llama depende principalmente de la buena dispersión y la concentración de aditivo en la matriz [18-19]. Se ha encontrado que la retardancia de flama se basa en la formación de la capa carbonosa que protege a la matriz del polímero, ver Figura 3 [20].

Debido a la baja compatibilidad entre las estructuras de carbono con varias resinas poliméricas, la combinación de CNT con otros materiales también se ha estudiado, así como la funcionalización de estos. Por ejemplo, se han realizado estudios donde se funcionaliza los CNTs con retardantes de llama intumescentes (IFR) para el cual redujo la tasa pico de liberación de calor (PHRR) del PP debido a la formación de la capa carbonosa, y a la vez mejoró la resistencia tensil y el módulo por la buena dispersión lograda de los CNTs en un 1% CNT-w-IFR, ver figura 6 [21]. Yu et al injertaron químicamente compuestos fosfóricos clorados o derivados de 9,10-Dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO), los cuales se ha visto que pueden servir para reducir el PHRR e incrementar los valores de LOI, probado en PLA pero con posibilidad de ayudar también en PP, el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y copolímeros o terpolímeros de etileno propileno (EP) [22].

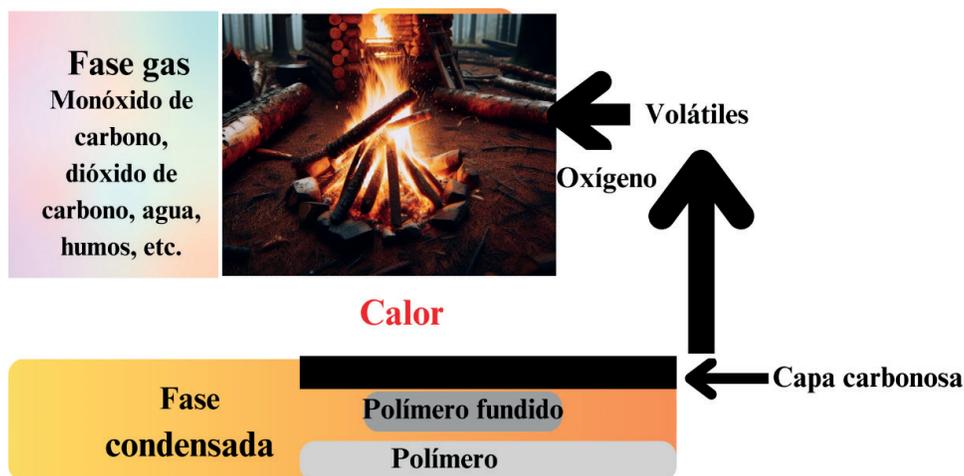


Figura 3. Esquema de la capa carbonosa que protege la matriz polimérica [20].

De las otras posibles nanoestructuras de carbono, se han generado composites de grafeno oxidado (GO) y poliestireno (PS), GO/PS, para los cuales se encontró que pueden mejorar la estabilidad térmica y la formación de la capa carbonosa protectora [23]. Entre otras mezclas estudiadas se encuentran aquellas con polivinil alcohol (PVA) como el PVA/GO con mejoras en propiedades térmicas [24] y el copolímero formado por la combinación de dos monómeros: estireno (St) y butil acrilato (BA) (St-BA) con GO, como un aditivo amigable al medio ambiente para reducir la inflamabilidad de este copolímero [25,26]. El fullereno (C60) también se ha estudiado como alternativa de nanoestructura para retardante de flama, por ejemplo, un compuesto C60/PP, el cual mejora las propiedades térmicas, retrasa la degradación oxidativa térmica y mejora la retardancia a la flama [27].

Otros nanocompuestos

Otros tipos de nanomateriales, sobre todo de compuestos inorgánicos, se han estudiado y utilizado para aplicaciones de retardante de llama. Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son materiales inorgánicos para estudios de compuestos retardantes de llama. Se han realizado estudios de LDH en compuestos con etilvinilacetato (EVA), los cuales mejoran propiedades mecánicas y térmicas [28]. Compuestos de LDH modificados y su mezclado en el fundido se ha realizado en mezclas, formando compuestos con polietileno maleizado (MAPE) y hidrotalcita de magnesio y aluminio (Mg3Al-LDH) MAPE/Mg3Al-LDH o PA6/MgAl-LDH, mejorando la resistencia térmica de igual manera que el MMT [29]. Los nanotubos de halloysita (HNT) y fibra de celulosa han tomado importancia debido a que son de origen natural, mejorando tanto propiedades térmicas como mecánicas. Para esto, se realizan modificaciones químicas estructurales para lograr llegar a mejoras deseadas en retardancia de llama. Attia et al. manejaron un sistema con polifosfato de amonio (APP) HNT/APP/MPP para mejorar la estabilidad de ABS, encontrando una reducción de PHRR de 56.2% en la mezcla ABS con 1:1 HNT/MPP (30%) en comparación a la sola de HNT [30]. La adición de HNT como retardante adicional también se ha encontrado que mejora en comparación de utilizar otros tipos de retardantes de llama solos, por ejemplo, con fosfinato de dietilo de aluminio (ADPP) o DOPO [31,32].

Para fibras de celulosa, se ha estudiado la adición de retardante de llama resorcinol bis(difenilfosfato) RDP con una parte de fibras de celulosa (CF), donde se encontró que la adición de un 6% de celulosa genera una fibra micrométrica/nanométrica. A pesar de no pasar la prueba V-0 con resultados aceptables, se logró encontrar que la mezcla de PLA/RDP/CF puede autoextinguirse en 2 segundos, en comparación con los componentes separados como se puede ver en la Figura 4 [33].

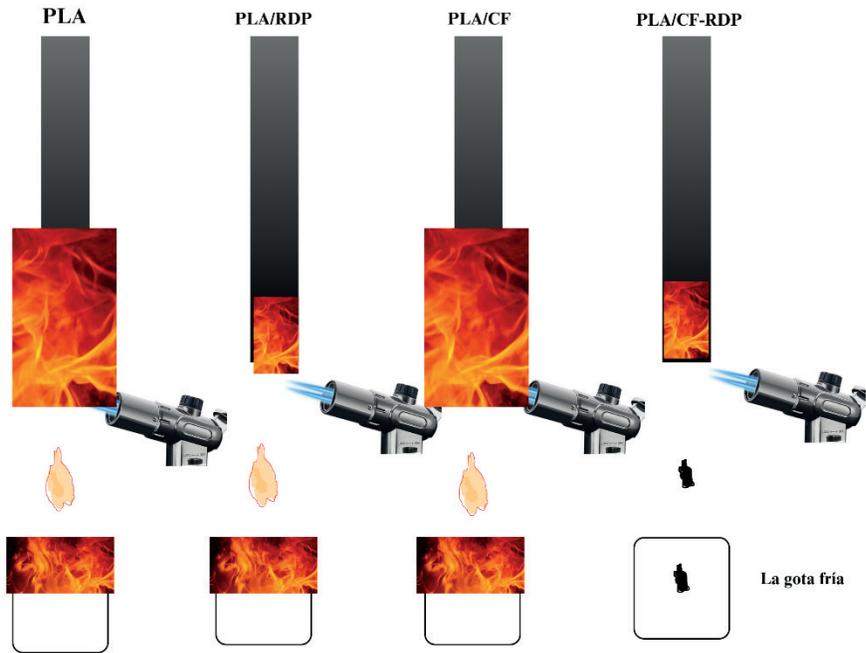


Figura 4. Esquema de prueba UL-94 para composites de PLA [33].

Mecanismos de acción

Los nanocompuestos retardantes de llama actúan mediante una variedad de mecanismos, incluyendo [33]:

- *Intumescencia*: La intumescencia es un proceso en el que el material se hincha y forma una capa carbonosa que actúa como barrera protectora contra el calor y el oxígeno.
- *Liberación de gases inertes*: Algunos nanocompuestos liberan gases inertes, como el nitrógeno o el dióxido de carbono, que diluyen los gases inflamables en el aire y reducen la concentración de oxígeno.
- *Absorción de calor*: Los nanomateriales pueden absorber grandes cantidades de calor, lo que retrasa el aumento de temperatura del material y la iniciación del fuego.
- *Inhibición de reacciones químicas*: Algunos nanocompuestos pueden inhibir las reacciones químicas que conducen a la propagación del fuego.

Aplicación de retardantes de flama en la industria automotriz

La adición de retardantes de flama juega un papel importante en la introducción de muchos tipos de plásticos en la industria automotriz, la cual es muy regulada y requiere propiedades delicadas y específicas para el correcto funcionamiento de los vehículos, ver figura 9. Debido a esto, la adición de aditivos retardantes de flama apoya a los polímeros y otros materiales a ser incorporados en sistemas automotrices, los cuales buscan mejores materiales que logren mejorar la tecnología automotriz o reducir costos de producción. La manufactura aditiva (AM) se ha estado trabajando como una solución importante para nuevos procesos de manufactura, en la cual se encuentran el sinterizado de láser selectivo (SLS) o el modelado por deposición fundida (FDM, o convencionalmente conocido como impresión 3D) como las técnicas de AM más útiles para la generación de compuestos de polímero con aditivos retardantes de flama. Se han estudiado diversos sistemas, principalmente sistemas de nylon aditivados comúnmente con compuestos retardantes a base de halógenos o fósforo (por ejemplo, marcas PA 2210 FR y DuraForm FR 1200), sistemas con polímeros de la familia poliéter éter cetona (PEEK), familia ULTEM, los cuales incluyen copolímeros de especialidad con polieterimida (PEI) y PC (PEI/PC), entre otros [34].

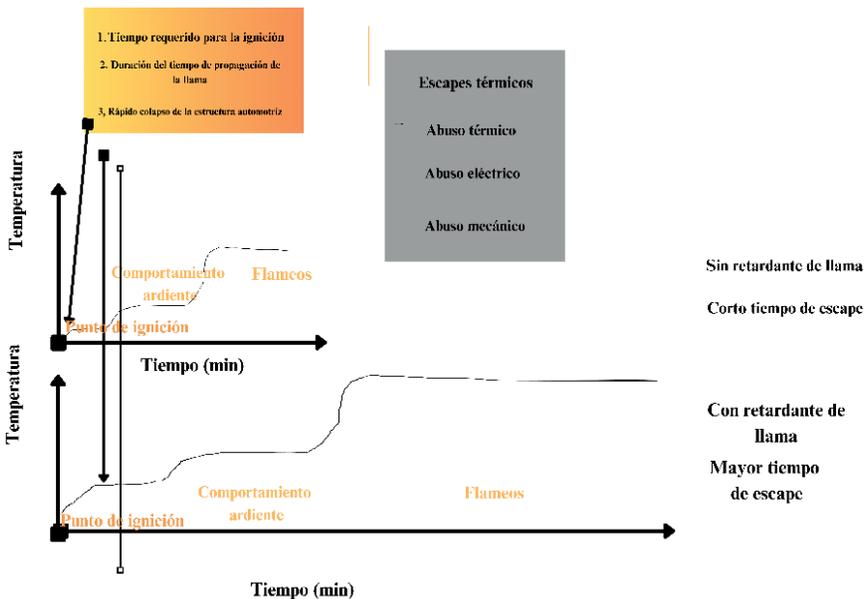


Figura 5. Esquema de la importancia de adición de retardantes de flama en sistemas de piezas automotrices [34].

Los recubrimientos de gel son de importancia para sistemas de retardantes de llama debido a que ofrecen una protección al sistema, aparte de generar un acabado deseable a las aplicaciones finales. Se aplican por métodos conocidos como esprayado o pintado con brocha, ya sea para partes automotrices, así como para partes electrónicas u otras industrias como la de construcción. El uso y la adición de nanocompuestos, así como la misma producción de capas de gel de tamaño nanométrico, pueden ayudar importantemente en la aplicación de geles o distintos tipos de recubrimientos que mejoran la propiedad de retardancia de llama [35].

Otras aplicaciones de polímeros con retardantes de llama incluyen: PLA con aditivos retardantes para aplicación en impresión 3D de piezas automotrices [36], PU aditivados para aplicación como pieles [37], compuestos de polímeros con aditivos para piezas poliméricas aplicadas a automóviles eléctricos, los cuales cuentan con propiedades parecidas a materiales convencionales para que los autos eléctricos compitan económicamente con automóviles convencionales [1,2]; entre muchos otros sistemas de polímeros aditivados con retardantes de llama.

Ventajas medioambientales y de seguridad

Los nanocompuestos retardantes de llama ofrecen una serie de ventajas medioambientales y de seguridad, como [38-43]:

- *Reducción en la liberación de gases tóxicos:* Los nanocompuestos retardantes de llama pueden reducir significativamente la liberación de gases tóxicos durante un incendio, lo que mejora la calidad del aire y la protección de la salud humana.
- *Materiales más sostenibles:* Algunos nanocompuestos retardantes de llama pueden derivarse de materiales renovables, lo que los hace más sostenibles que los retardantes de llama tradicionales.
- *Mayor vida útil:* Los nanocompuestos retardantes de llama pueden mejorar la resistencia al fuego y la durabilidad de los materiales, lo que prolonga su vida útil y reduce la necesidad de reemplazos.

Desafíos

A pesar de sus ventajas, los nanocompuestos retardantes de llama también presentan algunos desafíos, como [38-40]:

- *Homogeneización:* La homogeneización de los nanomateriales en la matriz polimérica puede ser un desafío, ya que los nanomateriales tienden a aglutinarse.
- *Dispersión:* La dispersión uniforme de los nanomateriales es crucial para lograr una eficacia óptima, y puede requerir técnicas de procesamiento especiales.
- *Seguridad de los nanomateriales:* Se están realizando investigaciones para evaluar la seguridad potencial de los nanomateriales para la salud humana y el medio ambiente.

CONCLUSIONES

Los nanomateriales se han estado estudiando a lo largo del tiempo para generar compuestos con polímeros que mejoran las propiedades térmicas, para finalmente llegar a ser buenos aditivos para la retardancia de llama. Existen sistemas muy variados que utilizan nanomateriales y morfologías distintas para el mismo objetivo. Algunos de estos sistemas, aunque no cumplen con la norma V-0 especificada para la aplicación, son sistemas que mejoran la retardancia de llama a la vez que pueden mejorar otros aspectos, como las propiedades mecánicas. Estos nano-aditivos se extienden desde nano-alótopos de carbono, arcillas inorgánicas y arcillas modificadas, fibras inorgánicas, fibras naturales, y muchos otros nanomateriales que se están estudiando hoy en día. Continuar con la búsqueda de nanocompuestos de polímeros y retardantes de llama es de suma importancia para lograr introducir una mayor variedad de polímeros en aplicaciones automotrices, donde se exigen estándares de propiedades altos para asegurar la generación de un producto correcto, lo cual apoyará a la industria automotriz a innovar y expandir el mercado, posiblemente llegando en un futuro a introducir partes poliméricas importantes en sistemas automotrices eléctricos que impulsen la industria de automóviles eléctricos, los cuales buscan resolver problemas ambientales generados por automóviles convencionales de petróleo. Los nanocompuestos retardantes de llama representan una tecnología prometedora para mejorar la seguridad contra incendios en la industria automotriz. Estos materiales ofrecen una serie de ventajas sobre los retardantes de llama tradicionales, como una mayor eficacia, una menor cantidad de aditivo necesaria y una mejor compatibilidad. Sin embargo, aún existen desafíos que deben abordarse, como la homogeneización, la dispersión y la seguridad de los nanomateriales. La investigación continua en estas áreas permitirá el desarrollo de nanocompuestos retardantes de llama más eficaces y sostenibles para la industria automotriz, contribuyendo a la creación de vehículos más seguros para todos.

REFERENCIAS

1. He, W., Song, P., Yu, B., Fang, Z., & Wang, H. (2020). Flame retardant polymericnanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. *Progress in Materials Science*, 114, 100687.
2. Lu, H., Song, L., & Hu, Y. (2011). A review on flame retardant technology in China. Part II: flame retardant polymeric nanocomposites and coatings. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(4), 379-394.
3. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials science and engineering: R: Reports*, 63(3), 100-125.
4. Kim, Y., Lee, S., & Yoon, H. (2021). Fire-safe polymer composites: flame-retardant effect of nanofillers. *Polymers*, 13(4), 540.

5. Bartholmai M, Schartel B. Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system. *Polym. Adv. Technol.* 2004;15:355–64.
6. Schartel B. Considerations regarding specific impacts of the principal fire retardancy mechanisms in nanocomposites. Hoboken: John Wiley & Sons; 2007. p. 107–29 (Chap 5).
7. W. Xie, Z. M. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chem. Mater.* 2001, 13(9), 2979–2990.
8. Lee, H. M., Park, B. J., Kumar Gupta, R., Bhattachary, S. N., & Choi, H. J. (2007). Preparation and rheological characteristics of ethylene-vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. In *Journal Of Macromolecular Science Part B-Physics* (Vol. 46).
9. A. Okada, Y. Fukushima, M. Kawasumi, S. Inagaki, A. Usuki, S. Sugiyama, T. Kurauch, O. Kamigaito, U.S. 4739007 (1988) Toyota Motor Co.
10. Kiliaris, P., & Papispyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. In *Progress in Polymer Science (Oxford)* (Vol. 35, Issue 7, pp. 902–958).
11. Lu, H., Song, L., & Hu, Y. (2011). A review on flame retardant technology in China. Part II: Flame retardant polymeric nanocomposites and coatings. In *Polymers for Advanced Technologies* (Vol. 22, Issue 4, pp. 379–394).
12. Song, R., Wang, Z., Meng, X., Zhang, B., & Tang, T. (2007). Influences of catalysis and dispersion of organically modified montmorillonite on flame retardancy of polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(5), 3488–3494.
13. Feng J, Hao J, Du J, Yang R. Effects of organoclay modifiers on the flammability, thermal and mechanical properties of polycarbonate nanocomposites filled with a phosphate and organoclays. *Polym. Degrad. Stabil.* 2012;97:108–17.
14. He WT, Liao ST, Xiang YS, Long LJ, Qin SH, Yu J. Structure and properties study of PA6 nanocomposites flame retarded by aluminium salt of diisobutylphosphinic acid and different organic montmorillonites. *Polymers* 2018;10:312.
15. Xue, Y., Guo, Y., & Rafailovich, M. H. (2019, February). Flame retardant polymer nanocomposites and interfaces. In *Flame Retardants*. IntechOpen.
16. Guo Y et al. Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing. *Polymer Degradation and Stability.* 2017;137:205-215.
17. Kashiwagi T, Du F, Winey KI, Groth KM, Shields JR, Bellayer SP, et al. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration. *Polymer* 2005;46:471–81.
18. Kashiwagi T, Du F, Douglas JF, Winey KI, Harris Jr RH, Shields JR. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nat. Mater.* 2005;4:928.
19. Si M et al. Compatibilizing bulk polymer blends by using organoclays. *Macromolecules.* 2006;39(14):4793-4801.

20. Wang, X., Kalali, E. N., Wan, J. T., & Wang, D. Y. (2017). Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 69, 22-46.
21. Song PA, Xu LH, Guo ZH, Zhang Y, Fang ZP. Flame-retardant-wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of polypropylene. *J. Mater. Chem.* 2008;18:5083–91.
22. Yu T, Jiang N, Li Y. Functionalized multi-walled carbon nanotube for improving the flame retardancy of ramie/poly(lactic acid) composite. *Compos. Sci. Technol.* 2014;104:26–33.
23. R. F. Ding, Y. Hu, Z. Gui, R. W. Zong, Z. Y. Chen, W. C. Fan, Preparation and characterization of polystyrene/graphite oxide nanocomposite by emulsion polymerization. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 81(3), 473–476.
24. J. Y. Xu, Y. Hu, L. Song, Q. G. Wang, W. C. Fan, G. X. Liao, Z. Y. Chen, Thermal analysis of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2001, 73(1), 29–31.
25. R. Zhang, Y. Hu, J. Y. Xu, W. C. Fan, Z. Y. Chen, Flammability and thermal stability studies of styrene-butyl acrylate copolymer/ graphite oxide nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 85(1), 583–588.
26. R. Zhang, Y. Hu, J. Y. Xu, W. C. Fan, Z. Y. Chen, Q. N. Wang, Preparation and combustion properties of flame retardant styrene-butyl acrylate copolymer/graphite oxide nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289(4), 355–359.
27. Z. P. Fang, P. Song, L. F. Tong, Z.H. Guo, Thermal degradation and flame retardancy of polypropylene/C60 nanocomposites. *Thermochim. Acta* 2008, 473(1–2), 106–108.
28. W. Chen, B. J. Qu, Structural characteristics and thermal properties PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation. *Chem. Mater.* 2003, 15(16), 3208–3213.
29. L. C. Du, B. J. Qu, M. Zhang, Thermal properties and combustion characterization of nylon 6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92(3), 497–502.
30. Attia NF, Hassan MA, Nour MA, Geckeler KE. Flame-retardant materials: synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile–butadiene–styrene composites. *Polym. Int.* 2014;63:1168–73.
31. Lecouvet B, Sclavons M, Bailly C, Bourbigot S. A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 2013;98:2268–81.
32. Li Z, Expósito DF, González AJ, Wang DY. Natural halloysite nanotube based functionalized nanohybrid assembled via phosphorus-containing slow release method: A highly efficient way to impart flame retardancy to polylactide. *Eur. Polym. J.* 2017;93:458–70.
33. Guo Y et al. Incorporation of cellulose with adsorbed phosphates into poly (lactic acid) for enhanced mechanical and flame retardant properties. *Polymer Degradation and Stability.* 2017;144:24-32.
34. LV, Yi Fan, et al. Flame retardant polymeric materials for additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 33, p. 5720-5724.

35. Kovács, Zsófia; Pomázi, Ákos; Toldy, Andrea. Development of Multifunctional Flame-Retardant Gel Coatings for Automotive Applications. *Coatings*, 2023, vol. 13, no 2, p. 345.
36. Tawiah, B., Yu, B., & Fei, B. (2018). Advances in flame retardant poly(lactic acid). In *Polymers* (Vol. 10, Issue 8). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym10080876>
37. Lu, S., Feng, Y., Zhang, P., Hong, W., Chen, Y., Fan, H., Yu, D., & Chen, X. (2021). Preparation of flame-retardant polyurethane and its applications in the leather industry. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 11). P. 1730.
38. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (2016). Guía de prevención y protección frente a riesgos de incendio en la industria del plástico. Madrid: Ministerio de Empleo y Seguridad Social.
39. Levchik, S. V., & Camino, G. (2000). Handbook of polymeric foams and polymeric composite foams. Springer Science & Business Media.
40. Observatorio de la Industria del Plástico. (2023). Guía de plásticos y fuego. https://www.observatorionoplastico.com/linea_estrategica.php?le_id=14
41. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. (2023). Química del fuego.
42. Van Krevelen, D. W., & Hoftijzer, P. J. (2007). Selective polymerization: Catalysis, mechanisms, and applications. Elsevier. <https://www.fio.unicen.edu.ar/usuario/segumar/Laura/material/Qu%EDmica%20del%20Fuego.pdf>
43. Universidad Politécnica de Valencia. (2023). Combustión de polímeros. <https://dialnet.unirioja.es/download/articulo/5329874.pdf>