

43
2ej-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RETARDANTES QUIMICOS DE FLAMA

TRABAJO ESCRITO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

ARTURO RAMOS PEREZ

México, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

I N D I C E

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEORICO	3
2.1 El fuego, ¿un elemento noble?	3
2.2 Pirólisis y combustión	8
3. TEORÍA DE LOS RETARDANTES DE FLAMA	10
3.1 Antecedentes	10
3.2 Inhibición química de la flama	12
3.2.1 Inhibición en fase de vapor	14
3.2.2 Inhibición en fase condensada	17
3.3 Mecanismo de formación de humo	19
4. POLÍMEROS NATURALES : LA CELULOSA	21
4.1 Descomposición térmica y combustión	22
4.2 Efecto de los retardantes químicos en la celulosa	24
4.2.1 teoría de recubrimiento	25
4.2.2 Teoría de gases	27
4.2.3 Teoría térmica	31
4.2.4 Teorías químicas	31
5. POLÍMEROS SINTÉTICOS	34
5.1 Retardantes de flama halogenados	35
5.2 Retardantes de flama aditivos	41
5.3 Retardantes de flama reactivos	43
6. ENSAYOS Y PROPIEDADES DE ALGUNOS RETARDANTES DE FLAMA	46

7. CONCLUSIONES	56
8. BIBLIOGRAFÍA	57

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, muchas de las cosas de uso cotidiano que nos rodean, se fabrican utilizando polímeros de origen natural o sintéticos. Madera, papel, textiles y plástico, son parte de la amplia gama de productos que nos ofrecen.

Los polímeros bajo condiciones favorables pueden arder, son capaces de iniciar y propagar el fuego.

Las pérdidas humanas y materiales causadas por el fuego arroja cifras impresionantes, sobre todo en países con mayor poder económico y un consumo ~~per-capita~~ de plásticos elevado.

El interés por este tema surge de la pregunta: ¿Cuál es el comportamiento de los polímeros, cuando están expuestos al peligro del fuego? Como medida preventiva se han formulado sustancias "retardantes de flama", que reducen en cierta medida la combustión de los plásticos.

Este trabajo tiene como objetivo reunir información acerca de como funcionan los retardantes de flama, al estar integrados a los polímeros.

En la parte inicial de este trabajo, se resume que es el fuego, cual es la visión que se ha tenido de él a través de los años, así como los primeros intentos en el uso de los agentes retardantes de flama.

A continuación, se mostrarán las bases teóricas de los retardantes, su acción cuando forman parte interna del polímero, o bien cuando se adicionan de forma externa. También se verá la diferente forma de combustión entre los polímeros naturales y los sintéticos.

Por último, se reunirán algunos de los ensayos de inflamabilidad y los datos de los agentes retardantes más usados.

2. MARCO TEORICO

2.1 EL FUEGO. ¿UN ELEMENTO NOBLE?

Hace más de 2000 años, Heráclito, un filósofo de Éfeso, cerca de Mileto. Insistió que el fuego era el principio original y fundamental. Esta «sustancia», continuamente cambiante de forma, que resplandece y luego se apaga, representaba la esencia del Universo, en opinión de Heráclito. Así, concluyó que el Universo debía estar hecho de fuego en sus diversas manifestaciones.

Esta discusión hubiera durado largo tiempo, si no hubiese aparecido alguien con una idea diferente. La idea procedió de la escuela del famoso Pitágoras.

No obstante, nuestro héroe no es Pitágoras, sino un brillante miembro joven de su escuela llamado Espédocles. Al ponderar el problema de qué estaba hecho el Universo, apareció con una proposición que, claramente, combinaba los puntos de vista de los elementos simples. ¿Por qué insistir respecto de que todo estaba hecho sólo de un elemento? ¿No podía haber varios elementos? Espédocles decidió que debía haber cuatro elementos: tierra, agua, aire y ~~fuego~~ fuego, que representasen, respectivamente, lo sólido, lo líquido, lo vaporoso y la mutabilidad.

Tomemos un leño de madera. Dado que es sólido en su forma usual, puede consistir principalmente, del elemento sólido: tierra. Cuando se calienta, arde, por lo que contiene también el elemento «fuego». Al arder, libera vapor, que es una forma de aire. Parte de este vapor se convierte en gotas de agua: la madera, debe contener también agua. En resumen, la madera está hecha de los cuatro elementos: tierra, fuego, aire y agua. Así razonaba Empédocles.

Su idea de los cuatro elementos fué captada al momento y gozó de popularidad entre los filósofos griegos. Fué más tarde desarrollada por Aristóteles (384-322 a de J.C.), el más grande filósofo de la antigua Grecia.

Sobre la noción de los cuatro elementos, Aristóteles edificó una teoría general acerca de la naturaleza de toda la materia del Universo. Comparando al fuego con los demás elementos, lo consideró superior a ellos; el más noble.

Los científicos del siglo XVIII, opinaban que el fuego era un proceso de liberación de materia, como resultado de la combustión, a la que llamaron «logótipo», el fuego ocupaba el primer lugar en las agendas de los químicos de la época.

La ciencia contemporánea, ha descuidado casi totalmente la divulgación de este fenómeno, en sus principios básicos, hay evidencias de ello a todos niveles educativos, acerca de esto, el estudiante francés Gaston Bachelard¹, en la década de 1930,

comentaba: "a través del tiempo los capítulos relacionados con el fuego en los textos de química, se han reducido cada vez más. Si revisamos cualquier buen texto moderno de química es casi imposible encontrar alguna mención del fuego, o de la flama; el fuego ya no es una realidad para la ciencia".

El fuego, propiamente hablando no tiene significado en la ciencia actual, se prefiere usar el termino «combustión».

Si el fuego era el principio fundamental, la combustión es la desmistificación del fuego.

Basta con revisar las cifras anuales, para entender la magnitud del problema, las pérdidas humanas y materiales nos hacen pensar que el fuego, no es un elemento tan noble, como suponían en la antigüedad.

Para intentar la protección contra el fuego, es necesario entender, los elementos que lo forman, como se manifiesta y como se propaga.

Existe una cantidad abundante de conocimientos técnicos con respecto a la ignición y flamabilidad, de los materiales (sólidos, líquidos y gases). Aunque los conocimientos pueden ser inadecuados cuando se intenta hacer predicciones de la probabilidad y consecuencias, en la iniciación y propagación del fuego. Desafortunadamente en la mayoría de los incendios, no se pueden contar las mezclas de combustible-oxígeno, necesarias para la combustión.

La combustión de los materiales actuales, son reacciones químicas más complicadas, que pueden explicarse con el triángulo del fuego, que se acepta generalmente con propósitos educativos. Ver figura 2.1

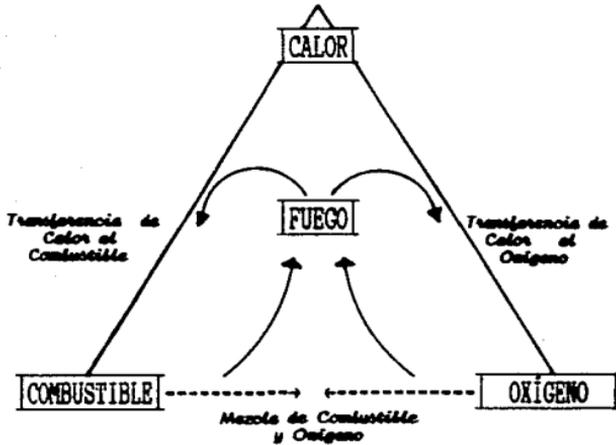


Fig. 2.1 Elementos del Fuego

Suprimiendo alguno de los elementos del triángulo, es -- suficiente para que no se desarrolle el fuego.

Los elementos del fuego son: combustible, oxígeno y calor. El combustible y el oxígeno se relacionan íntimamente, pero el fuego no se inicia, si no hay una fuente de ignición próxima. El fuego iniciado continuará, mientras exista suficiente calor, esto es, que la temperatura generada por la combustión, sea mayor que la temperatura del punto de ignición del combustible. El calor del fuego depende de la velocidad con que los combustibles, se combinen con el agente oxidante.

Los materiales que arden en presencia de una atmósfera -- normal con oxígeno, generalmente se acompañan de una luminosidad llamada flama.

El fuego se presenta en dos formas: mostrando flama y sin flama. La presencia de la flama siempre denota, que el calor, ha forzado al desprendimiento de gases flamables, generados en la combustión; los que se combinan rápidamente con el oxígeno del aire, provocando la flama. La luminosidad en la flama, se debe a la presencia de partículas de carbón que se han calentado fuertemente (incandescencia).

En un fuego sin presencia de flama, el oxígeno se combina en forma directa con el carbono; el ejemplo más notorio sería un cigarro encendido, se observa el resplandor del tabaco, -- pero no hay flama durante su combustión.

2.2 PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN

Generalmente se pensaba, que los polímeros naturales y sintéticos, arden de manera similar a las velas de parafina. Michael Faraday³, ejecutó varios experimentos, que demostraron la presencia de gases, aún sin consumir, mientras está prendida la vela. Faraday acercó un tubo de vidrio en forma de "L", a la base de la flama, por el extremo opuesto se vió la salida de vapores. Así demostró, que la parafina no arde directamente, ya que es necesaria la conversión de las parafinas a gases, como resultado del calor de la flama.

Estudios más actuales de los polímeros naturales y sintéticos, afirman que si elevamos la temperatura de los materiales, sus átomos y moléculas, aumentan su energía cinética. -- Cuando los átomos de un sólido vibran en forma violenta, los enlaces químicos moleculares se rompen, generando moléculas pequeñas. Al proceso que descompone un sólido por aplicación de calor, se le llama *pirólisis*. La pirólisis, es el primer paso en la ignición y previo a la combustión.

La combustión está sustentada en reacciones químicas de tipo exotérmico. Estas reacciones conducen a liberar calor, el proceso no tiene que ser necesariamente rápido, hay minas de carbón (hulla) subterráneas, que pueden estar en combustión latente, aún durante cientos de años.

El fuego es un caso especial y simple de la combustión, es

solamente la fase visual del proceso.

La combustión, generalmente se efectúa cuando el oxígeno del aire reacciona con el combustible; además se puede efectuar en fase sólida, en fase gaseosa o en ambas. En fase condensada, se manifiesta en forma radiante, y en fase gaseosa - se refiere a la flama.

Para líquidos inflamables, la pirólisis es reemplazada por la evaporación. Cuando la temperatura es alta el líquido evaporado, se manifiesta con una llamarada. Si continúa alta la temperatura, el vapor generado del líquido, es disipado y - prosigue la combustión.

Hay dos temperaturas en relación a la combustión y son:

- 1º PUNTO DE IGNICIÓN. Es la temperatura mínima con la que el sustrato puede ser calentado en el aire, y que puede iniciar la combustión independientemente de la fuente de calor externa.
- 2º PUNTO DE INFLAMACIÓN. Temperatura a la que se produce - la inflamación de una sustancia; y una vez iniciada la flama se mantenga y pueda propagarse.

Un líquido con un bajo punto de ignición, como el de la gasolina, debe manejarse con precaución; por otra parte, los líquidos con alto punto de ignición, como los aceites lubricantes, se manejan con menor riesgo.

3. TEORIA DE LOS RETARDANTES DE FLAMA

3.1 ANTECEDENTES

Desde la época en que el hombre aprendió a utilizar fuego, surgió la necesidad de manejarlo con precaución. Así que no es una sorpresa, que se buscaran caminos adecuados, para reducir este peligro.

En el año 400 a. de J.C., ya se utilizaba una mezcla a base de arcilla y vinagre, como recubrimiento de la madera.

En 1640, arcilla mezclada con yeso de parís, eran parte de la formulación de pinturas, que se aplicaban a materiales -- como: textiles y madera, empleados en los teatros, que representaban alto riesgo de fuego.

En 1820, el químico francés Gay-Lussac³, efectuó el primer estudio sistemático, de los retardantes de flama. Llegó a la conclusión, que los mejores agentes retardantes, tienen como base, sales de amonio (SO_4^{2-} y PO_4^{3-}) mezclados con bórax.

Ya en 1930, probaron el efecto que producía la mezcla de óxido de antimonio y compuestos halogenados orgánicos sintetizados a la fecha. Estos sucesos representan las bases, en el desarrollo de los retardantes.

La aplicación de términos como: retardantes, no combustibles, no inflamables, etc. Es ambiguo y relativo a la posible

flamabilidad de los materiales. Para evitar ambigüedades, hay dos términos, reconocidos por organismos internacionales como la "National Fire Protection Association" (Boston, U.S.A.).

1º RETARDANTES DE FLAMA. Es el termino que se utiliza, para describir polímeros a los que se les puede reducir su flamabilidad por alguna modificación, para que no soporten la combustión.

2º RETARDANTES QUÍMICOS DE FLAMA. Es usado para denotar un compuesto o mezcla de ellos, que se agregan, o incorporan químicamente dentro de un polímero que sirve para retardar o impedir la propagación del fuego.

De acuerdo a estas definiciones, los retardantes de flama no son propiamente agentes retardantes, ya que son polímeros con una flamabilidad básica que puede reducirse por alguna -- modificación; en tanto que los retardantes químicos de flama si son agentes retardantes de la flama, puesto que son sustancias que al incorporarse al polímero le imparten capacidad para retardar la dispersión del fuego.

Hay dos formas básicas, en que pueden actuar los retardantes químicos para inhibir la flama; la inhibición en la fase de vapor y la inhibición en fase condensada, que veremos en - la siguiente sección.

3.2 INHIBICIÓN QUÍMICA DE LA FLAMA*

La extinción de la flama por enfriamiento, por dilución de oxígeno y por eliminación (disminución) de combustible, son métodos aplicables en la mayoría de los casos. La inhibición química de la flama, se aplica en aquellos casos donde hay -- flama durante la combustión. Esto se logra por la incorporación o adición de agentes retardantes de flama.

Antes de que se discuta la inhibición química de la flama, es necesario revisar las reacciones de combustión que se realizan en varios pasos. Se ilustra con una reacción de combustión, de tipo ramificado en un sistema hidrógeno-oxígeno. Ver figura 3.1

SISTEMA OXÍGENO-HIDRÓGENO COMBUSTIÓN BÁSICA

$H_2 + e \rightarrow 2H^*$	Esta reacción es la más simple
$H^* + O_2 \rightarrow OH^* + O^*$	(y rápida) de todos los tipos -
$O^* + H_2 \rightarrow OH^* + H^*$	de combustión. Siguiendo la di-
$OH^* + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$	visión inicial de la molécula -
	de hidrógeno, los átomos de --
	hidrógeno (especies activas H^*) interaccionan con las moléculas de oxígeno, y producen especies activas OH^* y O^* . Nota, las especies activas se forman como productos de los reactivos consumidos, y después sirven como reactivos para formar

activa O^* es la que determina la velocidad de la flama. La ventaja que se tiene cuando la velocidad del aire excede a la velocidad de la flama, puede ilustrarse con el simple acto de soplar una vela o un cerillo. A gran escala, las flamas de un pozo petrolero pueden extinguirse con explosivos.

3.2.1 INHIBICIÓN EN FASE DE VAPOR (GASEOSA)

GASES FLAMABLES: En términos generales, un gas flamable es aquel que arde en concentraciones normales de oxígeno en el aire. Cuando están en combustión los gases flamables, están sujetos a las mismas condiciones que los vapores de los líquidos flamables. Un gas arde solamente en un cierto rango en la composición gas-aire.

GASES NO FLAMABLES: Los gases no flamables son todos aquellos que no arden, bajo ninguna concentración de aire u oxígeno. Algunos de estos gases soportan la combustión, mientras que otros la suprimen. Los gases que no soportan la combustión se les conoce como «gases inertes», algunos de los más comunes son nitrógeno, argón, helio y algunos otros gases gases raros de la atmósfera, así como también el dióxido de carbono y el dióxido de azufre.

La extinción del fuego por inhibición de la flama, es una hipótesis, que supone la descomposición del agente retardante de flama, por efecto de la temperatura, lo que produce gases

no combustibles; estos vapores pueden diluir a los gases que se producen, y con ello no permiten su contribución a la flama. Los agentes retardantes químicos de flama, pueden lograr mejores resultados, cuando son acompañados por otros métodos como enfriamiento, dilución del oxígeno y por disminución del combustible. La manera exacta de como funcionan estos agentes no es muy clara aún, pero se conocen agentes que tienen esta propiedad. Volviendo al ejemplo mostrado en la fig.3.1., la extinción de la flama es posible cuando las especies activas OH^* , H^* y O^* no se les permite su rol para sostener la flama. Para inhibición en fase de vapor los agentes pueden caer en tres categorías que son:

1. Hidrocarburos halogenados gaseosos y líquidos, en donde aumenta la efectividad al incrementar el contenido de - halógenos usados. Algunos ejemplos de ellos son:

Trifluorobromo-metano CBrF_3

Difluorobromocloro-metano CBrClF_2

Tetrafluorodibromo-etano $\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$

Aunque hay más, es necesario tomar en cuenta el nivel de toxicidad que puede ser un factor limitante para su uso como agente retardante.

2. Sales de metales alcalinos, en donde su porción catiónica es sodio o potasio, y su parte aniónica es de tipo

bicarbonato y halogenuros: por citar algunos, existen más sustancias, pero hay dificultades por la formación de hidratos (son en extremo higroscópicas y tóxicas) -- lo que representa un factor limitante. Una de las sales más efectivas es el oxalato de potasio, pero se evita su uso por las razones mencionadas.

3. Las sales de amonio, en donde destaca el monofosfato de amonio, en su parte catiónica o sea el radical amonio (NH_4^+) y su parte aniónica, radical fosfato (H_2PO_4^-) -- formadas en la reacción, y posteriormente absorben radicales activos H^\bullet hasta la formación de ácido ortofosfórico, el cual se deshidrata hasta el ácido metafosfórico. En los materiales celulósicos, que arden fácilmente, con el ácido metafosfórico obtenido vía descomposición térmica del monofosfato de amonio, inicialmente en solución acuosa. El ácido metafosfórico formado es una sustancia vidriosa infusible, es muy adhesiva y le imparte características retardantes al material.

Resumiendo brevemente, podemos decir que al incorporar estas sustancias en la flama, se disocian térmicamente en radicales libres catiónicos y aniónicos, además catalizan la unión de OH^\bullet y H^\bullet de las cadenas portadoras en la reacción de combustión: después reducen la propagación de la flama.

3.2.2 INHIBICIÓN EN FASE CONDENSADA

En la etapa de calentamiento, después de la ignición (de alguna fuente externa), se eleva la temperatura del material. La intensidad de la ignición depende principalmente de la fuente externa y de las propiedades térmicas del material tales como: calor específico, conductividad térmica y el calor latente de fusión.

Cuando hay un calentamiento vigoroso, las propiedades originales del material se alteran, hay rompimiento de los enlaces débiles. En este momento pueden formarse gases combustibles, y es aquí donde se intenta retardar o suprimir la generación de dichos gases. Para aumentar la acción de los retardantes, en los materiales se necesita que:

1. El retardante agregado, pueda formar en la superficie del material una película (capas protectoras) con baja conductividad térmica, que aminore la velocidad de propagación de la flama.
2. Si las flamas ya están presentes, es necesario que los retardantes puedan iniciar la transformación del material orgánico a carbón, con el propósito de limitar la producción de gases combustibles y la generación de calor. Simultáneamente la barrera de carbón disminuye la conductividad térmica en la superficie.

3. En polímeros sintéticos, es necesaria una modificación estructural para formar un material de ablación*, para evitar que parte del calor penetre en el material.

Otro método para inhibición de la flama en fase condensada, es el de enfriamiento, aquí se usan materiales que sufran una descomposición endotérmica en la zona de pirólisis. Por ejemplo, el alcohol polivinílico es apreciablemente menos flammable, que el isómero del óxido de polietileno, debido a su aptitud para formar agua, por descomposición endotérmica de los materiales. En el caso de la alúmina hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), es un inhibidor de flama comercial, también es más efectivo que su forma anhidra, por la misma razón. Ver fig. 3.2

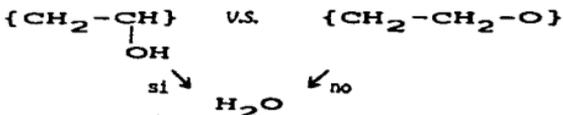


Fig. 3.2 Inhibición de la flama por enfriamiento.

(*) La ablación se refiere al proceso de pérdida premeditada de material superficial para limitar la absorción de calor.

3.3 MECANISMO DE FORMACIÓN DE HUMO

La formación de humos y gases tóxicos, puede resultar más peligrosa para la salud, que la combustión en sí. Se ha demostrado, que durante un incendio, las personas sufren inicialmente, intoxicación debido a la inhalación de gases y humos venenosos; en algunos casos, las personas fallecen mucho antes que las alcance el fuego.

La mayoría de los fuegos comunes, producen partículas de carbón mezclados con el aire y es lo que conocemos como humo. Estas partículas pueden absorber y llevar líquidos irritantes que se mezclan fácilmente en el aire. La generación del humo, depende de la naturaleza del polímero y de los aditivos presentes (cargas o agentes retardantes).

La madera y algunos polímeros se degradan pirolíticamente, produciendo humo ligeramente claro y poco denso. Cuando a los materiales se les adiciona agentes retardantes de fuego, los humos pueden ser mas densos y oscuros.

El mecanismo de formación de humo⁵ durante la combustión, no es general, debido a la gran variedad en los plásticos. Al estudiar algunas flamas de hidrocarburos, indican que el humo es generado a partir de las reacciones de los radicales, que

involucran la formación y condensación de acetileno. Las primeras partículas de hollín formadas, tienen 40Å de diámetro, con fórmula empírica CH. Partículas más pequeñas de los 40Å, son oxidadas por los radicales hidroxilo, y no subsisten. Las partículas más grandes son removidas de la flama, y se expanden, tienen en promedio 100Å en su diámetro, y se oxidan, lo que origina compuestos de fórmula empírica C₂H, es la última fase visual del hollín. Es de interés, que la luz emitida de una vela, o un polímero, es debida a la presencia de partículas de carbón incandescente en la flama. En el caso de los materiales que durante su combustión producen benceno, generan mayor cantidad de humo; presumiblemente por un mecanismo, que involucra la condensación de radicales del benceno y del acetileno. Ver fig. 3.3

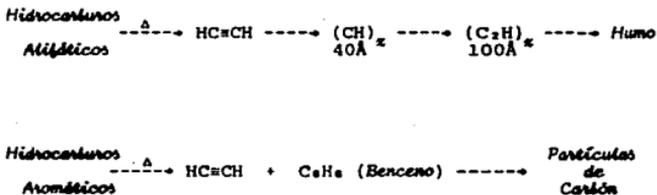


Fig. 3.3 Mecanismo de formación de humo.

4. POLÍMEROS NATURALES: LA CELULOSA

La celulosa, es un polisacárido constituido por moléculas de D-glucosa unidas por enlaces $\beta(1\rightarrow4)$ glucosídicos. Es el compuesto orgánico más difundido en la naturaleza; componente principal de las paredes celulares vegetales, por ejemplo en la madera y en las fibras de algodón.

Los productos celulósicos están íntimamente ligados a la vida diaria, desde muebles hechos con madera, hasta ropa que se fabrica con fibras de algodón. Hay variables que afectan la forma en que arden estos materiales, las más importantes son: la composición del material y el tratamiento con agentes retardantes de la flama, que deben reunir dos rasgos vitales:

1. El agente retardante, no debe tolerar la combustión en sí mismo; es decir, que no continúe ardiendo al sacarlo de la fuente de ignición.
2. Es indispensable, que afecte visiblemente a la celulosa esto es, que dificulte su combustión, después de que se retire la fuente de ignición.

4.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y COMBUSTIÓN DE LA CELULOSA¹

El que arda la celulosa, es debido a la formación y combustión de vapores flamables, cuando es expuesta a temperatura elevada. Esto es, la celulosa es un sólido que no arde en tanto no se divide en fragmentos flamables, y cuando arde, genera el calor necesario para continuar el proceso. Para que la celulosa arda completamente, se ha detectado que puede ser en dos etapas que son:

1^a Con una fuente de ignición, como una flama o superficie caliente por encima de los 300°C., se inicia una descomposición térmica de la celulosa, en gases, líquidos, alquitrán y productos sólidos. Mientras se efectúa la combustión de los gases, se volatiliza el alquitrán y los líquidos: en parte para generar más fracciones volátiles que ardan, y otra parte genera residuos carbonosos, que no arden fácilmente. El proceso es continuo y se repite hasta la carbonización total del material.

2^a Esta es, la etapa de la energía radiante, los residuos carbonosos de la materia oxidada, siguen ardiendo hasta consumir toda la materia orgánica, hasta la formación de ceniza. Ver la figura 4.1.

4.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y COMBUSTIÓN DE LA CELULOSA⁸

El que arda la celulosa, es debido a la formación y combustión de vapores flamables, cuando es expuesta a temperatura elevada. Esto es, la celulosa es un sólido que no arde en tanto no se divida en fragmentos flamables, y cuando arde, genera el calor necesario para continuar el proceso. Para que la celulosa arda completamente, se ha detectado que puede ser en dos etapas que son:

- 1° Con una fuente de ignición, como una flama o superficie caliente por encima de los 300°C., se inicia una descomposición térmica de la celulosa, en gases, líquidos, alquitrán y productos sólidos. Mientras se efectúa la combustión de los gases, se volatiliza el alquitran y los líquidos; en parte para generar más fracciones volátiles que ardan, y otra parte genera residuos carbonosos, que no arden fácilmente. El proceso es continuo y se repite hasta la carbonización total del material.
- 2° Esta es, la etapa de la energía radiante, los residuos carbonosos de la materia oxidada, siguen ardiendo hasta consumir toda la materia orgánica, hasta la formación de ceniza. Ver la figura 4.1.

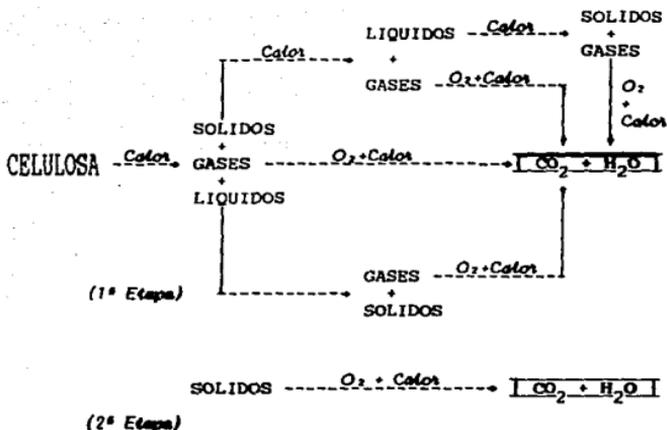


Fig. 4.1 Combustión de la celulosa.

Aunque ha sido difícil, se logró reproducir en forma experimental, las condiciones de combustión, y se han colectado los productos intermedios de la reacción.

La destilación destructiva de la celulosa, nos muestra que las fracciones líquidas y gaseosas, formadas en la primera etapa de combustión, están compuestas por algunas sustancias volátiles, de bajo peso molecular, como son: ácido acético, metil-etil-cetona, formaldehído y metano; de los alquitranes se originan compuestos aromáticos y heterocíclicos.

4.2 EFECTOS DE LOS RETARDANTES QUÍMICOS EN LA CELULOSA

La mayoría de los textiles de algodón y la madera arden de manera similar, aunque las fibras del algodón, se prenden más fácilmente, que las de madera. Una vez iniciado el fuego, la temperatura de ignición se alcanza, porque las fibras están suficientemente expuestas al aire, para hacer más rápida la combustión. En la madera, se debe a la presencia de lignina y otros compuestos aromáticos, los cuales por la influencia del calor, levantan gases altamente flamables.

Desde la antigüedad, se ha buscado la forma de evitar que los materiales celulósicos ardan rápidamente. Actualmente se tienen productos que atenuan la propagación del fuego.

De aquí que existan varias teorías propuestas para los retardantes de flama, según Coppick⁷ se clasifican en cuatro grupos principales que son:

4.2.1 TEORÍA DE RECUBRIMIENTO

4.2.2 TEORÍA DE CASES

4.2.3 TEORÍA TÉCNICA

4.2.4 TEORÍAS QUÍMICAS

4.2.1 TEORÍA DE RECUBRIMIENTO

Como mencionamos anteriormente, el primer estudio sistemático de los retardantes químicos de flama, lo desarrolló Gay-Lussac, quien sugirió como resultado de sus investigaciones, que un retardante de la flama, debería tener las siguientes propiedades: -recubrir las fibras con capas, de un material fusible, -que el material al derretirse, debe excluir el aire necesario para la combustión. Las bases que respaldan esta sugerencia, se refieren a que algunas sales funden con facilidad y se recomiendan mezclas con bórax o ácido bórico. Hay algunas sales, usadas como materiales de recubrimiento, como boratos, carbonatos y sales de amonio, al momento de reblandecerse, producen una espuma en las fibras con liberación de gases, como el dióxido de carbono, vapor de agua, amoníaco y dióxido de azufre. Estos gases no son flamables, por lo que ayudan a disminuir la flama.

En el caso particular de la madera, se recomienda, adicionar el retardante, como parte de la pintura. A este respecto la meta es formular una pintura, con los siguientes requisitos: resistencia a la intemperie, facilidad de aplicación, -durabilidad y por supuesto, que sea decorativa.

Hay algunos tratamientos efectivos para materiales (textiles) celulósicos, como el algodón, rayón, etc. A continuación tenemos algunas de las formulaciones más usadas.

TABLA 4.1 Formulas típicas de los retardantes de flama, para textiles.

FORMULA NO.1

Bórax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6 partes
Ácido bórico, H_3BO_3	5 partes
Agua	100 partes

Esta formulación se aplica en frío, remojando el material en la solución para que se impregne, y después pase al secado, se repite dos o tres veces el procedimiento, para obtener el grado como retardante.

FORMULA No.2

Bórax	7 partes
Ácido bórico	3 partes
Fosfato de diamonio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	5 partes
Agua	110 partes

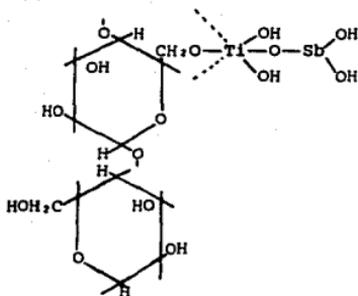
Esta formulación da resultados muy satisfactorios como retardante de flama, cuando se usan soluciones del 10 al 12% en peso.

Estas soluciones pueden aplicarse directamente a las prendas, y tienen duración hasta de 10 lavadas.

4.2.2 TEORÍA DE GASES

Esta hipótesis, supone la descomposición del retardante de flama, por efecto de la temperatura, lo que produce gases no combustibles; estos vapores pueden diluir a los gases producidos en la combustión de la celulosa, a concentraciones por debajo del punto de inflamación. Al descomponerse el retardante durante la combustión, estos vapores no inflamables, tienen la función de impedir la inflamabilidad, de los gases. Esta teoría, ha sido usada para explicar la acción del carbonato de amonio y sodio, haluros de amonio, así como los cloruros de zinc, magnesio y calcio.

La teoría de gases no es capaz de aplicarse en todos los retardantes en general; hay casos de retardantes de flama excelentes, que no involucran gases en el calentamiento. Por ejemplo, mezclas de óxidos de titanio y antimonio, trabajan muy bien en materiales celulósicos. Una solución acuosa del complejo titanio-antimonio, se combina químicamente con la molécula de celulosa, y forman un compuesto estable en la temperatura de ignición. Este compuesto, altera los productos de la pirólisis, forma más residuos carbonosos y menos residuos volátiles (combustibles). A continuación, se da la estructura del compuesto formado con la celulosa.



El mecanismo de acción de la combinación Ti-Sb, que altera los productos de la pirólisis, nos ayuda a explicar la forma de actuar de otros agentes retardantes de flama.

Considerando las aplicaciones de la teoría de gases, es necesario discutir los «límites de flamabilidad» de los gases flamables, esto es, la concentración, después de la cual el gas: es diluido o se concentra para arder; así como el efecto diluyente de los gases no flamables en esos límites.

Un estudio de Coward y Jones⁸, respecto de los límites de flamabilidad, informaron que: "Una mezcla flamable (de gases) pudiera ser no flamable; por (a) un aumento oportuno, en la fracción de algún constituyente, y (b) por adición de una cantidad importante, de productos químicos inertes".

Los límites flamables, de algunos de los gases, producidos durante la descomposición térmica de la celulosa, se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 *Efecto de los diluyentes en los límites flamables de algunos gases producidos en la combustión.*

GAS	Límites en el aire % en volumen	% Mínimo del diluyente requerido para evitar la flama			
		H ₂ O*	CO ₂	CH ₃ Br	CCl ₄
Monóxido de Carbono	12.5 - 77.5	54	52	6.2	2.0
Metano	5.3 - 16.0	29	24	4.7	12.5
Etano	3.0 - 12.5	--	33	---	----
Etileno	3.1 - 32.0	--	40	11.7	----
Benceno	1.4 - 7.1	35	31	7.8	----
Acetaldehido	4.1 - 55.0	--	79	---	----
Acetona	3.0 - 11.0	--	--	---	----

*vapor

Esta teoría de gases, demanda el cumplimiento del inciso (b) según Coward y Jones. En la tabla 4.2 podemos ver que para evitar que sigan ardiendo los gases originados en la combustión de la celulosa por dilución con dióxido de carbono, ocuparía cantidades prohibitivas de carbonato de sodio en la reacción. Es limitado su uso como agente retardante.

Las cantidades de bromuro de metilo y tetracloruro de carbono empleadas para el mismo fin son menores. esto nos indica que si un agente retardante puede liberar estas sustancias, - será más activo como retardante.

El grado de reducción en los límites de flamabilidad, por dilución de gases, depende de los límites flamables del gas diluyente. Los límites de algunos hidrocarburos reportados - por Coward y Jones, se dan en la tabla 4.3. La sustitución de bromo por cloro, trae profundos cambios en esos límites.

Tabla 4.3 Límites de flamabilidad de algunos hidrocarburos halogenados

Gases Clorados	Límites en el aire % en vol.	Gases Bromados	Límites en el aire % en vol.
Cloruro de Metilo	10.7 - 17.4	Bromuro de Metilo	No flamable
Cloruro de Etilo	3.8 - 15.4	Bromuro de Etilo	No flamable
Cloruro de Atilo	3.3 - 11.1	Bromuro de Atilo	4.4 - 7.3

De acuerdo con los resultados de la tabla 4.3, se nota una mayor efectividad como agente retardante en los compuestos - donde se ha substituido el cloro por el bromo, y en algunos - casos el compuesto se hace no flamable.

4.2.3 TEORÍA TÉRMICA

El objetivo de esta teoría en relación con la flama, es la disipación del calor de la flama y evitar que el combustible alcance la temperatura de ignición.

El primer concepto sugiere que el calor inducido por la flama se puede absorber parcialmente por cambios endotérmicos en el agente retardante.

En el siguiente objetivo, se necesita evitar que el combustible alcance la temperatura de ignición, se necesita que el agente retardante forme una barrera de baja conductividad térmica, para evitar la propagación de la flama.

4.2.4 TEORÍAS QUÍMICAS

La mayoría de los agentes retardantes eficientes provocan la degradación de la celulosa por efectos del calor. Muchos de los ácidos fuertes, bases y óxidos metálicos, al degradarse la celulosa, le confieren cierto grado como retardante. Este postulado, es debido a la acción catalítica del retardante que promueve la reacción deshidratante en la celulosa. Se piensa que esta rápida deshidratación es causada por sustancias como el ácido sulfúrico y ácidos fosfóricos producidos mientras arde el material celulósico.

Cuando los compuestos orgánicos están sujetos, a temperaturas elevadas, se descomponen generalmente en moléculas simples (pequeñas). El curso de la reacción, debido a la naturaleza de los productos, puede ser controlada en cierto grado.

Para explicar, como se descompone térmicamente la celulosa podemos aplicar, los principios básicos de las reacciones orgánicas. La celulosa es un alcohol polihídrico, por lo tanto debe someterse a las reacciones propias de estos compuestos. La celulosa puede someterse a una deshidratación catalítica, donde intervienen, los agentes retardantes directamente. Esta reacción, se puede iniciar, mediante catálisis ácida o básica.

Lewis⁹ define una base como un *donador de pares electrónicos* y a un ácido, como un *aceptor de pares electrónicos*. En otras palabras, aquellos elementos deficientes en electrones esto es, capas incompletas de electrones buscarán elementos que posean electrones disponibles (pares solitarios).

Cuando los procesos, de catálisis involucran compuestos -- orgánicos se forman iones carbonio o carbaniones. La formación de un ion carbonio, es posible, cuando un ácido es traído a la vecindad de un compuesto que puede suministrar pares electrónicos. Este proceso puede visualizarse hasta la terminación de los grupos hidroxil disponibles (de la celulosa), y se nota por la mayor cantidad en residuos carbonosos, que dificultan la combustión. Es de esperarse que la estabilidad térmica del residuo, es mayor, que la del compuesto hidroxi-

lado, correspondiente. Por esto podemos decir, que los retardantes de flama, son aceptores de pares electrónicos (ácidos de Lewis) y están presentes o se forman cuando se alcanza la temperatura de inflamación.

El efecto que producen algunos retardantes de flama sobre una muestra textil (de algodón), con respecto a los residuos generados durante la combustión, se reportan en la tabla 4.4. Observemos, el comportamiento de las muestras tratadas con -- algunos retardantes y sin tratamiento.

Tabla 4.4 Efecto de algunos retardantes de flama típicos

Agentes Retardantes	% de Residuos				
	Temp. °C	Carbón	Algodón	H ₂ O	CO ₂
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (14%)	550	36	22	39	5
	350	45	7	47	4
Bóras-Ácido Bórico (13%)	500	41	5	40	9
	350	57	1	33	8
Ti / Sb (10%)	500	37	12	35	6
	350	49	5	37	7
Sin Tratamiento	500	8	54	29	6
	350	12	42	33	6

5 POLÍMEROS SINTÉTICOS

Las propiedades de los plásticos son el resultado de la naturaleza química y física del polímero. Por consiguiente, muchas de las propiedades pueden predecirse estudiando la estructura química. La síntesis de los polímeros puede llevarse a cabo de tal manera que se logre la obtención de ciertas propiedades, cuando se conoce la relación entre éstas y la estructura molecular.

Los polímeros sintéticos, pueden agruparse en dos clases principales: termoplásticos y termofijos. Los termoplásticos, son generalmente polímeros lineales que pueden fundirse o reblandecerse, en su forma polimérica; son moldeables por efectos del calor o la presión. Los termofijos, se definen como aquellos plásticos que al polimerizar, no se funden por efectos del calor. La química de los termofijos es prácticamente igual a la de los termoplásticos. La diferencia principal reside en que tiene más centros activos, resultando un polímero tridimensional (entrecruzado).

El desarrollo y el vasto uso de polímeros sintéticos en -- anteriores y nuevas aplicaciones, ha intensificado la posibilidad de ser combustibles en potencia. Aunque algunos de los nuevos polímeros, no son necesariamente más flamables, que los polímeros naturales.

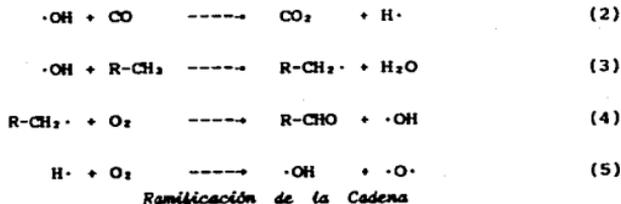
5.1 RETARDANTES DE FLAMA HALOGENADOS

Como hemos visto en secciones anteriores, un sistema polimérico puede ser modificado por los retardantes de flama. Una de las formas más usadas para modificar las propiedades del polímero durante la combustión, es por la incorporación de halógenos, directamente en la matriz del polímero, o mediante el uso de aditivos halogenados. El uso de estos agentes, está basado en la teoría de gases (fase de vapor), donde funcionan como inhibidores de los radicales libres, generados durante la combustión. Los materiales usados se clasifican en dos tipos: aditivos y reactivos. Los aditivos tienen la ventaja de agregarse al polímero por medios mecánicos, con un mínimo de reformulación, en algunos casos. Los reactivos sí requieren el desarrollo de nuevos sistemas poliméricos.

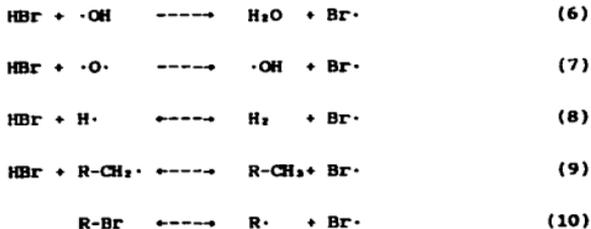
La combustión involucra diversas reacciones que dependen de la naturaleza del combustible. La reacción básica es:



relativamente hay un pequeño número de reacciones de propagación y reacciones de ramificación, comunes a la mayoría de los combustibles y necesarias para mantener el proceso de la combustión. Las reacciones son del tipo:



Los compuestos halogenados,^o entrarán en la química de la flama, vía una serie de reacciones que son:



La inhibición de la flama, se efectúa según las ecuaciones 6-10 y son complementarias a las ecuaciones 2-5 para esta clase de radicales y crítica para la propagación de la flama.

Esta forma de inhibición de la flama, es atractiva y puede adaptarse a cualquier situación. La adición de materiales halogenados altera algunas propiedades físicas, por ejemplo

la densidad, la capacidad calorífica del combustible gaseoso y previene eficazmente la propagación de la flama.

Los efectos causados, por los agentes retardantes de flama halogenados, es por la adición de éstos en los plásticos, que es generalmente del 1 al 30% en peso.

Para evaluar mejor, el papel que juegan los halógenos es necesario revisar el balance de calor ocurrido en la superficie del polímero.' Ver en la figura 5.1 el esquema.

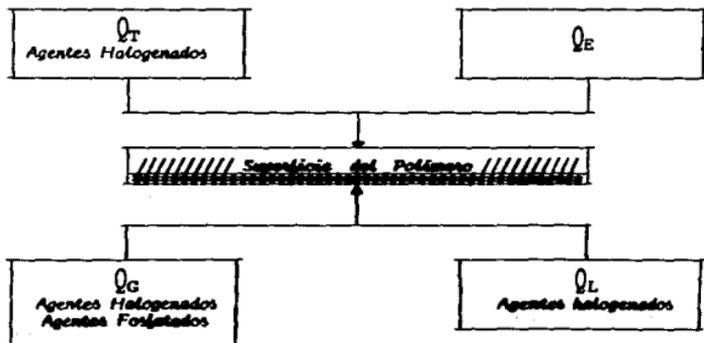


Fig. 5.1 Balance de calor de un polímero en combustión

Q_T = Flujo total de calor, de la flama.

Q_E = Flujo de calor, de alguna fuente externa.

Q_G = Flujo de calor requerido para la gasificación del polímero.

Q_L = Flujo total de calor perdido por convección, radiación, goteo, etc.

** El calor recibido por la superficie del polímero, surge -- del flujo de calor de la flama Q_T o por aplicación de un -- flujo de calor externo de otra fuente Q_E .

** La pérdida de calor: es el calor requerido para la gasificación Q_G del polímero, o por una pérdida de calor Q_L a través de la radiación, convección, goteo, etc.

** Q_T y Q_G son agentes dependientes, mientras Q_E es un agente obviamente independiente, excepto en sistemas que forman una barrera de carbón.

** Q_L puede ser un agente dependiente, si el agente actúa - para aumentar la velocidad de goteo, durante la combustión.

** Los agentes halogenados afectan el balance de calor, a -- través de Q_T , Q_G , y Q_L .

-*-*-*-*-

Si bien, el fósforo actúa en la fase gaseosa, parece que - es el más importante que afecta a Q_G y Q_E , vía formación de la barrera de carbón.

Cualitativamente, el proceso de combustión involucra el calentamiento del sustrato al elevarse la temperatura y con desprendimiento de vapores flamables. Cuando la generación de vapores aumenta, la mezcla de gases flamables, arde; si la generación de gases es lo suficientemente alta, el calor producido por la combustión puede retornar para calentar al sustrato y mantenga la generación de gases combustibles.

Cuando un retardante de flama, actúa en la fase de vapor, se incorpora al sistema como parte del vapor que proviene del polímero; pero no contribuye al calor de combustión, solo reducen la fracción en masa del oxígeno y el combustible en la zona de combustión. En este punto tenemos, un incremento en la masa total que se vaporiza por unidad de tiempo con lo que podemos reducir la flama; y el aumento correspondiente de la energía necesaria al sistema, que debe proporcionar una fuente externa de calor Q_E para vaporizar material extra.

El goteo y la formación de una barrera de carbón interfieren con el ciclo de realimentación de energía (Q_T y Q_L) y -- consecuentemente, promueven un aumento en el flujo de calor externo requerido para nivelar el ciclo: energía-combustible.

Cuando se activa la dispersión de la flama en la superficie del material, la composición elemental del vapor que se mueve en la flama, no es necesariamente el mismo que en la composición elemental del polímero. La composición de los

vapores puede variar notablemente, entre las temperaturas en donde el material inicia el desprendimiento de vapores y la temperatura en donde aumenta la evolución de gases combustibles en la flama.

Hay 5 métodos fundamentales usados para retardar la flama, apoyados en el balance energético, pueden aplicarse también - en polímeros naturales, y son:

1. Aumentando la temperatura de descomposición del polímero.

Esto se consigue generalmente con un aumento de enlaces cruzados en el polímero (aumenta Q_G).

2. Reducción de combustibles en el sistema.

Esta propuesta involucra una halogenación del polímero - en su cadena o bien agregando aditivos halogenados, cargas inertes, y en algunos casos se incluyen compuestos - inorgánicos reactivos (aumenta Q_G y disminuye Q_T).

3. Inducción de cortes selectivos en la cadena.

Al interrumpir la continuidad en la cadena principal de los termoplásticos, se provoca una disminución en la - viscosidad del plástico y aumento del goteo (aumenta Q_L).

4. Inducción selectiva, para desunir la secuencia.

Este método es aplicable a productos celulósicos, por - adición de compuestos que generen ácidos fosfórico, y -- éste puede catalizar la deshidratación, además retiene -

la barrera de carbón (aumenta Q_G y disminuye Q_T).

5. Por medios mecánicos.

Incluye, (1) un recubrimiento no flamable en el polímero y (2) usando extinguidores (disminuye Q_E).

5.2 RETARDANTES DE FLAMA ADITIVOS

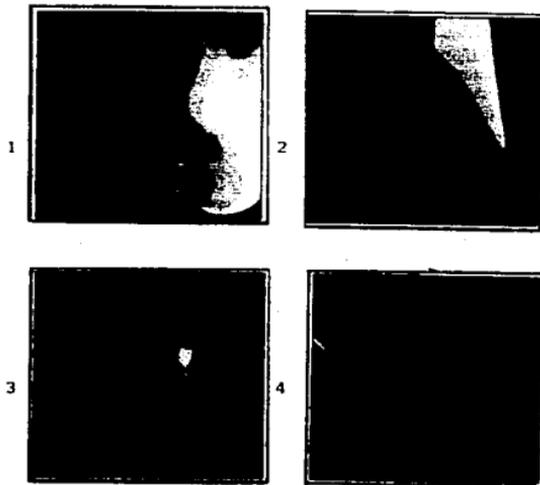
Los agentes aditivos no reactivos usados como retardantes, idealmente, deben tener las siguientes características: económico, incoloro, fácil de mezclar, compatible, estable a la luz, que no influya en la generación de vapores tóxicos y -- buena estabilidad frente al calor. Debe tenerse en cuenta, que: el aditivo elegido no afecte las propiedades del polímero base y no cause problemas de toxicidad.

Actualmente, están a la venta retardantes químicos de la flama¹², como recubrimientos de seguridad, para madera.

Un sellador para madera*, que tiene una base de látex, -- recubre y sella los poros de la madera; una vez recubierto con este producto, cuando la temperatura llega a $\pm 290^\circ\text{C}$., -- forma una barrera protectora de carbón en la madera, además -- corta el suministro de oxígeno y previene la futura ignición, hasta $\pm 750^\circ\text{C}$. Ver secuencia fotográfica en la siguiente hoja.

*Fabricado por: Marathon Coatings Technology of Edmonton, Alberta, CANADA.

RETARDANTES DE FLAMA ADITIVOS



La secuencia fotográfica, muestra como se va formando una barrera de carbón, cuando el fuego alcanza el -- área protegida con el sellador (base látex) y como -- evita la dispersión de la flama.

5.3 RETARDANTES DE FLAMA REACTIVOS

Los retardantes químicos de flama de tipo reactivo se basan en compuestos halogenados, que pueden entrar en la reacción de polimerización en los diferentes monómeros. Los agentes de tipo reactivo, frecuentemente pierden su identidad y pasan a formar parte de la estructura principal del polímero.

Uno de los mejores ejemplos de retardantes de flama de tipo reactivo¹³ es el "*Mortite FR-1120**". Este plástico tiene algunas presentaciones, por ejemplo se usa como láminas en --plafones, y por sus propiedades acústicas se forran estudios de grabación con baldosas de este termoplástico. También se puede usar como tratamiento para madera (sellador) y aislante de cables eléctricos.

Ensayos practicados por los fabricantes, reportan que el *Mortite*, produce 1.3ppm. de CO durante la combustión, las normas (UL, NFPA**) permiten 35ppm., rebasando este valor hay riesgo para la salud.

También encontraron que solo produce 1/3 parte del humo, - que genera la madera seca.

El *Mortite*, debe su eficiencia a la incorporación de silicónes (del tipo GE-SFR-100 de la misma compañía) ocasionando que el termoplástico arda lentamente.

Otro aspecto importante del termoplástico, es que no produce sustancias corrosivas durante la combustión.

La ventaja principal y atractiva de este plástico, es que puede ser reciclado y aún así mantiene su estructura y sus propiedades como agente retardante de de flama.

En la fotografía de la siguiente hoja se observan las propiedades del termoplástico *Mostile*.

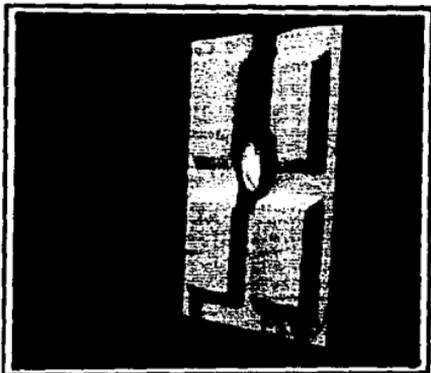
***-Mostile Acoustic Industries-**

3411 McNicoll Ave., Unit 11, Scarborough,
Ontario, CANADA M1V-2V6

**** National Fire Protection Association.**

Boston Massachusetts, U.S.A.

RETARDANTES DE FLAMA REACTIVOS



*Aspecto que presenta el termoplástico --
"MORTILE", después de estar sometido --
a la flama de un soplete por 15 minutos.*

6. ENSAYOS Y PROPIEDADES DE ALGUNOS RETARDANTES DE FLAMA

Los métodos de ensayo son una parte importante en el desarrollo de los polímeros. Su objetivo consiste en obtener datos con respecto a una propiedad, controlando las condiciones y eliminando los factores extraños. Muy pocas veces es posible eliminar los factores, pero casi siempre pueden reducirse a un nivel mínimo.

Varias organizaciones han desarrollado métodos de ensayo estandarizados que pueden reproducirse en cualquier laboratorio. La American Society of Testing and Materials (ASTM), Underwriters Laboratories (U.L.) y National Fire Protection Association (NFPA), han establecido gran número de métodos, a continuación algunos de ellos.

ENSAYOS DE INFLAMABILIDAD

La propiedad más importante que puede medirse en la prueba es el comportamiento del material ante el fuego.

Durante años se han usado pruebas de quemado horizontal a pequeña escala para evaluar esta propiedad de los plásticos-- ASTM D635 o U.L. 94HB, para plásticos sólidos y ASTM D1692 para celulósicos--. Los resultados no representan las características de comportamiento en un fuego a gran escala, y -- pueden conducir a interpretaciones erróneas de inflamabilidad.

ENSAYO: Underwriters Laboratories U_L 94HB

Muestra. Las dimensiones son 1.3x13cm. y prácticamente -- cualquier espesor. En el caso de termoplásticos, este espesor suele ser de 0.07-0.6cm.

Acondicionamiento. a. 48 ~~hrs~~ a 23°C y humedad relativa de 50%
 b. 168 ~~hrs~~ a 70°C en una estufa con circulación de aire, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente en un desecador.

Procedimiento. U_L 94HB, solo usa el método de acondicionamiento "a". La muestra se fija horizontalmente inclinada 45°. A 1cm por debajo de la muestra se fija horizontalmente una malla de alambre. El extremo libre de la muestra se somete a la acción de la flama de un mechero Bunsen y se mide el grado de combustión. Existe una velocidad de combustión específica que corresponde a la clasificación 94HB.

En U_L 94V, las muestras se acondicionan como en "a y b". La muestra se fija verticalmente con su extremo inferior a 33cm. de una capa de algodón seco. Al extremo inferior de la muestra se le aplica la flama de un mechero Bunsen durante 10seg. Después de retirar la flama se observa el comportamiento flamable de la muestra, y se repite el procedimiento con cada uno de los materiales a ensayar. Los ensayos son un indicio preliminar, del comportamiento de los plásticos con respecto a su flammabilidad para ciertas aplicaciones.

ÍNDICE DE OXÍGENO (ASTM D2863-76)

Este ensayo es uno de los más usados para evaluar algunos materiales, el método nos da valores numéricos reproducibles.

El índice de oxígeno (I.O.) se define como:

$$\text{I.O.} = \text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2)$$

Para un sustrato polimérico, que reporte un alto índice de oxígeno en la prueba, significa que es un retardante de flama efectivo. La dispersión de la flama depende de la densidad de enlaces cruzados, grado de curación, compuestos volátiles generados etc.

Preparación del ensayo. La muestra se introduce verticalmente en un tubo de vidrio, por el interior del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno y nitrógeno, aplicando un encendedor de flama a la parte superior de la muestra. El tamaño del material es variable y depende del tipo de plástico.

Método. Con diferentes niveles de oxígeno, se incendia la muestra. Se determina la concentración mínima de O_2 precisa que produce la propagación de la flama.

Importancia. El índice de oxígeno es un ensayo de ignición comparativo, que puede reproducirse con facilidad. El índice de oxígeno es una prueba muy útil; sin embargo, no constituye una indicación directa del comportamiento del material en las condiciones reales de un incendio.

TABLA 6.1 Grado Límite del Índice de Oxígeno*
de Algunos Polímeros

MATERIAL	ESTRUCTURA	% DE OXÍGENO
Polietileno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{-C-C-} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	17
Poliestireno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{-C-C-} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	18
Policarbonato	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{-C}_6\text{H}_4\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-O-C-O-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	25
Cloruro de Polivinilo	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{-C-C-} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	47
Politetrafluoroetileno	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{-C-C-} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	95

*La graduación de este índice se basa en el porcentaje de oxígeno que se requiere para mantener la combustión del polímero.

ENSAYO DEL TÚNEL STEINER (ASTM E84) (U_L 723)

Preparación del Ensayo. El túnel es una cámara horizontal de 7.5m de longitud x 44.5cm de ancho x 30.5cm de alto, con dos quemadores, uno en cada extremo. La muestra se coloca en la parte superior del túnel, se prenden los quemadores por 10min

Procedimiento. El túnel se calibra con una flama constante y un flujo de aire de $72 \pm 1.5 \text{ m/min}$. Como estándares para medir la velocidad de difusión, se asigna un valor de cero para una muestra de asbesto-cemento (=0) y para una muestra de roble rojo no tratada, un valor de cien (=100). Otra propiedad que puede medirse con esta prueba es la contribución en combustible de la muestra, desde luego que el asbesto no contribuye a mantener la flama, pero la madera y los plásticos si hacen contribuciones importantes de ellos. Una tercera propiedad que puede medirse es la cantidad de humo que pueden generar los materiales, pero no debe confundirse con la dispersión de la flama.

Importancia. El ensayo del túnel es muy usado para evaluar los materiales de construcción, como recubrimientos de pared y los aislamientos de espuma.

Nota. Este ensayo no es preciso ni confiable para predecir o describir las características de inflamabilidad de un material en las condiciones reales de un incendio.

Los resultados se reportan como propagación de la flama, - contribución de combustible y densidad del humo. Los tres factores se expresan como porcentaje con respecto al roble.

ENSAYO DE MUROS EN ESQUINA (Mutualidad de Fabricas)

Preparación del ensayo. Se construye una estructura en forma de una esquina de edificio y un techo de 15m de largo 10.5m de ancho y 7.5m de altura. El material o combinación de materiales que se va a probar, se aplica o se instala al techo y a los muros. En la esquina interior se coloca un encofrado de madera que pese =365kg.

Procedimiento. Se incendia el encofrado de madera y los resultados se reportan como propagación de la flama o los daños causados en los materiales.

Importancia. Este es probablemente el ensayo de combustión más severo en la actualidad. El procedimiento es costoso, pero ha resultado muy útil para identificar las características de seguridad en el uso de plásticos para la construcción.

PROPIEDADES DE ALGUNOS RETARDANTES DE FLAMA

En muchos polímeros es necesaria, una concentración alta - de compuestos orgánicos halogenados para concederles ciertas propiedades retardantes, aún cuando afecte sus propiedades -- físicas. En la práctica, los retardantes de flama halogenados son formulados mezclando compuestos inorgánicos, propiciando un comportamiento sinérgico con el halógeno.

TRIOXIDO DE ANTIMONIO (Sb_2O_3)

Conocido generalmente como óxido de antimonio ha sido usado para impartirle propiedades retardantes a gran variedad de plásticos. El trióxido se obtiene por oxidación del mineral - fundido (sulfuro de antimonio Sb_2S_3): o en contacto con el aire a 600-800°C.

El trióxido de antimonio es un pigmento blanco, la fuerza del pigmento está en función del porcentaje en el tamaño de las partículas y su distribución. El tamaño de las partículas se puede controlar durante su manufactura; con lo que producimos grados altos y bajos de tinta en los productos. Ambos grados de tinta poseen el mismo efecto inhibitor de la flama, aunque cambie la pigmentación del plástico y algunas de sus propiedades físicas. El trióxido de antimonio se puede usar como retardante de flama en materiales celulósicos actuando

en la fase condensada. En esos sustratos las reacciones son del tipo endotérmico con los grupos hidroxilo formando gran variedad de productos. Dicha reacción absorbe el calor que se necesita para difundir la flama. Los productos formados no arden y forman una barrera aislante que reduce la pirólisis.

PENTÓXIDO DE ANTIMONIO (Sb_2O_5)

El pentóxido de antimonio se obtiene por una oxidación del trióxido de antimonio con peróxidos o nitratos.

Cuando se calienta el pentóxido, por encima de los $380^{\circ}C.$, se descompone en tetróxido de antimonio, con evolución de O_2 .

El pentóxido esta disponible como un coloide estable o como un polvo redispersable. Es más costoso que el óxido; fue diseñado inicialmente para aplicarse en casos especiales. Los usos potenciales del pentóxido son en fibras y tratamientos textiles bajo su forma coloidal. Al incorporar estos productos en los plásticos, pueden afectar su estabilidad térmica y sus propiedades físicas.

En muchas aplicaciones, un bajo indice de oxígeno es indeseable, la adición de compuestos de antimonio a formulaciones vinílicas aumentan significativamente la resistencia a la flama, además aumentan el indice de oxígeno (I.O) en sistemas como el cloruro de polivinilo (P.V.C.).

COMPUESTOS DE BORO**Ácido Bórico [B(OH)₃] y Borato de Sodio [Na₂B₄O₇·10H₂O]**

El ácido bórico y el borato de sodio (bórax), son dos de los retardantes de flama, que se han usado por muchos años. Se usan principalmente en materiales celulósicos como algodón y papel. Ambos productos son baratos y muy efectivos en esas aplicaciones. Son de uso limitado a productos en los que no se requiere una acción retardante prolongada, además de ser muy solubles en agua.

El ácido bórico y el bórax son efectivos como retardantes actuando en la fase condensada, en polímeros polihidroxilados especialmente en fibras de celulosa. Cuando estos compuestos se exponen al fuego, se funden y forman una capa vidriada alrededor de las fibras. Prolongando la exposición de la capa formada, causa deshidratación en la celulosa generando agua para enfriar la flama y causar su extinción. Los residuos de boro también reaccionan con los grupos hidroxilo de la celulosa para generar cantidades adicionales de agua. El carbón formado es un aislante, que reduce la velocidad de degradación del polímero y la formación del combustible.

Este tipo de retardantes de flama, solubles en agua pueden ser aplicados en los textiles por inserción y por rociado. El objetivo es depositar los retardantes, aprovechando la solubilidad y bajo costo.

BORATO DE ZINC [Zn(BO₂)₂]

El borato de zinc raramente se usa solo; este compuesto - actúa sinérgicamente con el óxido de antimonio en algunas de las formulaciones para poliésteres halogenados insaturados.

Los compuestos de boro, al contener otros metales, son más activos como inhibidores de la flama en sus dos fases, en la condensada y en la misma flama (fase gaseosa). Los compuestos de boro activos en la flama, son generados por la combinación de boratos y compuestos orgánicos halogenados. Es usual que generen trihaluros de boro, por ejemplo: cuando se expone el cloruro de polivinilo (P.V.C) a la flama genera ácido clorhídrico, que puede reaccionar con el borato de zinc, para formar compuestos volátiles y no volátiles. Los compuestos no volátiles de zinc y boro, promueven la formación de una barrera de carbón y agua para extinguir la flama en lo posible.

El borato de zinc, también se usa junto con alúmina trihidratada para ciertas resinas de poliéster.

La combinación de borato de zinc y trióxido de antimonio - puede aumentar el índice de oxígeno en sistemas flexibles como el P.V.C., hasta en un ±25%.

7. CONCLUSIONES

La flamabilidad puede disminuir mediante diversas técnicas:

1. Reduciendo el combustible disponible, por medio de una resina térmicamente estable o una carga inerte.
2. Creando una barrera térmica por carbonización.
3. Suspendingo las reacciones en cadena de la combustión, por medio de la adición de inhibidores de radicales -- libres.
4. Enfriando la reacción por la introducción de agua u -- otros materiales endotérmicos.

Los retardantes químicos de flama pueden añadirse a muchos de los sistemas poliméricos, para hacerlos menos flamables. La mayor parte de los materiales inertes reducen la flama--bilidad, aunque el óxido de antimonio y los compuestos de -- fósforo, boro, bromo y cloro, son los más efectivos. También se usa la alúmina hidratada debido a su bajo costo. El fósforo produce un grado significativo de retardo de la flama a niveles bajos (1%), pero el efecto no aumenta al elevar más -- la concentración. El bromo y el cloro actúan como inhibidores de radicales libres con respecto a la flama. El óxido de antimonio tiene un efecto sinérgico con los halógenos y -- mejora su capacidad como retardante de flama.

8. Bibliografía

Emmons, Howard. "Fire and Fire Protection"
SCIENTIFIC AMERICAN. 231 (1) 21-26. (1974)

Wyman, D.P., "Flame retardants"
MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA. McGraw-Hill, New York (1976)
 págs. 186-192

Driver, E.W. "Química y Tecnología de los Plásticos"
 Compañía Editorial Continental. S.A. México (1982)

¹ Zussman, Mark. "Fire"
SCIENCE DIGEST. 92 (4) 72-73. (1984)

² Rodríguez, E.C. "Michael Faraday"
FORJADORES DEL MUNDO. 1 (4) (1967)

³ Schuyten, H.A. and Weaver, J.W.
 "Some Theoretical Aspects of the Flameproofing of Cellulose"
Advances in Chemistry Series, A.C.S. 9 7-18 (1954)

⁴ National Fire Protection Association
 "Fire Protection Handbook"
 40th Edition, 3rd Impression. Boston Mass. (1980)

⁵ Factor, Arnold. "The Chemistry of Polymer Burning"
JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION. 51 (7) 453-456. (1974)

⁶ Schuyten, H.A. and Weaver, J.W. *op cit*

⁷ Little, R.W. "Flameproofing Textile Fabrics"
A.C.S. Monograph. (104) 41-89 (1947)

- ¹ Gullede, C.H. and Seidel, R.S.
"Durably Flame-Retarding Cellulosics Materials"
INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 42 (3) 440-444 (1950)
- ² Morrison, T.H. and Boyd, N.R. "Organic Chemistry"
3rd Edition, Allyn and Bacon, Boston (1973)
pages. 33-34
- ¹⁰ Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology"
3rd Edition, vol.10 John Wiley & Sons, New York (1978)
pages. 373-374
- ¹¹ *ibid.*, pages. 377-378
- ¹² DiCrisitina, M. "Alternate Ways to Block Fire"
POPULAR SCIENCE, 240 (6) 48 (1992)
- ¹³ Cunningham, R. and Soviero, M. "Flame Stopping Tile"
POPULAR SCIENCE, 237 (6) 50 (1990)