

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



52

ESTUDIO DE ESTABILIZADORES Y RETARDANTES  
DE FLAMA PARA SOLUCIONES DE POLIACRILONITRIL  
EN DIMETILFORMAMIDA.

**TESIS PROFESIONAL**

Que Para Obtener el Título de:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P r e s e n t a

JAIME

LOPEZ

RAMIREZ

México D. F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

AB. Tesis 1977  
DE M- [redacted] 242  
ECMA \_\_\_\_\_  
ROC \_\_\_\_\_  
i \_\_\_\_\_

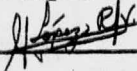


JURADO ASIGNADO:

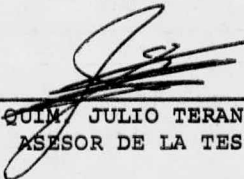
Presidente: Julio Terán Zavaleta  
Vocal: Antonio Reyes Chumacero  
Secretario: Fernando Iturbe Hermann  
1er. Suplente: Margarita González Terán  
2o. Suplente: Alfredo R. Barrón Ruiz

Sitio donde se desarrollo el tema: Casa No. 3, Col. No. 1, Zacapu,  
Mich., y Lab. Químico Celanese-  
Mexicana, S. A.

Nombre completo y firma del sustentante: Jaime López Ramírez

  
\_\_\_\_\_

Nombre completo y firma del asesor del tema:

  
\_\_\_\_\_  
PROF. QUIM. JULIO TERAN ZAVALTA  
ASESOR DE LA TESIS

A MIS PADRES:

El idioma en ocasiones resulta muy limitado para decir con palabras lo que se siente en el corazón. Que esta obra exprese por sí sola el gran cariño y profundo agradecimiento que siento con ustedes, quienes me han dado todo.

Tu Hijo... Jaime.

A MIS QUERIDOS MAESTROS:

Con mi más profundo respeto, mi agradecimiento  
y con la esperanza de haber integrado en esta-  
tesis gran parte de los conocimientos que me -  
legaron...

...su alumno.

A MI ESPOSA Y MIS HIJAS:

Como una unión más de nuestro amor y de nuestra  
familia.

...Tu esposo,...Tu padre.

A MIS HERMANOS Y AMIGOS:

Como un encuentro perenne de nuestra gran amistad...

...Tu hermano, ...Tu amigo.



## CONTENIDO

Introducción

- I.- Generalidades sobre Acrílicos
- II.- Polimerización del Acrilonitrilo
- III.- Extrusión de las Fibras Acrílicas
- IV.- Causas de la Degradación y Estudio de Estabilizadores
- V.- Estudios Teóricos y Prácticos sobre la Degradación y Estabilización de la Solución del Poliacrilonitrilo - (PAN) en Dimetilformamida.
- VI.- La Retardancia a la Flama
- VII.- Estudios Teóricos y Prácticos sobre la Estabilidad a la Flama de la Fibra Acrílica.

Conclusiones y Recomendaciones

Bibliografía

## INTRODUCCION

Uno de los problemas más importantes que se ha presentado por siempre en la creciente industria de los plásticos, es sin duda alguna la búsqueda mecanizada de la estabilización de los polímeros contra los factores que producen su deterioración; estos factores pueden ser de diferente naturaleza como la exposición al medio ambiente; trazas de aditivos o catalizadores de la polimerización; condiciones durante su fabricación, almacenaje y tiempo de vida -- (medio ambiente).

Los estabilizadores son compuestos químicos que protegen a -- los polímeros contra la degradación causada por luz, oxidación, -- efectos térmicos, efectos de radiación, agentes químicos, agentes biológicos, etc. En las resinas o plásticos no estabilizados, los factores adversos tienden a alterar sus propiedades y a limitar la utilidad práctica de muchos polímeros. La consideración fundamental para la estabilización debe estar basada en establecer teorías y mecanismos de reacción obtenidos de datos experimentales que expliquen la causa de la deterioración de los polímeros. Entiéndase -- por deterioración, un proceso irreversible, en el cual las propiedades físicas útiles del polímero degradan o degeneran. Generalmente ésta deterioración causa rupturas de uniones químicas.

El "cracking" del hule, el amarilleo, la pérdida de brillo, el abatimiento de la tenacidad y la elongación de los polímeros y en forma especial de la fibra acrílica son ejemplos típicos de deterioración.

Los primeros capítulos de ésta tesis están encaminados al estudio de la estabilización del Poliacrilonitrilo en particular y los últimos capítulos conciernen en especial a un nuevo concepto desarrollado en la última década y en muchas áreas de estabilización: la retardancia a la flama.

Las más recientes investigaciones experimentales en todo el mundo, han estado encaminadas a la búsqueda de estabilizadores para alterar o retardar el proceso de la combustión de polímeros. El objetivo fundamental de ésta investigación además de la seguridad industrial, es evitar la contaminación ambiental como decreto legislativo en algunos países, exigiendo su aplicación en muchas áreas principalmente la textil y en el campo de la construcción.

La combustión de polímeros representa la oxidación térmica en extremo, de la materia orgánica que puede ser caracterizada por una combustión sin llama pero librando grandes cantidades de humo o bien una vigorosa degradación con flama. La rapidez de la combustión depende de muchos fenómenos físicos tales como la difusión y turbulencia de los gases de combustión; la conductividad, convección y radiación del flujo de calor; la volatilidad del polímero, punto de fusión, humedad y la relación superficie/volumen son pocos de los factores no químicos que tienen enorme influencia sobre la ignición y rapidez de combustión.

Dos formas generales han tenido éxito para hacer los polímeros menos inflamables. En la primera de ellas, materiales específicos de alta estabilidad térmica y estabilidad oxidante han sido --

sintetizados. Desgraciadamente los altos costos y la carencia de otras propiedades deseadas ha restringido su uso a aplicaciones de bajo volumen. En la segunda forma los aditivos han sido combinados física y químicamente sobre la superficie o dentro de la masa del polímero normal. Contrariamente al primer caso la estabilidad térmica del polímero no ha aumentado y en algunos casos ha decrecido, pero estos aditivos sí son inhibidores específicos de la flama por su misma naturaleza y su aplicación es más práctica y económica y por consiguiente el estudio de estos aditivos o retardantes de flama reciben más atención en la segunda parte de ésta tesis.

Todos los términos referentes a retardantes del fuego; retardancia o resistencia al fuego y/o retardantes de flama son conceptos técnicos que están encaminados al mismo fin: poder inhibir el proceso de la combustión.

Uno de los primeros compuestos para prevenir la combustión de los polímeros fue reportado en 1821 por Gay Lussac, las sales de fosfato como retardante de fuego para derivados celulósicos. En la pasada década muchas investigaciones empíricas han encontrado retardantes para polímeros específicos y han hallado que la química de los retardantes de flama es básicamente la química de los siguientes elementos:

- 1.- Fósforo (P)
- 2.- Antimonio (Sb)
- 3.- Boro (B)
- 4.- Bromo (Br)
- y 5.- Cloro (Cl)

cuyos compuestos poseen la habilidad de impartir resistencia a la flama, cuando se utilizan como aditivos en los polímeros comerciales.

Es evidente que la inhibición puede tomar lugar sólo en dos regiones de la combustión del polímero; en la flama o en la fase condensada o posiblemente en ambas regiones simultáneamente, por lo tanto nos dedicaremos a los efectos específicos que poseen los retardantes de flama para combatir la oxidación por combustión y en forma especial para el Poliacrilonitrilo.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES SOBRE ACRILICOS

Los acrílicos es un término en el cuál se incluyen los derivados del ácido acrílico ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ) y el ácido metacrílico -- ( $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ) con los cuales se ha logrado el desarrollo de polímeros desde 1930, con el descubrimiento inicial de la polimerización de los ésteres acrílicos en 1873 por Caspray y Tollens y el descubrimiento de los plásticos acrílicos en 1901 por Otto -- Rohm.

Las aplicaciones en las que intervienen la familia de los -- acrílicos incluye hojas plásticas y polvos moldeables para la industria de la construcción; polímero en emulsión para aplicación en revestimiento (blanqueo); polímero en emulsión para formulaciones de pintura; recubrimiento de papel; productos plásticos moldeables; polímeros para fibras textiles, etc.

#### Propiedades Físicas

En las tablas 1-A y 1-B se listan ciertas propiedades del ácido acrílico y algunos de sus derivados. Las propiedades de los ésteres del ácido acrílico se listan en la tabla 1-C.

TABLA 1-A

Características Físicas	Acido Acrílico	Anhídrido Acrílico	Acrilamida	Acrilonitrilo
1.- Punto de Fusión, °C	13.5	—	84.5	-83
2.- Punto de Ebullición, °C/mm Hg.	141/760	38/2	125/25	77.3/760
3.- Densidad, g/ml	1.045(25°C)	—	1.122(30°C)	0.802(25°C)
4.- Índice de Refracción, $n_D^{20}$	1.485(25°C)	1.4487		1.3887
5.- Viscosidad cinemática a 25°C, cks	1.1			0.34cp(25°C)
6.- Constante de disociación	$5.50 \times 10^{-5}$			
7.- pK <sub>B</sub>	4.26			

TABLA 1-B

Compuesto	Fórmula	Peso Molecular	Punto Fusión	Punto Ebullición
Ácido Acrílico (Ac. Propenoico)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	72.0 g/mol	13.5°C	141.0°C
Anhídrido Acrílico	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCC}=\text{CH}_2$	126.0 "		
Cloruro de Acriloilo	$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$	90.5 "		
Acrilato de Sodio	$\text{CH}_2=\text{CHCOONa}$	94.0 "		
Acrilamida	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	71.0 "		
Acroleína (Propenal)	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	56.0 "	-88.0°C	52.0°C
Acrilonitrilo (Propenitrilo)	$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$	53.0 "	-83.0°C	77.3°C
Metil Acrilato	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	86.0 "		80
Acido Metacrílico (Ac. 2-metil propenoico)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	86.0 "	16	162
Etil Acrilato	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	100.0 "		99
Metil Metacrilato	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	100.0 "		101

FIGURA No. I-A Puntos de Ebullición como una Función de la Presión para el Ac. Acrílico y la Acrilamida.

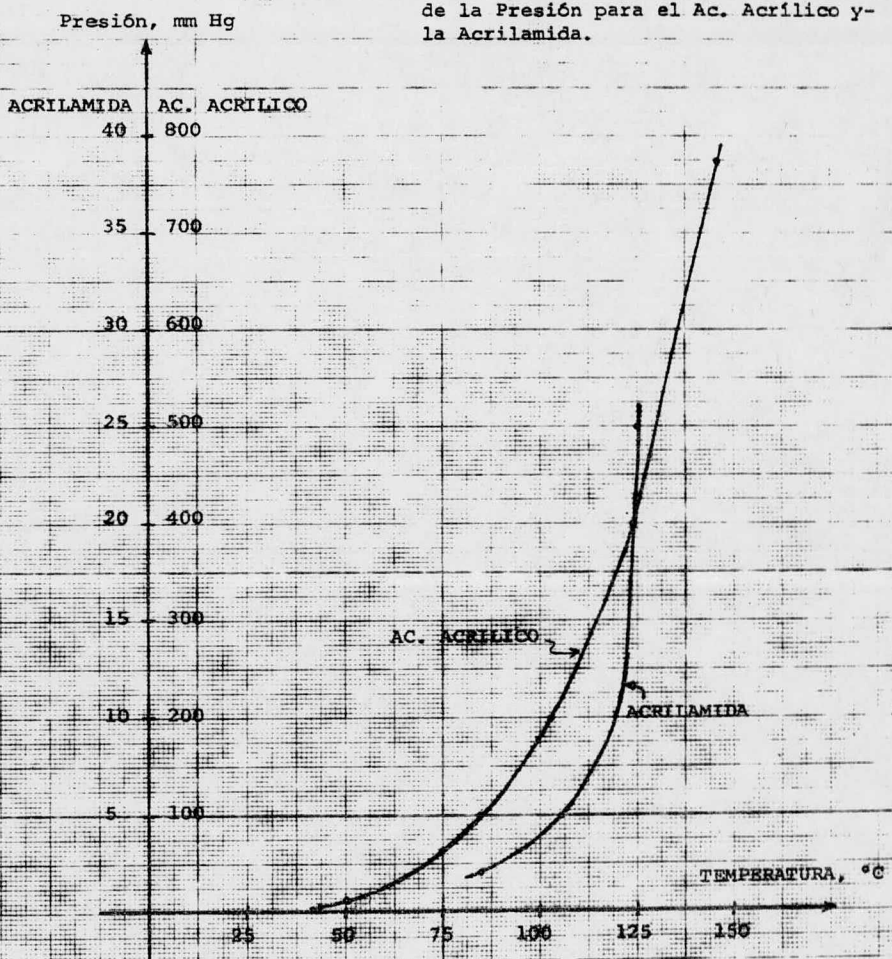




TABLA 1-C

Característica Física	Metil Acrilato	Etil Acrilato	Butil Acrilato	2-Etilhexil Acrilato
1.- Densidad a 20°C, gm/ml	0.9568	0.9235	0.9008	0.8862
2.- Índice de Refracción, $n_D^{20}$	1.4020	1.4055	1.4177	1.4347
3.- Solubilidad en H <sub>2</sub> O, a 20°C, % en peso	5.48	1.50	0.32	0.34
4.- Solubilidad en H <sub>2</sub> O en, a 20°C, % peso	2.29	1.24	0.53	0.23
5.- Viscosidad a 25°C, cp.	0.49	0.56	0.81	1.54

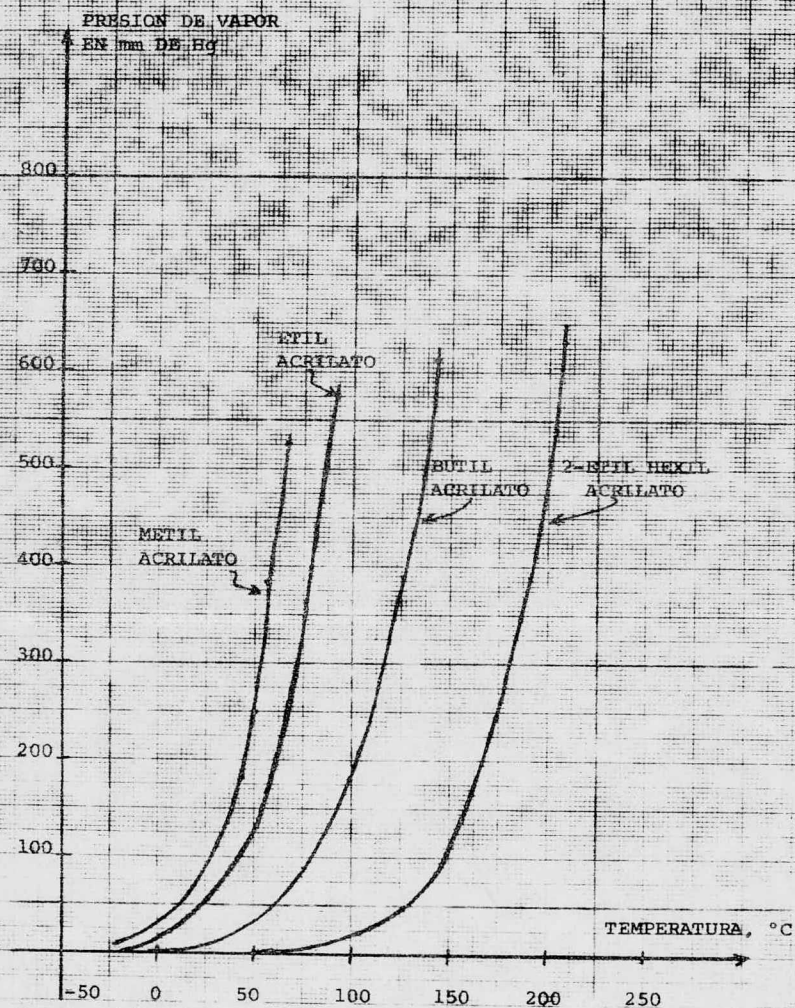
En la figura No. 1-A se representan gráficas de puntos de ebullición como una función de la presión para el ac. acrílico y la acrilamida. La variación de la presión de vapor para algunos esteres acrílicos se muestran en la fig. No. 1-B.

#### Reacciones Químicas

Las reacciones químicas del ácido acrílico y sus derivados -- pueden ser divididas en dos grupos principales: aquéllas reacciones en las que toma parte el grupo funcional y las reacciones en las que interviene la doble ligadura.

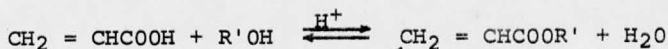
Reacciones del Grupo Funcional.- Todas las reacciones del grupo funcional de las series del ácido acrílico se utilizan para controlar la mayoría de las reacciones de la doble ligadura como la polimerización. Esto se logra mediante el uso de inhibidores apropiados para la polimerización y por el uso de condiciones de baja temperatura. En general las mismas reacciones del grupo funcional pueden verificarse en los polímeros o en los monómeros. Pero debemos recordar que la reacción en los polímeros progresivamente es -

FIGURA No. 1-3. VARIACION DE LA PRESION DE VAPOR DE LOS ESTERES ACRILICOS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.





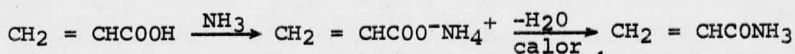
## d) Conversión en ésteres



Reactividad R'OH : 1° > 2° > 3°



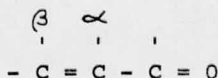
## e) Conversión en amidas

Reacciones de la Doble Ligadura (Grupo  $\alpha$ ,  $\beta$ -Insaturado)

Con el propósito de ilustrar las reacciones del ácido acrílico y sus derivados, en los cuales interviene la doble ligadura; -- los monómeros los representaremos por la fórmula genérica - - -  $\text{CH}_2 = \text{CHCOX}$ , donde X es OH, Cl, ONa ó OR en donde R es un grupo alquilo.

Polimerización. - Esta es la reacción más importante de los -- compuestos acrílicos y de la cuál posteriormente trataremos.

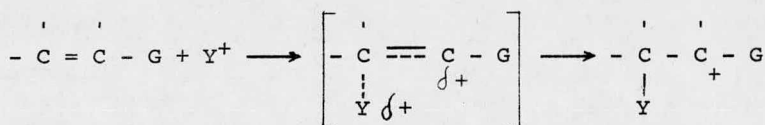
En los compuestos de carbón  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados la doble unión  $\text{C} = \text{C}$  y la doble unión  $\text{C} = \text{O}$  están separadas por una unión sencilla  $\text{C} - \text{C}$  es decir las dobles ligaduras están conjugadas.



La adición electrofílica que toma lugar en los alquenos simples también es consistente en estos compuestos, es decir existe -- formación del ión carbonio en su forma más estable.

La presencia del grupo carbonilo ( $C = O$ ) disminuye la reactividad de la doble unión  $C = C$ , pero también controla la orientación de la adición.

#### Adición Electrofilica

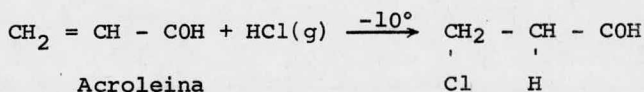


Sí  $G =$  libera electrones (electropositivo) .\*.activa la reacción

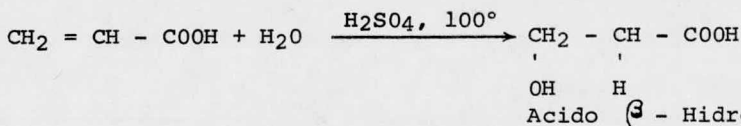
Sí  $G =$  jala electrones (electronegativo) .\*.deactiva la reacción

Los grupos  $C = O$ ,  $-COOH$ ,  $COOR$  y  $-C \equiv N$  son grupos poderosos que atraen electrones y por consiguiente deactivan la reactividad de la unión doble  $C = C$ , en general los compuestos  $\alpha, \beta$  insaturados son menos reactivos para las adiciones electrofilicas que los simples alquenos, pero también se observa que son susceptibles a un ataque nucleofílico el cuál no es común para los simples alquenos.

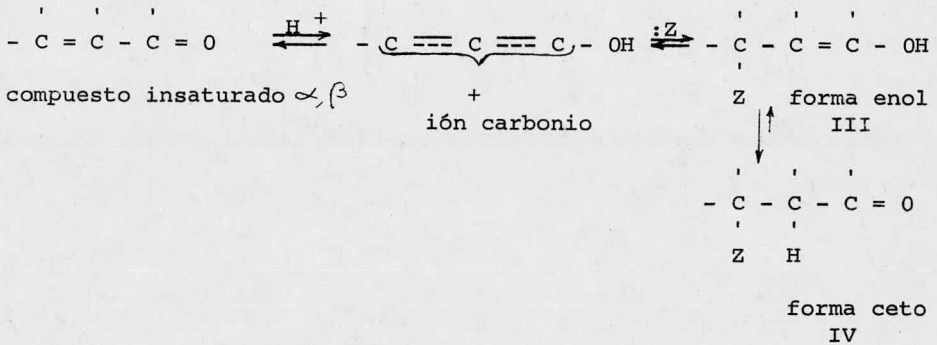
En general se observa que la adición de un reactivo asimétrico a un compuesto carbonilo  $\alpha, \beta$  insaturado toma lugar en tal forma que el catión ataca al carbón  $\alpha$  y el grupo negativo (anion) -- ataca al carbón



$\beta$  - Cloro propioaldehido

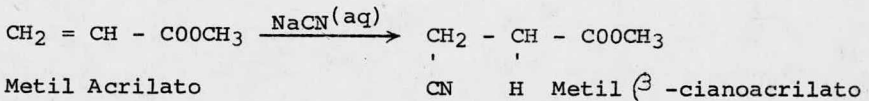




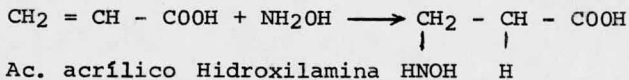
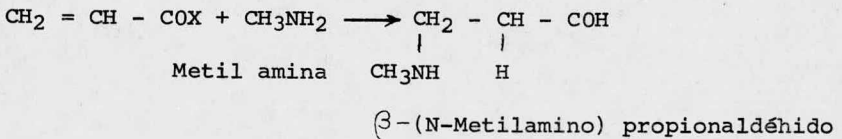


#### Adición Nucleofílica

El cianuro de sodio acuoso convierte los compuestos  $\alpha, \beta$  insaturados en compuestos  $\beta$ -ciano. Ej.

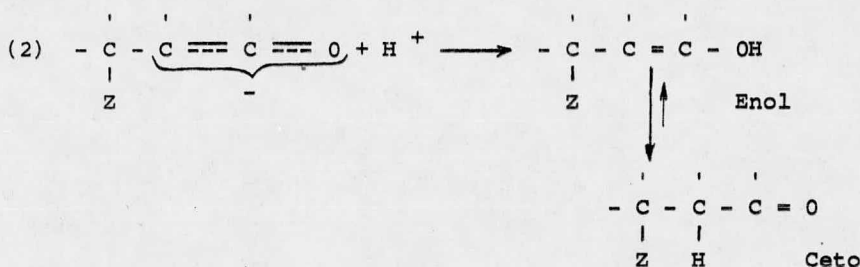
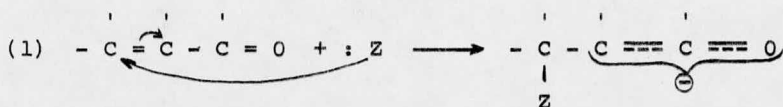


El amoníaco o ciertos derivados del amoníaco (aminas, hidroxilamina, fenil hidrazina, etc). en adición a los compuestos  $\alpha, \beta$  insaturados producen compuestos  $\beta$ -amino. Ej.

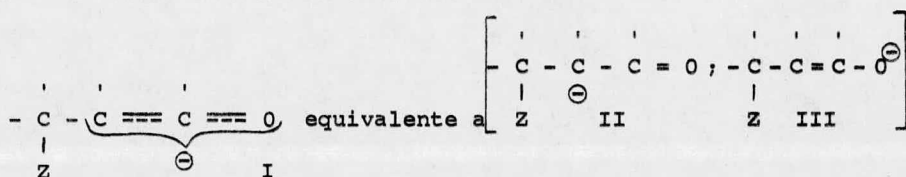


3(N-Hidroxilamina)Propanoico

Estas reacciones siguen el siguiente mecanismo:



Al reaccionar el agente nucleofílico con el sistema conjugado se forma un anión intermedio estable:

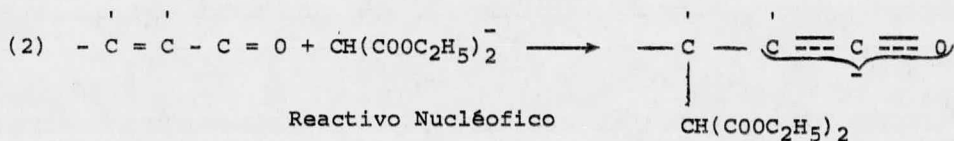


existe gran estabilidad del grupo carbonilo para formar el híbrido III y el sistema conjugado permite la formación del anión I en resonancia estabilizada.

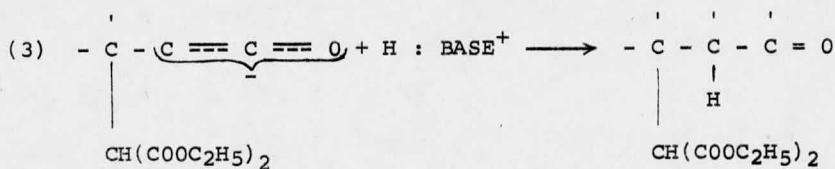
#### Adición de Michael



#### Etil Malonato



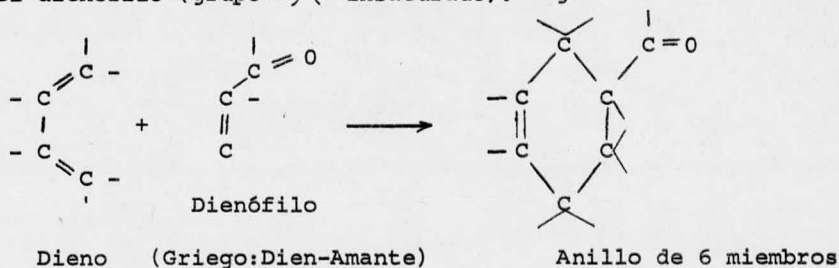


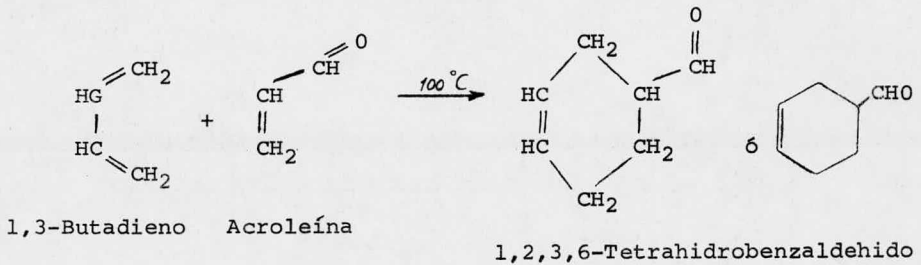


La función de la base es atrapar en el paso (1) un ión hidrógeno a partir del éster malónico y así generar un carbanión el cual actúa como agente nucleofílico, entonces el ataque paso (2) es el sistema conjugado como ya se vio. Se pueden utilizar sustancias ácidas de gran poder de disociación para formar el carbanión.

#### Reacción de Diels-Alder

Los compuestos  $\alpha, \beta$  insaturados presentan una importante reacción con los dienos conjugados, conocida como reacción de Diels-Alder; esto es una reacción de adición en C-1 y C-4 del sistema dieno conjugado al ataque en el compuesto carbonilo insaturado  $\alpha, \beta$  se realiza en la doble ligadura C = C. El resultado es invariablemente un compuesto anillado de seis miembros. El mecanismo aún no se entiende perfectamente pero se observa que lo favorecen grupos que liberan electrones en el dieno y grupos que jalen electrones en el dienófilo (grupo  $\alpha, \beta$  insaturado). Ej:



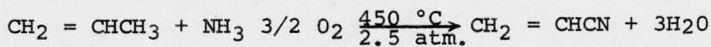


### Acrilonitrilo

El acrilonitrilo o (cianida de vinilo) peso molecular igual a 53.0 es un líquido incoloro de leve olor picante. Fue descubierto por Moureu en 1893, quién lo preparó a partir de acrilamida con -- pentóxido de fósforo.

Es un compuesto muy versátil, fue prácticamente desconocido - hasta poco antes de la Segunda Guerra Mundial, cuando los alemanes desarrollaron su copolímero con butadieno para fabricar hule. Se - empezó a fabricar en los Estados Unidos en 1940 para los hules de - nitrilo. Desde entonces su utilidad ha sido muy variada particular - mente en fibras sintéticas y plásticos.

El método actual más económico para producir el acrilonitrilo es haciendo reaccionar propileno con amoníaco.



### Propiedades

A continuación se listan algunas de las propiedades físicas - más importantes del Acrilonitrilo.

Pc = Presión Crítica	_____	34.9 atm
Tc = Temp. Crítica	_____	246°C
Densidad 20°C	_____	0.8060 g/ml
Densidad 25°C	_____	0.8004 g/ml
límites explosivos (volumen en aire a 25°C)	_____	3.05 a 17.0%
tem. de ignición	_____	481°C
tensión superficial	_____	27.3 dinas/cm.
presión de vapor.	_____	<u>mmHg</u> <u>°C</u>
		50              8.7
		100             23.6
		250             45.5
		500             64.7
		760             77.3

La presión de vapor y la temperatura pueden relacionarse por medio de la ecuación de Antoine para el acrilonitrilo:

$$\log P = A - \frac{B}{C + t}$$

$$C = 239 = 0.19 tB$$

$$B = \frac{\log (P_2/P_1)}{\left(\frac{1}{t_1 + c}\right) - \left(\frac{1}{t_2 + c}\right)}$$

$$B = 155.0$$

$$A = 2.88$$

$$\therefore \log P = A - \frac{B}{C + t} ; \log P = 2.88 - \frac{155}{224.3 + 77.3}$$

En la figura 1-C se encuentra graficada la función presión  $v_a$  por contra temperatura para el Acrilonitrilo.

Solubilidades.- Las solubilidades del agua en acrilonitrilo y de acrilonitrilo en agua como %, se listan a continuación:

<u>Temperatura, °C</u>	<u>H<sub>2</sub>O en Acrilonitrilo</u>	<u>Acrilonitrilo en agua</u>
0	2.1	7.20
20	3.1	7.35
40	4.8	7.90
60	7.6	9.10

El acrilonitrilo es miscible con la mayoría de los solventes-orgánicos, tales como acetona, benceno, tetracluro de carbono, - - eter, acetato de etilo, metanol, tolueno, xileno, etc.

Datos termodinámicos:

entropía (vapor, 25°C, /atm)	— 65.47 cal/°C mol
energía libre de formación vapor (25°C)	— 45.37 Kcal/mol
AH <sub>c</sub> = calor de combustión (líquido 25°C)	— -420.8 Kcal/mol
AH <sub>f</sub> = calor de formación (líquido 25°C)	— 36.20 ± 0.13 Kcal/mol
AH <sub>v</sub> = calor de vaporización -- (0-77°C)	— 7.8 Kcal/mol
C <sub>p</sub> = capacidad calorífica molar (líquido)	— 26.5 ± cal/°C mol
C <sub>p</sub> = capacidad calorífica molar (vapor, 77-1000°C, /atm)	— 6.75 ± 33.27 × 10 <sup>-3</sup> T - 10.91 × 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup> cal/°C mol (1585 Kcal/mol)

FIGURA No. I-C FUNCION TEMPERATURA CONTRA  
PRESION DE VAPOR PARA EL -  
ACRILONITRILLO.

PRESION DE VAPOR  
EN mm DE Hg.

800

700

600

500

400

300

200

100

TEMPERATURA, °C

10

20

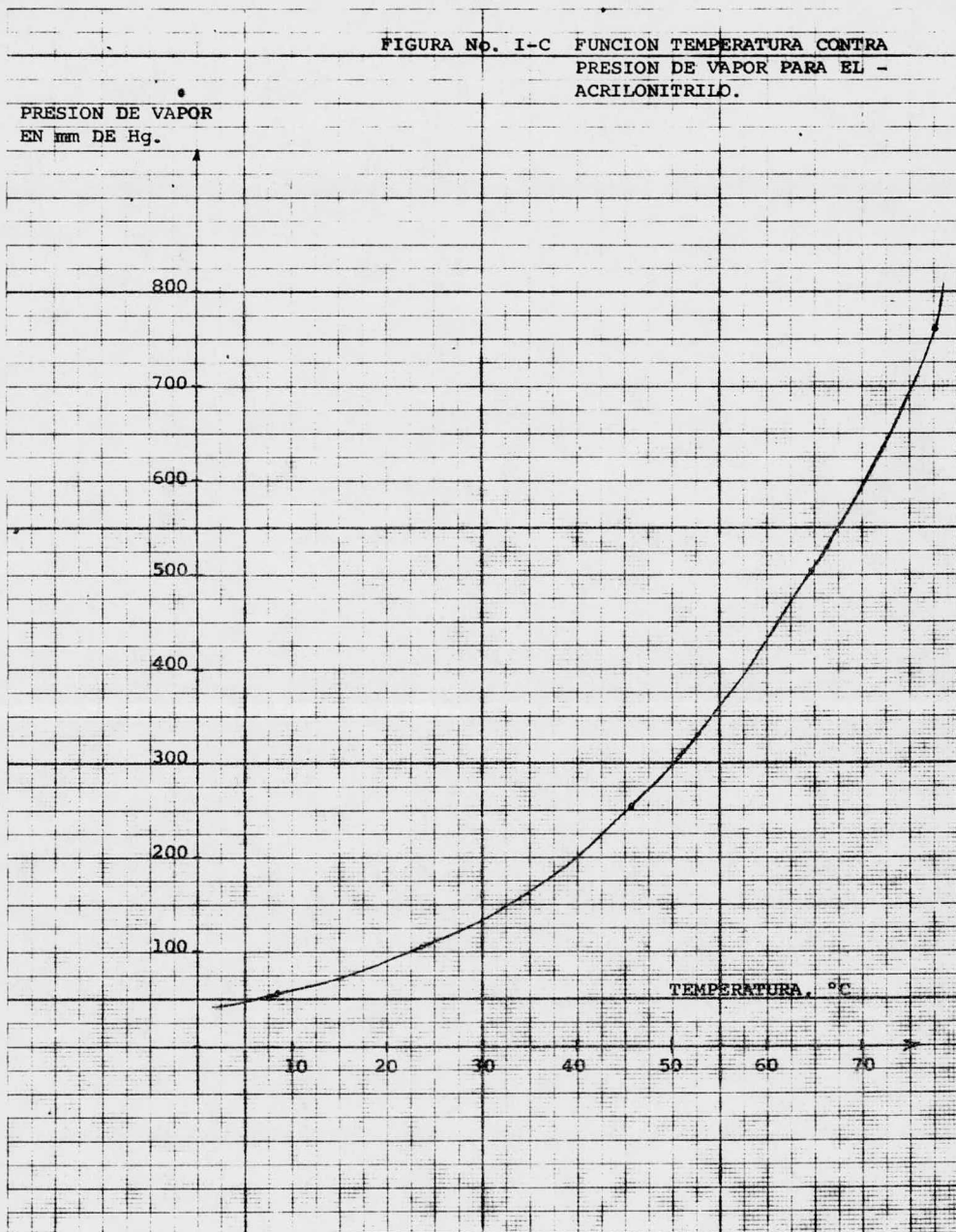
30

40

50

60

70



Toxicidad.- Los acrílicos son compuestos altamente tóxicos -- por lo que deben manejarse con muchas precauciones. La ingestión oral, la inhalación de vapores y el contacto con la piel y ojos deben evitarse. Los vapores producen irritación de la membrana mucosa de la garganta, nariz y ojos y son lacrimógenos. Una prolongada inhalación de los vapores puede producir reacciones tóxicas sistémicas manifestándose como somnolencia, dolor de cabeza, náusea, vómito, debilidad y desmayo. Las máximas concentraciones tolerables en la atm a la que se puede exponer un hombre durante 8 hrs., según datos suministrados por la Conferencia Americana del Gobierno de la Higiene Industrial son las siguientes:

10 ppm para el metil acrilato

20 ppm para el acrilonitrilo

25 ppm para el acrilato

Los efectos irritantes y lacrimógenos de los vapores empiezan entre las 50 y 75 ppm. Si el material toca la piel, el área debe lavarse con agua y jabón lo más pronto posible. Si en algún accidente cae en los ojos debe lavarse con abundante agua inmediata y continuamente por lo menos 15 minutos.



por lo tanto existe fuerte interacción específica entre pares de - grupos CN; esto se ha referido al momento dipolar de la unión - --  $C \equiv N$ .

Las fibras de 100% de poliacrilonitrilo no se usan comercialmente debido a la dificultad que existe para su teñido. Para evitar este problema el acrilonitrilo se copolimeriza con por lo menos otro monómero. El resultado es una fibra que presenta afinidad para los colorantes.

Los monómeros que comunmente se copolimerizan con el Acrilonitrilo se listan en la tabla II-A.



TABLA II-A Monómeros Comunes Copolimerizables con el  
Acrilonitrilo

- |  |  |
|--|--|
| <p>1.- Hidrocarburos<br/>Estireno<br/><math>\alpha</math>-Metilestireno<br/>Isobutileno</p>  | <p>6.- Amidas<br/>Acrilamida<br/>N-Dimitil acrilamida<br/>N-Dimitil amino propilacrilamida<br/>N-(2-hidroxietyl) acrilamida</p>  |
| <p>2.- Alcoholes<br/>Alcohol alilico<br/>Alcohol metilico<br/><math>\alpha</math>-Hidroximetilacrilonitrilo<br/>Alil oxietanol</p>   | <p>7.- Acidos (o sus sales)<br/>Acido acrílico<br/>Acido metacrílico<br/>Acido itaconico<br/>Acido vinyl bencen sulfónico</p>  |
| <p>3.- Eteres<br/>Metil vinyl eter<br/>Alil Eteres de alcoholes amino<br/>Vinil eteres de alcoholes amino<br/>Alil glicidil eter</p> | <p>8.- Cetonas<br/>Vinil metil cetona<br/><math>\alpha</math>-Acetoxiestireno</p>  |
| <p>4.- Haluros (fibras modacrílicas)<br/>Cloruro de vinilo<br/>Cloruro de vinilideno</p>   | <p>9.- Esteres acrílicos<br/>Metil acrilato<br/>Metil metacrilato<br/>N-dimetilamino-etil acrilato<br/>Metil <math>\alpha</math>-acetaminoacrilato<br/>Metoxi-etil acrilato<br/>Metil <math>\alpha</math>-cloro acrilato</p> |
| <p>5.- Aminas<br/>2-vinilpiridina<br/>2-metil -5- vinilpiridina<br/>Alil-dimetil amina<br/>2-vinil quinolina</p>                     | <p>10.- Esteres vinílicos<br/>Acetato de vinilo<br/>Cloroacetato de vinilo</p>   |
| <p>11.- <u>Otros</u><br/>Cloruro de alil-piridina<br/>N-vinil-N, O-dietyl-isourea<br/>Cianuro de vinilideno.</p>                     |  |

Cuando el acrilonitrilo y otro monómero inician su copolimerización reaccionan a diferentes velocidades. El copolímero es generalmente el monómero más reactivo.

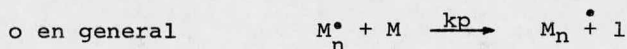
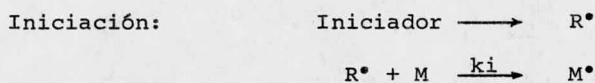
La polimerización del acrilonitrilo se inicia por medio de un catalizador (iniciador) el cuál se descompone en radicales libres, dependiendo del tipo de polimerización existen catalizadores específicos; los procesos de polimerización del acrilonitrilo se dividen en:

A.- Polimerización en masa (Bulk)

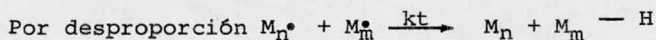
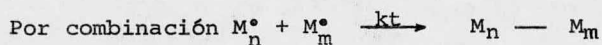
B.- Polimerización en suspensión

C.- Polimerización en solución

En todos ellos se efectúan los siguientes pasos:



Terminación:



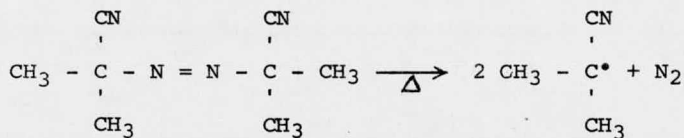
donde  $R^\bullet$  es un radical de bajo peso molecular,  $M_n^\bullet$  y  $M_m^\bullet$  son radicales poliméricos que contienen  $n$  o  $m$  unidades del monómero y  $M_n -$  es una olefina.

Propagación.- El radical libre reactivo formado en el paso -- inicial reacciona con una molécula de monómero para formar un nuevo radical libre en un átomo de carbono el cuál se une a otra unidad monomérica formando otro radical libre; la reacción se repite rápidamente hasta formar una larga cadena. La concentración de los radicales libres crece a un valor constante (dependiendo de la concentración del iniciador) la velocidad de producción de los radicales libres es igual a la velocidad de pérdida de esos radicales en el paso de terminación en el estado estable (equilibrio). La velocidad de formación del polímero es proporcional a la concentración del monómero. La reacción termina cuando dos cadenas reaccionan por combinación o desproporcionalidad.

A.- Polimerización en la Masa (ausencia de solvente o diluyente).

Esta polimerización se efectúa en el seno mismo de los monómeros iniciando la reacción por medio de un catalizador; debido a la insolubilidad del poliacrilonitrilo en el monómero, se presenta -- una precipitación.

El  $\alpha, \alpha'$  Azobisisobutironitrilo y el Peróxido de Benzoilo como muchos otros compuestos AZO ó peroxi y sistemas redox, son utilizados para inducir la polimerización del acrilonitrilo.



$\alpha, \alpha'$  - Azobisisobutironitrilo (AIBN)      Isobutironitrilo  
Radical Libre

TABLA II-B Velocidad de Polimerización a Diferentes Temperaturas con Peróxido de Benzoilo como Catalizador

Temp. °C	Concentración Molar Inicial del Catalizador	Velocidad % Conversión/Minuto
30	0.00788	0.007
30	0.02931	0.020
30	0.09860	0.049
40	0.00486	0.036
40	0.02890	0.120
40	0.04346	0.210
40	0.09643	0.345
40	0.17490	0.520
40	0.28900	0.760
50	0.00317	0.205
50	0.00792	0.380
50	0.01583	0.650
50	0.03166	1.050
60	0.00078	0.350
60	0.00156	0.560
60	0.00312	0.875
60	0.00780	1.3 — 1.8

TABLA II-C Velocidad de Polimerización a Diferentes Temperaturas con Azobisisobutironitrilo como Catalizador

Temp. °C	Concentración Molar Inicial del Catalizador	Velocidad de Polimerización % Conversión/Minuto
40	0.00400	0.040
40	0.0100	0.080
40	0.03500	0.245
40	0.100	0.560
40	0.150	0.840
50	0.00100	0.086
50	0.00200	0.130
50	0.00500	0.290
50	0.03500	1.070

FIGURA No. II-B

POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILLO A 40° CON AZOBISISOBUTIRONITRILLO COMO CATALIZADOR (DIFERENTES CONCENTRACIONES)

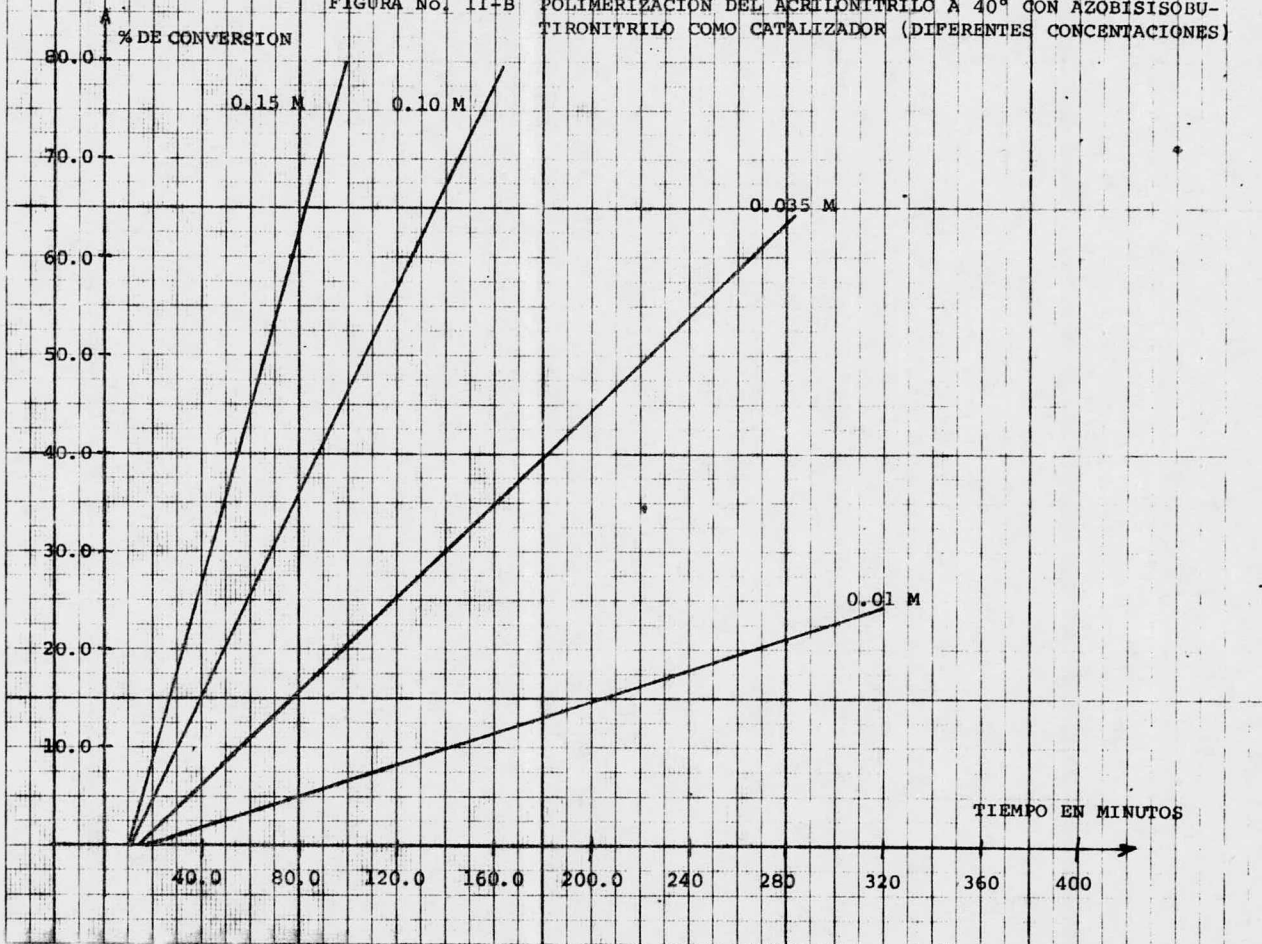
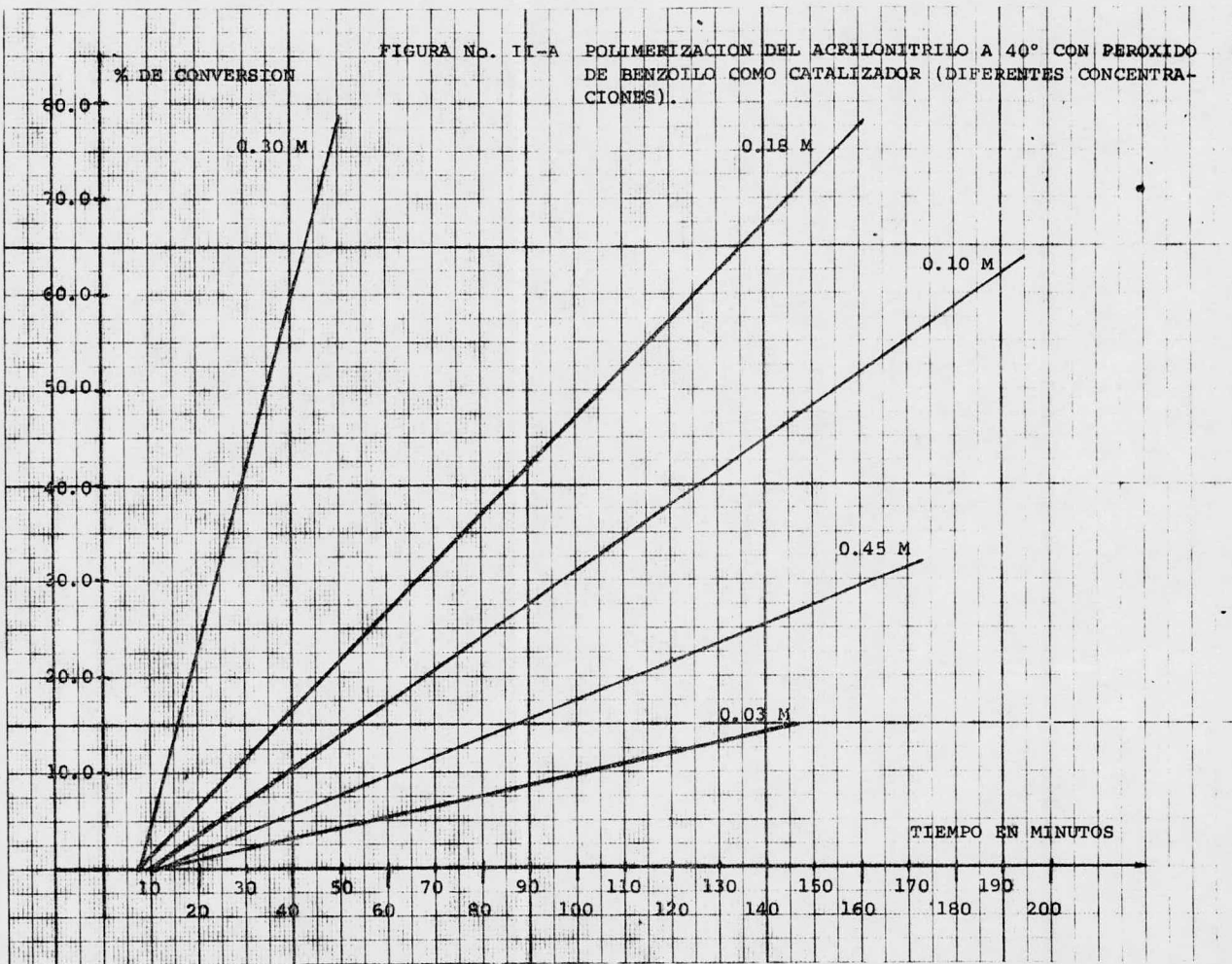
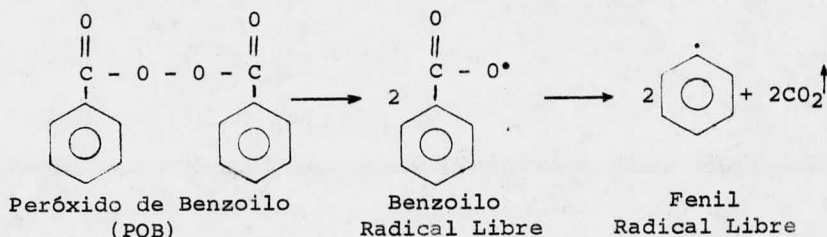


FIGURA No. II-A

POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILLO A 40° CON PEROXIDO DE BENZOILO COMO CATALIZADOR (DIFERENTES CONCENTRACIONES).





El AIBN se descompone con una energía de activación de  $E_a = 31$  Kcal/mol, bajo una homólisis térmica a temperaturas de 45 a 80°C.

El POB se descompone con una Energía de Activación de Arrhenius igual a 30 Kcal/mol.

Los catalizadores AIBN y POB se utilizan en solución en benceno, tolueno, xileno, ac. acético, anilina, nitrobenzeno, dodecilmercaptano y alcohol isobutílico.

La polimerización en masa del Acrilonitrilo se caracteriza por un periodo de gran inducción, inicial, dependiendo de la temperatura y la concentración del catalizador.

En las figuras II-A y II-B y en las Tablas II-B y II-C se reportan algunos resultados obtenidos por Thomas y Pellon en polimerización en masa en presencia de AIBN y POB. Los mismos autores encontraron que la polimerización muestra un período de aceleración inicial el cuál se representa en la figura II-C. Este fenómeno ha sido posible medirlo por medios turbidimétricos como se hace notar en la figura II-D.

En base a los resultados obtenidos, Thomas y Pellón han obtenido leyes de cinética fundamentales para la polimerización del acrilonitrilo. En bases de estado estable los subíndices 1, 2 y 3-

FIGURA No. II-C VELOCIDAD INICIAL DE POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILLO, A 40°C CON 0.10 M DE AIBN.

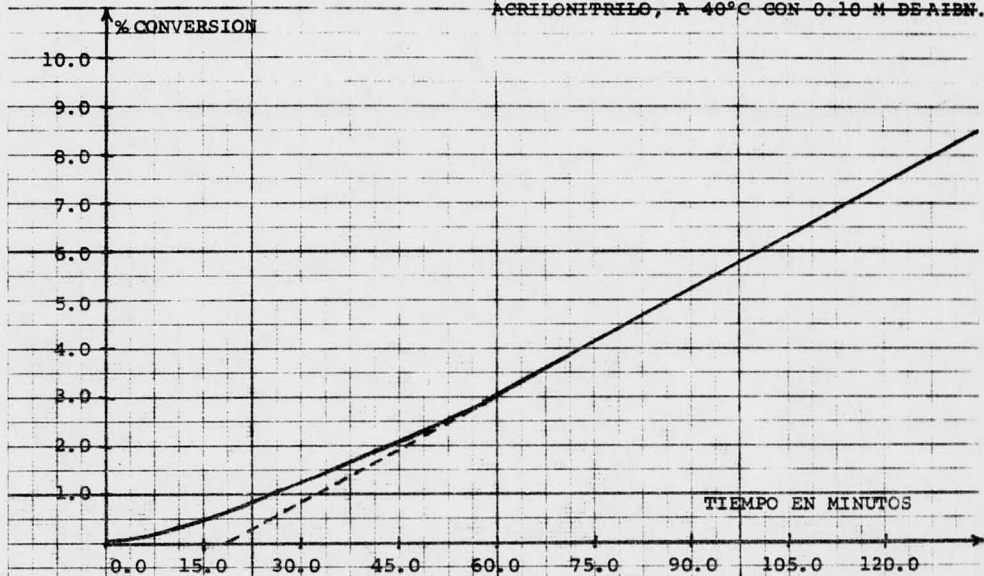


FIGURA No. II-D METODO TURBIDIMETRICO PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILLO A 40°C CON 0.016 M DE POB.

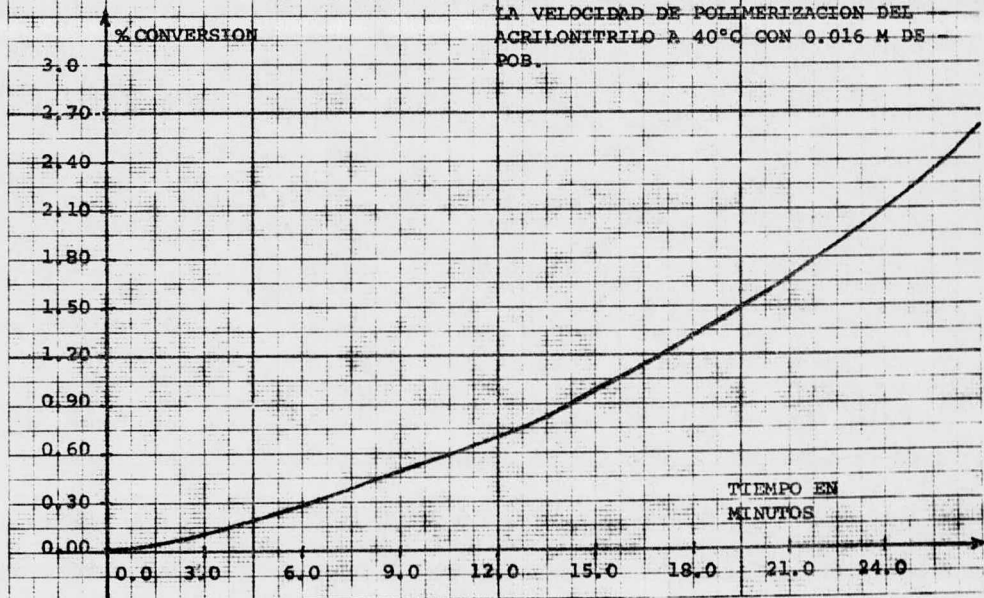
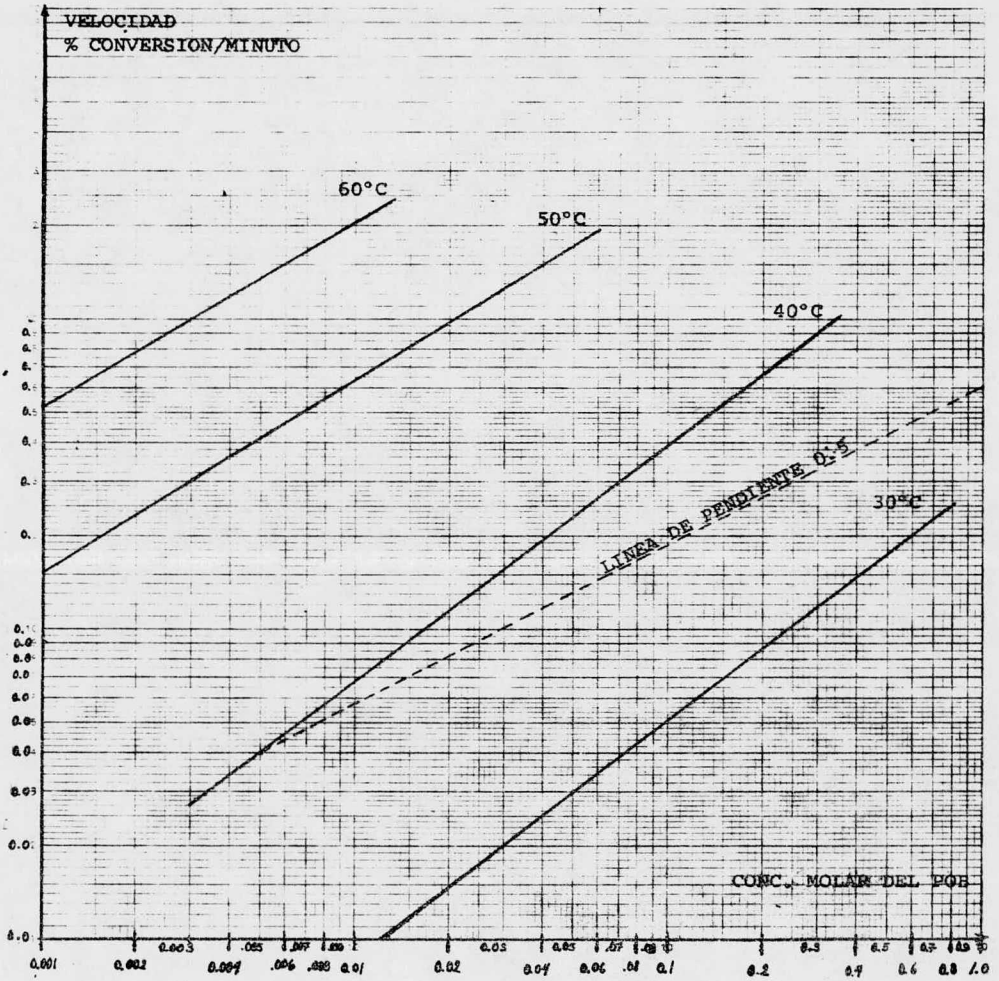
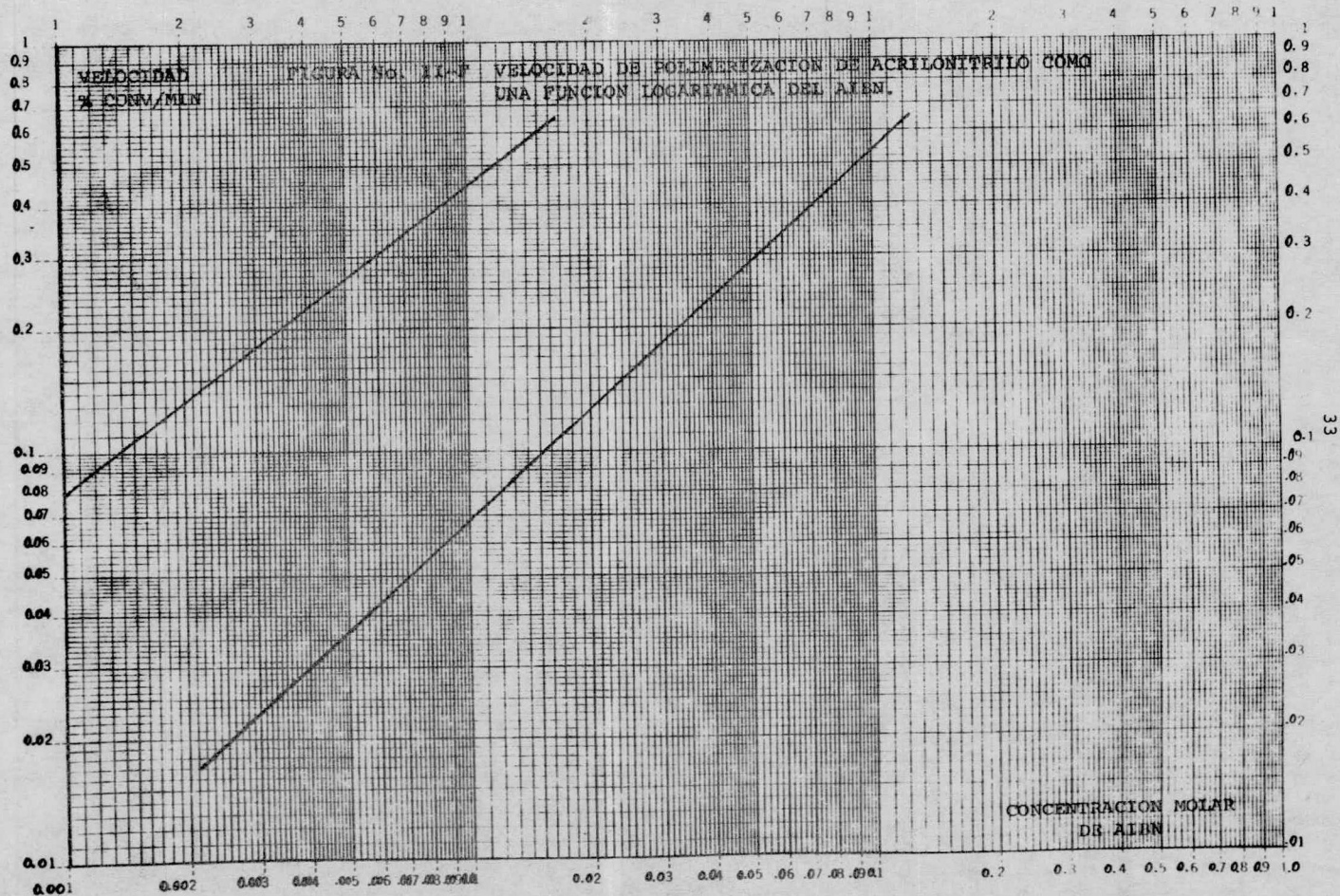




FIGURA No. II-E VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILLO  
 COMO UNA FUNCION LOGARITMICA DE LA CONCENTRACION  
 DEL POB.





se refieren a los pasos de iniciación, propagación y terminación, respectivamente. La velocidad de polimerización en la propagación es  $R_p$ :

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = \left( \frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} k_2 [M] [C]^{1/2}$$

donde  $[M]$  es la concentración del monómero y  $[C]$  es la concentración del catalizador.

Basados en resultados experimentales los autores han encontrado que graficando  $\log [C]$  contra  $\log R_p$  figuras II-E y II-F, las pendientes de las líneas resultan igual a 0.75 para el POB y 0.82 para el AIBN en lugar del 0.5 calculado.

La pendiente de 0.75 para el POB se grafica en la figura II-G confirmando lo obtenido en la figura II-E.

Las ecuaciones que suministran datos de velocidad de polimerización como función de la temperatura, se expresan empíricamente de la siguiente manera:

para el POB:  $R_p = \text{const} \times \exp(-37,100/RT) [C]^{0.75}$

y para el AIBN:  $R_p = \text{const} \times \exp(-35,200/RT) [C]^{0.82}$

Las gráficas de estas ecuaciones se encuentran en la figura II-H.

Concluyendo: La polimerización en la masa para el acrilonitrilo se caracteriza por:

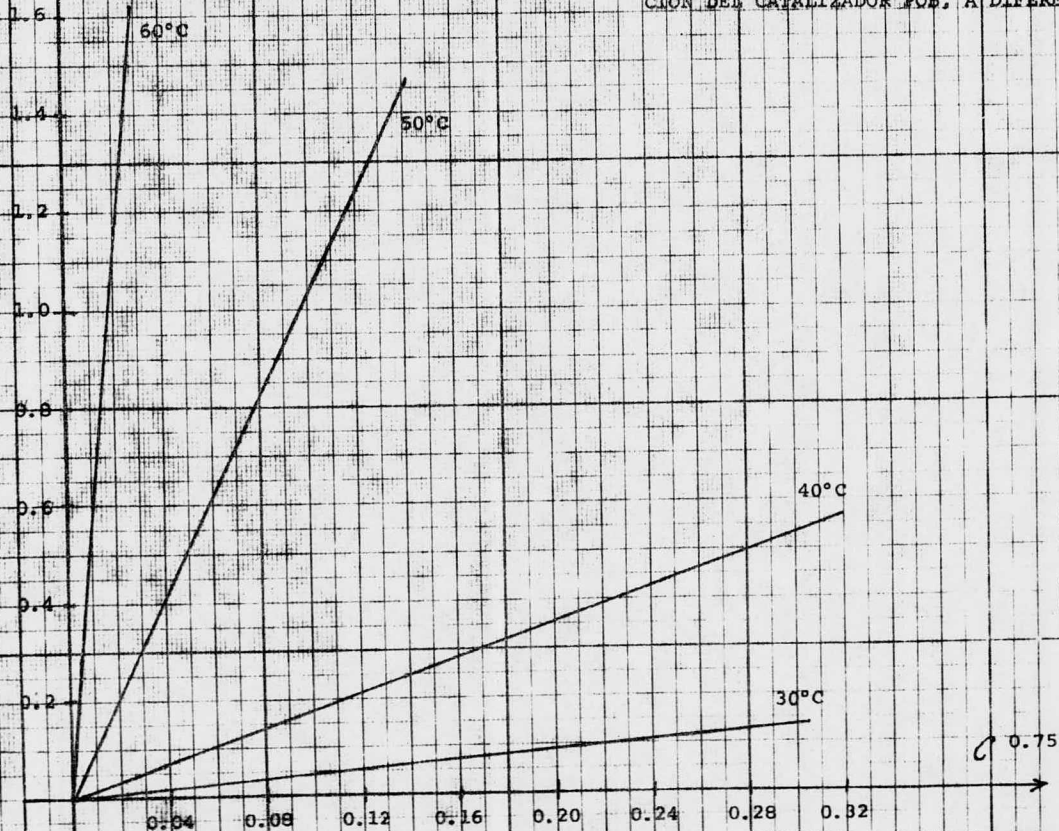
- (1) velocidad constante con alta conversión
- (2) En ecuación:

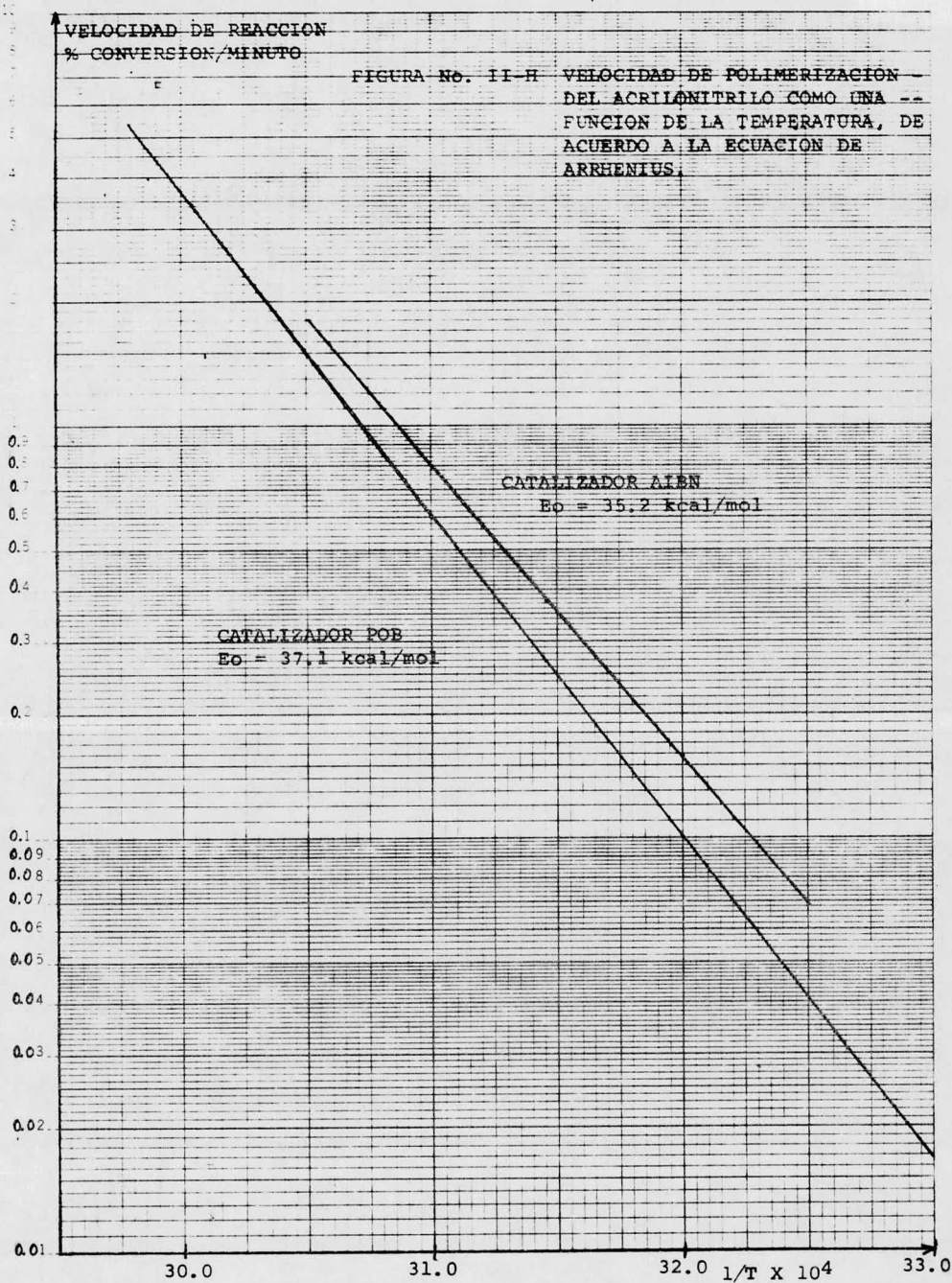
- a) El exponente de la concentración del catalizador es mayor que 0.5.

VELOCIDAD DE POLIMERIZACION  
% CONVERSION/MINUTO

FIGURA No. II-G

VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DEL ACRILONITRILLO  
COMO UNA FUNCION EXPONENCIAL DE LA CONCENTRACION  
DEL CATALIZADOR POB, A DIFERENTES TEMP.





b) Particularmente, alta energía de activación.

### B.- Polimerización en Emulsión

La polimerización en emulsión del acrilonitrilo se efectúa -- por medio de una dispersión del monómero en medio acuoso. Un activador y un catalizador se usan para estimular la polimerización -- (iniciador).

La polimerización en suspensión se efectúa dispersando el monómero en pequeñas gotas llamadas micelas en medio acuoso por medio de agitación violenta en presencia de un surfactante y un co-loide protector para prevenir el enlace de las gotas; también se añade una solución buffer que favorece la polimerización. Las micelas son pequeñísimas gotas de monómero suspendidas (adsorbidas) en agua por medio de una pequeña capa de surfactante. El iniciador actúa produciendo radicales libres los cuales polimerizan el monómero. El polímero resultante permanece suspendido en pequeñas partículas por medio del efecto estabilizador del surfactante.

Cada gota de monómero contiene el iniciador disuelto por lo tanto obedece las leyes de cinética normales a la polimerización en masa; este tipo de polimerización es sólo una forma conveniente de llevar a cabo un gran número de polimerizaciones en masa en la cual el calor liberado (reacción exotérmica) en la reacción se elimina más fácilmente.

La polimerización en emulsión del acrilonitrilo utiliza cata-

lizadores hidrosolubles tales como los sistemas redox. Ej:

En Italia la patente 525,118, Cernia y col. utilizaron el peróxido de hidrógeno más tiourea ( $H_2NCSNH_2$ ); otro ejemplo de sistema redox es la patente 563,262 italiana los mismos investigadores experimentaron con una mezcla de peróxido de hidrógeno con ácido - tiomálico ( $HOOCCH_2CH(SH)COOH$ ) como iniciadores.

Algunos de los trabajos más importantes en la polimerización del acrilonitrilo en emulsión acuosa se mencionan a continuación:

1.- Patente estadounidense No. 2,628,223 (Feb. 10, 1953) J. C. Richards (a Du-Pont).

En un reactor se colocan 1870 partes de agua calentada a  $44^\circ C$ ,

120 partes de acrilonitrilo

0.6 partes perdisulfato de amonio (0.5% base monómero).

1.2 partes metabisulfato de sodio (1.0% base monómero) ( $NaHSO_3$ )

y cantidad suficiente de ácido sulfúrico 2N para obtener un -  
pH = 3.2.

Después de 45 minutos de reacción se agregan en corriente con t<sup>in</sup>ua todos los reactivos conservando la relación base monómero an tes mencionada. El polímero derrama en forma cont<sup>in</sup>ua y se separa por filtración cont<sup>in</sup>ua.

Se forma el radical libre  $[SO_4^\bullet]$  por la oxidación del bisulfito de sodio por el perdisulfato amónico.

Cuando el acrilonitrilo y otro monómero empiezan la polimerización juntos; normalmente intervienen en la copolimerización a diferentes velocidades de reacción:

## Velocidad



donde  $M_1$  es el primer monómero,  $M_2$  es el segundo,  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$  son -- los radicales poliméricos que contienen el monómero 1 o 2 al final de la cadena.

En el estado estable la concentración de radicales existe y - obedece la siguiente ecuación:

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \left[ \frac{r_1 (M_1) + (M_2)}{(M_1) + r_2 (M_2)} \right]$$

donde:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

algunas de estas relaciones de reactividad del acrilonitrilo ( $M_1$ )- con el comonómero ( $M_2$ ) se muestran en la tabla II-D.

TABLA II-D Relaciones de Reactividad del Acrilonitrilo ( $M_1$ ) con Comonómeros ( $M_2$ )

$M_2$	$r_1$	$r_2$
Cloruro de Alilo	3.00	0.5
Acetato de Vinilo	4.05	0.061
Formato de Vinilo	3.0	0.04
Cloruro de Vinilo	3.28	0.02
Acrilato de Metilo	0.67	1.26
Metacrilato de Metilo	0.15	1.20
Estireno	0.04	0.4





La siguiente ecuación puede ser utilizada para calcular la composición de monómeros requeridos para obtener un copolímero del acrilonitrilo de composición definida:

$$C = \frac{P - 1 + \sqrt{(1 - P^2 + 4Pr_1r_2)}}{2 r_1}$$

donde: C = relación mol de M<sub>1</sub> a M<sub>2</sub> alimentados

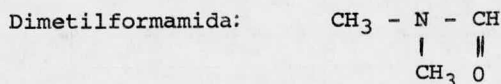
P = relación mol de M<sub>1</sub> a M<sub>2</sub> en el copolímero.

En un proceso de polimerización continua, los reactivos son continuamente alimentados al reactor con derrame simultáneo del producto. Una atmósfera de nitrógeno o cualquier otro gas inerte o reflujo de monómero sobre los reactivos en el reactor previene que el oxígeno inhiba la polimerización.

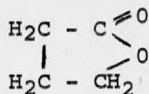
El polímero formado es insoluble en el medio acuoso en que se forma, se separa por centrifugación, después se seca y almacena, listo para ser disuelto en un solvente adecuado para después ser extruido. Los monómeros que no reaccionaron pueden recuperarse después de filtrarse.

#### C.- Polimerización en Solución (Monómeros son disueltos en un solvente).

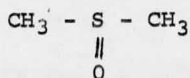
En la polimerización en solución, el acrilonitrilo se polimeriza en un solvente que puede ser orgánico:



$\gamma$  - Butirolactona:



Dimetilsulfoxido:



o inorgánico (soluciones acuosas de cloruro de cinc o tiocianato - alcalino).

La ventaja de este proceso es que la solución polimérica obtenida puede ser extruida directamente, esto evita la separación del polímero de su solución madre, resultando un proceso económico ya que ahorra la operación de secado y la labor requerida (mano de obra).

La mayoría de los estudios sobre la polimerización en solución homogénea del acrilonitrilo utiliza N,N - dimetilformamida (DMF) como solvente (prótico) y azobisobutironitrilo como iniciador, el polímero formado es disuelto en el solvente en cuanto se forma.

La velocidad de polimerización y el peso molecular dependen del tipo de solvente, la temperatura de reacción y la cantidad de iniciador adicionada. Generalmente los pesos moleculares de polímeros producidos en masa o en emulsión.

En las figuras II-I y II-J se muestran los estudios realizados por Bevington, Eaves y Bamford para determinar la eficiencia del AIBN y el efecto de la temperatura en la polimerización del acrilonitrilo en DMF. De estas investigaciones se encontró que el exponente de la concentración del monómero es 1.5, mientras que la

influencia de la concentración inicial del catalizador en la velocidad de polimerización está dada por el exponente igual a .0.5 como se ve en la figura II-K.

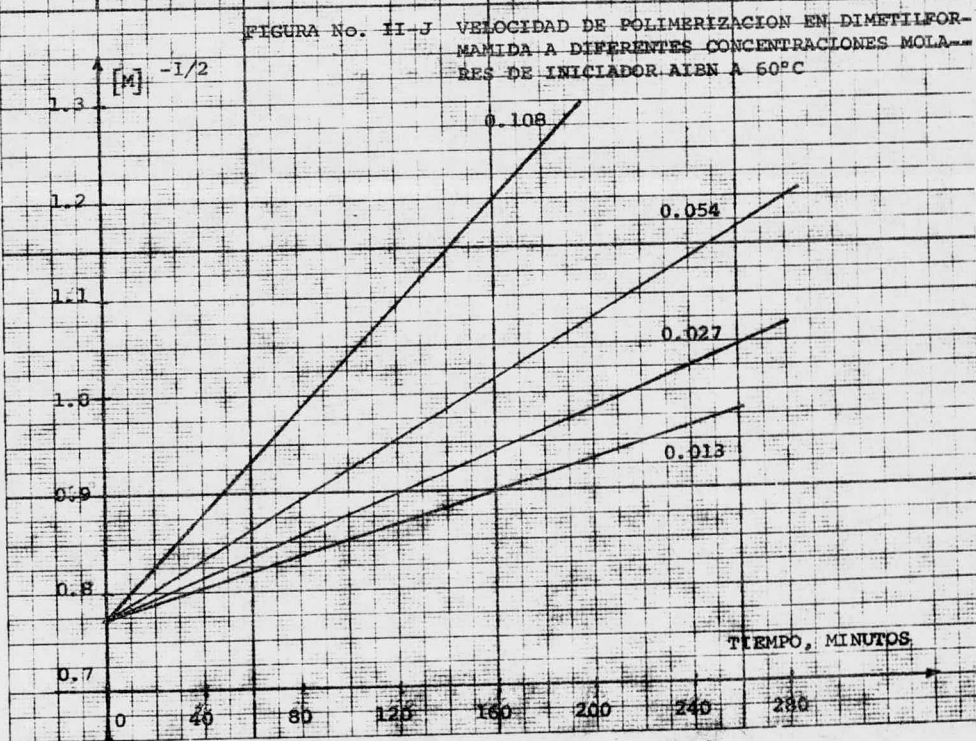
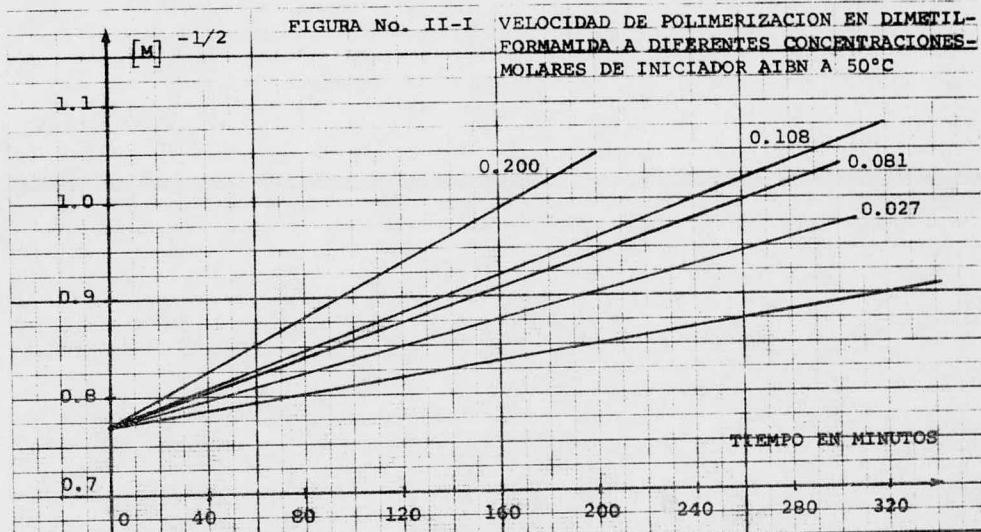
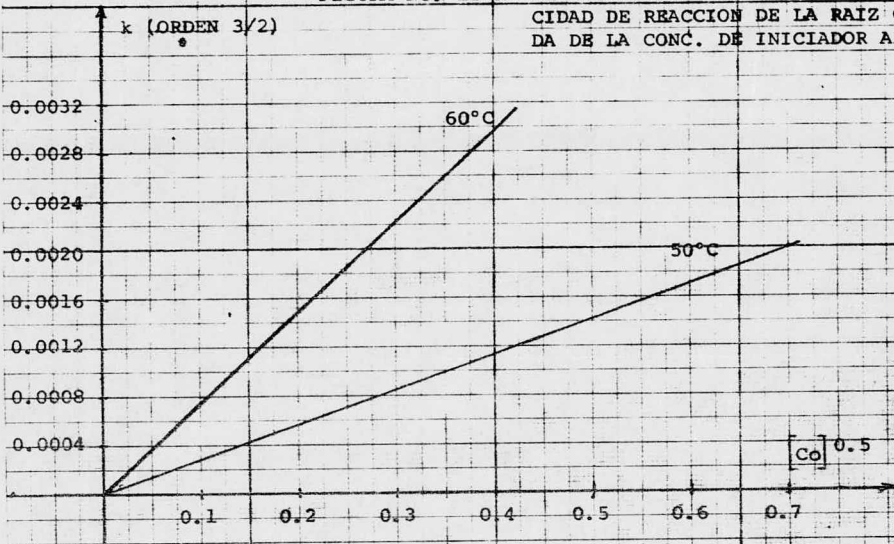


FIGURA No. II-K DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION DE LA RAIZ CUADRA-  
DA DE LA CONC. DE INICIADOR AIBN.



### CAPITULO III

#### "EXTRUSION DE LAS FIBRAS ACRILICAS"

Uno de los problemas más grandes que se presentó, en el desarrollo de las fibras acrílicas, fue la búsqueda de un solvente -- adecuado para poder extruir el poliacrilonitrilo. Cuando éste se sintetizó por primera vez fue descrito como material infusible e insoluble suponiendo una probable estructura tridimensional. Más tarde se estableció que el polímero presenta una estructura lineal y su insolubilidad es debida a sus grandes fuerzas de atracción - interpoliméricas del hidrógeno con el grupo nitrilo (puentes de hidrógeno). Un enorme número de investigaciones posteriores (patentes) descubrieron compuestos con propiedades para disolver el poliacrilonitrilo y copolímeros que contienen proporciones predominantes de acrilonitrilo; los solventes se dividieron en tres tipos principales.

1.- Orgánicos.- N,N - Dimetilformamida (DMF)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  ; --  
N,N - Dimetil acetamida  $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$  ; dimetil sulfoxido (DMSO) -  
 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  ; dimetoxiacetamida  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{NCOCH}_3$  ;  $\gamma$  -butirolactona--  
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  ; adiponitrilo  $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ ; metilenditiocianato  $\text{NCS} - \text{CH}_2 - -$   
 $\text{SCN}$  ; meta y para -nitrofenol  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ; carbonato de etileno - --  
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OOC}$

2.- Soluciones concentradas de sales inorgánicas.- Estas sales generalmente son (electrolitos fuertes) sales muy solubles tales como bromuro de litio  $\text{LiBr}$  ; tiocianato de sodio  $\text{NaSCN}$  o tio--

cianato de calcio  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ , cloruro de cinc  $\text{Zn Cl}_2$ ; perclorato de sodio, sales cuaternarias de amonio; etc.

### 3.- Acidos inorgánicos.- Acido nítrico $\text{HNO}_3$

Estos solventes han hecho posible producir soluciones concentradas adecuadas para desarrollar técnicas para extruir las fibras acrílicas.

Los procesos más importantes para el extruido de las fibras acrílicas son (1) extrusión en húmedo, (2) extrusión en seco.

En la Tabla III-A se muestra una lista de productores de fibras acrílicas indicando el proceso empleado.

TABLA III-A

Productores	Nombre Comercial	Presentación del Producto	Proceso de Extruido
1.- Du Pont de Nemours	Orlon	Filamento Continuo y Fibra Corta	Extruido en Seco
2.- Imperial Chemical Industries	Fibra A	Filamento Continuo y Fibra Corta	Seco
3.- Sociedad Rhodiaceta	Crylor	Filamento Continuo y Fibra Corta	Húmedo y Seco
4.- N. V. Nyma	Nymcrylon	Fibra Corta	Seco
5.- Casella Farbwerke	PAN	Filamento Continuo y Fibra Corta	Seco
6.- Phrix GMBH.	Redon	Fibra Corta	Seco
7.- Farbenfabriken Bayer	Dralon	Fibra Corta	Seco
8.- Sddeutsche Chemiefaser	Dolan	Cable	Húmedo
9.- Veb Filmfabrik Agfa-Wolfen	Wol Crylon	Fibra Corta	Húmedo
10.- Stockholms Superfosfat	Tacryl	Fibra Corta	Húmedo
11.- Kirov-Leningrad	Nitrilon	Fibra	Húmedo
12.- Asahi Chem Co.	Cashmilon	Fibra	Húmedo
13.- Toho Rayon Co.	Belson	Fibra	Húmedo
14.- Mitsubishi Rayon	Belson	Fibra	Húmedo
15.- S.I.C.E.	Leacryl	Fibra	Húmedo



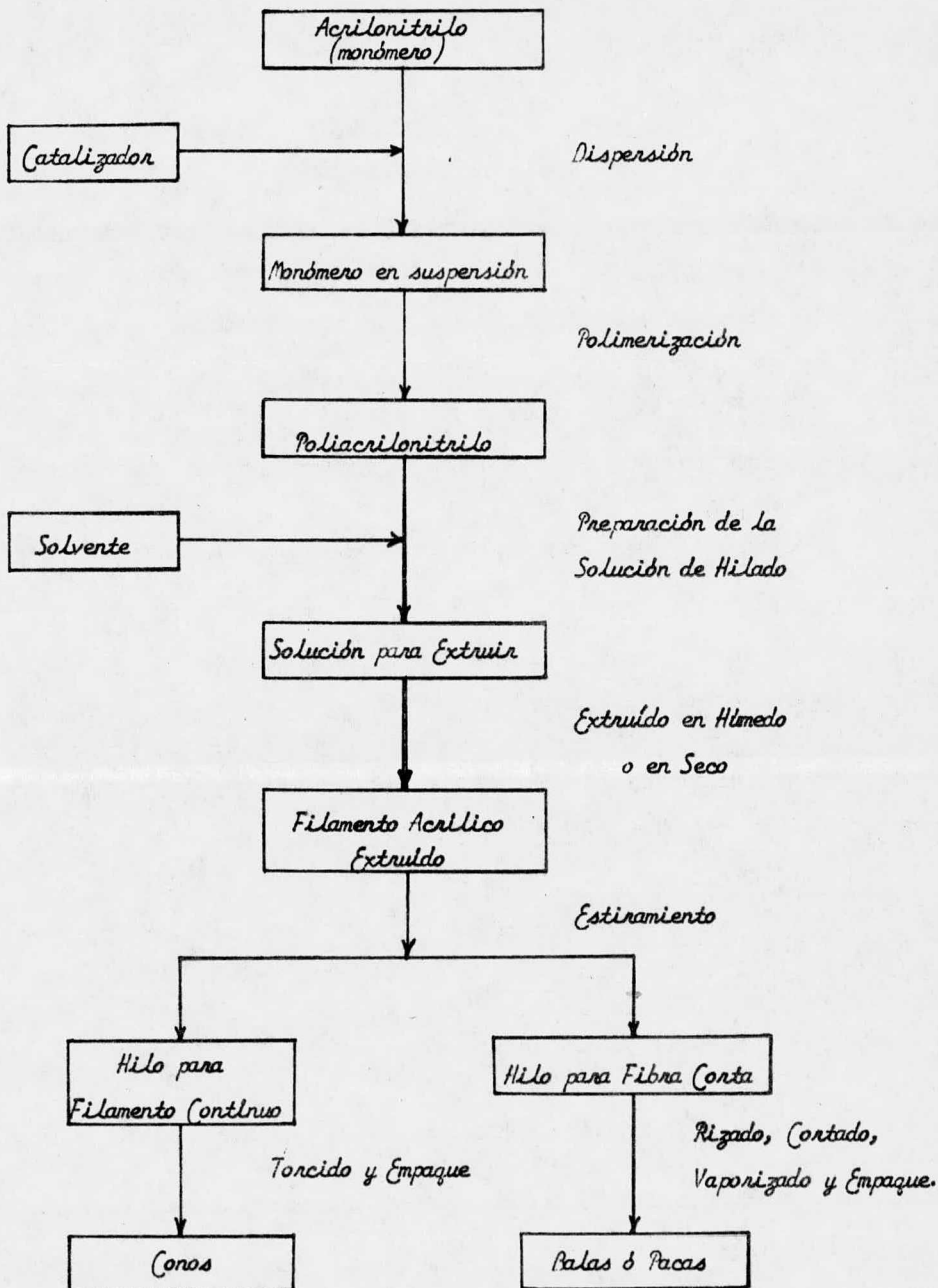


FIGURA No. III-A DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL PROCESO DE FIBRA ACRILICA.

### A.- Preparación de la Solución

Debido a su infusibilidad relativa, el método de extrusión -- del polímero fundido como en el nylon y poliéster no es adaptable al poliacrilonitrilo. La fibra acrílica para poder obtenerse, debe disolverse el polímero y después extruirse en proceso húmedo o seco. Ambos procesos involucran el extruido de una solución concentrada -- a través de una espina, en un medio en el cuál se elimina el sol--vente, con formación del filamento sólido.

Existen numerosas patentes con diferentes relaciones de sol--vente para disolver el poliacrilonitrilo, como por ejemplo:

1.- En Italia patente 526,023 Cernia y colab. obtuvieron una mezcla de dimetilformamida o dimetilacetamida más mercaptanos alifáticos para disolver el poliacrilonitrilo.

2.- Mezcla de alcohol alifático de bajo peso molecular (tal -- como metanol), agua y una solución de una sal metálica (Ej.  $ZnCl_2$ ,  $LiBr$ ,  $NaI$  o  $NaSCN$ ).

3.- Solución acuosa concentrada de sales metálicas (cloruro, -- bromuro, tiocianato o nitrato) a  $100^{\circ}C$ .

4.- Soluciones al 69% de  $HNO_3$ .

5.- En dimetilacetamida o en dimetilformamida.

La disolución del poliacrilonitrilo es una operación muy deli cada ya que el polímero tiende a formar aglomerados, que dificul--tan la difusión del solvente. HOUTZ concluyó que la adición del po límero debe ser en forma de polvo fino al solvente el cuál deberá -- estar a  $0^{\circ}C$ .

La mezcla pastosa se lleva a 150°C con agitación violenta hasta obtener una solución incolora lista para el extruido.

La disolución del polímero en soluciones acuosas de una sal inorgánica es generalmente llevada a cabo en dos etapas. Primero - la torta húmeda (30% H<sub>2</sub>O) del polímero se dispersa en una solución salina (al 40%, 25°C) de tal forma que el polímero no complete su disolución; entonces se agrega cierta cantidad de sal (hasta obtener una concentración de 50%) y se obtiene una solución de polímero al 10%.

La concentración debe ser tal que la viscosidad de la solución obtenida permita extruir, y esto depende en particular del solvente del número de orificios de la espina, del diámetro del filamento y del peso molecular del polímero. Generalmente se utilizan polímeros de peso molecular entre 80,000 y 170,000.

### Relación Entre la Viscosidad y el Peso Molecular

Cleland y Stockmayer prepararon algunas muestras de poli-acrilonitrilo en dimetilformamida y establecieron, que la viscosidad a 25°C sigue la siguiente ecuación:

$$[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.75}$$

Donde:  $[\eta]$  = Viscosidad (decilitros/gm) de la solución

$\bar{M}_n$  = Peso molecular promedio

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$N_i$  = Número de moléculas componente  $i$

$M_i$  = Peso molecular del componente  $i$

### Extruido en Húmedo

En el extruido en húmedo la solución que contiene de 10 a 30% de polímero, después de dearearse y filtrarse, se alimenta por medio de bombas, a través de espreas las cuales tienen de 1000 a 12000 orificios. El diámetro del orificio varía entre 2.5 y 4.0 milésimas de pulgada. Los filamentos emergen de la esprea y se pasan a través de un baño a una velocidad de 5.0 a 20 m/min, el solvente se elimina y los filamentos coagulan.

Un punto muy importante entre los factores técnicos del proceso de hilado en húmedo es la selección del solvente, el coagulante y las condiciones de coagulación. La concentración baja en el baño cuagulante (acelera) la rápida coagulación pero forma una película superficial que cubre la fibra y dificulta la extracción del solvente. La concentración es ajustada para obtener la estructura deseada. Otros factores de fundamental importancia son; la temperatura, tiempo de inmersión y grado de estiramiento de la fibra. El líquido coagulante debe ser un no-solvente del polímero y capaz de extraer el solvente de la disolución polimérica. Muchas substancias se han patentado para usarse en los baños de hilado, tales como: agua, alcoholes (glicerol y butanol), soluciones acuosas salinas, (cloruro de calcio), keroseno, xilenos y glicoles. Cuando se utiliza agua en el baño coagulante generalmente consiste en una mezcla de 50% DMF/50% H<sub>2</sub>O, a una temperatura de coagulación de 20-30°C. Cuando se utiliza glicerina la concentración de DMF en el baño es sobre 10% con una temperatura de coagulación de 110 a 120°C. Si se

utiliza ácido nítrico el baño coagulante consiste de  $\text{HNO}_3$  conc.-- La temperatura coagulante es igual a  $0^\circ\text{C}$ . Cuando se utiliza sales inorgánicas en solución acuosa saturada como solventes (Ej. cloruro de zinc). La velocidad de difusión del solvente durante la coagulación, del filamento al baño es relativamente lenta, -- por consiguiente es necesario incrementar el tiempo de residencia de la fibra en el baño coagulante.

En los pasos subsecuentes la fibra se lava para recuperar el solvente y se estira de 300 a 1000% para obtener orientación molecular en dirección al eje de la fibra, para regular sus propiedades mecánicas.

#### Extruido en Seco

El proceso de extruido en seco para obtener fibras de poliacrilonitrilo es comparable al proceso de las fibras acetato, pero diferentes en algunos aspectos. El acetato es una fibra que parte de una solución en un solvente de bajo punto de ebullición (acetona) y esencialmente el solvente es vaporizado en una torre de secado. El solvente de las fibras acrílicas generalmente dimetilformamida presenta alto punto de ebullición y por tanto baja velocidad de evaporación. La solución contiene de 20 a 30% en peso del polímero. Esta solución debe ser filtrada y deareada a -- presión reducida para eliminar sustancias extrañas y aire que produce rotura de filamentos. Se alimenta con bombas de engranes a espreas con número variable de orificios de 200 a 600 a una -- temperatura de  $80$  a  $150^\circ\text{C}$ .

Los filamentos salen de la esprea y pasan a través de una columna en la cual circula aire a 230-260°C. La DMF se evapora (punto de ebullición 153°C) produciendo coagulación de los filamentos, los cuales se enrollan en bobinas a una velocidad de 100-300 m/min.

Es importante evitar la formación de turbulencias en la columna, las cuales pueden alterar la formación de los filamentos.

## CAPITULO IV

### CAUSAS DE LA DEGRADACION Y ESTUDIO DE ESTABILIZADORES

La función básica de los estabilizadores usados en la industria de los polímeros, es prevenir la degradación del material - - cuando se expone a las condiciones severas de su proceso de fabricación (generalmente altas temperaturas), al medio ambiente (luz,  $O_2$ ,  $O_3$ ) y a diversos factores durante su vida comercial como producto terminado.

La degradación generalmente se traduce en un rápido cambio en el color desde un estado inicial incoloro o ligeramente amarillo, - un estado intermedio caracterizado por sombras de amarillo y café, hasta que finalmente presenta un color café oscuro, ocre o negro, lo cual indica una degradación completa.

La vulnerabilidad de los polímeros a la deterioración cuando se exponen al medio ambiente, varía ampliamente dependiendo de la - estructura química, física y morfológica del polímero y de la cantidad remanente de impurezas de la polimerización como trazas de - catalizador, ácidos, bases, etc.

#### La Exposición al Medio Ambiente

Algunos reactivos químicos y fuentes de energía que se encuentran en el medio ambiente contribuyen a la deterioración de los materiales poliméricos. Entre la variedad de los reactivos químicos se encuentra el oxígeno como uno de los más importantes. Todos los

polímeros reaccionan con el oxígeno bajo condiciones extremas como temperaturas de combustión y otros, también a bajas temperaturas.- La reacción con el oxígeno produce que los polímeros fracasen bajo condiciones de servicio. Esta generalización incluye el ataque del ozono ( $O_3$ ) en polímeros insaturados sometidos a tensión.

El efecto del agua como una fuente de oxígeno es evidente en los polímeros de condensación y en ciertos polímeros de adición, - la hidrólisis de los grupos ramificados por ej. el grupo ester abate las propiedades físicas. La hidrólisis se cataliza por trazas - de ácidos o bases. El smog industrial contiene muchos reactivos -- químicos que contribuyen a la deterioración. Además existen com- - puestos a los cuales los polímeros son expuestos en aplicaciones - no usuales que se consideran como componentes ambientales; entre - estos se incluyen colorantes, adhesivos, solventes, detergentes, - metales y otros materiales extraños.

La absorción de muchos tipos de energía inicia o acelera las reacciones químicas responsables de la deterioración, en presencia o en ausencia de reactivos químicos. La radiación ultravioleta y - la tensión mecánica en combinación con alta energía térmica durante el proceso de fabricación contribuyen al fracaso del polímero.

La deterioración toma lugar durante dos periodos en el tiempo de vida del polímero. El primero ocurre en el proceso de fabrica--ción el cuál se caracteriza por condiciones de alta temperatura en cortos intervalos de tiempo. En algunos polímeros la deterioración ocurre durante su síntesis pero la protección en esta etapa es im-



práctica debido a que los estabilizadores inhiben o retardan la polimerización. Las condiciones de fabricación, altas temperaturas y tensión mecánica sensibilizan grupos de las moléculas que aceleran la deterioración durante su vida de servicio.

El segundo período es el de exposición, en el cuál la deterioración es más gradual ya que las condiciones varían en ciclos, en contraste a las condiciones constantes de fabricación. En esta fase se incluye el almacenamiento el cuál en ocasiones representa -- una parte significativa de la vida total del polímero. Las condiciones de temperaturas y de tensión mecánica son menores durante su uso que en el lapso de fabricación y en la práctica, el fracaso acontece en este período. Cuando el efecto es visible el polímero ya fracasó en su aplicación inherente.

La estabilización de los polímeros debe considerar ambos tipos de exposición, que son: las condiciones de fabricación y las condiciones durante su uso (envejecimiento).

#### Fracaso del Polímero = Degradación

El grado en el cuál el estabilizador alarga la vida útil del polímero es la medida de su efectividad. Es por consiguiente importante definir el concepto de fracaso en el servicio o degradación de sus características físicas. El fracaso en el servicio debe estar relacionado al uso final al cuál el producto fue destinado. El tiempo de falla es variable dependiendo de la aplicación o selección del polímero para lo cual fue elegido como por ej. por sus ca

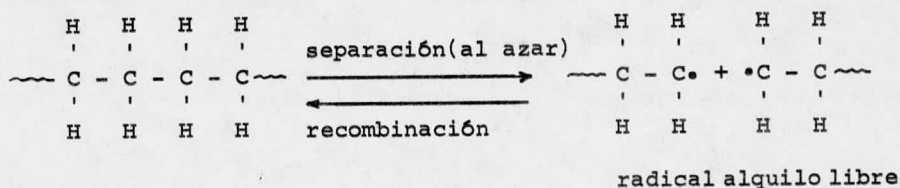
racterísticas mecánicas (resistencia, tenacidad, % elongación, módulo de Young, módulo de resiliencia, rigidez, resistencia a la -- abrasión, etc.) propiedades dieléctricas, o fuerza de cohesión; su apariencia física incluye transparencia, brillo y estabilidad al -- color; su pureza química y las combinaciones de estas propiedades. La degradación o fracaso ocurre cuando una propiedad es alterada -- más allá del límite máximo especificado en el diseño. La energía -- mecánica normalmente depende de las propiedades intrínsecas del po límero. La apariencia es una propiedad de la superficie y las fa-- llas en las propiedades eléctricas están determinadas por la masa -- del polímero o bien de las propiedades dieléctricas superficiales.

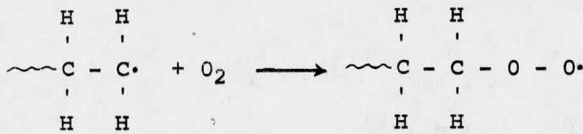
La deterioración del polímero resulta de la reacción con reac-- tivos químicos y generalmente se inicia en la superficie, posterior-- mente penetra en la masa haciendo extensiva la degradación, es evi-- dente que el agrietamiento, la decoloración o los cambios en la -- textura ocurren antes que las propiedades intrínsecas, serán alte-- radas significativamente. Algunas propiedades intrínsecas dependen también de las características de la superficie por ejemplo la re-- sistencia al impacto es menor cuando la superficie está agrietada. Por lo tanto la efectividad del estabilizador debe considerar las-- propiedades críticas que deben ser preservadas para el éxito fun-- cional del polímero.

La composición química de los polímeros se deteriora a través de una secuencia compleja de reacciones. El peso molecular varía -- considerablemente en la mayoría de estas reacciones, pero la dete--

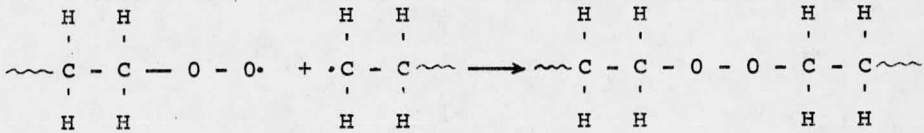
rioración puede presentarse sin cambio significativo en el tamaño de la molécula de polímero. Los cambios en el peso molecular resultan por roturas de la cadena y la formación de ligaduras cruzadas, ambas reacciones ocurren simultáneamente en la mayoría de los polímeros. Las velocidades relativas de estas dos reacciones dependen de la estructura del polímero y de las condiciones de reacción.

Las uniones químicas de los polímeros son rotas bajo una variedad de condiciones por ejemplo, tensión mecánica, calor, radiación ionizante y reacción química, para formar radicales libres, como primer producto. Estos fragmentos reactivos de moléculas de polímero son de corta vida y reaccionan rápidamente con otros reactivos. La separación de la molécula se presenta cuando las uniones de la cadena principal se rompen en forma irreversible. La recombinación de los radicales puede hacer el proceso reversible; pero -- cuando un reactivo químico tal como el oxígeno reacciona con el radical alquilo formado la molécula original no puede ser reformada, así el radical peroxi formado reacciona con un radical alquilo para formar un peróxido.





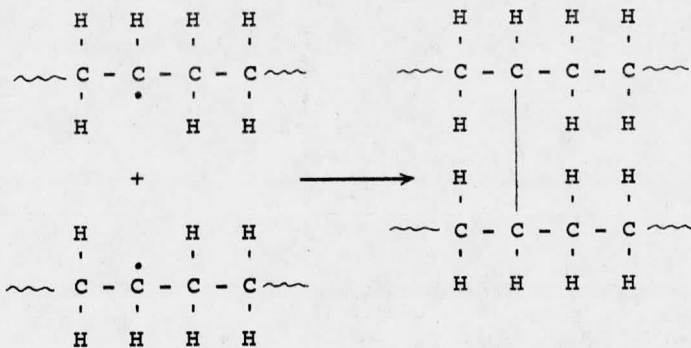
radical peroxi libre



peróxido

Existen diferentes reacciones de deterioración dependiendo -- del polímero (y las condiciones) como son: reacción secuencial de depolimerización, separación al azar e hidrólisis de polímeros por condensación.

Los radicales libres también se forman por rotura de uniones que no forman parte de la cadena principal. Un ejemplo es la rotura de la unión C - H para formar un radical y un protón; este último puede reaccionar con otra molécula de polímero para formar hidrógeno molecular y un segundo radical. La combinación de los dos radicales produce una estructura de cadena cruzada.

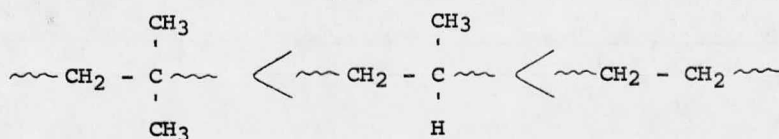


En presencia de oxígeno se pueden formar ligaduras cruzadas tipo -peroxi entre las moléculas de polímero, las cuáles son menos estables que las ligaduras cruzadas compuestas de C - C . En contraste con la separación de la cadena, las ligaduras cruzadas aumentan el peso molecular.

Tanto la rotura de la cadena como la formación de ligaduras -cruzadas tienen un efecto adverso en las propiedades mecánicas del polímero. La reducción del peso molecular producido por roturas de cadenas causa abatimiento del módulo elástico, resistencia a la tensión, -etc. La formación de una red de ligaduras cruzadas produce pérdida de brillo, decremento en elongación y produce estructuras tipo gel insolubles.

#### Los Efectos de la Estructura Química

La velocidad a la cuál el polímero se deteriora depende de la fuerza de sus uniones químicas en la estructura. Por lo tanto la -energía requerida para disociar las uniones individuales es variable dependiendo de la complejidad y la homogeneidad de las macromoléculas. Las uniones individuales son más susceptibles a la disociación debido a las irregularidades moleculares de la ramificación es aquí donde se inician las reacciones de deterioración. La estabilidad térmica de los polímeros decrece proporcionalmente al número de ramificaciones, ejemplo:

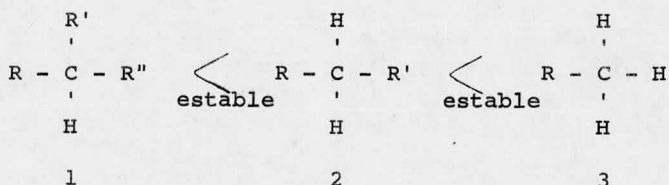


Poli-isobutileno

Polipropileno

Polimetileno

La facilidad de extraer un hidrógeno a partir de la molécula del polímero (ruptura unión C - H) es el paso que controla la velocidad de oxidación. Es decir depende de las uniones C - H que existan. La fuerza de unión C - H en los polímeros se incrementa en la siguiente forma:



(Estabilidad de los iones carbonio  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$ )

Ej: El polipropileno es menos estable a la oxidación que el polietileno.

### Los Efectos de la Estructura Física

Los efectos de la estructura física o morfología del polímero está relacionada al arreglo o acomodo de las moléculas en regiones de orden (estructura cristalina) o en desorden (estructura amorfa). Muchos polímeros son semicristalinos y por tanto tienen regiones ordenadas (alineadas, paralelizadas) y regiones desordenadas. La densidad de los polímeros está directamente relacionada a su grado de cristalinidad. En muchos casos la densidad de los polímeros puede ser modificada por calentamiento (temple), formación de ligaduras cruzadas y deterioración.

La velocidad de oxidación, hidrolización y deterioración dependen de la permeabilidad (penetración en los poros) de los - -

reactivos químicos dentro del polímero. Cuando no hay deterioración se debe a que la difusión es controlada, por tanto los factores que influyen la permeabilidad tienen un efecto proporcional a la deterioración de los polímeros.

La permeabilidad de los reactivos dentro del polímero depende de la densidad del material, la cuál varía con el grado de cristalinidad y de compactibilidad (firmeza, solidez) de las regiones -- amorfas y cristalinas. La permeabilidad y la cristalinidad de los polímeros son por tanto los factores físicos más importantes en la deterioración. Ej. el polietileno a  $100^{\circ}\text{C}$  es perfectamente sólido y cristalino de tal forma que el oxígeno absorbido en 600 Hrs. es apenas  $50\text{ cm}^3/\text{gm}$ , en cambio el polietileno a  $140^{\circ}\text{C}$  es decir arriba de su punto de fusión, está completamente desordenado y amorfo absorbe después de 600 Hrs.  $550\text{ cm}^3/\text{gm}$ . Aparentemente la velocidad de oxidación de la región cristalina del polietileno es un proceso de difusión controlada y además esta región es impermeable al  $\text{O}_2$ . En muchos polímeros el grado de cristalinidad puede ser incrementado por calentamiento (temple) en una atmósfera inerte aumentando -- también con ello la densidad y la permeabilidad (difusión en los poros) de los reactivos es reducida.

#### Estabilización

Para fines de estudio clasificaremos los estabilizadores conforme a las causas principales que producen la degradación de los polímeros como son:

- A.- Estabilización contra la Oxidación Térmica
- B.- Estabilización contra la Degradación Térmica
- C.- Estabilización contra la Fotodegradación Oxidativa
- D.- Estabilización contra el Ozono.
- I.- Estabilización contra el fuego la cuál ocupa un capítulo especial por su gran relevancia (Capítulo VI).

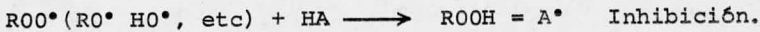
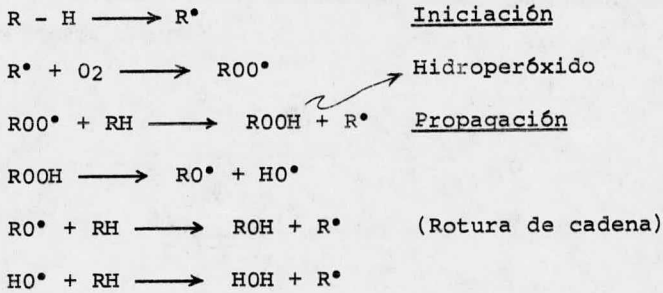
#### A.- Estabilización Contra la Oxidación Térmica

Los estabilizadores son aditivos especiales que suministran protección específica adecuada para los diferentes tipos de degradación. En este punto estudiaremos los mecanismos de reacción de varios estabilizadores que inhiben o retardan la reacción y de algunos factores que aumentan la susceptibilidad de los polímeros a la degradación oxidativa. La Degradación Térmica en ausencia de oxígeno se tratará en el siguiente punto y la oxidación por alta temperatura (combustión) se estudiará en el Capítulo VI; en este punto de estabilización contra la oxidación térmica está restringida a reacciones que se verifican a temperaturas menores de los puntos de pirólisis y combustión.

Los estabilizadores que protegen los polímeros contra la oxidación térmica reciben el nombre de antioxidantes, los cuales son efectivos a bajas concentraciones en el polímero. La oxidación de los hidrocarburos con oxígeno es un proceso autocatalítico en el cuál los primeros productos de la reacción son hidroperóxidos que bajo condiciones apropiadas se descomponen en radicales libres que

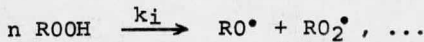


inician la reacción en cadena. La descomposición del hidroperóxido es una descomposición de primero y segundo orden dominando ésta última:

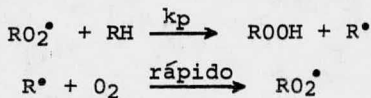


La reacción del peróxido en el polímero inicia la reacción -- (degradación) en cadena por lo que tenemos:

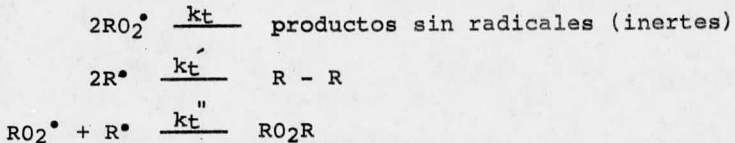
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Las propiedades físicas de los polímeros se desea las conserven para infinidad de aplicaciones, por tanto requiere la adición de algún tipo de antioxidante para minimizar la degradación térmi-

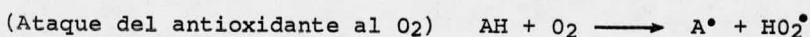
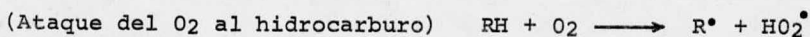
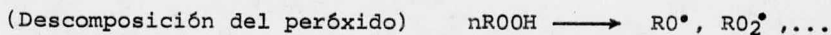
ca por oxidación y conserve sus características de fuerza a la tensión, rigidez, elongación, brillo, etc. por medio de adición de un antioxidante. La acción antioxidante sigue diferentes reacciones - los más comunmente usados son las aril-aminas y los fenoles retardadores.

Existen dos clases principales de estabilizadores contra la oxidación térmica: Los antioxidantes preventivos que inhiben o retardan en alguna forma la formación de radicales libres en el paso de iniciación y los antioxidantes rompedores de cadena los cuáles interrumpen el ciclo de propagación, reaccionando con los radicales libres  $R^\bullet$  o  $RO_2^\bullet$  introduciendo nuevas reacciones de terminación. El primer tipo actúa con oxidación lenta sin cambio en el mecanismo pero el segundo tipo introduce reacciones competitivas que cambian la secuencia de reacción y hace más complejo el mecanismo de autoxidación retardada que el de reacción inhibida.

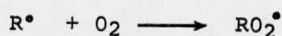
La función deseada al adicionar el estabilizador es prevenir, inhibir o retardar la deterioración de las propiedades causadas -- por las reacciones de propagación de los radicales libres  $R^\bullet$  o  $RO_2^\bullet$  o la formación de peróxidos. Por consiguiente los compuestos utilizados son capaces de reaccionar en muchas formas por ejemplo: pueden reaccionar directamente con el oxígeno molecular y contribuir a la formación de radicales libres en el mecanismo de iniciación. Si la función del antioxidante al reaccionar con  $RO_2^\bullet$  interrumpe la secuencia de propagación, un nuevo radical derivado del antioxidante se forma para atrapar otro  $RO_2^\bullet$  para completar el proceso de

terminación o bien reiniciar la reacción por un proceso de transferencia de cadena. Las siguientes reacciones incluyen todos los mecanismos en los cuales los antioxidantes intervienen en el mecanismo de autoxidación térmica retardada.

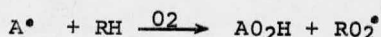
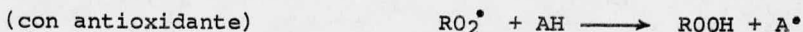
#### Iniciación:



#### Propagación:



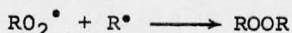
Transferencia de cadena



#### Terminación:



(Como autoxidación, no inhibida)  $2 \text{RO}_2^\bullet \longrightarrow \text{Productos sin radicales}$



Destrucción del peróxido

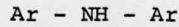


(antioxidante preventivo)  $\text{ROOH} + \text{AH} \longrightarrow \text{productos sin radicales}$

Los estabilizadores que retardan la autoxidación térmica, más comunmente utilizados son los siguientes:

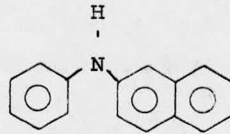
ClaseEstructura

## I.- Diarilaminas secundarias

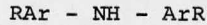


## A. Fenil Naftilaminas

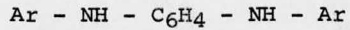
N - Fenil - 2 - Naftilaminas



## B. Difenilaminas substituidas



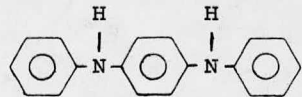
## C. Para - Fenilendiaminas



σ R

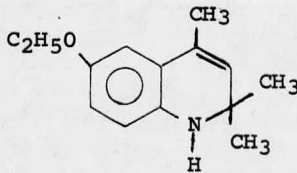
σ R

N,N' - Difenil - P - fenilendiamina



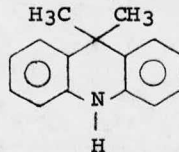
## II.- Condensados de Cetona - Amina

A. Dehidroquinolinas (producto de reacción de acetona - arilamina primaria), 6 - etoxi - 1,2 - Dihidro - 2,2,4 trimetil quinolina



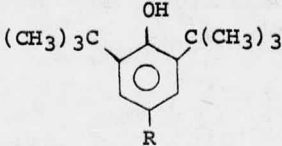
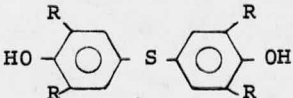
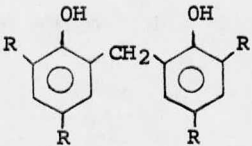
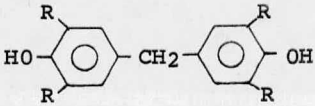
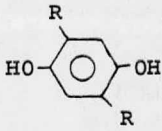
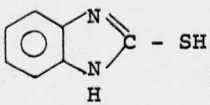
B. Productos de reacción de las diarilaminas secundarias

(Difenilamina con acetona)



## III.- Condensados de aldehído - amina

aldol con 1 - naftilamina

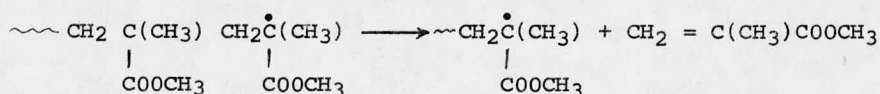
<u>Clase</u>	<u>Estructura</u>
IV.- Aminas Secundarias Alkil Aril	$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\   \qquad \qquad   \\ \text{Ar} - \text{N} - \text{R} - \text{N} - \text{Ar} \end{array}$
V.- Arilaminas primarias	$\text{H}_2\text{N} - \text{Ar}' - \text{NH}_2$
VI.- Fenoles	
VII.- Tio-Bisfenoles	
VIII.- Bisfenoles	
A - orto, orto'	
B - Para, para'	
IX.- Fenoles Poli-hídricos	
X.- Compuestos de Azufre y Fósforo	
A.- 2 - Mercaptobencimidazol	
B.- Dimetil ditiocarbamato de zinc	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C} - \text{S} - \text{Zn} - \text{S} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$
C.- Dialkil Ditifosfato de metal	$(\text{RO})_2\text{P} - \overset{\text{S}}{\parallel} - \text{S} - \text{M} - \text{S} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P}(\text{OR})_2$

### B.- Degradación Térmica y Estabilización

La degradación térmica es aquella que se produce por calor en ausencia de oxígeno. La mayoría de los polímeros que se producen y se usan estando en contacto con el aire ambiental, en estos casos-

la degradación térmica no es importante sólo cuando ésta es mayor que la degradación oxidativa. Algunos polímeros durante su proceso se someten a altas temperaturas es entonces donde se inicia la degradación térmica. Un tipo de mecanismo de degradación es la depolimerización el cuál se inicia por rompimiento de una unión de la macromolécula cercana a un extremo, sucesivamente unidades de monómero se van formando. Este tipo de degradación se caracteriza por rápida volatización por ejemplo:

Degradación del Poli(metil-metacrilato).

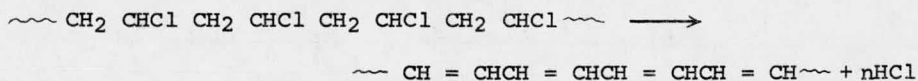


En la ruptura de la cadena al azar se producen cadenas poliméricas de bajo peso molecular Ej. polietileno.



La característica principal de este tipo de degradación en la rápida caída del peso molecular.

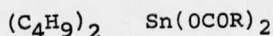
Frecuentemente se observa un tipo de degradación en donde se liberan pequeñas moléculas sin rompimiento de la cadena de polímero. Ejemplo el poli(cloruro de vinilo) en cuya degradación se elimina cloruro de hidrógeno.



El mecanismo de degradación es base en el desarrollo de materiales estabilizadores por ejemplo para prevenir la depolimeriza-

ción se debe adicionar un aceptor de radicales, otra función útil - de un estabilizador es la absorción de ácidos para prevenir la - - autocatálisis y formar la sal del ácido correspondiente la cual no debe poseer características catalíticas. A menudo se usan sales de plomo y menos frecuentes las sales de sodio, magnesio y calcio. -- (Estearatos, maleatos y ftalatos de Pb), sales de ácidos orgánicos de Ba y Ca.

Otra clase de estabilizadores son los compuestos orgánicos de estaño que tienen la fórmula general:



donde el grupo alquil R varía ampliamente. El Sn forma una unión - de coordinación entre el estabilizador y el polímero con un rearre- glo posterior de la molécula y ruptura de la unión de coordina- ción, especialmente en presencia del solvente.

Otros estabilizadores utilizados contra la degradación térmi- ca son los siguientes: Di - (3 - Naftil - P - Fenilen Diamina ; - - 2,2'- Metilen Bis(4-metil - 6 - t - Butil Fenol); Naftil Disulfuro; Dibutil Octoato de Estaño; Estearato de Bario.

### C.- Estabilización Contra la Fotodegradación Oxidativa

El deterioro que produce la luz solar en los materiales poli- méricos se describe como un conjunto complejo de reacciones en los cuales toma parte la luz ultravioleta y la presencia de oxígeno.

Se denomina fotodegradación oxidativa o foto-oxidación. El - efecto de la fotodegradación oxidativa varía de un polímero a otro

así como también el mecanismo.

### Radiación Ultravioleta

Efectos de la Fotodegradación Oxidativa.- La exposición de -- los polímeros a la luz U.V. en una atmósfera con  $O_2$  produce una va -- riedad de efectos físicos y químicos. Los cambios químicos del po -- límero ocurren lenta y acumulativamente, los efectos físicos son - -- visibles tales como la decoloración, agrietamiento de la superfi -- cie y la deterioración de las propiedades mecánicas y eléctricas - -- tales como la tenacidad, rigidez, etc.

Los cambios químicos de la fotooxidación producen rompimientos de las cadenas o ligaduras cruzadas con formación simultánea de -- grupos funcionales que contienen oxígeno tales como cetonas, áci -- dos carboxílicos, peróxidos y alcoholes, estos cambios pueden ser -- detectados por espectroscopia infra-rojo.

Muchos polímeros son ampliamente usados como dieléctricos, pe -- ro la fotooxidación acumula los grupos polares y el material sufre cambios en su constante dieléctrica y abatimiento de su resistivi -- dad superficial.

### Radiación Solar

Se ha observado que sólo una estrecha banda del espectro elec -- tromagnético de la luz solar es causa del proceso fotoquímico en - -- la fotodegradación oxidativa de los polímeros. La distribución de -- energía del espectro solar en el espacio comprende longitudes de - -- onda abajo de 200 nm, casi toda la radiación menor de 290 nm se ab



sorbe en la atmósfera terrestre, por tanto la radiación que llega a la superficie terrestre es de pequeña long. de onda.

Mecanismos de la Fotodegradación Oxidativa.- Cuando una molécula absorbe un quantum de radiación ultravioleta o solar es suficiente para romper uniones químicas y activa la molécula del polímero a un estado electrónicamente excitado, después del cuál pueden presentarse una gran variedad de procesos.

En la siguiente tabla se listan algunas energías de uniones químicas:

Unión Química	Energía de Unión kcal/mol	Energía correspondiente a longitud de onda (nm)
O - H	110.6	259
C - F	105.4	272
C - H	98.8	290
N - H	93.4	306
C - O	84.0	340
C - C	83.1	342
C - Cl	78.5	364
C - N	69.5	410

Las reacciones químicas son una forma de disipación de la energía electrónica absorbida. Tales reacciones químicas incluyen la formación de radicales libres, fotoionizaciones, ciclizaciones, rearreglo intramolecular y fragmentaciones.

#### Métodos Generales de Estabilización Contra la Fotodegradación Oxidativa

Los polímeros deben protegerse contra la foto-oxidación por medio de adición de estabilizadores. Estos aditivos son generalmente de tres tipos: pantallas o escudos contra la radiación, absorbedores

*uv y compuestos extinguidores*

ultravioleta y compuestos extinguidores.

Las pantallas de radiación son materiales que se interponen como un escudo entre el polímero y la fuente de radiación. Ej. El revestimiento del polietileno con polvo de aluminio.

La función de los absorbedores de radiación ultravioleta es absorber y disipar la misma. Estos estabilizadores no opacan la luz visible, son por definición pantallas de la región ultravioleta del espectro.

El uso de compuestos extinguidores es un compuesto relativamente reciente, la función de este tipo de estabilizadores es disipar el exceso de energía de las moléculas de polímero (estado excitado).

Ejemplos de estabilizadores que protegen contra la fotodegradación oxidativa:

1.- Pantallas o escudos contra la radiación

Pigmentos, negro de humo, películas de polímero que son intrínsecamente estables a la radiación, polvo de aluminio.

2.- Absorbedores de radiación ultravioleta

Poli [2 - hidroxí - 4 - (2 - acriloxietoxi) benzofenona]

6, 13 - dicloro - 3, 10 - difenil trifenodioxazina

4 - (4 - nitrofenilazo) fenol

2, 4 - dehidroxibenzofenona

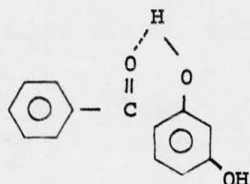
3 - benzoil - 2, 4 - dehidroxibenzofenona

2 - hidroxí - 4, 4' - dimetoxibenzofenona

0 - hidroxibenzofenona

Salicilato de fenilo

Monobenzoato de resorcinol



3.- Extinguidores (transferencia de energía del polímero al estabilizador).

Ciclo-octadieno (COD)

Quelatos de Ni (II)

#### D.- Prevención a la Degradación por Ozono

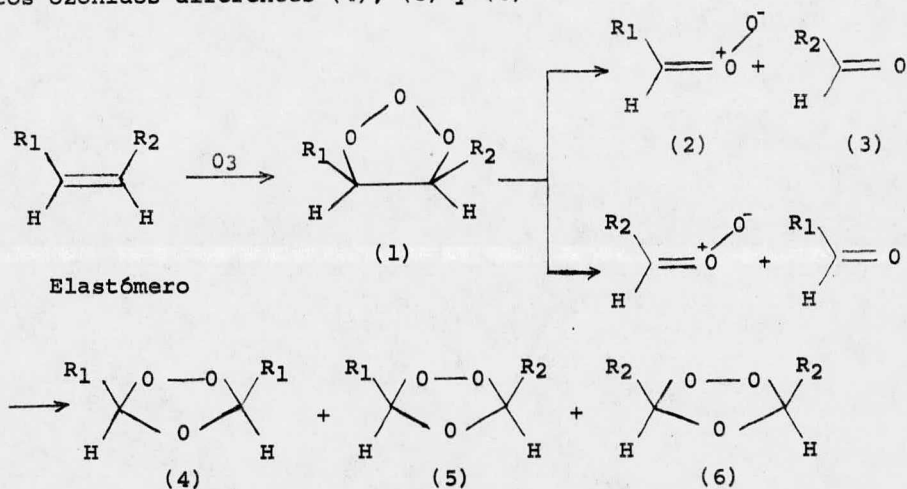
La estabilización de los polímeros contra la degradación por la acción del ozono está básicamente enfocada a los polímeros no saturados (elastómeros). Las pequeñas concentraciones de ozono existentes en la atmósfera son suficientes para iniciar las reacciones degradativas las cuales se caracterizan por sus mecanismos por medio de radicales libres.

El ozono es un constituyente natural de la atmósfera terrestre, sus concentraciones varían de 0 a 10 pphm (partes por cien millonés), es producido por fotólisis ultravioleta del  $O_2$  en las capas superiores de la ATM., la long. de onda requerido es de 1100 Å - - 2200 Å. Este proceso produce una capa de ozono a una altitud de 12 y 22 millas de altura, presentando concentraciones hasta de 500 -- pphm, esta capa es eficiente absorbedor de radiación ultravioleta de baja long. de onda ( $< 3000 \text{ Å}$ )

El ataque del ozono a los elastómeros en tensión se manifiesta por medio de agrietamientos perpendiculares a la tensión, a este proceso se le conoce como ozonólisis, ozonización u ozonación. La reacción de ozonólisis es por radicales libres o iónica, el ozono es poderoso oxidante de la materia orgánica, en muchas reacciones-

forma peróxidos, sin embargo se ha observado que los estabilizadores que son buenos antioxidantes no necesariamente son efectivos antiozonantes.

El mecanismo de reacción de la ozonólisis fue propuesto por Criegee, la doble ligadura del elastómero reacciona con el ozono para formar un compuesto con estructura (1), el cuál se descompone para dar un zwitterion (2) y un compuesto carbonilo (3). Los fragmentos (2) y (3) se recombinan al azar para producir tres compuestos ozonidos diferentes (4), (5) y (6)



La estereoquímica del elastómero y la naturaleza y masa de los sustituyentes afectan la reacción de ozonólisis y la susceptibilidad al "cracking" (agrietamiento).

Los cambios químicos en la estructura molecular del polímero producen también cambios físicos patentes en la superficie del mismo como son pérdida de brillo y agrietamiento.

### Estabilización por Metodos Físicos

El uso de ceras para inhibir la deterioración por ozono ha sido muy estudiado, la parafina es inefectiva debido a que no tiene flexibilidad.

Las ceras que protegen eficientemente la superficie de los polímeros contra el ozono son mezclas de parafinas y ceras microcristalinas, sin embargo deben aplicarse en cantidades adecuadas. Cuando la cantidad de cera es insuficiente entonces la superficie sufre agrietamientos finos que crecen hasta alcanzar el punto de rotura. Por otro lado si se coloca demasiada cera forma hojuelas o escamas susceptibles a descascararse.

Van Pol encontró una correlación entre la fuerza protectora de la cera y su punto de fusión, índice de refracción y grado de ramificación. Las ceras que suministran buena protección se caracterizan por tener puntos de fusión entre 65 y 72°C, índices de refracción en el rango de 1.4320 a 1.4380 y de 30 a 50% de cadenas laterales.

En general las ceras dan buena protección bajo condiciones de servicio estático. Bajo condiciones de flexión y/o condiciones dinámicas se recomienda utilizar cera y un agente antiozonante o sólo un poderoso agente antiozonante.

Otros Métodos Físicos para proteger contra el ataque del ozono son ampliamente conocidos, por ejemplo Williams observó que el hule oxidado es menos susceptible al ataque del Ozono que el hule puro. En esta base Williams sugirió tratar la superficie con cloruro

ro de cobre para promover la oxidación como una medida de protección.

Han sido patentados varios métodos basados en reducir la insaturación de la superficie y disminuir el ataque del ozono, por -- Ej. la hidrogenación ha sido recomendada como un método de protección.

Han surgido otras ideas para recubrir la superficie entre -- ellas están:

- a) Utilizar resinas alquidálicas
- b) Revestimientos de poliuretano
- c) Mezcla de resinas de fenol - formaldehído y sulfuro de hidrógeno
- d) Pinturas de PVC o películas de celulosa
- e) La modificación de polímeros de acrilonitrilo-butadieno -- con resinas de PVC.
- f) El uso de elastómeros de TPE (termonómero propilen-etileno) en los cuales el termonómero es generalmente un dieno que presenta estructura no saturada sólo en las cadenas laterales. La cadena principal es saturada y menos susceptible al ataque del  $O_3$  y la insaturación de las ramificaciones -- permite la vulcanización.

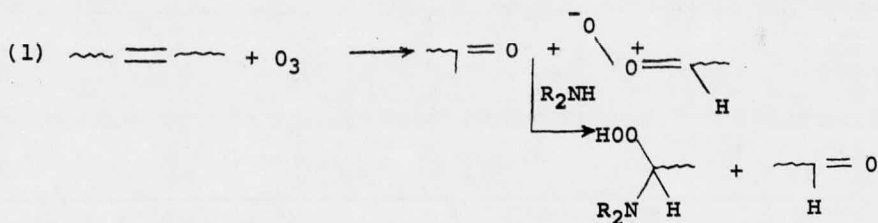
#### Estabilización por Medios Químicos — Antiozonantes.

Para evitar la degradación por Ozono bajo condiciones de servicio dinámicas se utilizan agentes químicos llamados antiozonan--

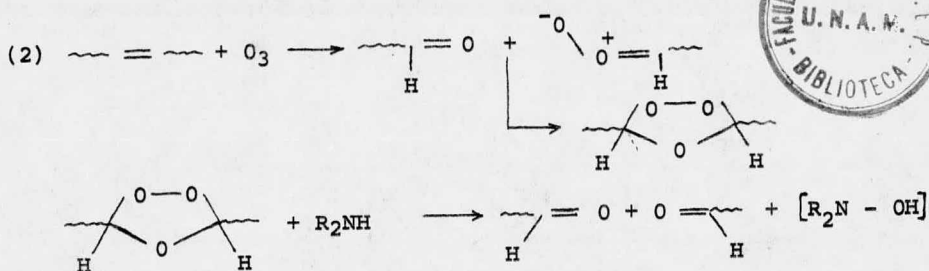
tes. Por regla general se ha observado que un agente antioxidante-efectivo no necesariamente es un buen agente antiozonante, en algunos estudios se ha hallado que algunos antioxidantes pobres son antiozonantes más efectivos que otros materiales probados. Incluyendo en este grupo las diaminas primarias: P - Fenilendiamina, Benzidina y 4, 4' - diaminodifenilmetano' En 1943 Barton patentó el uso del 1 - (P - aminofenil) - 2, 5 - Dimetilpirrol como un aditivo antiozonante. Otro protector es el dibutil ditiocarbamato de níquel. En 1953 fue reportado el 6 - Etoxi - 1, 2 - dimidro - 2, 2, 4 - -- trimetilquinolina probado como un buen antiozonante. En general -- son los productos de la reacción de condensación entre los aldehidos y aminas y cetonas son efectivos antiozonantes. Otros productos encontrados en investigaciones en 1954 con alta efectividad -- son N,N' - Di - Sec - Butil - P - Fenilendiamina. Los mejores antiozonantes son todos los N',N' - Dialquil - P - Fenildiaminas. -- Van Pol y Bergstrom hallaron que el N - Fenil - N' - Ciclomexil - P - Fenilendiaminas es de gran efectividad.

#### Mecanismo de Estabilización por Antiozonantes

Generalizando la fórmula de la amina antiozonante como  $R_2NH$  se presentan las siguientes reacciones de acuerdo a los conocimientos de las reacciones de la ozonólisis y de química de las aminas:



En ésta reacción se muestra una parte de la cadena del elastómero atacada por ozono con la amina antiozonante interfiriendo en la formación del ozónido interceptando el zwitterion.



La amina abre el ozonido vía desplazamiento nucleofílico.

Los antiozonantes son efectivos de acuerdo a su capacidad para reaccionar con (a) Los productos de la reacción de ozonólisis - incluyendo ozónidos y diperoxidos. (b) Los productos intermedios en la reacción de la ozonólisis especialmente el zwitterion o (c) la combinación de estos dos.

### Combinación de Estabilizadores

La discusión de los mecanismos de estabilización contra las causas que lo producen en los polímeros, se ha explicado de acuerdo a la función que desempeña los estabilizadores por medio de - - inhibir el proceso de iniciación (estabilizadores preventivos), o aquellos cuya función es interrumpir el paso de propagación (estabilizadores de rotura de cadena) o bien orientarlo hacia la terminación la reacción en cadena. Estas diversas facultades de los estabilizadores así como su estructura química nos permite la selección del estabilizador apropiado para obtener un polímero que va a



soportar las condiciones de uso. Este también nos sugiere la posibilidad de seleccionar combinaciones de dos o más estabilizadores para suministrar a nuestro polímero una protección adicional contra las condiciones de trabajo o bien contra las condiciones ambientales.

El uso de combinaciones de estabilizadores puede ser benéfica en muchos casos, pero el éxito de tal combinación requiere una selección cuidadosa verificada con pruebas. En muchos casos la protección observada es sólo el efecto aditivo de cada estabilizador. Pero también se presenta el caso que la actividad de un estabilizador incremente la efectividad de otro (sinergismo) o interfiera con su habilidad estabilizadora (antagonismo).

#### 1.- Efecto Aditivo.

Al combinar dos estabilizadores con fines diferentes de protección se espera que conserven su propio carácter y efectividad. El efecto combinado debe ser por lo menos aditivo y a menudo sinérgico. Por ejemplo. La combinación de antioxidantes convencionales por rompimiento de cadena (Chain - Breaking) del tipo arilamina o tipo fenólico combinado con antioxidantes preventivos tales como deactivadores metal-ion, peróxidos de descomposición o absorbedores ultravioletas, deberían proteger un polímero contra las oxidaciones tanto térmicas como de fotodegradación y la adición además de un antiozonante deberá suministrar estabilización contra el ataque del ozono. La compatibilidad de combinar estabilizadores parti

culares en un polímero específico debe verificarse bajo todas las condiciones esperadas durante la manufactura, almacenaje y uso. - Por ejemplo, una amina que es un estabilizador efectivo contra la autoxidación térmica puede ser un foco fotosensitivo y acelerar - la degradación oxidativa cuando se exponga a la luz solar.

La combinación de antioxidantes del mismo tipo normalmente - espera suministren efectos aditivos, esto en ocasiones es una ven- taja, por ejemplo: dos compuestos fenólicos que difieren en vola- tilidad y en dimensión de tal forma que presentan obstáculo esté- rico por los grupos alquil voluminosos, pueden suministrar mejor- protección en un amplio intervalo de temperaturas que una cantidad equivalente de sólo uno de ellos. El efecto pro-oxidante observa- do al usar grandes concentraciones de un antioxidante, puede evi- tarse en algunos casos adicionando bajas concentraciones de dos o - más estabilizadores que presentan un efecto aditivo de sus activi- dades normales cuando se utilizan en combinación.

## 2.- Efectos Antagónicos

La influencia de un inhibidor sobre otro cuando se usan en - combinación para la estabilización de polímeros requiere de un es- tudio preliminar de la interacción de los inhibidores con otros - aditivos. Esta interacción puede ser benéfica como se describió - en el párrafo anterior, pero también se han observado efectos que abaten la efectividad de los estabilizadores.

Las arilaminas secundarias o los alquil fenóles, son efecti- - vos estabilizadores en la mayoría de los polímeros, pero son apre-

ciablemente menos efectivos cuando se adicionan al polietileno que contiene negro de humo como una pantalla o escudo contra la radiación ultravioleta, en comparación con su efectividad en un polímero claro libre del negro de humo. Esta pérdida de eficiencia se explica debido a que la amina o el fenol sufren una oxidación directa producida por un efecto catalítico en la superficie del carbón. La actividad del negro de humo como un inhibidor de la oxidación térmica y como un adsorbedor de los antioxidantes en su superficie para oxidarlos han sido confirmadas por medio de estudios tanto en hule sintético como en hule natural.

También se ha observado un efecto antagónico entre los antioxidantes convencionales y ciertos compuestos de azufre, particularmente polisulfuros. El azufre vulcanizado del hule con altas concentraciones de polisulfuros y sulfuros cíclicos presentan gran velocidad de oxidación (agentes pro-oxidantes). Los estudios de los compuestos de sulfuro de dialquilo y polisulfuros que presentan cadenas cruzadas han demostrado que actúan como antioxidantes en el polisopreno de bajo peso molecular con estructura similar al hule natural. Pero al agregarse a hule natural vulcanizado produce una aceleración en la oxidación.

El efecto antagónico no es producido por relación molecular entre los compuestos de azufre y los antioxidantes sino que, las reacciones involucran los compuestos de azufre, los radicales peroxi y los antioxidantes.

### 3.- Efectos Sinérgicos

Existe fenómeno de sinergismo cuando la eficiencia debida a la combinación de los estabilizadores, es mayor que la suma de las eficiencias de cada constituyente considerado individualmente.

Se consideran dos mecanismos distintos de sinergismo: Homosinergismo el cuál comprende dos compuestos de diferente actividad o eficiencia pero operando vía el mismo mecanismo y heterosinergismo en el cuál se incrementa el efecto de dos o más estabilizadores actuando vía diferentes mecanismos.

En la última categoría se clasifica la combinación de los antioxidantes de rotura de cadena, en el caso de la combinación de dos diferentes compuestos de este tipo la reacción normalmente se verifica por donación de un hidrógeno al radical libre peroxi, el mecanismo más probable de sinergismo es el que involucra la transferencia de un hidrógeno de un inhibidor a la molécula del radical formado por el otro inhibidor con el radical peroxi. Los dos antioxidantes actúan para complementarse uno al otro. En el caso de las mezclas fenol-sulfuro, el sulfuro (descomponedor de peróxidos) continuamente regenera el fenol (atrapador de radicales) para acentuar la naturaleza sinérgica de la mezcla.

La mayor eficiencia de estabilizadores se basa en el contenido de dos o más grupos funcionales (OH y NH, OH y S, P, etc) cada grupo inhibe en forma diferente. Algunos compuestos heterocíclicos contienen N y S (Ej: fenodiazina, alquildo - S - triazinas), y los fenoles que contienen azufre (tiobisfenoles) pueden realizar el pa

pel de mezclas sinérgicas por sí solos (autosinergismo) porque presentan dos clases de actividades antioxidantes.

Otras combinaciones sinérgicas han sido estudiadas por ejemplo los compuestos terminadores de cadena por radicales libres como los absorbedores de radiación U.V. o deactivadores metálicos para prevenir la oxidación. Una combinación de 2 - Mercaptobenzimidazol -- con antioxidantes fenólicos y aminos suministra protección en presencia de Cu o Fe en hule vulcanizado.

Las diferencias en los mecanismos de reacción de estos tipos de estabilizadores les permite actuar independientemente pero con mayor eficiencia que la suma de sus efectos por separado.

La combinación de tres o más estabilizadores suministra un notable efecto sinérgico por ejemplo un absorbedor ultravioleta, un deactivador metálico y un descomponedor de peróxidos, su acción -- cooperativa reduce la actividad del peróxido bajo gran variedad de condiciones ambientales. Cuando estos compuestos se utilizan en -- combinación con compuestos que paran las cadenas de radical libre -- más un inhibidor regenerador tenemos un efecto de sinergismo de -- cinco diferentes estabilizadores para proteger el polímero que contiene impurezas mecánicas y sujeto a fotodegradación y degradación térmica durante su uso. Además debe adicionarse un antiozonante si el polímero es susceptible a la degradación por ozono. La interacción sinérgica del antiozonante se espera sea por lo menos con uno de los estabilizadores.

## CAPITULO V

### ESTUDIOS TEORICOS Y PRACTICOS SOBRE LA DEGRADACION Y ESTABILIZACION DE LA SOLUCION DEL POLIACRILONI-- TRICO (PAN) EN DIMETILFORMAMIDA

Las fibras acrílicas son fibras sintéticas conteniendo fundamentalmente unidades de acrilonitrilo; posee excelentes características físicas por lo que ocupa una posición prominente en el campo textil; el diagrama obtenido por difracción de rayos X del polímero indica desorientación en sus moléculas y cristalinidad parcial, por otro lado el diagrama de difracción de la fibra muestra alta orientación molecular y alta cristalinidad.

Las características de tenacidad y elongación de la fibra acrílica obtenida en procesos en húmedo y en seco se muestran en la siguiente tabla:

	<u>Humedo</u>	<u>Seco</u>
Tenacidad (gramos por denier)	4.6 - 5.0	4.7 - 5.2
% Elongación	15 - 17	15 - 17

Usando un probador tipo péndulo de diseño especial en 24°C y 65% H.R. la resistencia al impacto fue 2.4 - 2.0 gm-cm/den.-cm.

La resistencia a la abrasión de las fibras acrílicas medidas en el laboratorio resultaron excelentes. La demanda de las fibras acrílicas en México en 1975 fue de aproximadamente 54,000 toneladas y el pronóstico de ventas para los siguientes años es muy prometedor.

No obstante la excelente cualidad de la fibra acrílica que la han hecho sustituto adecuado e importante de la fibra de lana natural, sufre también degradaciones que abaten grandemente sus propiedades físicas.

Los estudios que haremos sobre la aplicación de los estabilizadores están encaminados y basados en dos puntos principales.

1.- Estabilización cuando el poliacrilonitrilo está disuelto en la dimetilformamida.- Durante el proceso de elaboración de las fibras acrílicas solo existen dos puntos adecuados en las cuales el estabilizador puede y debe ser parte intrínseca del poliacrilonitrilo: La polimerización y la disolución del polímero en el solvente. En la polimerización como vimos en el capítulo N° II, cuando los estabilizadores se integran a la reacción de polimerización -- producen un efecto retardante que es antagónico (retardante) a la función de los catalizadores, dificultando el control del peso molecular y de las condiciones de reacción. Cuando los estabilizadores se agregan a la solución de PAN (Poliacrilonitrilo) en la dimetilformamida, en la extrusión el solvente se evapora y los estabilizadores que forman parte de la fibra por tener altos puntos de ebullición y continúan presentando efecto estabilizador.

2.- Proceso de extrusión en Seco.- Uno de los procesos más utilizados para producir fibra acrílica es el proceso llamado extruído en seco, en el cual el PAN es disuelto en el solvente generalmente --

dimetil-formamida, este solvente presenta alto punto de ebullición y por tanto baja velocidad de evaporación. La solución contiene de 20 a 30 % de PAN y desde la disolución hasta el extruído, la solución es expuesta a altas temperaturas que van desde 70 a 150°C. Finalmente los filamentos salen de la esprea y pasan a través de una columna en la cual circula aire de 230 - 260°C. La dimetilformamida se evapora y los filamentos coagulan y se enrollan en bobinas a velocidades entre 100 y 300 m/min.

#### Degradación Térmica de la Solución.

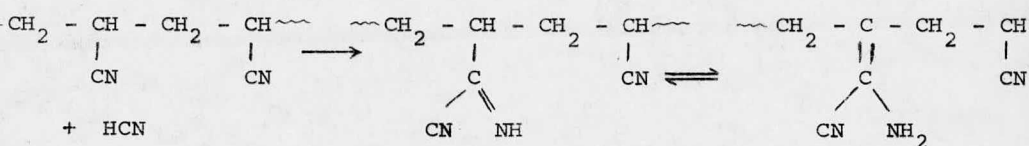
Durante el proceso de manufactura la solución de PAN en dimetilformamida sufre una degradación térmica que se traduce en un cambio de color de la solución de clara a amarilla y si el tiempo de residencia se prolonga la solución puede tornarse café obscura, con ésta degradación se obtiene fibra acrílica amarillenta o café y con abatimiento ensu estructura física y química disminuyendo con eso sus características físicas. Se han observado algunas conclusiones teóricas y prácticas relacionadas con este fenómeno.

a) El polímero se degrada por eliminación secuencial de pequeñas moléculas incluyendo monómero a lo largo de la cadena. Se ha detectado disminución en el peso molecular del polímero hasta de 5.2%, de 80,000 a 170,000 g mol ha disminuido hasta 75,000 y 160,000.

b) Se ha observado que el aumento en la coloración es una forma de degradación, que produce HCN el cuál puede iniciar una reacción de ciclización produciendo estructuras -iminonitrilas o su



correspondiente grupo tautómero:



c) Con el fin de determinar la magnitud de la degradación térmica sufrida por el poliacrilonitrilo en solución, se obtuvo una curva patrón en la cuál relacionamos el % en peso de polipiridina- $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n$  contra lectura en el colorímetro Klett Sumerson ilustrada en la gráfica N° V-A, la piridina líquida fue polimerizada durante 4 horas a temperatura constante de  $90^\circ\text{C}$ , a continuación se enlistan algunas características físicas de la piridina:

Líquido incoloro e higroscópico

Punto de Fusión =  $-42^\circ\text{C}$

Punto de Ebullición =  $115.3^\circ\text{C}$

Densidad Relativa  $\left(\frac{25}{4}\right) = 0.9780$

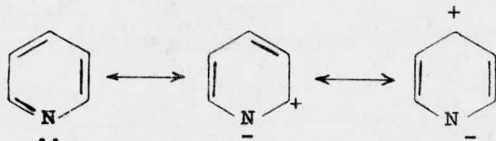
Ind. de Refracción = 1.5073

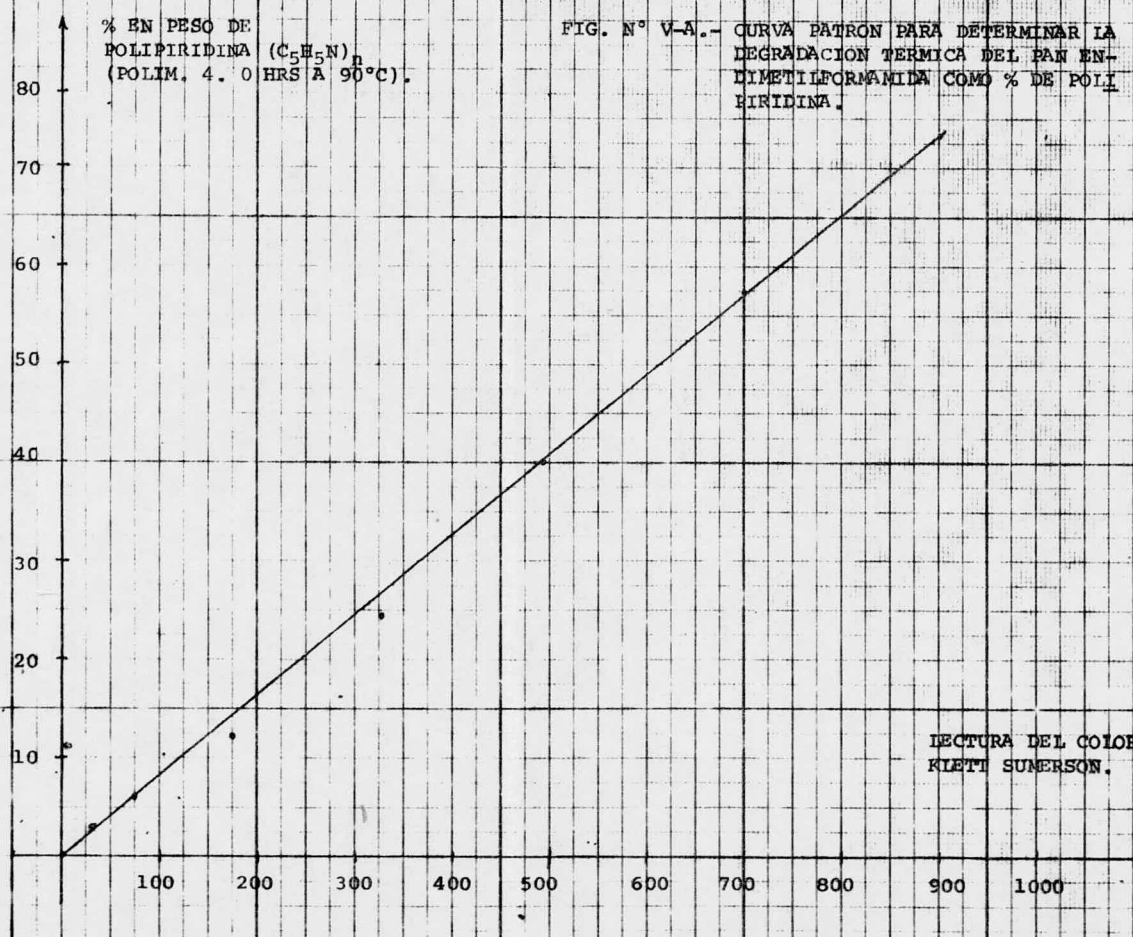
Temp. de Ignición =  $900^\circ\text{C}$

Límites Explosivos, % Volumen Aire  $\leq 1.8$  y  $\geq 12.5$

$\text{Pka} = 5.17$

Formas Resonantes:





Experimentalmente en el laboratorio determinamos la degradación térmica de la solución de polímero en DMF medida en % de polipiridina en peso a varias temperaturas y tiempo constante, Fig. -- V-A.

Con ayuda de la curva patrón de la fig. V-A, pudimos cuantificar la degradación térmica de la solución de policrilonitrilo en dimetilformamida como % de polipiridina, el procedimiento que seguimos fue el que a continuación se describe:

1.- Preparación de la solución al 20% de Poliacrilonitrilo en dimetilformamida.

2.- La solución perfectamente tapada en un matraz erlenmeyer se expuso a temperatura constante en un baño de nujol durante 4.0 HRS.

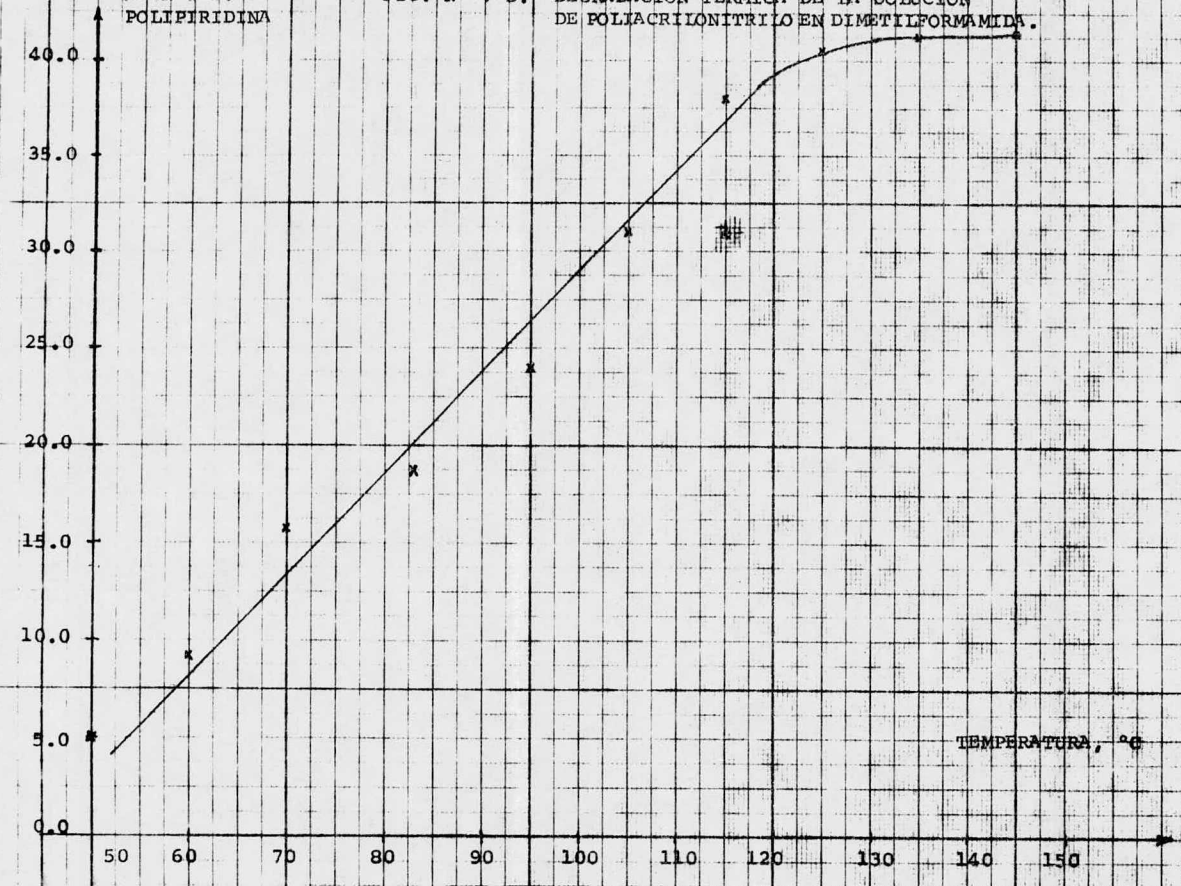
3.- Después de este tiempo se calibró el colorímetro Klett Sumerson con agua destilada y filtro azul con celda rectangular de vidrio.

4.- Se tomó la lectura del color de la solución y se graficó como % de polipiridina. (Ver Fig. V-B).

En la gráfica obtenida se observa que la degradación obedece la ecuación de una línea recta hasta aproximadamente 120°C (39%), punto en el cuál el efecto se torna asintótico hasta 149°C punto de ebullición de la dimetilformamida a 610 mm de Hg (Patm en Zacapu Mich).

% EN PESO DE  
POLIPIRIDINA

FIG. N° V-B.- DEGRADACION TERMICA DE LA SOLUCION  
DE POLIACRILONITRILLO EN DIMETILFORMAMIDA.



Estudios para Impartir Estabilidad Contra la Autoxidación Térmica a la Sol. de PAN en Dimetilformamida.

Para poder formarse un criterio acertado para elegir el tipo de estabilizador adecuado para este tipo de degradación, es importante primero definir el tipo de mecanismo de reacción que obedece a la degradación oxidativa del PAN en dimetilformamida.

Como primer paso surgió la idea que las trazas de catalizador utilizado en la reacción de polimerización podía ser la fuente de radicales libres que iniciaran la degradación. Para confirmar ese hecho a nivel laboratorio se produjo poliacrilonitrilo con diferentes catalizadores, posteriormente se disolvieron en dimetilformamida y se sometieron a una temperatura de 120°C durante 4.0 Hrs los resultados se registran en la tabla V-A.

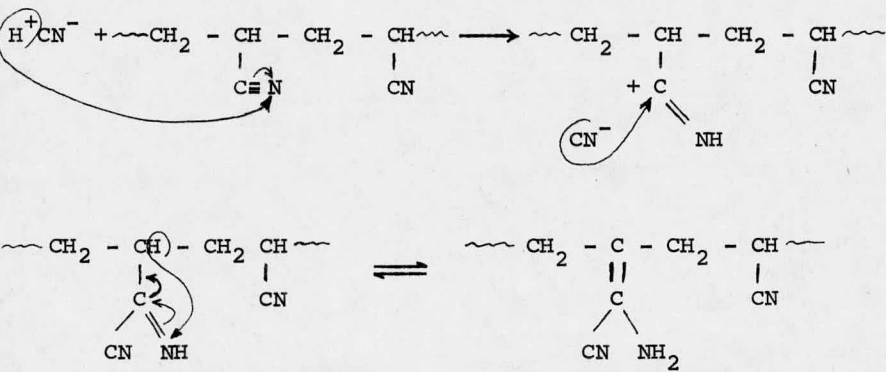
Tabla V-A Resultados de la Autoxidación Térmica de la Solución

Catalizador	% en Peso de Polipiridina
$\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutironitrilo	20
Peróxido de Benzoilo	37
Peróxido de Hidrógeno	33
Perdisulfato de Amonio	34

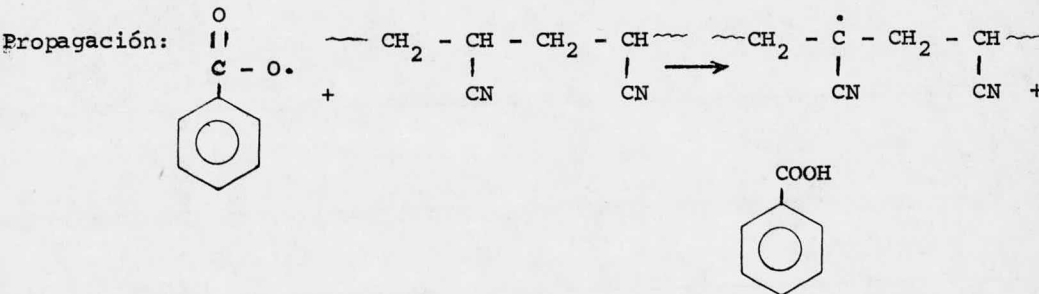
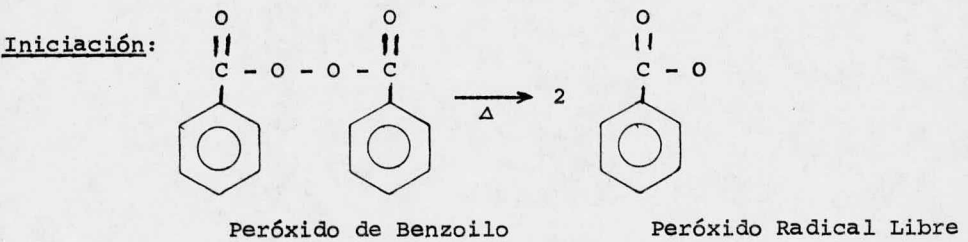
Como se observa en la tabla de resultados los catalizadores que contienen un radical peróxido o bien que lo pueden formar teniendo las condiciones apropiadas como son alta temperatura y presencia

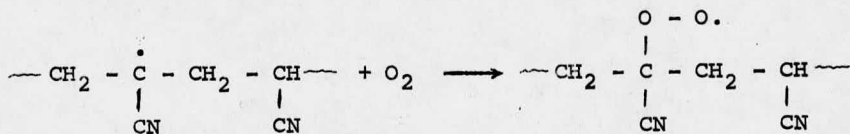
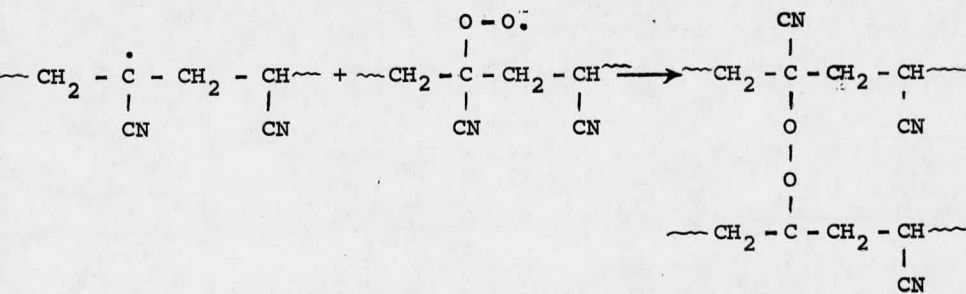
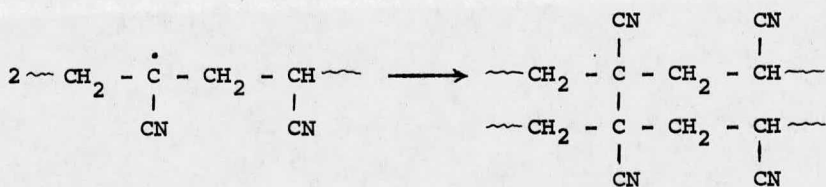
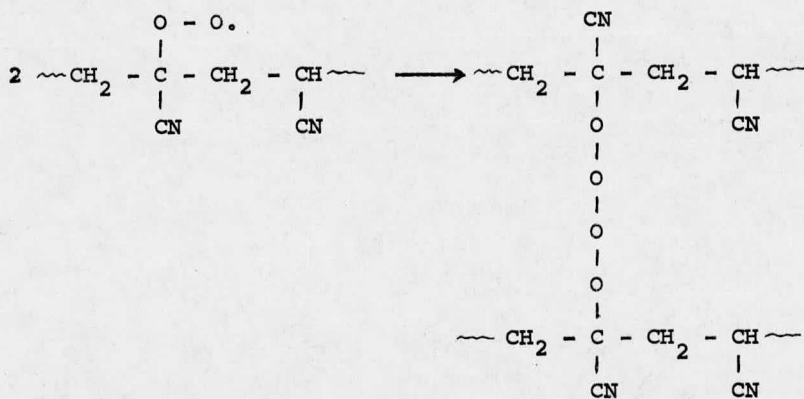
de oxígeno, son los que mayor degradación producen en la solución.

1.- Mecanismo de Reacción de Degradación Térmica en Atmósfera Inerte:



2.- Mecanismo de Reacción de Autoxidación Térmica:



Terminación:

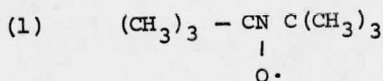
Una vez conocidos o explicados los mecanismos por los cuales se degrada la solución de PAN en dimetilformamida la elección del estabilizador o mezcla de estabilizadores debe estar enfocada directamente a los siguientes aspectos fundamentales:

I.- Características del estabilizador contra la degradación Térmica:

La función o característica mas importante que debe cumplir el estabilizador elegido es la de absorber el ácido formado para prevenir la autocatalización de la reacción degradante. Podemos mencionar algun estabilizador que pueden cumplir ésta función básica:

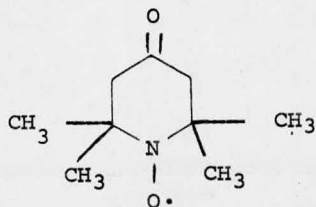
- 1.- N,N' - Difetil-P-Fenilendiamina  $\text{O} - \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{O} - \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{O}$
- 2.- Di -  $\beta$  - NAFTIL - P - Fenilen diamina.
- 3.- Disulfuro de naftilo
- 4.- Dibutil octoato de estaño
- 5.- Estearato de bario

Compuestos atrapadores de radicales libres introducidos en el material pueden terminar la cinética de reacción por combinación directa con los radicales libres propagantes. Radicales estables como dialquil nitroxido tales como Di-terbutil nitroxido (1) y 2,6,6, - tetrametil - 4 - nitroxido piridona (2) reaccionan rápidamente con (R•) radicales para producir un compuesto estable.





(2)



Determinaremos el efecto de varios estabilizadores en forma individual y su efecto sinérgico mediante la aplicación de un diseño factorial de experimentos  $2^n$ , para elegir la mezcla de estabilizadores más idónea para la solución del PAN en dimetilformamida.

El método de experimentación factorial se basa en el análisis de variancia, en este método se seleccionan las combinaciones de -- prueba del total de todas las posibles combinaciones para obtener la información deseada en base y los factores principales y su efecto interactivo. Se utiliza el procedimiento de Yates para analizar los resultados de la prueba.

Diseñamos un experimento para determinar el efecto de los siguientes cuatro estabilizadores en forma individual y su efecto sinérgico.

A.- 2,2,6,6.- tetrametil - 4 - nitroxido piridona

B.- Di - B - naftil -P- fenilen diamina

C.- N,N' - difenil -P- fenilen diamina

D.- Di-terbutil nitroxido

Estos estabilizadores los probamos a dos niveles 0.0 y 0.4% base PAN. c/u.

El número total de pruebas requeridas para el experimento factorial fraccional fue  $2^4 = 16$ . El experimento fraccional es de magnitud =  $16 \times 1/2 = 8$ . Las combinaciones son: (1), ad, bd, ab, cd, -ac, bc, abcd.

La presencia de a, b, c o d en la combinación de prueba indica que el estabilizador A,B,C o D están en su nivel máximo de concentración. Por ejemplo:

$$ad = A_2 B_1 C_1 D_2 = 0.5\%A + 0.5\%D$$

$$abcd = A_2 B_2 C_2 D_2 = 0.5A + 0.5B + 0.5C + 0.5D$$

$$(1) = A_1 B_1 C_1 D_1 = 0 \quad (\text{de prueba sin adición de estabilizador}).$$

El orden de realización de los experimentos así como la identificación por medio de siglas a los estabilizadores fue completamente aleatorio.

El procedimiento de Yates consta de los siguientes pasos:

1.- Hacer una tabla con (n+b) columnas, donde:

$$n = \text{Num. de factores o variables (estabilizadores)} = 4$$

b = 2, para experimento factorial completo y b = 1 para experimento factorial fraccional 1/2.

2.- En la primer columna anotar en orden la combinación de la pruebas y sus resultados correspondientes en la columna núm (2).

3.- En la primera mitad de la columna (3) anotar la suma de pares de resultados consecutivos de la columna (2) y en la segunda -

mitad de la columna (3) anotar las diferencias algebraicas de los pares consecutivos de resultados, de la columna (2).

- 4.- De manera similar obtener las columnas (4) y (5) (Tabla V-B)
- 5.- Estimar la magnitud de los efectos dividiendo los valores de la columna (5) entre  $2^{n-b-1} = 2^{4-1-1} = 4$
- 6.- Para determinar con 90% de nivel de confiabilidad los factores que tienen efecto significativo en estabilizar la solución de PAN en dimetilformamida, es necesario estimar el error experimental. En el caso del experimento fraccional el error experimental esta involucrado en el efecto interactivo o sinérgico de los estabilizadores. Por consiguiente este efecto inicialmente lo eliminaremos para poder determinar en forma individual el efecto de cada estabilizador y posteriormente lo involucramos para determinar el efecto sinérgico (interactivo).

Tabla V-B Método de Análisis de Yates

(1)	(2)	(2)'	(3)	(4)	(5)	Efecto Estima	Magnitud de efecto.
Combinación de prueba.	Degradación como % en peso de Polipiridina.	Efecto estabi- liza- dor (Di- ferencia).				do.	
(1)	39	0	9	24	104	T	26.0
ad	30	9	15	80	2	A	0.5
bd	27	12	40	0	6	B	1.5
ab	36	3	40	2	-8	AB+CD	-2.0
cd	17	22	9	6	56	C	14.0
ac	21	18	-9	0	2	AC+BD	0.5
bc	22	17	-4	-18	-6	BC+AD	-1.5
abcd	16	23	6	10	28	D	7.0
Total	104						

### I.- Efecto de los estabilizadores individualmente:

En primer caso calcularemos el error experimental, usando la suma de los cuadrados de las interacciones como un error  $s$

$$(-8)^2_{AB+CD} + (2)^2_{AC+BD} + (-6)^2_{BC+AB} = 104$$

Dividiendo la suma de los cuadrados entre  $2^{n-b}$ , donde  $\delta$  es el número de interacciones incluido:

$$s^2 = \frac{104}{2^3 \times 3} = \frac{104}{24} = 4.33$$

$$s = 2.08, \text{ (error experimental + efecto interactivo)}$$

### 7.- Calcular

$$K = s \sqrt{2^{n-b}} (t/\delta^\alpha)$$

Donde  $\alpha = 1 - \text{nivel confianza} = 1 - 0.9$

$$= 0.1$$

$$\delta = 3$$

$$t/\delta^\alpha = 0.1 \text{ (de tablas)} = 1.638$$

$$K = 2.08 \sqrt{8} (1.638)$$

$$K = 9.64$$

8.- Para que el efecto de algún estabilizador con nivel de confiabilidad de 90%, sea significativo, el valor absoluto en la columna (5) debe ser mayor de 9.64. Como  $C = 56$  y  $D = 28$  se concluye que los estabilizadores N,N' Difenil -P. Felniendiamina y el Di-Terbutil nitroxido tienen efecto significativo para reducir la degradación del PAN en dimetilformamida.

## II.- Efecto sinérgico de los estabilizadores:

Eliminaremos el error  $s$  que involucra tanto el error experimental como el efecto interactivo o sinérgico de los estabilizadores es decir supongamos el error experimental a cero.

7.- Calcular

$$K = \sqrt{2^{n-b}} \left( t / \sigma \right)$$

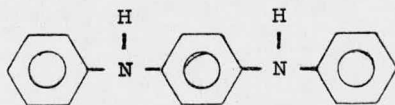
$$K = \sqrt{8} (1.638) = (2.828) (1.638)$$

$$K = \boxed{4.63}$$

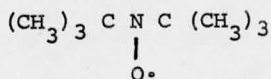
8.- El efecto del estabilizador B y los efectos interactivos o sinérgicos de AB + CD y BC + AD son mayores de 4.63 por tanto reducen también en menor efecto la degradación térmica y oxidativa de la solución de PAN en dimetilformamida.

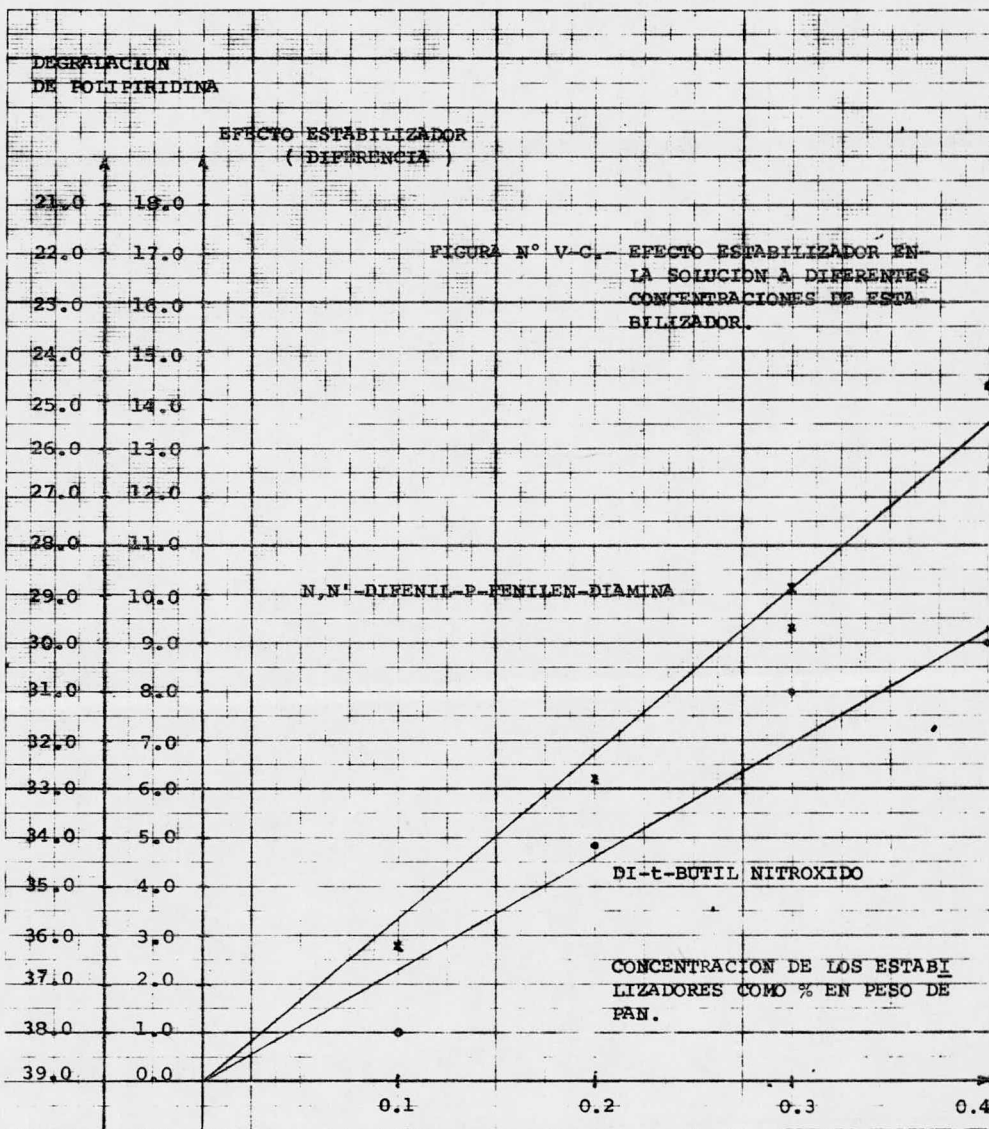
Por medio de este diseño factorial fraccional hemos seleccionado los estabilizadores hasta adecuados para evitar la degradación térmica y la auto-oxidación de la solución del PAN en dimetilformamida y ellos son:

1.- N,N' - difenil -P- fenilen diamina (N,N'-DFFD)



2.- Di-t-butyl nitroxido (Di-t BN)





Determinación experimental de la relación óptima en la mezcla de -  
estabilizadores.

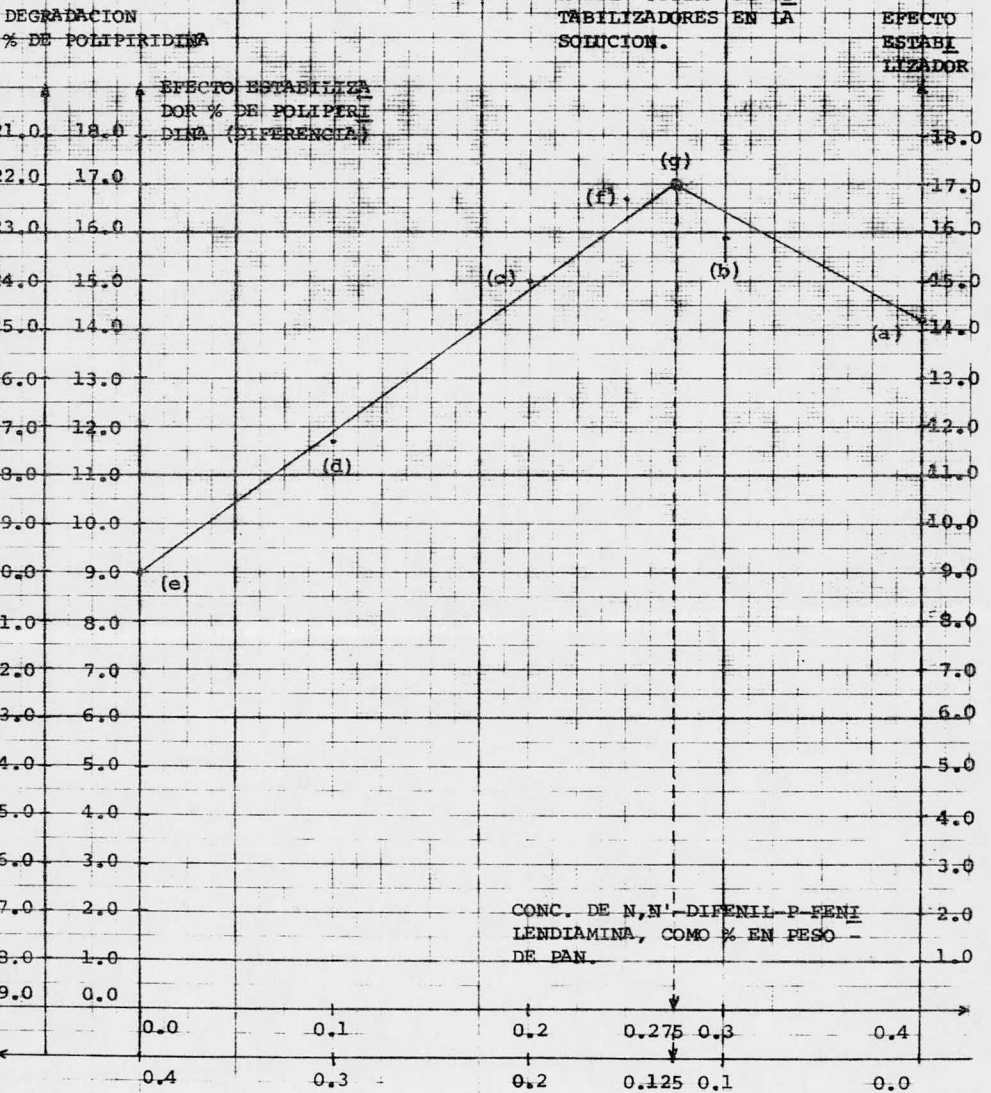
Por medio de la experimentación clásica determinaremos ahora la relación de la N,N' -Difenil-P-Fenilendiamina y el Di-t- butilmitroxido en la cual obtenemos un efecto sinérgico máximo para abatir la degradación sufrida por la solución de PAN en dimetilformamida.

La gráfica V-C muestra el efecto estabilizador a diferentes - concentraciones de los dos compuestos estabilizadores en forma individual como sigue:

(1)	(2)	(3)
Concentración del Estabilizador como % en peso de PAN	Resultado de Degradación como % en peso de Polipiridina	Efecto Estabilizador 39.0 - resultado col. (2)
<u>N,N'-DPFD:</u>		
0.1	36.2	2.8
0.2	32.8	6.2
0.3	29.7	9.3
0.4	24.8	14.2
<u>Di-t-BN:</u>		
0.1	38.0	1.0
0.2	34.2	4.8
0.3	31.1	7.9
0.4	30.0	9.0

El mayor efecto estabilizador de la N,N' - DPFD se observa los datos obtenidos, así como en la pendiente de las rectas sobre el - -

FIGURA N° V-D. -- DETERMINACION DE LA MEZCLA OPTIMA DE ESTABILIZADORES EN LA SOLUCION.



CONC. DE N,N'-DIFENIL-P-FENILENDIAMINA, COMO % EN PESO DE PAN.

CONCENTRACION DE DI-t-BUTIL NITROXIDO COMO % EN PESO DE PAN.



Experimentación:

(1)	(2)	(3)	(4)
Relación en la mezcla de N,N' -DPFD y Di-t-BN.	Concentración en la mezcla como % base BACN.	Resultado de la degradación como % en peso de Polipiridina.	Efecto Estabilizador de la mezcla 39 - (3)
<u>Primer paso:</u>			
a) 0.4 y 0.0	0.4	24.8	14.2
b) 0.3 y 0.1	0.4	23.1	15.9
c) 0.2 y 0.2	0.4	24.0	15.0
d) 0.1 y 0.3	0.4	27.3	11.7
e) 0.0 y 0.4	0.4	30.0	9.0
<u>Segundo paso:</u>			
f) 0.250 y 0.150	0.4	22.3	16.7
g) 0.275 y 0.125	0.4	22.0	17.0

Di-t-BN, 35.5 ys 22.5.

Los proveedores y fabricantes de compuestos estabilizadores de plásticos en general recomiendan que la concentración adición máxima del estabilizador o mezcla de estabilizadores sea 0.4 % en peso base polímero con el fin de conservar las características físicas del producto final ya que generalmente estas se abaten en forma proporcional. En base a esta recomendación se determinó experimentalmente la relación de la mezcla de N,N' - DFPD y Di-t-BN la cuál se encuentra ilustrada en la gráfica V-D, en el eje de las ordenadas se encuentra el efecto estabilizador de la mezcla y en el eje de las abcisas se encuentra la relación de la mezcla de los estabilizadores de tal forma que la suma de ambos sea igual a 0.4% base PAN, de la siguiente manera:

## CAPITULO VI

### "LA RETARDANCIA A LA FLAMA"

La combustión de los polímeros representa la oxidación térmica en extremo que se caracteriza por arder humeando sin flama ó bien arder vigorosamente con flama degradando el material orgánico. La protección del polímero contra el medio ambiente es de importancia económica pero la estabilización contra el fuego es para evitar daños humanos aplicando aditivos resistentes al fuego, retardantes de flama o resistentes a la flama en plásticos y fibras evitando también la toxicidad de los gases de combustión.

El peligro latente de fuego en los polímeros comunes ha generado una legislación para limitar su aplicación en ciertas áreas, particularmente en las áreas textiles y de construcción. Ante tal requerimiento de seguridad surgió la necesidad de buscar compuestos resistentes a la combustión, que formaran una barrera parcial contra el fuego, que su flamabilidad fuese relativa y que no propagaran el fuego rápidamente: los retardantes de flama ó compuestos resistentes al fuego.

La velocidad de combustión de los polímeros es dependiente fundamentalmente de un fenómeno físico. La turbulencia y difusión del gas; la conducción, convección y radiación de la transferencia de calor; la volatilidad del polímero, punto de fusión y relación superficie/volumen son factores no químicos que influyen en la ignición y velocidad de combustión. Las características morfológicas -

del estado sólido tienen poca influencia debido a las reacciones de combustión ocurren arriba del punto de fusión.

Se han utilizado con éxito dos formas para hacer los polímeros menos inflamables. En la primera de ellas se han sintetizado materiales específicos de alta estabilidad térmica y oxidante, desafortunadamente los altos costos y la falta de algunas propiedades ha restringido su uso. En la segunda forma se ha combinado el uso de aditivos física o químicamente en la superficie ó en la masa de los polímeros normalmente inflamables, pero la estabilidad térmica de los polímeros no ha aumentado. Sin embargo existen aditivos que son inhibidores específicos del fuego como característica intrínseca, los cuales se han probado y se han obtenido resultados positivos y por consiguiente nos dedicaremos a su estudio.

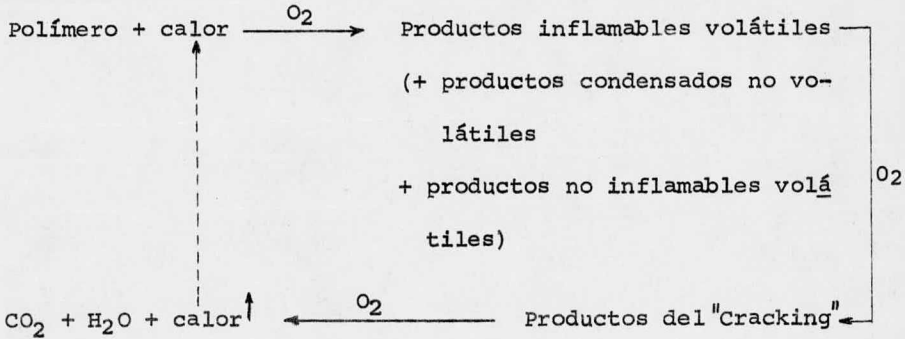
Pocas formas fundamentales existen para prevenir la combustión de los polímeros y fueron conocidas antes de los materiales sintéticos. Las sales fosfatadas fueron reportadas en 1821 por Gay Lussac entre otras como retardante del fuego de la celulosa.

#### Consideraciones Macroscópicas de la Inflamabilidad de los Polímeros

En cualquier fuego el oxígeno, calor y combustible forman el clásico triángulo necesario para mantener la combustión. La eliminación parcial de alguno de estos tres elementos, disminuye la velocidad de combustión y cuando la velocidad de terminación excede la velocidad de rotura de cadena (iniciación) la flama se extingue. Por lo tanto el bloqueo de alguno de los elementos o bien de la com

binación de dos o bien de los tres retardaría la combustión.

El diagrama típico de la combustión de un polímero sería el siguiente:



El material se calienta inicialmente en aire por medio de una fuente externa y se degrada eventualmente para dar productos volátiles de la pirólisis. Dependiendo de la inflamabilidad de estos gases y su velocidad de evolución, ellos pueden prenderse a una temperatura mínima cuando están en contacto con una fuente de calor externa, quemándose a una velocidad dada. Parte del calor generado retroalimenta a otra parte del polímero, volatilizándolo. Si el calor retroalimentado es suficiente el ciclo completo llega a mantenerse por sí mismo después de que se retira la fuente inicial de calor. El calor transferido por convección contribuye a que la retroalimentación sea extremadamente eficiente. Cuando la velocidad de mezclado entre el oxígeno y los gases pirolíticos se incrementa por corrientes de aire turbulentas, las situaciones de incendio llegan a ser catastróficas en corto tiempo.

El equilibrio que se establece al quemarse un polímero es un complejo proceso secuencial, el cuál incluye la velocidad de evolución (volatilidad) de los gases pirolíticos, la velocidad de reacción con el oxígeno y finalmente la velocidad de flujo del calor - generado al polímero. Cualquier perturbación en este equilibrio -- puede interrumpir el ciclo en una o más de estas etapas. Los medios específicos para producir tales interrupciones constituyen las inhibiciones las cuáles consideraremos posteriormente.

Para continuar adelante necesitamos definir algunos conceptos:

Flama premezclada.- Una mezcla de combustible y gases oxidantes -- que se mezclan antes de la ignición.

Flama de difusión.- Una mezcla de combustible y gases oxidantes -- que se mezclan por difusión simultáneamente con la combustión. Ejemplo una vela de parafina encendida ilustra este tipo de flama.

Límite de inflamabilidad.- La composición empírica combustible-oxidante que define el punto ó relación de concentraciones en el que la mezcla gaseosa se quema o no se quema. La premezcla combustible-aire generalmente tiene dos límites de inflamabilidad un límite rico y otro escaso en combustible, en todo el rango la mezcla se puede quemar.

### Determinación del Índice de Oxígeno

La flama consta de una compleja interacción de reacciones por-radicales, la retroalimentación y convección del calor hacen difícil la medición reproducible de la inflamabilidad de combustibles o los efectos al adicionar inhibidores.

Existen dos métodos generales para medir la velocidad de combustión y los límites de inflamabilidad de los monómeros y de los polímeros.

La velocidad de combustión en los polímeros se mide quemando el material bajo condiciones cuidadosamente controladas. Estas pruebas son demasiado laboriosas y no siempre reproducibles. Las mediciones del límite de inflamabilidad, por el contrario son totalmente reproducibles porque la inflamabilidad es una característica intrínseca de los polímeros puros.

En base a este principio, Fenimore y Martin inventaron el método para determinar el índice de oxígeno. En esta prueba la flama del polímero en combustión se enfría y se diluye la concentración de oxígeno mediante la adición de gas inerte, el cual se adiciona hasta que la mezcla gaseosa oxígeno-gas inerte forma la atmósfera para que la combustión se extingue; la fracción de oxígeno justo antes de la extinción se define como índice de oxígeno. Este método siempre es reproducible sobre 1 % a flujo constante, se utiliza para determinar la velocidad de inflamabilidad de varios gases y combustibles líquidos y también para medir los efectos de inhibidores-

TABLA VI-A Indices de Oxígeno de Varios Materiales.

Materiales	Indice de Oxígeno	Materiales	Indice de Oxígeno
<u>Gases</u>		<u>Polímeros</u>	
Hidrógeno	0.054	Policimtileno	0.150
Monóxido de Carbono	0.076	Poli(óxido de etileno)	0.150
Formaldehido	0.071	Poli(óxido de fenileno)	0.28-0.29
Acetileno	0.085	Poli-etileno	0.175
Etileno	0.105	Polipropileno	0.175
Metano	0.139	Polibutadieno	0.183
Etano	0.118	Poliestireno	0.182
Propano	0.127	Poli (metacrilato de metilo)	0.173
		Nylon	0.24
		Policarbonato	0.26-0.28
		Polisulfona	0.30
		Politetrafluoretieno	0.95
		Carbón (electrodo)	0.635
		Poli (alcohol vinílico)	0.215
		Poli (fluoruro de vinilo)	0.216
		Poli 3,3-bis (clorometil)oxetano	0.232
		Poli (cloruro de vinilo)	0.45-0.49
		Poli (fluoruro de vinilideno)	0.437
		Poli (cloruro de vinilideno)	0.60
<u>Líquidos y Ceras</u>			
Alcohol metílico	0.111		
Alcohol n-Octílico	0.132		
Acetona	0.129		
n-Pentano	0.133		
n-Decano	0.135		
Ciclohexano	0.134		
Benceno	0.133		
Parafina	0.160		
<u>Materiales de Celulosa</u>			
Celulosa (algodón)	0.186		
Acetato de celulosa	0.168		
Butirato de celulosa	0.188		
Madera de abedul	0.205		
Madera de roble rojo	0.227		



halogenados en la difusión gaseosa de la combustión. El índice obtenido es inversamente proporcional a la inflamabilidad del polímero. En la tabla No. VI-A se enlistan los índices de oxígeno de algunos materiales, de los resultados obtenidos en esa tabla se observa lo siguiente:

1.- La concentración necesaria de oxígeno para la combustión se incrementa si el combustible cambia de gas a líquido a sólido, ya que requiere calor de vaporización.

2.- Los polímeros que no contienen hidrógeno o contienen una pequeña parte de él se encuentran entre los menos inflamables.

3.- Los polímeros clorados son muy difíciles de quemar.

4.- El valor de índice de oxígeno igual a 0.21 es el límite de la inflamabilidad y la no inflamabilidad de los polímeros en aire.- El valor 0.27 por definición práctica pertenece a los plásticos que se extinguen por sí mismos.

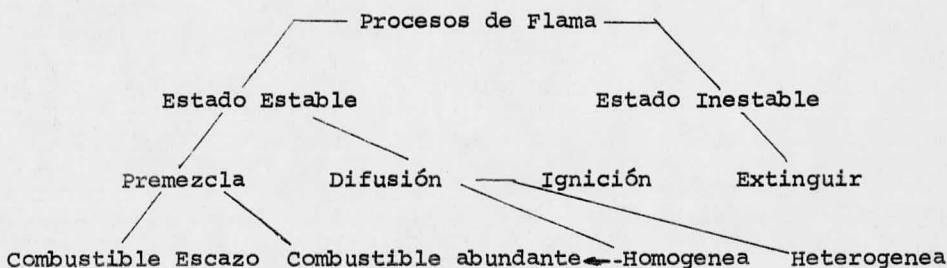
5.- Algunos polímeros se queman completamente y otros no: poli (metil metacrilato), polietileno, polipropileno y politetrafluoroetileno todos se queman limpiamente sin humo, carbón ni formación de residuos. El poli (cloruro de vinilo) y policarbonato se queman produciendo mucho humo y formación de carbón. El poliestireno no deja residuo de carbón cuando se quema pero produce mucho humo.

#### Reacciones de Combustión de los Polímeros y su Supresión

Una de las formas más prácticas y efectiva de retardar la flama de los polímeros es incorporar aditivos que vaporizan en la com-

bustión y funcionan como inhibidores.

La Química de la Flama:



Los procesos de flama se caracterizan por sus estados estable e inestable. La fase final del equilibrio de la combustión se pueden clasificar en flamas premezcladas y flamas de difusión. La velocidad de la flama premezclada está controlada por la cantidad de combustible y oxígeno y la velocidad de la flama de difusión depende de que tan rápido pueda emigrar el oxígeno del medio al combustible.

La combustión de los polímeros es el caso de difusión de flama homogénea o heterogénea por consiguiente las propiedades de la difusión deben considerarse con mayor detalle.

Cuando una corriente de hidrocarburo gaseoso se quema en oxígeno puro la velocidad de oxidación se controla por difusión por ejemplo: dada una premezcla etileno-oxígeno la flama consume una cantidad de oxígeno a una velocidad de  $4 \text{ mol/cm}^3/\text{seg}$ . Si reducimos la alimentación de oxígeno a  $6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3/\text{seg}$ . se incrementa la velocidad de difusión pero disminuye la velocidad de oxidación.

La adición de gas inerte a la atmósfera de oxígeno logra un efecto similar en el cual la velocidad de reacción se reduce por enfriamiento y dilución sin afectar grandemente la velocidad de difusión del oxígeno.

### Inhibición de la Flama

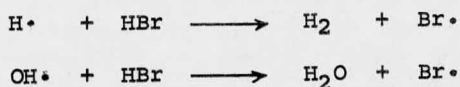
Inhibición Física.- Los inhibidores de flama operan por mecanismos físicos y/o químicos. Los inhibidores químicos son más prácticos pero los materiales tales como agua ó gas inerte deben ser mencionados como efectivos enfriadores y diluyentes. El índice de oxígeno del poli(metil-metacrilato) es 0.175 en nitrógeno, 0.135 en argón, 0.190 en helio y 0.253 en dióxido de carbono. El efecto de dilución es constante entre varios gases pero el decremento de temperatura es función tanto de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) como de la conductividad térmica del gas ( $K$ ). Con excepción del helio la relación, oxígeno/gas inerte es linealmente dependiente de la capacidad calorífica de los gases mencionados. El helio es el único caso en el que su baja capacidad calorífica es contrarrestada por su gran conductividad térmica; por tanto se enfría más eficientemente que el argón.

Inhibición Química.- Contrariamente a los inhibidores gaseosos, los retardantes de flama químicos no producen cambio significativo en el calor producido por la flama y por tanto no afectan la termodinámica global del sistema. Ellos actúan alterando la velocidad de reacción interfiriendo en un paso importante en el proceso de com--

bustión. Existen dos tipos de deactivación: en un caso los pasos de propagación son retardados por medio de "secuestro" de los radicales libres esenciales, mientras en el segundo caso, dos radicales son catalíticamente recombinados por un tercer elemento. Ambos mecanismos tienen aplicación práctica en el proceso de retardación de la flama en los polímeros (1.- Atrapadores de Radicales. 2.- Recombinación Catalítica de Radicales).

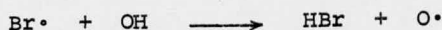
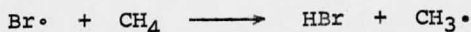
### 1.- Atrapadores de Radicales.

Los compuestos más comunes de resistencia al fuego son haluros orgánicos, son catalizadores para bajas temperaturas de oxidación.- La oxidación en la fase de vapor es un proceso que forma radicales H, OH, O ó HO<sub>2</sub> la acción retardante consiste en adicionar compuestos por ejemplo halogenados para atrapar los radicales libres formados:



Los radicales áltamente activos como el Hidroxilo y el Hidrógeno no reaccionan preferentemente con el Haluro de Hidrógeno producido por pirólisis de los Haluros orgánicos para producir un átomo libre del Halógeno. La pequeña cantidad formada del Haluro de Hidrógeno compete efectivamente con la propagación de radicales libres del combustible debido a que posee baja energía de activación para su formación. El radical Halógeno producido es mucho menos reactivo --

que los radicales de la propagación y por consiguiente retarda la combustión. El radical Halógeno cuando reacciona con el Hidrocarburo o con los radicales Hidroxi ó Hidrógeno regenera el Haluro de Hidrógeno retardando más aún la combustión:



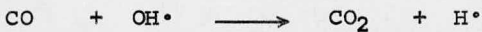
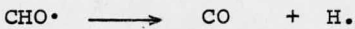
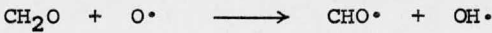
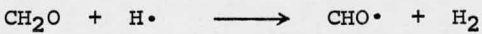
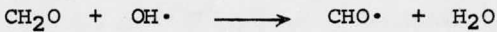
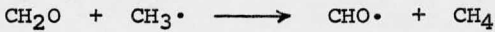
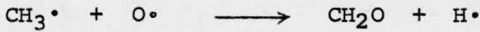
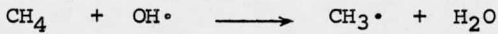
Las observaciones más importantes sobre el mecanismo de inhibición de los compuestos orgánicos halogenados son las siguientes:

(a) El orden de reactividad de inhibición de los compuestos halogenados es:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}$

Esto está de acuerdo con el orden de reactividad en los pasos antes mencionados.

(b) Se ha demostrado que a 500°C la reacción de inhibición ocurre 1300 veces más rápida que la reacción retardada a altas temperaturas, esto demuestra que la inhibición química es más efectiva a temperaturas cercanas al punto de ignición.

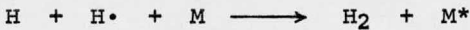
(c) En el mecanismo de combustión del metano inhibido con bromuro de Hidrógeno, la oxidación del metano no sucede mientras el bromuro de Hidrógeno no se consume totalmente, esto se debe a que la concentración de moléculas de Hidrógeno y el formaldehído decrece en concentración e inhibe la flama.

Mecanismo de Combustión.

## Cadena Retardada



## Terminación



El Br y el Cl son los Halógenos más utilizados en la supresión de combustión de polímeros. El Iodo es demasiado inestable y los -- compuestos de Floro son ineficientes como retardantes de flama. El teflón se quema sólo en 95% de oxígeno pero su extrema estabilidad -- puede ser transferida a otras sustancias en las cuales se ha -- mezclado.

En 1957 Friedman y Levy obtuvieron una tabla de resultados de -- como los compuestos orgánicos e inorgánicos afectan la curva de fla -- mabilidad del n-Heptano en aire, en la siguiente tabla se enlistan --

las concentraciones mínimas en volumen que se requieren para extinguir la flama:

TABLA VI-B. Evaluación de Compuestos para Extinguir la Flama del n-Heptano en Aire.

Temp. ambiente, 500 mm Hg Presión Absoluta.

<u>Fórmula del Compuesto</u>	<u>Nombre del Compuesto</u>	<u>Cima en la Curva de Flamabilidad, % Vol.</u>
$\text{CBr}_2\text{F}_2$	Dibromo-difluoro-metano	4.2
$\text{CBr}_3\text{F}$	Tribromo-floro-metano	4.3
$\text{CF}_3\text{CHBrCH}_3$	2-bromo-1,1,1-trifluoro-propano	4.9
$\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$	1,2-dibromo-tetrafluoro-etano	4.9
$\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$	Tetrafluoro-1,2-di-iodoetano	5.0
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	Dibromo-metano	5.2
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$	Pentafluoro-iodo-metano	5.3
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	3-bromo-1,1,1-trifluoro-propano	5.4
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$	Ioduro de etilo	5.6
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Br}$	Bromo-pentafluoro-etano	5.6
$\text{CH}_3\text{I}$	Ioduro de metilo	6.1
$\text{CBrF}_3$	Bromo-trifluoro-metano	6.1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	Bromuro de etilo	6.2
$\text{CH}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_3$	1-bromo-2,2-difluoro-propano	6.3
$\text{CClF}_2\text{CHBrCH}_3$	2-bromo-1-cloro-1,1-difluoro-propano	6.4
$\text{CHBr}_2\text{F}$	Dibromo-fluoro-metano	6.4
$\text{CBrF}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1,2-dibromo-1,1-difluoro-etano	6.8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$	2-bromo-1,1,1-trifluoro-etano	6.8
$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{F}_5$	Perfluoro (etil-ciclohexano)	6.8
$1,3\text{-C}_6\text{F}_{10}(\text{CF}_3)_2$	Perfluoro (1,3-dimetil-ciclohexano)	6.8
$1,4\text{-C}_6\text{F}_{10}(\text{CF}_3)_2$	Perfluoro (1,4-dimetil-ciclohexano)	6.8
$\text{CF}_3\text{I}$	Trifluoro-iodo-metano	6.8
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$	1-bromo-2-cloro-etano	7.2
$\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{Br}$	2-bromo-1-cloro-1,1-difluoroetano	7.2
$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$	Perfluoro (metil-ciclohexano)	7.5
$\text{C}_7\text{F}_{16}$	Perfluoro-heptano	7.5
$\text{CH}_2\text{BrCl}$	Bromo-cloro-metano	7.6
$\text{CHBrF}_2$	Bromo-difluoro-metano	8.4
$\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$	1,1,2-tricloro-trifluoro-etano	9.0
$\text{CBrClF}_2$	Bromo-cloro-difluoro-metano	9.3
HBr	Bromo de hidrógeno	9.3
$\text{CH}_3\text{Br}$	Bromuro de Metilo	9.7
$\text{CF}_2\text{-CHBr}$	Bromuro de 2,2-difluoro-vinilo	9.7
$\text{C}_4\text{F}_{10}$	Perfluoro-butano	9.8
$\text{SiCl}_4$	Tetracloruro de silice	9.9
$\text{CBrF}_2\text{CBrClF}$	1,2-dibromo-2-cloro-1,1,2-trifluoro-etano	10.8
$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	1,2-dicloro-tetrafluoro-etano	10.8
$\text{CCl}_4$	Tetracloruro de carbono	11.5
$\text{CF}_3\text{CHClCH}_3$	2-cloro-1,1,1-trifluoro-propano	12.0
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3-cloro-1,1,1-trifluoro-propano	12.2
$\text{CClF}_3$	Cloro-trifluoro-metano	12.3
$\text{CF}_3\text{CF}_3$	Hexafluoro-etano	13.4
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	Dicloro-difluoro-metano	14.9
$\text{CHCl}_3$	Cloroformo	17.5
$\text{CHF}_3$	Trifluoro-metano	17.8
$\text{CHClF}_2$	Cloro-difluoro-metano	17.9
$\text{C}_4\text{F}_8$	Octafluoro ciclo-butano	18.1
$\text{SF}_6$	2-bromo-1-cloro-1,1-difluoro-etano	20.5
$\text{BF}_3$	Trifluoruro de Boro	20.5
$\text{PCl}_3$	Trifluoruro de fósforo	22.5
HCl	Cloruro de hidrógeno	25.5
$\text{CH}_4$	Tetrafluoruro de carbono	26.0
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono	29.5
$\text{H}_2\text{O}$	Agua	8.0
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{NC}_3\text{F}_7$	Hepta-deca-fluoro (N,N'-dietil-propilamina)	8.5
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dicloro-metano	11.0

De la tabla obtenemos los siguientes datos para fines comparativos.

CH <sub>3</sub> Br	9.7	contra	CH <sub>3</sub> I	6.1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	6.2	contra	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	5.6
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5.2	contra	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11.0
HBr	9.3	contra	HCl	25.5

Con esto demostramos una vez más la efectividad de los halógenos.

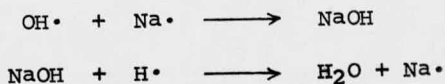


Entre los compuestos retardantes de flama sobresalen principalmente los que están formados por los elementos P, Sb, B, Cl y Br.

## 2.- Recombinación Catalítica de los Radicales Libres.

Por mucho tiempo se ha observado que algunos metales, óxidos metálicos o sales metálicas actúan como inhibidores de flama, por ejemplo la efectividad de bicarbonato de sodio como extinguidor de fuego ha sido explicada solo porque libera dióxido de carbono. Las superficies de vidrio se ha observado deactivan las reacciones de combustión hidrógeno-oxígeno a ciertas presiones.

El bicarbonato de sodio en polvo es un inhibidor homogéneo de la flama, el átomo de sodio es un intermediario muy activo:



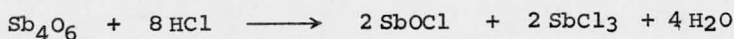


Los requerimientos para tal catalizador son las siguientes:

- a) Que sea volátil y homogéneo en la fase gaseosa.
- b) Que el intermediario tenga tal energía de unión para sobrevivir hasta, reaccionar con el segundo radical, pero
- c) Que no sea demasiado estable que sea inerte a esta reacción.

Para tal finalidad se han producido muchas sales finamente divididas (polvo) para extinguir el fuego de diversos materiales pero para los polímeros no son adecuados porque no cumplen el primer requisito.

Los inhibidores de flama para polímeros son heterogéneos, consisten en aditivos metálicos que presentan gran volatilidad para ser transportados a baja temperatura (relativamente) de la superficie del polímero a la flama. El óxido de antimonio por sí solo, no es efectivo pero combinado con un hidrocarburo halogenado cumple este requerimiento:



Cuando el óxido de antimonio se adiciona al polietileno el índice de oxígeno de una muestra quemada no se incrementa significativamente pero cuando se quema la misma cantidad a la cuál se ha adicionado un compuesto clorinado, el índice de oxígeno del polietileno se incrementa de 0.18 a 0.26. El cloro es necesario para la vaporización del pesado antimonio en la flama; el cloruro de hidrógeno formado bajo condiciones de combustión reacciona con el óxido de antimonio para producir un haluro volátil u oxihaluro el cuál reduce la --

cantidad de oxígeno en la zona de combustión y reacciona con los radicales libres. Fenimore mediante los siguientes experimentos describió que la inhibición primeramente actúa en la flama y después en la flama condensada:

1.- Análisis de los residuos de ceniza del polietileno clorado al cuál se adicionó  $Sb_4O_6$ , mostró que cuando la combustión ha sido inhibida, el antimonio ha vaporizado.

2.- Los gases de combustión tomados exactamente de la superficie de combustión del polietileno clorado contienen óxido de antimonio mostrando la distribución original del polímero (hidrocarburo), evidencia que las reacciones en la fase condensada son independientes del óxido adicionado.

Los compuestos de fósforo se creyó inhibían la combustión en la fase condensada, existe evidencia que cuando el elemento se volatiliza en la flama, la inhibe. Fenimore mostró que la inhibición del polietileno es independiente de la estructura del compuesto fosforado, a iguales concentraciones de trifenil fosfato y fosfito se incrementa similarmente el índice de oxígeno. Jaques mostró que la trimetoxifosfina es dos veces más eficiente que el tetracloruro de carbono para retardar la flama del metano en aire. Desafortunadamente el punto de vista mecanismo de reacción para los compuestos fosforados en la retardancia a la flama ha sido poco estudiado.

#### Compuestos Retardantes de Fuego-Referencia General

Existen dos referencias que deben ser tomadas en cuenta sobre-

los aspectos relacionados a los retardantes del fuego. La primera es una publicación del simposium de la Universidad de Londres en 1961 el cuál cubre los aspectos fundamentales en este campo y el segundo es el libro de Madorsky del National Bureau of Standards el cuál comprende la conducta térmica de los materiales.

### Sinergismo

El sinergismo lo hemos definido como el caso en el cuál el efecto de dos aditivos o compuestos es mayor que la suma de los efectos de cada componente considerado individualmente. Este fenómeno también se presenta en la retardancia a la flama, por ejemplo: el sinergismo que se presenta al utilizar compuestos nitrogenados reduce la cantidad necesaria de retardantes a base de fósforo no obstante los compuestos nitrogenados no representan un papel importante en los retardantes de flama, son efectivos en nylon y aminoplásticos. La siguiente combinación produce el mismo grado de retardancia:

<u>% P</u>	<u>% N</u>
3.5	0.0
2.0	2.5
1.4	4.0
0.9	5.0

En el poliuretano se requiere 1.5 % de fósforo mientras que en poliéster se requiere 5 % de P. La principal diferencia entre los dos polímeros es la presencia de 10% de Nitrógeno en el uretano. La aromaticidad y la naturaleza heterogenea de las cadenas principales son similares en ambos compuestos.

Existe también un verdadero sinergismo en los sistemas fósforo-halógeno y trióxido de antimonio-halógeno. Algunos ejemplos son los siguientes:

Poliiolefinas	5% P $\equiv$ 0.5 % P + 7% Br $\equiv$ 20% Br
Acrilatos	5% P $\equiv$ 1% P + 3% Br $\equiv$ 16% Br
Poliacrilonitrilo	10-12% Br $\equiv$ 2% Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> + 6% Br
Epoxis	13-15% Br $\equiv$ 3% Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> + 5% Br

La explicación del efecto sinérgico del sistema fósforo-halógeno es similar al sistema trióxido de antimonio-halógeno, la combustión del polímero conteniendo los dos elementos produce compuestos haluros-fosforosos volátiles que atrapan los radicales libres en el vapor y facilitan la deshidratación de los carbonos en el sólido. En ocasiones las cantidades necesarias del retardante son tan grandes que afectan adversamente las propiedades físicas del sistema el cuál requiere ajustes en el proceso de fabricación para superar el efecto de los aditivos.

#### Cantidades Requeridas de Retardantes del Fuego

La Tabla No. VI-C, muestra los porcentajes requeridos para los polímeros más comunes, estos datos son resultados promedio de muchos estudios, investigaciones y patentes, representa una guía para experimentos específicos para cada polímero.

En la tabla podemos observar lo siguiente: El fósforo es más efectivo a menores niveles que otros elementos considerados indivi-

dualmente. El Bromo es más efectivo que el Cloro en bases de peso -  
(masa) en una relación igual a 2.0. Tanto el P como el Sb reducen -  
la cantidad requerida del halógeno, siendo el primero más efectivo-  
que el segundo. La combinación Fósforo-Bromo es quizá la más efi- -  
ciente en la supresión del fuego de todas las combinaciones evalua-  
das hasta ahora.

TABLA VI-C Promedios Requeridos de Retardantes de Fuego para Extinguir los polímeros (por sí mismos)

Polímero	% P	% Cl	% Br	% P + % Cl	% P + % Br	% Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> + % Cl	% Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> + % Br
Celulosa	2.5-3.5	24	—	—	1+9	12-15+9-12	—
Poliiolefinas	5	40	20	2.5+9	0.5+7	5+8	3+6
Cloruro de Polivinilo	2-4	40	—	NA	—	5-15 Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	—
Acrilatos	5	20	16	2+4	1+3	—	7+5
Poliacrilonitrilo	5	10-15	10-12	1-2+10-12	1-2+5-10	2+8	2+6
Estireno	—	10-15	4-5	0.5+5	0.2+3	7+7-8	7+7-8
Acrlonitrilo-butadieno-estireno	—	23	3	—	—	5+7	—
Uretano	1.5	18-20	12-14	1+10-15	0.5+4-7	4+4	2.5+2.5
Poliester	5	25	12-15	1+15-20	2+6	2+16-18	2+8-9
Nylon	3.5	3.5-7.0	—	—	—	10+6	—
Epoxis	5-6	26-30	13-15	2+6	2+5	—	3+5
Fenólicos	6	16	—	—	—	—	—

## CAPITULO VII

### "ESTUDIOS TEÓRICOS Y PRACTICOS SOBRE LA ESTABILIDAD A LA FLAMA DE LA FIBRA ACRILICA"

La técnica de impartir resistencia a la flama en las fábricas de fibras sintéticas es muy novedosa, la búsqueda de compuestos aditivos ha sido intensa en muchas formas en industrias y laboratorios de los Estados Unidos principalmente. La investigación se ha desarrollado para cubrir los siguientes requerimientos:

1.- En el area de seguridad en general para prevenir incendios en bodegas, fábricas, hogares, medios de transporte, en prendas de vestir y diversos usos más.

2.- Por decreto legislativo elaborado para prevenir la contaminación ambiental, ya que al efectuarse la combustión de los plásticos y polímeros se desprenden gases tóxicos y venenosos como son  $Cl_2$ ,  $HCN$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  y  $NO_2$  primordialmente.

Algunos factores que afectan la resistencia a la flama de las fibras textiles son (1) tipo de fibra (2) facilidad de combustión (3) eficiencia del retardante al fuego.

Los retardantes que imparten resistencia al fuego a los materiales se clasifican en tres clases: (1) no Durables (2) Semidurables ó (3) Durables. La primera clase incluye los retardantes solubles en agua los cuales son fácilmente removibles al lavar la ropa. La segunda clase involucra todos aquellos compuestos que se fijan en los poros de la fibra pero son permeables y eliminados -

después de varias lavadas. Los retardantes correspondientes al grupo tres son agentes cuyo tiempo de vida es el mismo. que es el depolímero, formando parte inherente de él y resistente a toda solvente.

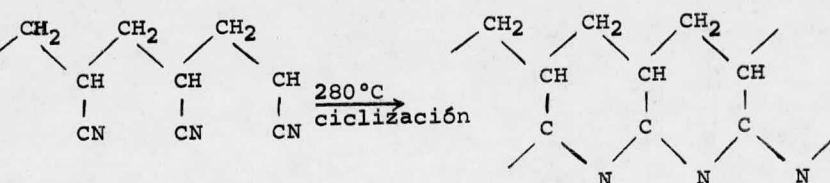
Los requerimientos mas importantes que debe reunir el retardante de flama ideal para las fibras acrílicas son los siguientes:

- 1.- Aplicable a cualquier proceso de fabricación y preferentemente soluble en dimetilformamida.
- 2.- Capaz de ser procesado sin eliminar o producir gases tóxicos ó venenosos.
- 3.- Capaz de soportar perfectamente las lavadas, planchado en seco y detergentes.
- 4.- Que su punto de ebullición sea mayor a 200°C para poder subsistir a elevadas temperaturas como son las condiciones de extruído en seco.
- 5.- Que no produzca alteraciones en las características físicas de la fibra.
- 6.- Resistente a blanqueadores.
- 7.- Altamente eficiente
- 8.- Que no produzca reacciones fisiológicas adversas en las personas ó usuarios.
- 9.- Que no afecte los procesos de acabado de la fibra como es por ejemplo el teñido.
- 10.- Que sea económico.

Pirólisis del Poliacrilonitríco (PAN)



La investigación de los compuestos producidos por la pirólisis de la fibra acrílica a altas temperaturas ha sido intensa en los últimos años, utilizando métodos analíticos muy precisos como son la Termogravimetría (TG); el Análisis Térmico Diferencial - - (ATD) y el Análisis de Volatilización Térmica (AVT). Los estudios de ATD han inferido que la reacción pirolítica es exotérmica por polimerización del grupo nitrilo:

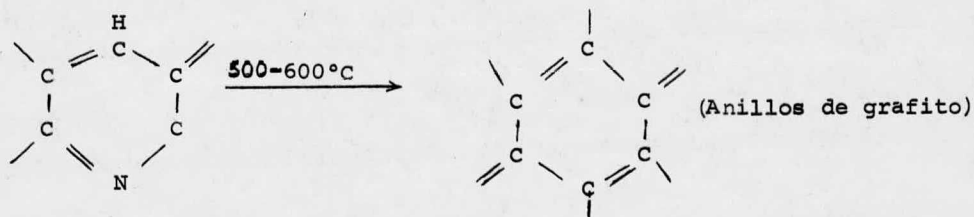
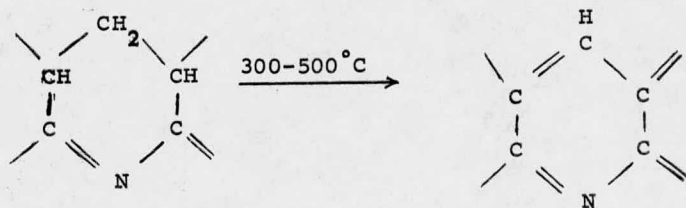


Poliacrilonitrilo

Polipiridina

El PAN sometido a temperaturas altas se depolimeriza produciendo hasta 5.2% de monómero volátil muy inflamable.

A mayores temperaturas se producen carbonizaciones las cuales siguen las siguientes reacciones:



INCREMENTO DE TEMPERATURA, °C

FIG. No. VII-A ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE 10 mg DE PAN  
(1.0 litro/min N<sub>2</sub> y 5°C/min)

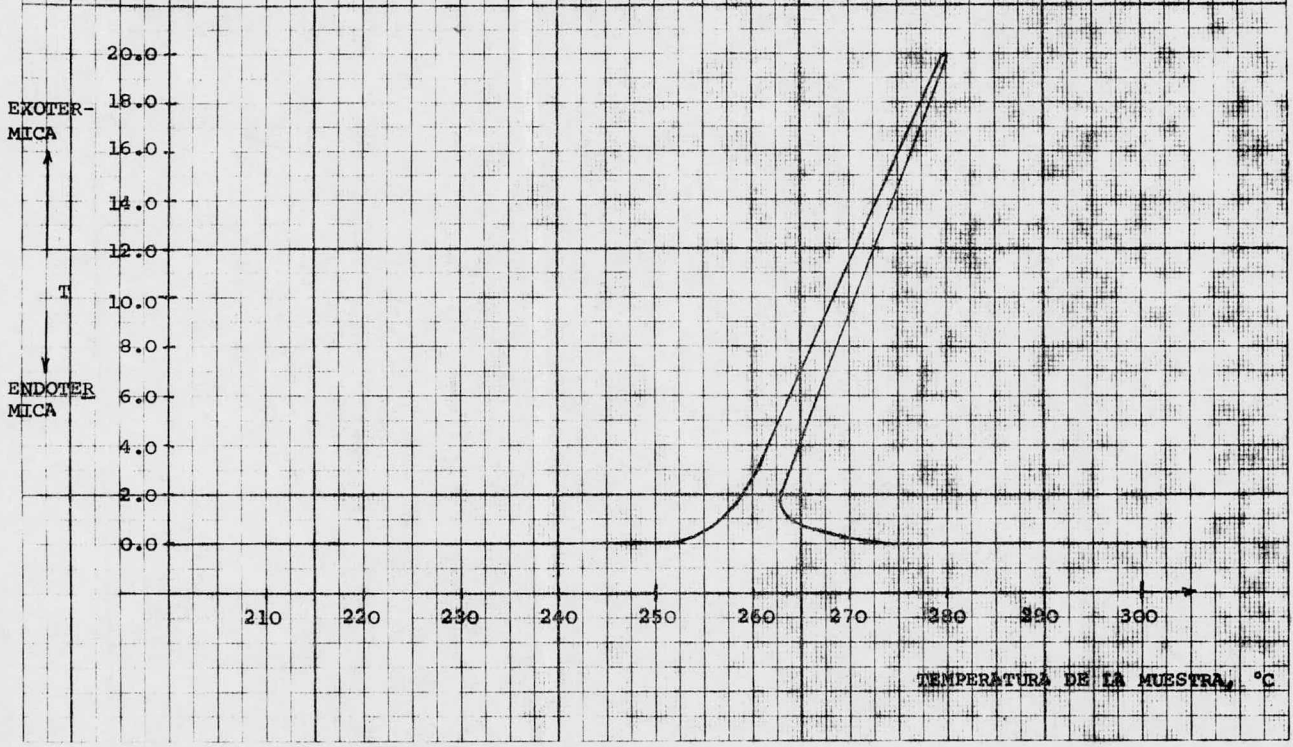
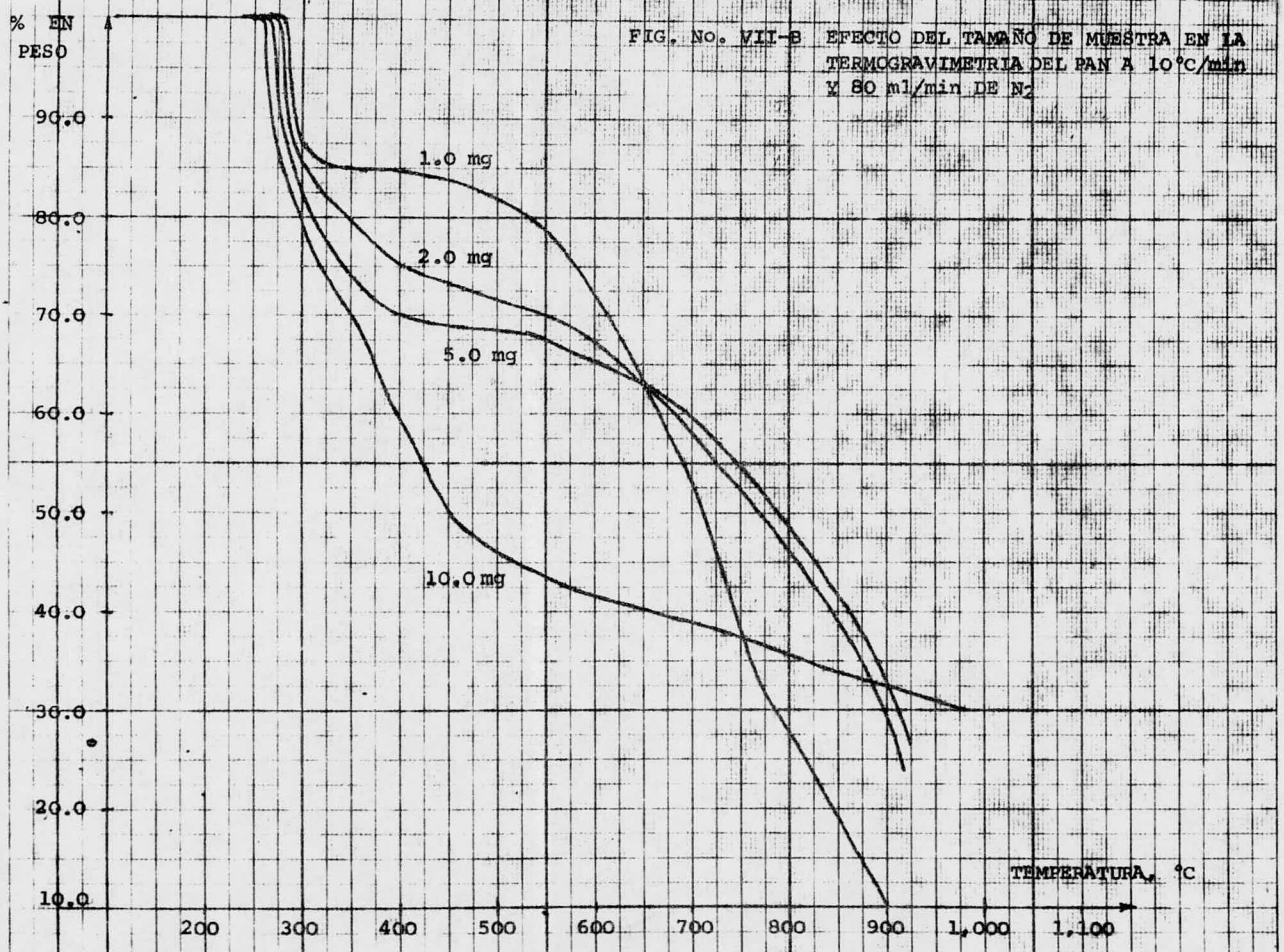


FIG. No. VII-B EFECTO DEL TAMAÑO DE MUESTRA EN LA  
TERMOCRAVIMETRIA DEL PAN A 10°C/min  
Y 80 ml/min DE N<sub>2</sub>



Los estudios del ATD (20-500°C), arrojan los siguientes resultados: la reacción es fuertemente exotérmica a una temperatura de referencia igual a 260°C ( $T_{ref} = T_{muestra} - T$ ) A esta temperatura el grado de avance de la reacción de ciclización el óptimo - como la muestra la Fig. No. VII-A.

Los análisis de TG (20-950°C) muestran una pérdida de peso inicial de  $10 \pm 2\%$  sobre 270°C (Fig. VII-B). Esta pérdida de peso coincide aproximadamente con el punto óptimo de la reacción exotérmica. Arriba de 280°C la curva no es exactamente reproducible y la pérdida de peso a 500°C varía entre 3 y 60%. Las muestras -- continúan perdiendo peso gradualmente entre 500 y 700°C y entonces la disminución se incrementa.

Los Análisis de Volatilización Térmica (20-950°C) indica en las curvas obtenidas, que los productos eliminados durante los pasos iniciales son HCN y  $NH_3$  (con ayuda de análisis IR) principalmente. El amoníaco sólo se forma cuando se presenta agua en el PAN.

#### Método de Prueba a la Retardancia al Fuego (Pruebas Térmicas).

Los Retardantes de fuego al igual que los estabilizadores se incorporan a la solución de PAN en dimetilformamida, para que una vez evaporado el solvente forme parte intrínseca de la fibra por tener altos puntos de ebullición.

Para poder determinar, la eficiencia de los diferentes compuestos retardantes de flama utilizamos el método ASTM-D1230 el cual se describe a continuación:

Tamaño de muestra: película de 2" x 6" espesor 0.050"

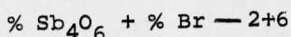
Procedimiento: La Muestra se fija de los extremos de un anillo metálico de 6" x diámetro, inclinado 45° con la horizontal. Una pieza de 20 mallas se coloca a 3/8" abajo de la muestra para protegerla del fuego directo. Se coloca un mechero bunsen de tal forma que la flama haga contacto con el extremos inferior de la muestra, durante 30 seg y se retira. Si la muestra no se inflama se coloca de nuevo el mechero durante 30 seg. El alcance del fuego se mide a lo largo de la muestra.

Significancia: Si la muestra no se inflama se clasifica como "no inflamable" para ésta prueba. Si la muestra se inflama se mide el tiempo que tarda en quemarse 4" y se clasifica como inflamable y la velocidad de combustión es igual a (180/tiempo) pulg/minuto. Si la muestra se apaga antes de la marca de 4" se clasifica como "extinguida por si misma" y la longitud quemada se reporta como "alcance del fuego"

Recomendaciones de Retardantes de Flama para Fibras Acrílicas.

a) Requerimientos promedio de elementos retardantes de fuego para que el poliacrilonitrilo se extinga por sí mismo.

% P	—	5.0
% Cl	—	10-15
% Br	—	10-12
% P+%Cl	—	1-2+10-12
% P+%Br	—	1-2+ 5-12

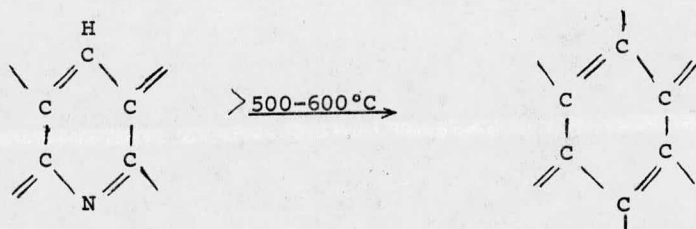
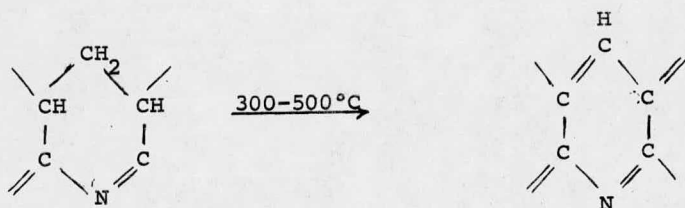
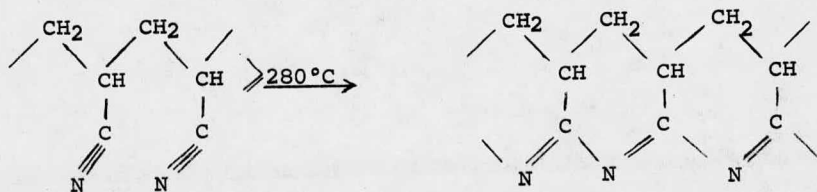


El fósforo es más efectivo a bajos niveles que cualquier otro elemento tomado individualmente. El bromo es superior al cloro en relación igual a 2.0 en base al peso. Tanto el fósforo como el óxido de antimonio reducen gradualmente la cantidad de Halogeno requerido. Los compuestos de fósforo son más efectivos que los compuestos de antimonio. La combinación fosforo-bromo son las más eficientes en la supresión del fuego que el resto de los retardantes evaluados. Los compuestos por los cuales los elementos se introducen en los polímeros son de naturaleza orgánica.

La retardancia a la flama se logra incorporando uno o más de los siguientes elementos: P, N, Sb, Cl, Br ó B la selección del compuesto se estudia en base a la modificación estructural que sufre el polímero para eliminar o reducir su flamabilidad.

En base a estudios se conoce que la flama degradante del polímero es marcadamente afectada por substituyentes en la cadena principal. Así por ejemplo el polietileno se degrada aleatoriamente para producir menos de 1% de etileno monomérico volátil pero el poli-isobutileno de polimeriza y produce 18% de monómero en la fracción volátil.

Los monómeros son altamente inflamables; la reducción de la cantidad de monómero normalmente reduce la flamabilidad. El poliacrilonitrilo se degrada produciendo 5.2% monómeros volátiles finalmente produce carbonización cíclica como el grafito.



Quando el calentamiento es más intenso,  $\sim 800^{\circ}\text{C}$ , en vacío se volatiliza del 10 al 12% del polímero. De esta fracción el 2.9% (6. el 0.29% del peso total de polímero) es HCN, 5.2% es monómero de acrilonitrilo y 3.7% es vinilacetónitrilo. Por supuesto también se desprenden al medio los compuestos volátiles como óxidos de nitrógeno,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Retardantes de Flama para el Poliacrilonitrilo

Los retardantes de flama recomendadas para el poliacrilonitrilo





Para fines experimentales nos basamos en las recomendaciones de la tabla anterior y también en las recomendaciones en base a los requerimientos promedio de los elementos retardantes de fuego para el acrilonitrilo, los compuestos evaluados fueron los siguientes:

- 1.-Compuesto de Fósforo ————— Phosflex 112 (cresil difenil fosfato)
- 2.-Compuesto de Cloro ————— Dechlorane Plus 25
- 3.-Compuesto de Antimonio ————— Oxido de Antimonio ( $Sb_4 O_6$ )
- 4.-Compuesto de Bromo y Fósforo ————— Firemaster LV-T23P [tris (2,3 Dibromo Propil) Fosfato]

El procedimiento de evaluación de los retardantes de flama aplicado fué el siguiente:

1o preparación de la solución al 20% de poliacrilonitrilo en dimetil-formamida.

2o Se adicionaron cantidades dosificadas de los compuestos retardantes en base peso de polímero.

3o Agitación vigorosa durante 1/2 hora.

4o Formación de las películas de poliacrilonitrilo de 2 x 6-pulgadas por medio de placas de cristal y teflón, para dar el espesor requerido 0.050" nos auxiliamos con cinta "masking tape".

5o Secado de las películas a 50°C durante dos horas.

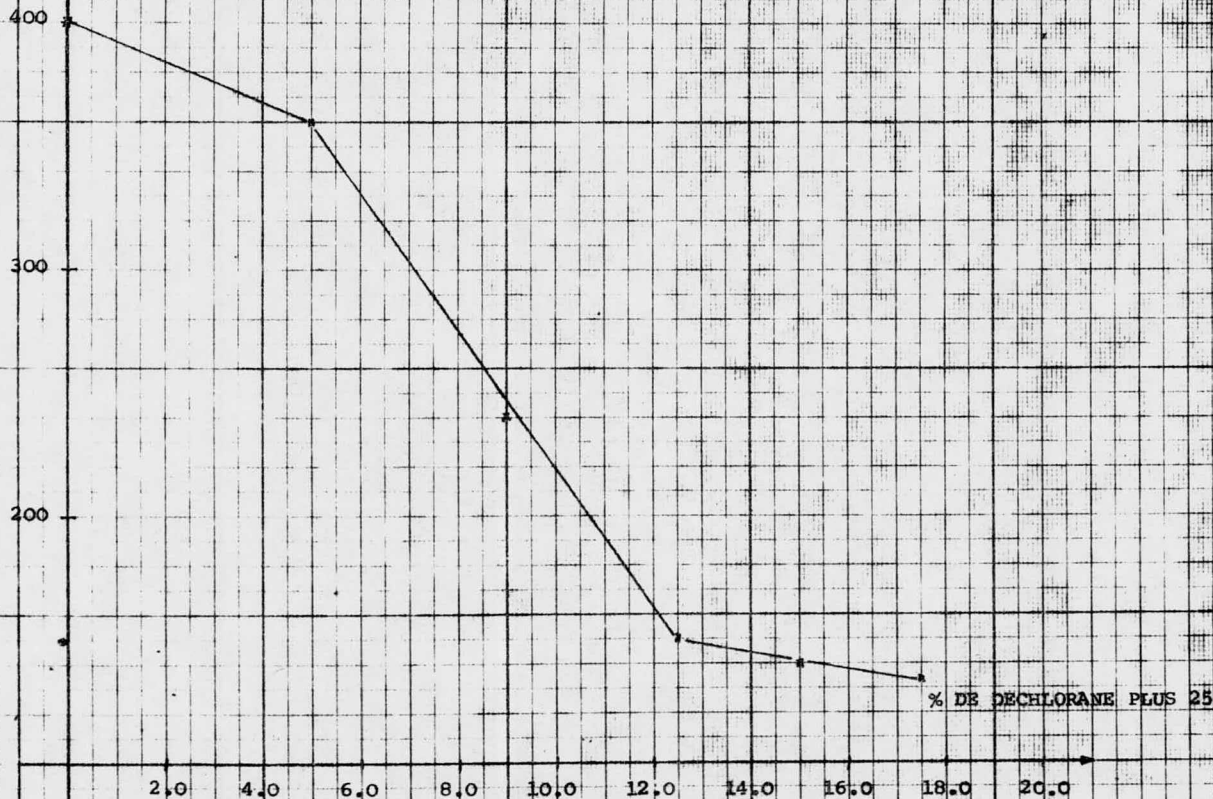
6o Determinación de la velocidad de ignición por el método-

ASTM-D 1230

Evaluación del compuesto de Cloro ————— Dechlorane Plus 25

VELOCIDAD DE COMBUSTION  
pulgadas/min

FIG. NO. VII-C EFECTO RETARDANTE EN EL POLIACRILONITRILLO  
DEL COMPUESTO DE CLORO



El efecto se determinó según método ASTM-D1230 como velocidad de combustión en pul/min, el efecto retardante es mayor conforme se aumenta la concentración de cloro en el PAN como se puede observar en la Gráfica No VII-C.

<u>%Dechlorane Plus 25</u>	<u>Tiempo Combustión 4"</u>	<u>Velocidad Combustión pul/min</u>
0.0	0.45 minutos	400.
5.0	0.50	360
9.0	0.75	240
12.5	1.20	150
15.0	1.29	140
17.5	1.32	136

Después de 12.5% del compuesto el efecto no varía al aumentar la concentración.

Evaluación del efecto Sinérgico de la mezcla Cloro-Antimonio-Compuestos Retardantes Dechlorane Plus 25 ———— Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

El óxido de antimonio por sí solo no presenta algún efecto retardante, sin embargo mezclado con el compuesto de cloro, se observa el efecto sinérgico retardante que ofrece al Poliacrilonitrilo.

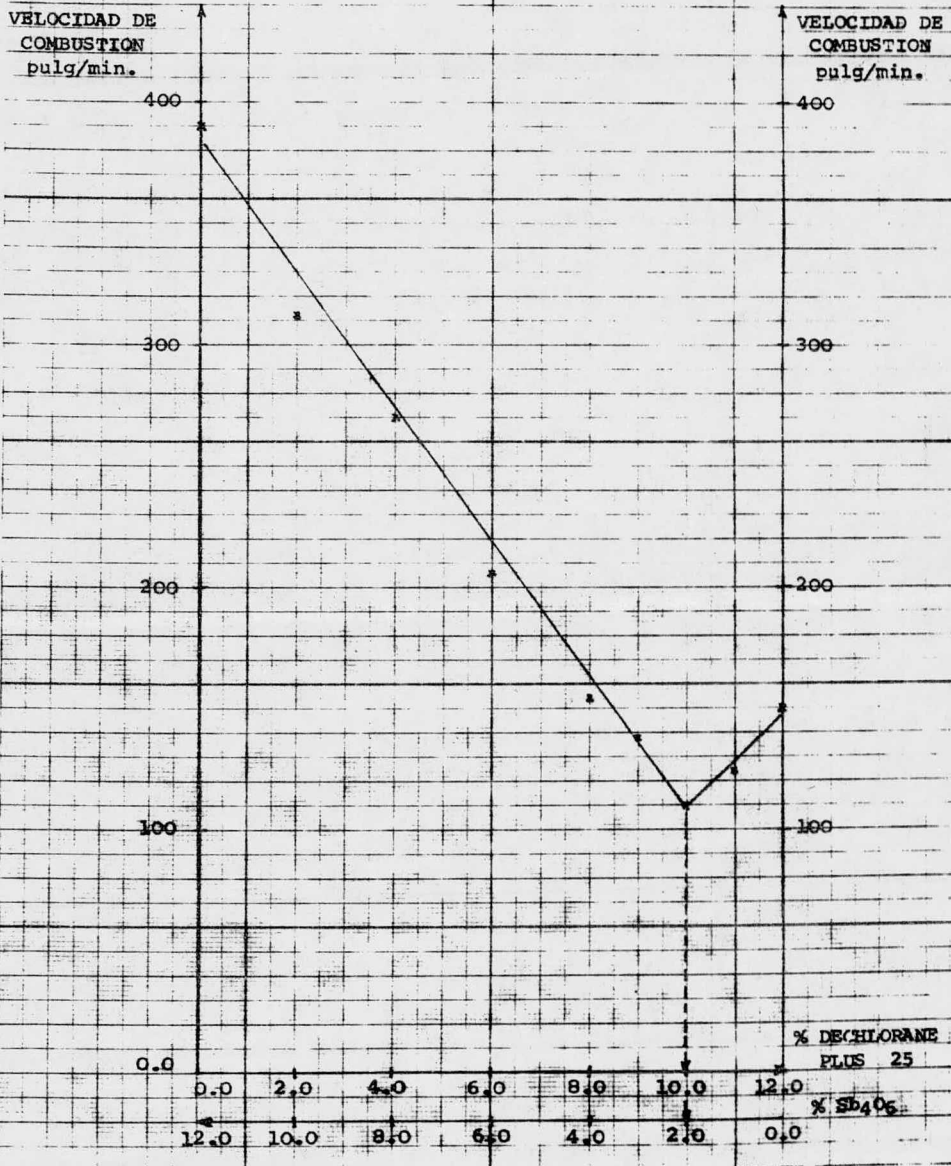
El punto óptimo de la mezcla se encuentra en la relación de porcentajes:

Dechlorane Plus ——— 10.0

Oxido de Antimonio — 2.0

<u>%Dechlorane</u>	<u>%Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub></u>	<u>Tiempo de combustión (4") minutos</u>	<u>Velocidad de Combustión pulgada/min</u>
0.0	12.0	0.46	390
2.0	10.0	0.58	312

FIG. No. VII-D EFECTO RETARDANTE SINERGISTICO EN EL POLIACRI-  
LONITRILLO DE LA MEZCLA CLORO-ANTIMONIO

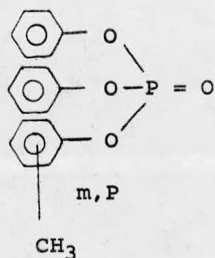


4.0	8.0	0.67	270
6.0	6.0	0.87	206
8.0	4.0	1.16	154
10.0	2.0	1.64	110
12.0	0.0	1.20	150
9.0	3.0	1.30	138
11.0	1.0	1.45	124

El óxido de antimonio tiene la desventaja que es un deslustrante que imparte opacidad a la fibra acrílica.

El compuesto retardante buscado preferentemente debe de impartir el efecto de extinguir la flama del polímero por si mismo.

Evaluación del Compuesto de Fosforo — Phosflex 112 (cresil difenil Fosfato). Fórmula:



Peso molecular 340

9.12% de Fosfato

Apariencia — líquido claro transparente

Sg. 20/20°C — 1.208<sup>±</sup> 0.005

% H<sub>2</sub>O — 0.1

Punto ebullición. °C — 390 (A 760 mm Hg)

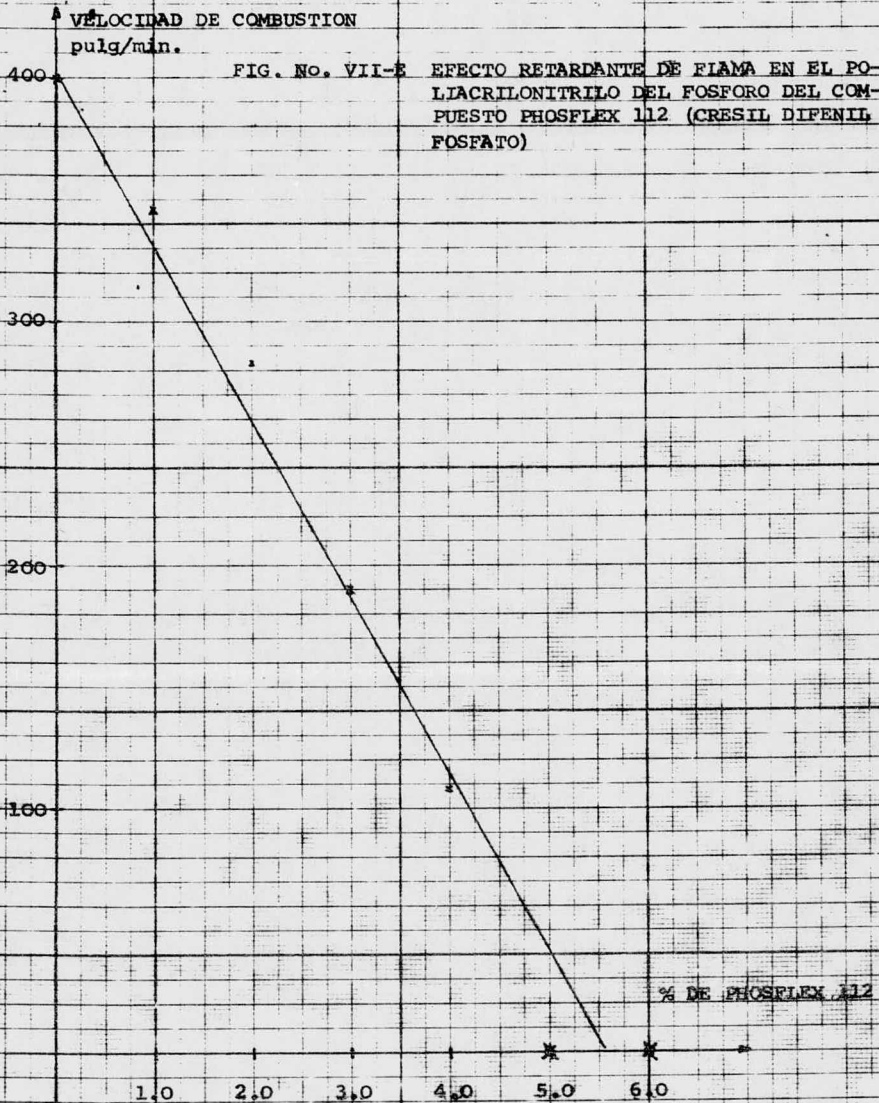
Indice de refacción a 25°C — 1.560

Como se observa en la gráfica N°VII-E el efecto retardante del Phosflex 112

Se incrementa conforme aumenta su concentración, de tal forma que en cantidades mayores a 4.0% la muestra se extingue por sí-

VELOCIDAD DE COMBUSTION  
pulg/min.

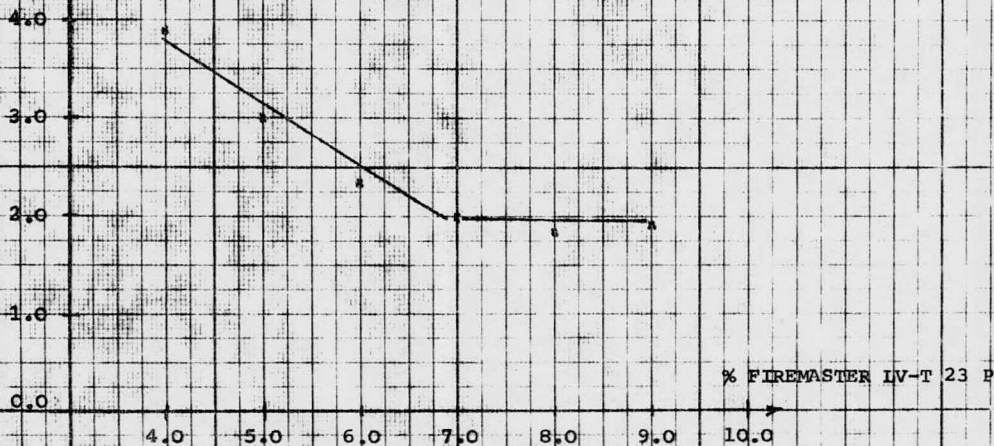
FIG. NO. VII-E EFECTO RETARDANTE DE FIAMA EN EL POLIACRILONITRILLO DEL FOSFORO DEL COMPUESTO PHOSFLEX 112 (CRESIL DIPENIL FOSFATO)



\* NO INFLAMABLE PARA ESTA PRUEBA. EXTINGUIDA POR SI MISMA.

ALCANCE DEL FUEGO  
EN PULGADAS

FIG. No. VII-F EFECTO RETARDANTE DE FLAMA EN EL POLIACRILONITRILLO  
DEL COMPUESTO DE BROMO Y FOSFORO TRIS (2,3 DIBROMO  
PROPILO) FOSFATO



misma.

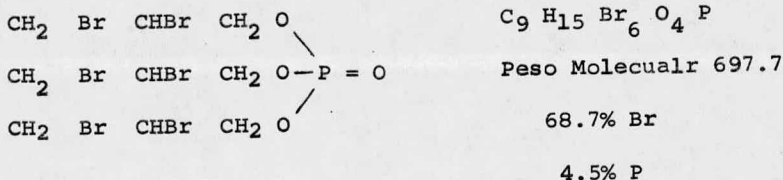
%Phosflex 112	Tiempo de Combustión (4") minutos	Velocidad de Combustión pulgada/minutos
0.0	0.45	400.
1.0	0.52	346
2.0	0.64	283
3.0	0.95	190
4.0	1.65	108

Alcance del fuego en pulgadas

5.0	3.80
6.0	3.85

Efecto Retardante en el Poliacrilonitrilo del Compuesto en Bromo-  
y Fósforo Firemaster LV- T23P Tris (2,3-Dibromopropil) Fosfato

Formula:



Características Físicas

Apariencia ——— líquido viscoso incoloro

% H<sub>2</sub>O ——— 0.06

Densidad, g/ml, 25°C ——— 2.27

Viscosidad, centipoises, 25°C ——— 9,200

Punto ebullición, °C ——— 380

A partir del 4% de firemaster en Poliacrilonitrilo la muestra se extingue por si misma. el efecto sinérgico de la combinación Br-P es excelente para retardar el fuego. (Ver Fig N°VII-F).



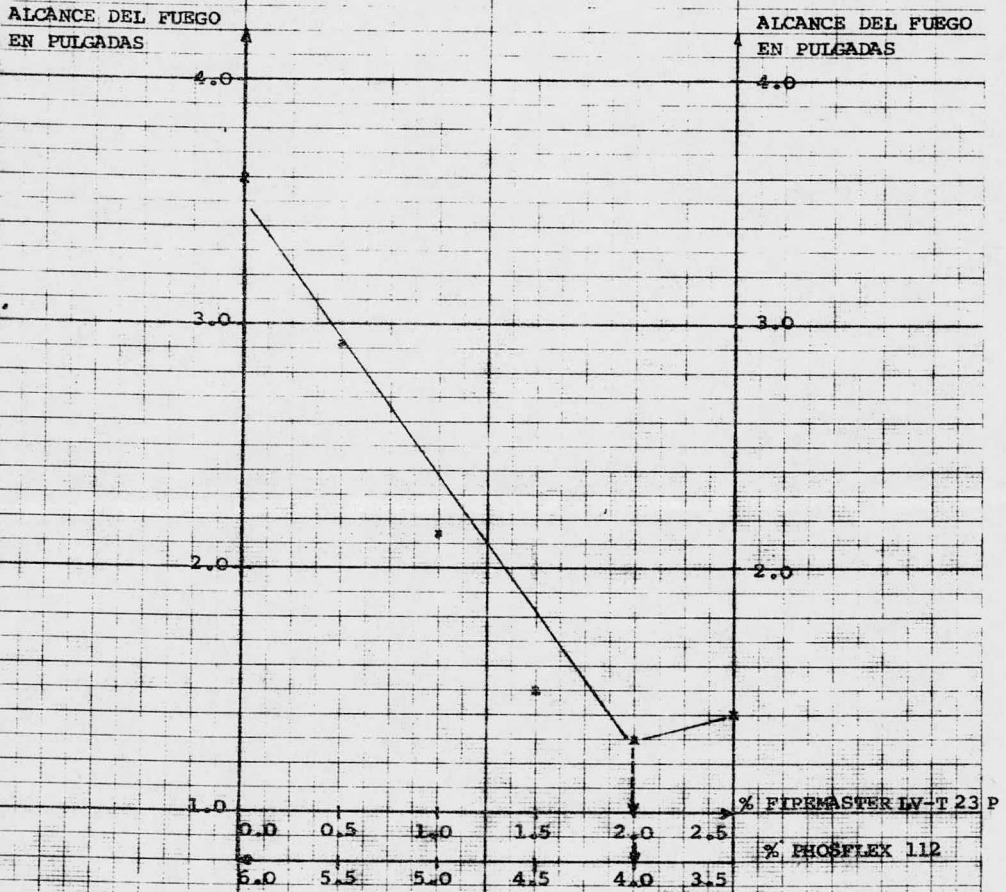
<u>%Firemaster LV-T23P</u>	<u>Alcance del fuego pulgadas</u>
4.0	3.90
5.0	3.00
6.0	2.35
7.0	2.00
8.0	1.85
9.0	1.92

Con el objeto de aumentar la cantidad de fósforo en la mezcla Br-P y por incrementar el efecto sinérgico, se probó la mezcla de compuestos retardantes Firemaster LV-T23P y Phosflex 112, los resultados se graficaron en VII.G.

<u>%Firemaster LV-T23P</u>	<u>%Phosflex 112</u>	<u>%Total de Retardantes</u>	<u>Alcance del Fuego, pulgadas</u>
0.0	6.0	6.0	3.60
0.5	5.5	6.0	2.92
1.0	5.0	6.0	2.14
1.5	4.5	6.0	1.50
2.0	4.0	6.0	1.30
2.5	3.5	6.0	1.40

La mezcla óptima retardante de fuego para el Poliacrilonitrilo esta compuesta por 2.0% de Tris (2,3-Dibromopropil) fosfato y 4.0% de Cresil Difenil fosfato base peso de PAN. Ambos compuestos cumplen los requisitos de retardante de fuego mencionados con anterioridad.

FIG. NO. VII-G EFECTO RETARDANTE DE FIAMA EN EL PAN DE LA MEZCLA BROMO-FOSFORO



## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La mayor parte de los conocimientos actuales sobre la estabilización de polímeros especialmente del poliacrilonitrilo y todos los materiales contra las condiciones ambientales para prevenir la degradación se han obtenido por estudios empíricos. La experiencia adquirida por prueba y error ha evolucionado y gradualmente gracias a un estudio sistemático de mecanismo de reacción tanto de degradación como de la estabilización ha permitido un ataque más eficiente del problema en esta obra. Los diseños de experimentos de los estabilizadores en forma individual así como la combinación sinérgica de los diferentes tipos de ellos no permitió llegar a la mejor combinación para inhibir ó retardar la reacción de autooxidación y la degradación térmica en el poliacrilonitrilo.

Se recomienda utilizar a nivel industrial para prevenir la degradación del PAN la siguiente mezcla de estabilizadores:

- 1.- N,N'-Difenil-P-Fenilen Diamina-0.275 % en peso base PAN.
- 2.- Di-t-butyl nitróxido- 0.125 % en peso base PAN.

El estudio de los elementos retardantes de flama así como las combinaciones sinérgicas tales como Oxido de Antimonio-Halógeno y Fósforo-Halógeno de los experimentos realizados en la combustión del poliacrilonitrilo nos ha permitido determinar la mezcla sinérgica óptima para inhibir el proceso de la combustión, eliminando o reduciendo las concentraciones de humo y gas tóxico. El desarrollo de los re

tardantes y el mecanismo por el cuál inhiben la combustión son complicados, pero en general podemos decir que reducen la formación de compuestos volátiles e incrementan la cantidad y estabilidad de superficies de carbón formando una barrera infranqueable para el fuego y reducen la evolución del gas venenoso.

El estudio experimental nos llevó a la conclusión que la mejor mezcla para inhibir el proceso de combustión del poliacrilonitrilo es la siguiente:

- 1.- Tris (2,3 - Dibromo propil-fosfato - 2% en peso base PAN.
- 2.- Cresil Difenil fosfato - 4% en peso base PAN.

Es mi esperanza que la presente discusión contribuya a mejorar el entendimiento de los procesos de degradación y de las formas funcionales por las cuales los estabilizadores y retardantes de fuego pueden inhibirlas ó controlarlas. También ha sido un objetivo importante estimular el interés en una investigación más técnica y profesional no solo de los fenómenos que sufre la creciente industria de los plásticos, sino de los efectos y fenómenos presentes en todas las ciencias.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- The Chemistry and Uses of Fire Retardants  
John W. Lyons  
Wiley Interscience
- 2.- Encyclopedia of Chemical Technology  
Second Edition  
Volumen I  
Kirk-Othmer  
John Wiley & Sons Inc.
- 3.- Encyclopedia of Chemical Technology  
Second, Edition  
Volumen 9  
Kirk Othmer  
Wiley Interscience
- 4.- Engineering Experiments (Statistical Design an Analysis of)  
Lipson and Sheth  
Mc. Gran Hill
- 5.- Introduction To Free Radical Chemistry  
William A Pryor  
Prentice Hall  
Foundations of Modern Organic Chemistry Series.
- 6.- Man Made Fibers  
Science and Technology  
Mark, Atlas, Cernia  
Ed. Interscience Publishers  
Volumen. III
- 7.- Modern Plastics Encyclopedia For 1968-69  
Vol. 45: No. 14-A  
Octubre 1968
- 8.- Modern Plastics Encyclopedia  
1969-1970  
Vol. 46: No. 10-A  
Octubre 1969.
- 9.- Organic Chemistry  
Morrison and Boyd  
Allyn and Bacon  
Second Edition

- 10.- Organic Chemistry of Synthetic High Polymers  
Robert W Lenz  
Interscience Publishers
- 11.- Polymer Stabilization  
W. Lincoln Hawkins  
Wiley Interscience
- 12.- Principles of Chemistry  
Paul Ander and Anthony J. Sonnessa  
Collier-Mac Millan Student Editions
- 13.- Principles of High Polymer Theory and Practice  
Schmidt and Marlies  
Mc Graw Hill  
Book Company (Chemical Engineering Series).
- 14.- Synthetics Handbook (Manufacture of Synthetic Fibers, Filaments and Yarns).