



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
DE QUIMICA

FOSFAZENOS COMO RETARDANTES DE
FLAMA EN POLIMEROS COMERCIALES

T E S I S
Que para obtener el titulo de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a
SERGIO CERECERO JUAREZ



México, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

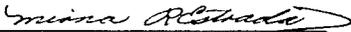
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	JOSÉ VALENZUELA GUILLERMO.
VOCAL	GÓMEZ LARA JACOBO.
SECRETARIO	ESTRADA YÁÑEZ MIRNA ROSA.
1er SUPLENTE	SOSA FERNÁNDEZ PLINIO JESÚS.
2do SUPLENTE	MARIN BECERRA ARMANDO.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
(UNAM)

ASESOR DEL TEMA



ESTRADA YÁÑEZ MIRNA ROSA

SUSTENTANTE



CERECERO JUÁREZ SERGIO

ESTE TRABAJO ESTA DEDICADO:

A MIS PADRES:

**MOISÉS CERECERO Y MARÍA DE LOS ÁNGELES JUÁREZ,
POR TODO EL APOYO Y COMPENSIÓN QUE ME HAN BRINDADO.**

A MIS HERMANOS EDITH Y MOISÉS:

**YA QUE DE ALGUNA FORMA MI TRABAJO ESTA BASADO EN EL
SUYO.**

A LA Dra. MIRNA ROSA ESTRADA YÁÑEZ:

**POR EL APOYO Y CONSEJOS QUE ME BRINDO DURANTE LA
REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.**

Y MUY ESPECIALMENTE A ISABEL MARTÍNEZ:

**POR TODOS LOS BUENOS MOMENTOS QUE HEMOS PASADO
JUNTOS , ASÍ COMO POR EL TIEMPO QUE ME HAS ESPERADO.**

DE IGUAL FORMA QUIERO AGRADECER

**AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)
POR EL APOYO ECONÓMICO QUE ME OTORGO.**

**A LA I.Q CARMEN VÁZQUEZ RAMOS.
POR EL TRABAJO INVERTIDO EN LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS.**

**Y A MIS COMPAÑEROS DEL LABORATORIO:
ESPERANDO MANTENER SIEMPRE NUESTRA AMISTAD.**

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo No 1	
Desarrollo histórico de los retardadores de flama	3
Antiguos desarrollos en retardadores de flama	3
Modernos retardadores de fuego	5
Desarrollo más importantes en los retardadores de fuego	5
Parafina clorada y óxido de antimonio	5
Retardadores de flama reactivos	6
Rellenos retardadores de fuego	7
Método índice de oxígeno límite (LOI)	9
Sistemas de fuego Intumescentes	11
Polímeros térmicamente estables	12
Capítulo No 2	
Clasificación de los retardadores de flama	15
Compuestos que contienen fósforo	15
Alúmina trihidratada	19
Retardadores de flama halogenados	22
Compuestos que contienen antimonio	24
Retardadores de flama especiales	29
Capítulo No 3	
Los fosfazenos	30
Los fosfazenos como materiales térmicamente estables	32
Los fosfazenos como aditivos retardadores de flama	39
Capítulo No 4	
Desarrollo experimental	45
Síntesis	45
Preparación de las resinas	48
Determinación del LOI	49
Resultados y análisis	51

Capítulo No 5

Planta piloto	57
Descripción del proceso	57
Lista de equipo	60
Balance de materia	62

Capítulo No 6

Conclusiones	64
--------------	----

Bibliografía

66

INTRODUCCIÓN.

Los plásticos están en todas partes, en componentes para las casa, partes automotrices, partes eléctricas, materiales para la construcción, empaques, etc. La aplicación Industrial de plásticos no hubiera podido desarrollarse sin una amplia gama de aditivos.

Sin estos aditivos algunos plásticos podrían perder fuerza de impacto, no tener color o perderlo, convertirse en estáticamente cargados, tener baja estabilidad térmica, etc. Los aditivos no sólo ayudan a superar éstas y otras limitaciones, sino también pueden mejorar las propiedades del producto final, tal es el caso de los aditivos retardadores¹ de flama, los cuales son utilizados para impartir una mayor resistencia a la combustión.

Actualmente los retardadores de flama o fuego son considerados como los compuestos o las mezclas de compuestos que modifican las reacciones de pirólisis retrasándolas o inhibiéndolas.

De las ganancias totales generadas por los aditivos para plásticos en 1992, el 42% las generaron los retardadores de flama¹, lo que habla de su gran importancia comercial.

Los aditivos retardadores de flama no son nuevos, su utilización se inició hace ya muchos años, no obstante, nunca han perdido actualidad ya que existe la necesidad de nuevos materiales cada vez más especializados que cumplan con los requerimientos necesarios para evitar o minimizar el efecto del fuego.

El empleo de los fosfazenos en el retardo de flama, se ha dividido en dos áreas, su uso como materiales resistentes al fuego y su uso como aditivos.² Una de las características que hace atractivo el uso de los fosfazenos como aditivos retardadores de flama es que al descomponerse térmicamente no producen gases tóxicos.³⁻⁴ Además de que en su estructura conjuntan dos elementos fósforo y nitrógeno que se sabe tienen un buen desempeño en el retardo de flama.²

¹ Comercialmente los retardadores de flama son conocidos bajo el nombre de retardantes de flama o fuego.

En el presente trabajo se analiza el uso de algunos fosfazenos como aditivos retardadores de flama en resinas poliéster y epóxica, donde su efectividad es determinada midiendo el índice de oxígeno límite (LOI).

Se varío el porcentaje de aditivo en la resina, también se estudio el efecto sinérgico del trióxido de antimonio.

Inicialmente en el capítulo No 1 se hará una reseña histórica de los retardadores de flama en general. En el capítulo No 2 se describe la clasificación de los retardadores de flama.

En el capítulo No 3 se presenta que son los fosfazenos, sus rutas de síntesis y su uso como materiales térmicamente estables y como retardadores de flama.

El desarrollo experimental y el análisis de los resultados está contenido en el capítulo No 4.

Un escalamiento a nivel planta piloto se describe en el capítulo No 5 y por último en el capítulo No 6 se exponen las conclusiones.

CAPITULO No 1**DESARROLLO HISTÓRICO DE LOS
RETARDADORES DE FLAMA.****ANTIGUOS DESARROLLOS EN RETARDADORES DE FLAMA⁶**

El control de la inflamabilidad no es un proceso nuevo, se sabe que el primer intento de reducirla se desarrolló en materiales de celulosa como son el algodón y la lana. Quizás la primer referencia fue reportada por los griegos (484-431 a.C.), quienes notaron que los Egipcios podían dar un grado de retardo de fuego a la lana al remojarla en aluminio (fosfato y sulfato de aluminio). Casi dos siglos después los romanos mejoraron el proceso por la adición de vinagre a la mezcla. Las aplicaciones militares para esta lana fueron reportadas por Vitruvius, en el primer siglo antes de Cristo. Aproximadamente también en esa época se desarrolló un revestimiento incombustible para proteger los torres de los incendiarios en las guerras; este revestimiento estaba fabricado a partir de arcilla y cabello. Subsecuentemente un paño incombustible fue desarrollado en el siglo XVII para las cortinas del teatro de París con una mezcla de arcilla y yeso. La primer patente para un tratamiento retardador de fuego para lana y textiles fue realizada por Wylid en 1735. No obstante una investigación científica básica del retardo de fuego fue iniciada por Gay Lussac en Francia por petición del Rey Luis XVIII apenas en 1821; quien se interesó en reducir la inflamabilidad de las cortinas del teatro de París. Estas investigaciones mostraron que las sales de amonio o azufre eran muy efectivas en el retardo del fuego sobre cáñamo y lino y que ese efecto podría ser aumentado considerablemente con el uso de mezclas de cloruro de amonio, azufre y bórax. Se iniciaron tratamientos más efectivos para materiales de celulosa, concentrándose en elementos de los grupos 13, 15 y 17.

En 1913 el renombrado químico Perkin, interesado en reducir el problema de la alta inflamabilidad de una de las populares telas conocidas con el nombre de "flannelatte",

así como en sus procesos, definió los requerimientos más importantes para una tela poco inflamable entre las que se incluían propiedades como la durabilidad, sensación al tacto, naturaleza no venenosa, bajo costo y la posibilidad de poder dar un terminado al material tratado.

El tratamiento Perkins consistió en impregnar la tela con soluciones acuosas de estannato de sodio y sulfato de amonio, seguido de un tratamiento térmico que convertía los compuestos a óxidos estánicos insolubles. El proceso Perkins no ganó popularidad y debido a que no hubo nuevos trabajos científicos en la retardo de fuego permanecieron dormidos hasta la segunda guerra mundial. Fue entonces que surgieron síntesis de polímeros que proporcionaron una nueva era para la química de los retardadores de flama.

A continuación se enlistan las antiguas formulaciones empleadas en el retardo de fuego.

TABLA 1.1
DESARROLLO HISTÓRICO DE LOS RETARDADORES DE FUEGO.

FORMULACIÓN	AÑO
Aluminio usado para reducir la inflamabilidad en lana por lo Egipcios	450 a.C.
El uso por los Romanos de una mezcla de aluminio y vinagre	200 a.C.
Mezcla de cabellito y yeso utilizado para disminuir la inflamabilidad de las cortinas del teatro de París	1638
Mezcla de aluminio, sulfato ferroso y bórax usada en lana y textiles por Wild.	1735
Aluminio usado para disminuir la inflamabilidad en balones.	1783
La mezcla de $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, NH_4Cl y bórax usado por Gay Lussac	1821
Perkins describe un tratamiento retardante de flama para algodón usando estannato de sodio y sulfato de amonio	1912

MODERNOS RETARDADORES DE FUEGO.

Con el desarrollo en la síntesis de nuevos polímeros sintéticos, los estudios de modernos retardadores de flama se concentraron en generar retardadores de flama compatibles con los nuevos polímeros. Surgieron entonces una multitud de productos individuales, en seguida se listan los acontecimientos con mayor impacto en el desarrollo de la química de los retardadores de fuego.

LOS DESARROLLOS MÁS IMPORTANTES EN LOS RETARDADORES DE FUEGO

- 1) Parafina clorada - óxido de antimonio y su unión en el tratamiento de lonas.
- 2) Retardadores de flama reactivos.
- 3) Retardadores de flama aplicados como relleno.
- 4) El método: índice de oxígeno para evaluar la inflamabilidad relativa de los polímeros.
- 5) Sistemas intumescentes retardadores de fuego.
- 6) Los polímeros resistentes al fuego.

1) PARAFINA CLORADA Y ÓXIDO DE ANTIMONIO.

La demanda de las fuerzas armadas en la segunda guerra mundial de retardadores de fuego, para dar tratamiento a las lonas a impermeables, originó una mezcla que contenía parafina clorada y óxido de antimonio, lo cual constituyó la primera combinación "sinérgica" de halógeno y antimonio. Esta combinación demostró ser eficiente en el retardo del fuego en algunos productos poliméricos y fue también la primera introducción de un compuesto orgánico halogenado en lugar de una sal inorgánica, que era lo que prevalecía por esos tiempos.

2) RETARDADORES DE FLAMA REACTIVOS

Este tipo de retardadores consiste en adicionar un reactivo que se une químicamente al polímero con el fin de disminuir su inflamabilidad. Este tratamiento fue inicialmente aplicado al policloruro de vinilo (PVC) y al políéster insaturado, aproximadamente durante la segunda guerra mundial, cuando ambos productos tuvieron un gran desarrollo.

La parafina clorada gozó de gran aceptación en el PVC, ya que se utilizaba como plastificante, permitiendo su procesamiento, y a la vez impartiendo un grado de retardo de fuego. No obstante para el caso de las láminas de políéster la utilización de este tipo de reactivos produjo una disminución en sus propiedades físicas.

Apartir de esta experiencia la parafina clorada empezó a ser utilizada en materiales donde además de la necesidad de disminuir su inflamabilidad, también existía la necesidad de disminuir alguna propiedad física.

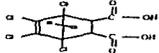
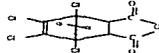
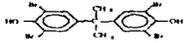
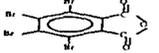
Para intentar dar una explicación a la disminución de las propiedades físicas, se postuló que la parafina clorada reaccionaba químicamente con el políéster insaturado, por lo que a partir de entonces la parafina clorada se adicionaba en una etapa de la síntesis del políéster y/o en una etapa de la fabricación del producto final, para de esta forma poder dar un producto con propiedades permanentes de retardo de flama.

El primer políéster insaturado que contenía un monómero retardador de fuego reactivo (HCl) fue introducido por Hooker Electrochemical Corporation, alrededor de los años cincuenta.

A esta primera investigación rápidamente le siguieron la introducción de una variedad de monómeros reactivos que contenían halógeno o fósforo tales como el anhídrido tetrabromodifláctico, el cloroestireno y el tetrabromobifenol, a los cuales se les encontró amplia aplicación en los sistemas de polímeros de condensación.

Actualmente entre los retardadores de flama reactivos más populares se encuentran los compuestos halogenados. Comercialmente se dispone de los siguientes:

TABLA 1.2
RETARDADORES DE FLAMA REACTIVOS*

NOMBRE COMERCIAL	ESTRUCTURA	% DE HALÓGENO	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)
Ácido clorédrico		54	240
Anhídrido clorédrico		57	240
Tetrabromo bifenol A		58	300
Anhídrido tetrabromofallico		69	350

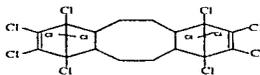
3) RELLENOS RETARDADORES DE FUEGO.

El siguiente paso en el desarrollo de retardadores de fuego, fue producto de la necesidad de un sistema retardador de fuego para los nuevos polímeros termoplásticos tales como el polietileno, el polipropileno y el nylon. Hasta entonces el plastificante apropiado o parafina clorada eran usados como monómeros reactivos, pero ya no eran aplicables a los nuevos polímeros. Su adición provocaba que las propiedades deseadas en los polímeros fueran dependientes, se redujeran o se destruyeran en el proceso de adición del retardador de fuego. Adicionalmente, otros aditivos clorados tales como la parafina clorada, eran térmicamente inestables a las altas temperaturas que se requerían para el moldeado.

La introducción de rellenos inertes retardadores de fuego en 1965 definió dos nuevos caminos para los polímeros retardantes de fuego.⁵

Uno de estos caminos, fue un producto térmicamente estable e insoluble en disolventes orgánicos, preparado a partir de ciclooctadieno y hexaclorociclopentadieno:

El dodecacloro-dodecahidro-metanodibenzo(a,e)cicloocteno a continuación se muestra su estructura y es comúnmente referido como compuesto ciclodifático clorado.



La alta insolubilidad y su alta estabilidad térmica, le permitió a este compuesto poder dar un carácter más termoplástico sin decoloración o descomposición. El alto contenido de cloro en su estructura (65.1 % en peso) y sus propiedades como relleno no sólo incrementaron el calor de deformación y el módulo de flexión del polímero original sin la degradación de propiedades tan importantes como la resistencia eléctrica y al agua, sino también y aun mas importante fue su no migración a elevadas temperaturas y en ambientes acuosos.

El otro camino lo abrió el óxido de aluminio trihidratado (alúmina), que se utilizó como relleno retardador de fuego.

Se conoce el mecanismo de inhibición de la alúmina ésta pierde el agua de hidratación cuando se expone a temperaturas cercanas a los 250 °C. Esta reacción es fuertemente endotérmica y ayuda a consumir gran cantidad de la energía térmica radiante, que proviene de la flama, contribuyendo de esta manera a retrasar la pirólisis del polímero. Adicionalmente, el vapor de agua actúa como un diluyente inerte, el cual enfría la flama y logra reducir el flujo de calor a la superficie del polímero.⁶

Por su descomposición a temperaturas entre 245-260 °C, la alúmina tiene gran utilidad en composiciones de polímeros que requieren bajas temperaturas de procesamiento, tales

como los poliéster, donde se imparte un carácter de hidrofobicidad, además del reforzamiento de algunas propiedades como el módulo de flexión que pueden ser usadas con gran ventaja.

La utilización de la alúmina en poliolfinas esta limitada ya que se requieren grandes cantidades para un efectivo retardo de fuego, lo que hace que su procesamiento sea difícil o imposible. Las mejores ventajas de este sistema retardador de fuego es su baja producción de humo y la no producción de cloruro de hidrógeno (HCl) durante la pirólisis o en su exposición al fuego.⁵

4) MÉTODO ÍNDICE DE OXÍGENO.

La introducción de la prueba índice de oxígeno la realizaron Fenimore y Martín en 1966, siendo el resultado de la investigación con varios métodos de evaluación del retardo de fuego en polímeros.

Los resultados obtenidos con esta prueba no sólo se relacionaban con la combustión o la autoextinción, sino también variaban con la composición y las condiciones de la prueba (temperatura, flujo), donde fallaban las demás pruebas que no podían relacionar estas variables.

Adicionalmente, las muestras podrían variar de forma: películas, recubrimientos, espumas y plásticos rígidos, todo lo cual afecta al grado de ignición de la muestra.¹

Subsecuentemente durante las investigaciones con este método, la temperatura a la cual se realiza la prueba se aumento, para permitir medir el valor de índice de oxígeno de materiales resistentes al fuego, los cuales son poco inflamables en oxígeno puro a temperatura ambiente.

Fenimore y colaboradores, también usaron el método del índice de oxígeno para estudiar el mecanismo de los sistemas retardadores de fuego por medio de la

comparación del índice de oxígeno en atmósferas oxígeno-nitrógeno, y en atmósferas oxidantes nitrógeno- óxido de nitrógeno.⁵

Actualmente este método se denomina "Método estándar para medir la concentración mínima de oxígeno, para soportar la combustión con flama en plásticos", o simplemente índice de oxígeno (LOI) y se encuentra descrito en la prueba ASTM-D2863.⁷

El método es de tal forma útil que a todos los materiales se les puede asignar ahora un valor de índice de oxígeno que puede relacionarse con su inflamabilidad relativa y a su vez compararse con la de otros materiales. Tal posibilidad es extremadamente útil en las actividades de investigación con los retardadores de fuego. En esta prueba, el espécimen es montado verticalmente y es encendido por la parte superior. La concentración de oxígeno en una atmósfera oxígeno-nitrógeno se va disminuyendo, hasta encontrar la cantidad mínima para soportar la combustión.

La debilidad de este método es la ausencia de una alimentación de energía a la muestra, ya que la mayor parte del calor de combustión es llevado lejos de ésta por convección o radiación.

Un plástico con alto índice de oxígeno indica una baja tendencia a la combustión, sin embargo este material puede arder si se encuentra formando parte de un objeto con otros materiales comburentos inflamables.

Los materiales termoplásticos funden y gotean, acarreado material caliente lejos de la flama y propagando el fuego, condición que queda también fuera del alcance de este método, ya que no puede cuantificarse. Los materiales que producen carbón responden diferente al fuego por la exclusión del oxígeno debido a la capa de carbón formada sobre la superficie.⁶

A pesar de la gran utilidad de este método como herramienta en la investigación de los retardantes de fuego, sus condiciones de prueba no pueden ser relacionadas a

situaciones reales o a gran escala ya que no es posible determinar la resistencia de los materiales al fuego en condiciones reales.⁷

A continuación se muestran los valores del índice de oxígeno para algunos materiales sin ningún tipo de aditivo.

**TABLA 1.3
INDICE DE OXÍGENO LÍMITE PARA ALGUNOS MATERIALES
COMERCIALMENTE IMPORTANTES⁸**

MATERIAL	LO l %
Poliétileno	17.5
Polipropileno	17.4
Poliestireno	17.8
Policarbonato	22.5
PVC	45.0
Polimetilmetacrilato	17.3
Poltetrafluoretileno	95.0
Oxido de polifenilo	24.0
Carbón	65.0 ¹

5) SISTEMAS DE FUEGO INTUMESCENTES.

El alto valor de índice de oxígeno para el carbón elemental permitió un desarrollo en aditivos retardadores de fuego para varios polímeros altamente inflamables, con los cuales se obtiene un efecto retardador de fuego por la catálisis de la pirólisis, de la cadena del polímero o por el aporte de ingredientes carbónicos. De este modo el polímero pasa de una composición de índice de oxígeno de 20 % a una de índice de oxígeno próximo al del carbón elemental. Los valores de 25 % a 30 % son aceptados para considerar a la mayoría de los sistemas retardadores de fuego como aceptables.

Esta aproximación no sólo requiere de un bajo nivel de aditivos para obtener el grado requerido en el retardo de fuego, sino que además reduce los grandes volúmenes de

humo que se generan con la utilización de otros sistemas, como los sistemas organohalogenados.⁵

La generación de gases volátiles puede también eliminarse con la protección de la superficie del calor de la flama por una barrera térmica, tal como una cubierta intumescente. El mecanismo de acción de los sistemas intumescentes es independiente de la formulación. Cuando la cubierta entra en contacto con la suficiente energía térmica se ablanda por fusión o descomposición química y es activada una fuerte catálisis ácida. Ésta acelera la descomposición de otros componentes de la cubierta, con lo que se generan gases no combustibles. Los gases propician el esponjamiento de la cubierta, la cual incrementa con esto su espesor.⁶

Aunque el uso de combinaciones intumescentes de: a) un compuesto orgánico polihídrico, b) un catalizador de forma ácida y c) un componente en forma de gas, han sido ampliamente conocidos como excelentes recubrimientos protectores para polímeros inflamables. La incorporación de uno o más de estos componentes dentro de la composición básica de un polímero, para conferirle un carácter intumescente cuando se expone a la temperatura de flama, es un desarrollo más reciente. La composición química del polímero es una variable, aunque no es la más importante ⁶, en la determinación de la efectividad del retardo de fuego, aunque directamente esta variable determina el nivel y el número de ingredientes requeridos para un buen resultado.

6)POLÍMEROS TÉRMICAMENTE ESTABLES.

Sin duda el desarrollo más reciente en los polímeros con retardadores de flama, es la síntesis de polímeros altamente aromáticos, los cuales son muy difícilmente inflamables. También las resinas fenólicas y furánicas son también muy poco inflamables.

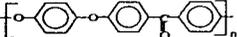
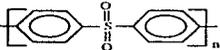
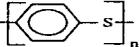
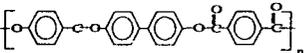
La estabilidad térmica de estos polímeros lineales es única, debido a que está controlada por su estructura química, lo que a su vez les permite tener propiedades

excepcionales sin la necesidad de rellenos o algún otro tratamiento para conservarlas a altas temperaturas o tener buena resistencia térmica.

El alto costo de los polímeros terminados, así como la alta especialización en las técnicas para su fabricación, limitan su aplicación a casos donde los aspectos económicos tengan una importancia secundaria.⁵

Las características térmicas y de inflamabilidad para algunos polímeros comerciales representativos se muestran a continuación.⁶

TABLA 1.3
ESTRUCTURAS DE ALGUNOS POLÍMEROS TÉRMICAMENTE ESTABLES
Y SUS TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN

ESTRUCTURA	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)
	660
	570
	650
	600
	500

Dentro de los polímeros térmicamente estables, también podemos incluir a los polifosazenos y a los poliheterofosazenos, de los cuales se hablará en un capítulo posterior.

CAPÍTULO No 2

CLASIFICACIÓN DE LOS RETARDADORES DE FLAMA.

Los retardadores de flama son definidos como los compuestos que modifican las reacciones de pirólisis y oxidación en los polímeros, implícitas en la combustión, retrasándolas o inhibiéndolas estas. En la práctica, mezclas de diferentes retardadores de flama son usadas para combinar los diferentes tipos de efectos retardadores. A pesar del gran número de referencias sobre retardo de flama, solo una pequeña fracción de éstos son producidos comercialmente.

Generalmente los agentes retardadores de flama más importantes pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

- *Compuestos que contienen fósforo.*
- *Alúmina trihidratada.*
- *Compuestos organohalogenados.*
- *Óxidos de antimonio.*
- *Retardantes de flama especiales.*

COMPUESTOS QUE CONTIENEN FÓSFORO.

Los retardadores de flama basados en fósforo, pueden actuar en fase vapor, en la fase sólida o en ambas simultáneamente. Interacciones sinérgicas, han sido propuestas con algunos otros elementos, especialmente nitrógeno y halógeno.

Cuando los compuestos de fósforo funcionan como retardadores de flama en la fase vapor de la zona de combustión de los plásticos, inhiben la propagación de los radicales libres. Algunos puntos evidencian que la reacción en la fase vapor involucra radicales (HPO_2), los cuales interrumpen las reacciones de despolimerización.

En la fase sólida, los compuestos de fósforo, actúan principalmente formando una superficie de carbón.⁹

Entre los retardadores de flama comerciales basados en fósforo estos pueden dividirse a su vez en:¹⁰

1 Compuestos inorgánicos

- 1.1 fósforo rojo
- 1.2 fosfatos de amonio
- 1.3 sistemas para celulosa basados en ácido fosfórico

2 Compuestos organofosforados

- 2.1 amino fosfatos
- 2.2 trialkilfosfatos
- 2.3 dimetil metil fosfanatos
- 2.4 dietil etil fosfanatos

3 Fosfatos y fosfanatos alquil halogenados

- 3.1 fosfato 2-cloroetano
- 3.2 fosfato 1-cloro-2 propanol
- 3.3 fosfanato 1-3 dicloro-2 propanol
- 3.4 fosfanato Bis(2-cloro etil)-2-cloroetil
- 3.5 Di- fosfanatos

4 Compuestos orgánicos reactivos

- 4.1 monómeros organofosforados
- 4.2 dioles y polioles que contienen fósforo

1 Compuestos inorgánicos.

1.1 El fósforo rojo es un eficiente retardor de flama, y ha sido usado comercialmente en Europa en el nylon. Este compuesto se ha utilizado como retardador de flama en una amplia variedad de termoplásticos y resinas termofijas. Se sabe que su combinación con compuestos que contienen halógeno incrementa el retardo de flama.

1.2 El monofosfato de amonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y el difosfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ o mezclas de los dos, que son más solubles en agua y aproximadamente neutras, son usadas en grandes cantidades para el retardo de flama no durables en papel, textiles y productos de lana. Sus ventajas son su alta eficiencia y su bajo costo. Los productos terminados tratados con fosfato de amonio son resistentes al lavado en seco.

1.3 Tratamientos de flama semidurables para algodón o lana, se han obtenido por la fosforilación de la celulosa, preferentemente en presencia de compuestos nitrogenados. Estos compuestos han sido desarrollados en una reacción de ácido fosfórico con urea-formaldehído y resinas o diciano amidas.

2 Compuestos organofosforados

2.1 Los polifosfatos de amonio disponibles de Mosato, Albright y Wilson o Hoechst-Celanese, difieren en peso molecular, tamaño de partícula, solubilidad y capa superficial. El polifosfato de amonio insoluble consiste en largas cadenas de unidades repetitivas $\text{OP}(\text{O})(\text{ONH}_2)$. Este compuesto dividido finamente es el ingrediente principal de las pinturas y mastiques intumescentes. Y en tales formulaciones se considera que el polifosfato funciona como un catalizador. De este modo cuando la cubierta intumescente se expone a altas temperaturas, el polifosfato de amonio se convierte en ácido fosfórico, el cual interactúa con un componente orgánico tal como dipentaeritriol para producir una cubierta de carbón.

2.2 El trialkilfosfato.- El trietilfosfato $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ es un líquido incoloro que contiene un 17% en peso de fósforo. Este compuesto ha sido utilizado como aditivo para láminas de poliéster y celulosa. En la resina poliéster, éste funciona como disminuyendo de la viscosidad y también como retardador de flama. El efecto en la disminución de la viscosidad ocasionado por el trietilfosfato en la resina poliéster, permite que se pueda cargar con grandes cantidades de alúmina trihidratada.⁷

Trioctilfosfato $C_{24}H_{51}O_4P$ ha sido empleado principalmente como plastificador - retardador de flama para composiciones de vinil donde la baja temperatura de inflamabilidad es crítica por ejemplo en las telas de uso militar.²

3 Fosfatos y fosfanatos alquil halogenados.

3.1 El fosfato 2-cloroetano $C_2H_5ClO_4P$, es un líquido de baja viscosidad, de bajo costo y de alto porcentaje de fósforo, compatible esencialmente con los polímeros que contienen grupos polares.

3.2 El fosfanato 1-cloro-2-propanol.- El tris(1-cloro-2-propil)fosfanato es un líquido que contiene 33% en peso de cloro y 9.5% de fósforo. Por su estructura ramificada, este fosfanato tiene menor reactividad en agua y bases que el homólogo 2-cloro-etil. Este agente es aplicado a espumas rígidas de uretano, en espumas flexibles de uretano, y en espumas de isocianuro etano.

3.3 fosfato 1,3-dicloro-2 propanol, contiene 59 % de cloro y 8.6 % de fósforo. Comparado con el fosfato cloro alquil correspondiente, tiene una menor volatilidad, es mucho menos soluble en agua y tiene una alta estabilidad junto con catalizadores amino usados en la manufactura de espumas. Este compuesto fue el primer aditivo para espumas flexibles de uretano. Este fosfato muestra una pequeña tendencia a provocar descoloración y degradación, y tiene un alto nivel oxotóxico en formulaciones de espuma. Las formulaciones de espuma que contienen éste u otros fosfatos alquil halogenado pueden ser adicionalmente estabilizados con el adecuado antioxidante. Este fosfato halogenado es también útil como retardador de flama en estireno-butadieno.

3.4 El tris (2-cloroetil)fosfanato, es útil como aditivo retardador de flama en espumas rígidas de uretano, adhesivos y cubiertas y como intermediarios para producir otros retardantes de flama.

3.5 Bifosfatos; tres 2-cloroetilfosfatos han sido comercialmente desarrollados. Éstos tienen baja volatilidad y buena estabilidad térmica, siendo útiles en espumas, donde la

resistencia permanezca en condiciones secas y húmedas. Adicionalmente, también son útiles en adhesivos y laminados de resinas epóxicas y fenólicas.

4 Compuestos orgánicos reactivos.

4.1 Monómeros organofosforados: El bis (2-cloroetil)vinilfosfato es un monómero disponible comercialmente, y se ha utilizado como monómero para impartir retardo de flama a textiles, lana y papel.

4.2 Dioles y polioles que contienen fósforo. El desarrollo comercial de varios dioles que contienen fósforo ocurrió en respuesta a la necesidad de un retardador de flama para espuma de uretano rígido, usado en la transportación y construcción. A pesar del gran número de referencias sobre estos compuestos sólo muy pocos están disponibles comercialmente, siendo su principal aplicación en espumas que serán aplicadas en la fabricación de paneles para la industria de la construcción.

ALÚMINA TRIHIDRATADA.

La alúmina trihidratada (ATH) es un compuesto que empezó a utilizarse como retardador de flama, hace mucho tiempo, aunque en un principio su uso estaba restringido a sólo unos cuantos materiales.

Inicialmente la ATH fue usada como retardador de flama en soportes para alfombra y en poliéster reforzado con fibra de vidrio aproximadamente en 1960. Para los años 70's algunas sales de alúmina trihidratada, evolucionaron como retardadores de flama al ir evolucionando las nuevas aplicaciones en los materiales, así como los mercados que cada vez requerían de mayores especificaciones.

En esa década empezó a romperse el mito de que la ATH no podía ser utilizada como retardador de flama en resinas termoplásticas.

En la década de los 80's se marcaron nuevos desafíos por parte de los consumidores, hacia la industria de los plásticos, además surgieron nuevas legislaciones que

demandaban más atención sobre la generación de humo y la toxicidad de los productos de la combustión.

Bajo este nuevo contexto, la ATH evolucionó nuevamente, principalmente por la iniciativa de la Industria de los plásticos y de algunos manufactureros, lo que permitió romper con las viejas creencias sobre el uso y al mismo tiempo generar nuevas vías encaminadas a colocarla dentro de la nueva generación de los retardadores de flama. Una generación dedicada a encontrar las necesidades presentes y futuras para la Industria de los plásticos y sus consumidores.¹¹

Hoy en día se conoce el mecanismo de inhibición de la ATH, se sabe que cuando se expone a temperaturas cercanas a los 250°C, pierde el agua de hidratación. Esta reacción es fuertemente endotérmica, consumiendo energía calorífica de la flama, con lo cual se retrasa el intervalo de la pirólisis del polímero. Además el agua vaporizada actúa como un diluyente inerte enfriando la flama, ocasionando una reducción en el flujo de calor hacia la superficie del polímero. Así mismo la alúmina residual actúa como un escudo térmico en la superficie del polímero. Por consiguiente cuando un polímero se carga con la suficiente cantidad, el flujo de calor y el rango de generación de gas, se reducen convirtiéndose en inadecuados para continuar la propagación de la flama, por lo que la muestra se autoextingue.¹⁰

La alúmina trihidratada se encuentra disponible en una variedad de tamaños de partícula los intervalos comerciales son de menos de 1 micrómetro y hasta 10 micrómetros: La ATH tiene un bajo poder de pigmentación, ya que el tamaño de partícula es grande y tiene un índice de refracción bajo por lo que generalmente las formulaciones que contienen 50 % de ATH son translúcidas. Sus propiedades físicas se dan a continuación.

TABLA 2.1
PROPIEDADES FÍSICAS DE LA ATH

PROPIEDAD	VALOR
Densidad g/ml	2.42
Índice de refracción	1.579
Tamaño de partícula μm	1 - 100
Color	blanco
Solubilidad en agua	insoluble

Dependiendo de la distribución de tamaño de partícula la ATH tendrá un uso especial.

RETARDADORES DE FLAMA ORGANOHALOGENADOS.

Los retardadores de flama halogenados, son los aditivos con mayor nivel de actividad en el retardo de flama, lo que les permitió llegar a ser muy populares, ya que con cargas relativamente pequeñas se puede lograr un buen resultado en el retardo de flama. Además se pueden conservar la propiedades del polímero receptor casi en su totalidad. Los aditivos retardadores de flama halogenados pueden clasificarse en dos grupos que son: **Aditivos y reactivos.**

Los aditivos son mezclados dentro del polímero por lo general durante su procesamiento, junto con los demás aditivos tales como pigmentos, estabilizadores, etc.

Los retardadores de flama reactivos literalmente se convierten en parte del polímero receptor porque cada uno reacciona con la cadena injertándose con él. Los compuestos de cloro y bromo son los compuestos halogenados que tienen comercialmente mayor importancia como retardadores de flama. Ya que los compuestos de flúor son muy poco efectivos. Y en lo que respecta a los compuestos de yodo, estos sí funcionan como aditivos retardadores de flama, pero son muy caros e inestables lo que limita su uso.

Los retardadores de flama halogenados pueden ser también clasificados en tres clases que son: alifáticos bromados, alifáticos clorados y bromados aromáticos. La tendencia en estabilidad térmica aumenta de bromados alifáticos a bromados aromáticos, pasando

por los alifáticos clorados. La estabilidad de los compuestos aromáticos es tal que pocas veces es necesario el uso de un estabilizador térmico tal como los compuestos de titanio. Los compuestos alifáticos bromados son mucho menos estables y pueden ser utilizados en materiales termoplásticos de bajas temperaturas de procesamiento, o bien en termoplásticos de alta temperatura de procesamiento con la ayuda de un aditivo.

ADITIVOS RETARDADORES DE FLAMA BROMADOS.

Existen algunos compuestos bromados que en algunas aplicaciones pueden funcionar como aditivos y en algunas otras como reactivos, el ejemplo más común de este tipo de compuestos es el tetrabromobifenol. Por la gran variedad de compuestos bromados existentes, estos pueden ser utilizados en casi todos los sistemas de polímeros tales como: espumas de poliestireno, poliolefinas, resinas termoplásticas, polímeros lineales e insaturados, resinas epóxicas, espumas de poliuretano rígidas y flexibles, etc.¹²

RETARDADORES DE FLAMA CLORADOS

Entre los retardadores de flama que contienen cloro, los que han sido mayormente usados a nivel comercial son las parafinas cloradas.

El término parafina clorada cubre en sí una variedad de posibilidades donde la primera variable es el peso molecular de la parafina y la segunda variable es el contenido de cloro en el producto final. Los productos típicos contienen de 12 a 24 átomos de carbono y de 40 a 70 % de peso en cloro. Las parafinas cloradas líquidas son utilizadas principalmente como plastificantes y como retardadores de flama en pinturas y en algunas formulaciones de PVC.

En tanto que las parafinas cloradas sólidas son utilizadas como aditivos retardadores de flama en una variedad de materiales termoplásticos. Generalmente para este uso son combinadas con óxido de antimonio el cual actúa de manera sinérgica en el retardo de

flama. Este tipo de estabilizadores también son utilizados ampliamente para dar mayor estabilidad a productos poco estables.

El Bis(hexaclorociclopentadieno)ciclooctano es un retardador de flama con una inusual estabilidad térmica para un compuesto alifático clorado, en comparación, ésta es mayor que la de los compuestos bromados aromáticos en algunas aplicaciones. El Bis(hexaclorociclopentadieno)ciclooctano es usado en varios polímeros, especialmente poliámidas y poliolefinas, para aplicaciones en cables y alambros. Su principal desventaja es que se necesita una mayor carga de este aditivo para dar un buen retardo de flama comparándolo con los retardadores de flama bromados.

TABLA 2.6
RETARDADORES DE FLAMA CLORADOS

NOMBRE	FORMULA	% HALÓGENO	T _i (° C)
Bis(hexaclorociclopentadieno) ciclooctano	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₁₂	65	350
Parafina clorada	No Única	39-70	
Pentabromoclorociclohexano	C ₆ H ₈ ClBr ₅	78	170
Bromo/cloro alfa olefinas y parafinas	No Única	24-35	liq
		19-35	

RETARDADORES DE FLAMA REACTIVOS.

Los compuestos halogenados que contienen funcionalidad química, pueden ser incorporados químicamente dentro del polímero. Los principales grupos funcionales utilizados para este motivo son los dobles enlaces carbono-carbono, para incorporación dentro de polímeros de adición o grupos anhídrido, hidroxil, y carboxil para la fijación en copolímeros de condensación. Entre las principales ventajas que se obtiene al fijar químicamente el retardador de flama al polímero se encuentran que de esta manera los problemas ambientales y de toxicidad asociados a la pirólisis son reducidos o eliminados. Entre sus desventajas se encuentran que este tipo de sistemas son más caros, y se requiere más tiempo para su desarrollo en comparación con los sistemas de aditivos, ya que

generalmente los sistemas reactivos requieren del desarrollo de un nuevo polímero con propiedades físicas y químicas especiales.

Debido a que el mecanismo de inhibición de flama usualmente es independiente del polímero, este tipo de compuestos halogenados son efectivos en la mayoría de los polímeros. No obstante algunos otros retardadores de flama pueden ser más eficientes o más baratos. El uso de compuestos halogenados reactivos se da generalmente en base a consideraciones como la eficiencia, aunque pueden preferirse también porque producen menor cantidad de humo. Entre los principales retardadores de flama reactivos se encuentran:

**TABLA 2.7
RETARDADORES DE FLAMA REACTIVOS**

TIPO DE COMPUESTO	% DE HALÓGENO	APLICACIONES
Parafina clorada	20-40	Cubiertas intumescentes, poliolefinas, pinturas, adhesivos, poliéster insaturados
Cicloalifáticos clorados	40	Polioléfinas, nylon, poliésteres termofijos y termoplásticos
Aromáticos bromados	20	Poliéstereno de alto impacto, policarbonato, poliolefinas poliésteres y resinas termoplásticas
Bromados poliaromáticos	20	Resinas de ingeniería, nylon, poliésteres termoplásticos, poliéster y resinas insaturadas resinas alquídicas modificadas, resinas epóxicas
Bifenoles bromados	10-15	Resinas epóxicas, policarbonatos, poliésteres termoplásticos, poliésteres y resinas insaturadas
Anhídridos aromáticos bromados	10-15	Poliésteres y resinas insaturadas, uretanos, resinas epóxicas y fenólicas

COMPUESTOS DE ANTIMONIO.

Existen varios compuestos de antimonio que han sido propuestos como retardadores de flama siendo los más importantes el trióxido y el pentóxido de antimonio, aunque también

se conoce el uso de antimoniato de potasio y sodio. Aunque los óxidos de antimonio se encuentran en la naturaleza, estos contienen altas cargas de impurezas; por lo que todos los retardadores de flama de antimonio, son productos manufacturados para poder asegurar la pureza necesaria, el color y el tamaño de partícula necesarios.¹³

La mayoría de los óxidos de antimonio comercialmente disponibles se encuentran con una pureza no menor al 99 % siendo sus impurezas más usuales el hierro, níquel, arsénico, azufre y agua.

Entre sus principales propiedades se encuentran las siguientes:

TABLA 2.7
PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ANTIMONIO.

Nombre químico	Trióxido de antimonio
Formula química	Sb ₂ O ₃
Peso molecular	291.52
Punto de fusión	656°C
Gravedad específica	5.3-5.8
Forma del cristal	Rómbico
	Cúbico
Color	Bianco
Índice de refracción	2.087
Tamaño de partícula	0.3-15µm

Las impurezas que presenta el trióxido de antimonio no presentan ningún efecto sobre la retardancia de flama, pero sí sobre el color. Cuando se tiene óxido de antimonio contaminado con hierro la mezcla tiene un color gris. Lo que afecta el color, las propiedades térmicas y de estabilidad de polímero donde es incorporado.

El trióxido de antimonio es más aconsejable como retardador de flama cuando se quiere disminuir el costo del tratamiento.

La distribución de tamaño del trióxido de antimonio puede tener un efecto sobre el color y la claridad del material receptor. Generalmente el trióxido de antimonio está disponible en tamaños de partícula que van de 0.1 - 10 µm y puede comportarse como un pigmento blanco. Para tamaños de partícula mayores o menores la

pigmentación es reducida ya que estos tamaños de partícula no presentan pigmentación y son invisibles dentro del plástico al cual han sido incorporados.

El tamaño de partícula también puede afectar la propiedades físicas, principalmente se ha observado una disminución en la fuerza de impacto, la cual aumenta cuando se aumenta la concentración del óxido de antimonio. La reducción por ejemplo en poliestireno de alto impacto en una formulación al 7 % con grado ultrafino o fino, es del 20.2 - 21.6 %.

El efecto del tamaño de partícula sobre los módulos de tensión y flexión no son tan grandes como el efecto con el color o el impacto. La reducción en el módulo de tensión varía en un intervalo del 10.4 a solo 3 % cuando se usa trióxido de antimonio grado ultrafino o fino. Con respecto al módulo de flexión este aumenta. Por lo tanto la selección del tamaño de partícula tiene especial relevancia cuando se usa trióxido de antimonio como retardador de flama, ya que una mala selección puede ocasionar un aumento en el costo de la formulación y/o una pérdida en la fuerza de impacto.

El pentóxido de antimonio se encuentra disponible comercialmente en suspensión coloidal o bien en atomizado de polvo seco. El pentóxido de antimonio coloidal generalmente tiene un tamaño de partícula de 0.03 μm y no produce pigmentación sobre el polímero receptor. El producto pulverizado seco se encuentra disponible en tamaño de partícula de 15 μm e igualmente no produce pigmentación.

El pentóxido de antimonio puede ser adquirido en dispersión sobre agua, poliéster insaturado líquido o sobre un compuesto bromado líquido. Y aunque estos productos son más caros que el trióxido de antimonio el pentóxido pueda tener un mayor efecto en el retardo de flama en algunas aplicaciones, lo que le permite ser competitivo.

Estos coloides son especialmente útiles en sistemas de resinas, en donde los líquidos del coloide son miscibles con la resina. Generalmente estas resinas son utilizadas en fibras,

cubiertas o para plásticos donde existe la necesidad de obtener un producto transiúcido. La propiedades del pentóxido de antimonio son las siguientes.

TABLA 2.8
PROPIEDADES DEL PENTÓXIDO DE ANTIMONIO.

Nombre químico	Pentóxido de antimonio
Formula química	Sb ₂ O ₅
Peso molecular	325.5
Punto de fusión	380°C
Gravedad específica	3.8
Color	Amarillo

SINERGISMO ANTIMONIO- HALÓGENO.

La combinación de halógeno y antimonio tiene un efecto sinérgico en el retardo de flama, estas combinaciones son especialmente eficientes cuando el halógeno se encuentra como parte de un compuesto organohalogenado. De acuerdo con los datos experimentales, se sabe que el antimonio y el halógeno reaccionan entre sí a la temperatura de la flama para producir el correspondiente trihaluro u oxihaluro; el producto formado dependerá de la relación molar de los reactivos y de la estructura del compuesto organohalogenado. La actividad de las especies retardadoras de flama, por ejemplo el tribromuro y el tricloruro de antimonio se forman directamente cuando la relación molar de halógeno y antimonio al menos es de 3:1 y el compuesto de halógeno es capaz de deshidrohalogenarse.

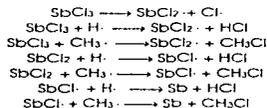


Ahora bien si existen menos de tres moles de halógeno por cada mol de antimonio, o bien si el compuesto no puede deshidrohalogenarse se presenta la formación de oxihaluros.

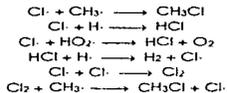


En la fase condensada, la formación de carbón debida a la reacción entre el polímero, el trióxido de antimonio y el halógeno, reduce el rango de descomposición del polímero, limitando de esta forma la cantidad de combustible disponible para la flama.

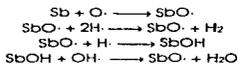
En la fase vapor los trihaluros de antimonio inhiben las reacciones de los radicales libres. Esta reacción de inhibición del tricloruro de antimonio ha sido estudiada por espectrometría de masas. En la flama el tricloruro de antimonio puede fundir y descomponerse. Los productos de su descomposición facilitan la liberación del cloro del compuesto organohalogenado. De acuerdo a este estudio, la desactivación de los radicales oxígeno, hidrógeno e hidróxil es llevada a cabo por el trihalogenuro de antimonio.



Los radicales cloro e hidrógeno inhiben la reacción de propagación de la siguiente manera:



El antimonio también participa en el proceso de inhibición de la flama desactivando los radicales oxígeno, hidrógeno e hidróxil.



RETARDADORES DE FLAMA ESPECIALES.

Dentro de los retardadores de flama especiales se encuentran algunos compuestos inorgánicos tales como el NaHCO_3 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3)_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y el SbCl_3 los cuales han mostrado tener un gran efecto retardador. Se ha propuesto que son reducidos a metales o bien se descomponen a óxidos de metal a las condiciones de flama; se cree que también pueden actuar como catalizadores heterogéneos haciendo posible las reacciones de recombinación de radicales en fase gas.

Una parte de la energía térmica es usada para crear nuevos enlaces químicos, en el caso del NaHCO_3 la eficiencia es mayor a lo esperado, ya que se presenta la adición de un efecto diluyente por el CO_2 producido durante la descomposición. Es posible también que el NaOH formado funcione como un catalizador para la eliminación de los radicales OH^\cdot y H^\cdot .

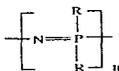
Otro compuesto inorgánico es el óxido de titanio, el cual ha sido usado como retardador de flama para celulosa. Aunque sólo desde 1970 este ha sido utilizado más bien como un complemento sinérgico para retardadores de flama halogenados, de manera análoga al óxido de antimonio⁶.

Por último los fosfatos son compuestos inorgánicos que han empezado a utilizarse como retardadores de flama especiales. Se presenta información más detallada sobre esto en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO No 3

LOS FOSFAZENOS.

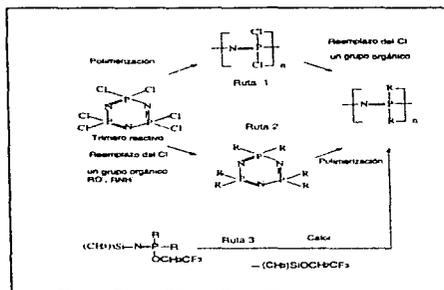
Una de las características intrínsecas de los polifosfazenos, es la naturaleza inorgánica de su esqueleto. El cual esta formado por la alternación de átomos de fósforo (V) y nitrógeno de acuerdo con la fórmula general.¹⁴



$$n = (10.000 - 15.000)$$

El hexaclorociclotrifosazeno es el principal punto de partida para toda la química de los polifosfazenos. Existen por lo menos tres rutas de síntesis.¹⁵⁻¹⁶

ESQUEMA 3.1
RUTAS PARA OBTENER UN POLIFOSFAZENO



El primer fosfazeno reportado fue el poli(diclorofosfazeno) ($(\text{NPCl}_2)_n$), el cual se preparó por entrecruzamiento en el siglo pasado en 1897 por Stockes. Generalmente este material es referido como una "goma inorgánica", mencionada sólo como curiosidad química debido a su inestabilidad ante la hidrólisis.

La utilidad de este polímero fue evidenciada por Allcock y Kungel, quienes mostraron que la polimerización del $(\text{NPCl}_2)_3$ puede ser llevada al cabo por una cuidadosa apertura térmica del ciclo. El $(\text{NPCl}_2)_3$ formado es soluble en disolventes orgánicos.

La polimerización del $(\text{NPCl}_2)_3$ seguida por una sustitución nucleofílica (RO^- , RNH^-) ha sido ampliamente investigada por Allcock y colaboradores. Se pueden reemplazar los átomos de cloro convirtiendo el compuesto a un polímero hidrolíticamente estable¹⁷ de igual forma esta sustitución nucleofílica, permite una inmensa diversidad de estructura en los poliorganofosfazenos.

La cadena de los fosfazenos es también responsable de algunas de sus inusuales propiedades, por ejemplo, su extrema flexibilidad. Los poli(alcoxilofosfazenos), tales como los derivados del n-butoxy, tienen temperaturas de transición vítrea de -100 °C. Además de ser térmica y oxidativamente estables, son ópticamente transparentes de 220 nm a la región del infrarrojo.¹⁷

Actualmente las aplicaciones para los fosfazenos son muchas y muy variadas, ejemplo de éstas son su uso como membranas, polímeros conductores, cristales líquidos, transportadores inerte, en aplicaciones biomédicas; ¹⁵⁻¹⁹ como catalizadores en pinturas, en adhesivos; como polímeros térmicamente estables y como aditivos retardadores de flama. ^{15,16,17}

LOS FOSFAZENOS COMO MATERIALES TÉRMICAMENTE ESTABLES.

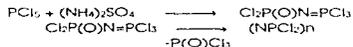
El desarrollo del transporte, las cada vez más frecuentes aglomeraciones humanas en espacios confinados y la creación de conciencia en la opinión pública sobre eventos catastróficos, entre otros factores, han incrementado la demanda de materiales resistentes a la flama. Los polifosfazenos pueden usarse para este fin.

Existen tres tipos de fosfazenos, los polímeros lineales con átomos de P-N alternados a lo largo de la cadena, los materiales ciclolineales y ciclomatriciales, en los cuales los ciclos de fosfazeno están eslabonados vía grupos exocíclicos para dar cadenas lineales y/o entrecruzadas. De estos tres tipos los de más desarrollo como materiales resistentes al fuego son los polímeros lineales.

De las tres vías que existen para la preparación de fosfazenos solo dos vías son utilizadas para la preparación de polifosfazenos, empleados en aplicaciones retardantes de flama. La metodología tradicional desarrollada por Allcock y colaboradores, que involucra una polimerización por apertura del ciclo con la cual se obtienen polímeros de alto peso molecular.

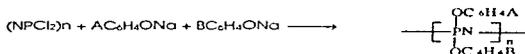
El uso de varios catalizadores, por ejemplo el BCl_3 , permite llevar a cabo esta reacción en solución, muchos catalizadores han sido investigados para este proceso.

El segundo método es la polimerización por condensación desarrollada por DeJager.



Esta tecnología se ha empezado a utilizar para generar poli(diclorofosfazenos). La condensación de los fosforaminas puede también ser usada para preparar sustituyentes para los poli(fosfazenos), pero ninguno de estos materiales ha sido explorado en detalle como material retardador de flama. El Poli(diclorofosfazeno) es un reactivo molecular

intermediario, el cual experimenta una amplia variedad de reacciones de sustitución nucleofílica. Usando este intermediario han sido preparados cerca de 300 nuevos polímeros hasta la fecha. Los derivados ariloxy han sido el foco de interés en aplicaciones retardadoras de flama.



A, B = Et, H, MeO, ETO

Estos materiales exhiben un impresionante retardo de flama, sin el uso de sustituyentes halogenados. Los LOI intrínsecos para estos polímeros sin ningún aditivo varían en un intervalo de 27 a 33 % con valores de hasta 46 % para materiales en su forma final.

Uno de los primeros intentos con estos compuestos fue realizado Quinn²⁰ quien trabajó una serie de homopolímeros de poli(ariloxifosazeno). Principalmente su trabajo consistió en modificar las propiedades de combustión de estos polímeros mediante el uso de rellenos como la alúmina trihidratada, sílica hidratada y carbonato de calcio, intentando disminuir a la vez la cantidad de humo generada durante la combustión. Para cuantificar sus resultados utilizó dos métodos, el método índice de oxígeno y el NBS densidad de humo. Encontrando que estos polímeros tienen valores de LOI en un intervalo de 23- 34 %, y densidades de humo para modo con flama de 60 a 322, y para modelos sin flama de 6 a 204. Los tres rellenos evaluados a tres concentraciones para observar su efecto sobre el LOI y la densidad de humo en $(\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3)_2)_n$, $(\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-sec-C}_4\text{H}_9)_2)_n$ y $(\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_n$. Encontrando que los valores de LOI se incrementan con la adición de los rellenos en el siguiente orden:

alúmina trihidratada > sílica hidratada > carbonato de calcio.

También encontró que el goteado de la muestra durante la combustión disminuía en el mismo orden con la adición del relleno. En cuanto a la generación de humo encontró que el mejor aditivo usado en la disminución del humo fue el carbonato de calcio y el de menor resultado la alúmina trihidratada.

En un trabajo posterior Quinn²¹ emprendió la determinación de las propiedades de inflamabilidad y generación de humo de una serie de copolímeros del poli(ariloxifosfazeno). Además, determinó que estructuras tendían a desarrollar bajos niveles de humo sin reducir la resistencia a la flama del polímero. Con este fin fueron preparadas una serie de copolímeros del poli(fenoxi-ariloxifosfazeno): $(\text{PN}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{R}))_n$ y poli(4- metoxifenoxi- ariloxifosfazeno) $(\text{PN}(\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{OCH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_2-4-\text{R}))_n$.

Encontró que los copolímeros basados en grupos fenoxi tenían valores de LOI en un intervalo de 23 a 34 %, mientras que los copolímeros basados en 4- metoxy-fenoxi, tenían LOI en un intervalo más bajo de 24 a 26 %. Es decir que con un cambio en la estructura orgánica del sustituyente se presentaba un cambio muy pequeño en las propiedades de inflamabilidad.

La presencia de grupos fenoxi incrementa los valores de LOI, mientras que los grupos 4- metoxyfenoxi decrecen estos valores. En ambas series de copolímeros, la presencia de un sustituyente alcoxi no disminuye los valores de LOI.

Si el sustituyente alquí o alcoxi posee más de dos átomos de carbono, los valores de LOI tienden a aumentar.

Los valores de densidad de humo de los copolímeros del poli(fenoxi-ariloxifosfazeno) varían de 104 a 263 para el modo con flama y de 19 a 204 para el modo sin flama, mientras que para los copolímeros del poli(metoxifenoxi-ariloxifosfazeno), varían de 108 a 177 para el modo con flama y de 0 a 72 para el modo sin flama. Por lo general los bajos valores de LOI tienen bajos valores de densidad de humo. Los fenoles alcoxi sustituidos

enlazados a las cadenas de fosfazeno muestran un marcada reducción en la generación de humo, cuando se comparan con el correspondiente polímero alquil sustituido.

Prosiguiendo su investigación Quinn²⁷ preparó otras dos series de copolímeros de ariloxifosfazeno con las fórmulas generales $(NP(OC_6H_5)_x(OC_6H_4-4-OCH_3)_y)_n$ y $(PN(OC_6H_4-4-ISO-C_6H_7)_x(OC_6H_4-4-OCH_3)_y)_n$ donde $x+y=2$, $x, y \leq 2$.

Los valores de LOI y densidad de humo fueron medidos en función de la cantidad de sustituyente metoxy presente en la cadena del polímero. Estos copolímeros no ardieron en el aire y generaron una baja cantidad de humo cuando fueron expuestos a la flama. Sus valores de LOI variaron en un intervalo de 23 a 34 %, mientras que los valores de densidad de humo variaron de 120 a 332 para el modo con flama y de 0 a 204 para el modo sin flama. Con lo que se pudo observar que los valores de densidad de humo disminuyen con la cantidad de sustituyente metoxyfenoxi, aunque un similar decremento fue observado en los valores de LOI. Ambos valores fueron optimizados con la relación $x:y$ de 1:3 a 1:2. Los sustituyentes metoxyfenoxi aparentemente contribuyeron más a mejorar la inflamabilidad, los valores de LOI y las propiedades de generación de humo, que los grupos fenoxi o isopropilfenoxi presentes en el respectivo polímero.

Otro intento por cuantificar la inflamabilidad y toxicidad de algunos fosfazenos fue realizada por P. J. Lieu, quien mediante el empleo del método índico de oxígeno obtuvo la dependencia de los valores de LOI para varios fosfazenos y algunos materiales comercialmente importantes. Los fosfazenos utilizados para este estudio fueron surtidos por firmas comerciales, por lo que sólo están identificados por códigos. Lieu encontró que los Poli(fosfazenos) con grupos libres de halógeno exhiben relativamente alta estabilidad térmica y comparativamente menor toxicidad.

El diseño de poli(fosfazenos) para espumas es producido por la sustitución nucleofílica del copolímero con el apropiado grupo fenoxi o fenoxisustituido. Este polímero es

producido a nivel comercial por ETHYL CORPORATION, bajo el nombre de elastómero EYPEL-A.

Uno de los productos hechos con este elastómero EYPEL-A, es una espuma de baja densidad de celda cerrada, que alcanza excelentes propiedades de inflamabilidad sin la incorporación de halógeno en ninguna parte del polímero o de aditivos retardadores de flama.²³

Varios métodos para el tratamiento y ablandamiento de la espuma flexibles según se requiera.

TABLA 3.1
PROPIEDADES DE INFLAMABILIDAD DE LA ESPUMA EYPEL-A.

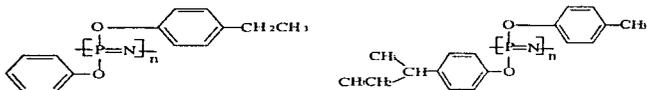
	Espuma flexible	Espuma rígida
Índice de oxígeno límite	49%	56%
NBS densidad de humo		
con flama	65-85	35
sin flama	40-60	20
Índice de longitud de flama	3-5	9
Generación de gas ácido	0 mg HCl/gm	0 mg HCl/gm
Liberaón de calor:		
Calor liberado a los dos minutos	44KW min/m ²	33 KW min/m ²
Máxima valor de calor liberado	39 KW/m ²	35.5 KW/m ²

Los resultados de la tabla anterior demuestran que la espuma EYPEL-A es altamente resistente a la ignición, no contribuye a la longitud de flama y genera relativamente niveles bajos de humo. De igual forma esta espuma no funde o gotea cuando es expuesta directamente a la flama.

Ethyl Corporation produce de igual manera una espuma rígida sintetizada a partir de fofazenos. Principalmente esta espuma surge por la necesidad de cubrir las aplicaciones

donde la espuma flexible no es conveniente, tales como los aislante para tubos. Sus propiedades de infamabilidad se dan también en la tabla anterior. (tabla 3.1)

Por otra parte, las siguientes estructuras son recurrentemente desarrolladas comercialmente:



Las propiedades y aplicaciones de estos polímeros son muy variadas y dependen en gran medida de la naturaleza del sustituyente, del proceso de tratamiento y de los procesos de formulación y transformación.²⁴

Los fosfazenos ciclolíneales han sido blanco de numerosas investigaciones, durante un gran período de tiempo. Sin embargo han tenido un impacto comercial importante. Estudios de índice de oxígeno límite en materiales ciclolíneales oligoméricos muestran valores LOI en un intervalo de 23-29 % para mezclas de especies cloro/ariloxy y entre 32-36% para materiales similares con puentes halogenados. Algunos materiales prometedores han sido obtenidos de las reacciones del $\text{N}_3\text{P}_2(\text{OPh})_4\text{Cl}_2$ y más particularmente del $\text{N}_3\text{P}_2(\text{OPh})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ con reactivos difuncionales. La combinación de éste último con cloruros de diácidos da poliamidas con propiedades resistentes a la flama. Problemas asociados con varios de estos materiales ciclolíneales incluyen productos indefinidos de bajo peso molecular y de alta polidispersión. Lo cual surge del proceso de polimerización por condensación y son mezclas isoméricas.¹⁶

Materiales ciclomateriales son accesibles de manera similar mediante ciclofosfazenos polisustituidos. Debido a su naturaleza, la caracterización a nivel molecular es difícil. Un sistema particularmente interesante es el derivado de las reacciones de

aminoenoxifosfazenos con anhídrido maleico, los cuales por calentamiento dan melaminas y con un fuerte tratamiento térmico dan resinas de alto entrecruzamiento. Algunos ejemplos de estos sistemas son los polímeros obtenidos del tris(aminoenoxi)tris(melaminoenoxi)ciclotosfazenos (I) reportados por Kumar.²⁵

Éstos tienen buena estabilidad térmica, además presenta una notable alta conversión a carbón, la cual tiene un valor de 82% a 800 °C en nitrógeno y 81% a 700 °C en aire. Láminas reforzadas con grafito preparadas con este polímero mostraron no ser combustibles en oxígeno puro a 300 °C, es decir, tienen un índice de oxígeno mayor de 100 % en un cuarto a 300 °C de temperatura. De acuerdo a las investigaciones de Kumar se espera que estas resinas puedan ir sustituyendo a algunas otras como las fenólicas, los poli(ésteresulfónicas), las poli(fenilsulfona) en algunas de sus aplicaciones donde se requiere una integridad estructural y un retardo de fuego a altas temperaturas. Así también donde se requiera eliminar los gases y humos tóxicos derivados de la combustión.²⁵

TABLA 3.2
PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS LÁMINAS PREPARADAS CON
GRAFITO BASADAS EN EL POLÍMERO (I).

PROPIEDAD	VALOR
Contenido de resina	22 %
Densidad	1.47
LOI (a 300 °C)	100%
Fuerza de tensión	58014 psi
Módulo de tensión	4.7 x 10 ⁶ psi
Fuerza de flexión	50,347 psi
Módulo de flexión	7.33 x 10 ⁶ psi
elongación a ruptura	2.05 %

En otro de sus trabajos²⁶ Kumar reporta polímeros altamente resistentes al calor y al fuego que son obtenidos por polimerización térmicamente inducida de melamido-fenoxyciclotrisfosfazenos enlazados con grupos hexafluoroisopropilendeforamidas.

Estos polímeros también mostraron tener buena estabilidad térmica y alta conversión a carbón de 78 - 80 % a 800 °C en nitrógeno y de 60-68 % en aire a 700 °C.

Otro material matricial ha sido desarrollado por IMEDITSU CORP vía tratamiento térmico fotoquímico. El material resultante tiene una excepcional transparencia óptica, buena maleabilidad y resistencia a la combustión, pero sus pruebas de inflamabilidad actualmente no están disponibles.²⁶

LOS FOSFAZENOS COMO ADITIVOS RETARDADORES DE FLAMA.

La gran variedad de reacciones que pueden llevarse a cabo con los ciclofosfazenos, permite la preparación de numerosos materiales con propiedades retardadoras de flama. Además del hecho de que los fosfazenos pueden exhibir efectos de estabilización térmica, les adiciona un mayor potencial de aplicación como aditivos retardadores de flama.¹⁶

Con el paso de los años, varias mezclas de poli(fosfazenos) con polímeros comerciales han sido exploradas, intentando obtener formulaciones útiles para aplicaciones prácticas. Estos métodos involucran básicamente tres vías.

- 1.- Rellenos inertes con los que se busca aumentar la resistencia térmica del polímero receptor.
- 2.- Reacciones de copolimerización del hexaclorociclotrifosfazeno (N_3PCl_6) con otros monómeros, con los cuales se intenta preparar polímeros lineales que contengan en su cadena bloques alternados de las dos especies que reaccionan.
- 3.- Reacciones de injerto de polímeros industrialmente importantes dentro de matrices de polifosfazeno.

Dentro del primer método se encuentra el uso de varios fosfazenos, reportados principalmente en la literatura de patente. La eficiencia en el retardo de flama de estos fosfazenos muestra el siguiente orden:² (se muestra sólo la unidad repetitiva)



Donde $R_1 = CH_2(CF_2)_nH$ / $n = 2,4,6$ / $R =$ alquil.

Los valores para el índice de oxígeno límite para los ciclofosfazenos varía en un intervalo de 24 para el $N_3P_3(OMe)_6$ a 38 % para el $N_3P_3(OCH_2C_2F_4H)_3Cl_3$.

Resultados del análisis termogravimétricos sugieren que el efecto retardador de flama se lleva a cabo principalmente en la fase gas.

Uno de los primeros sistemas con el que se experimentó fue el $N_3P_3(OC_3H_7)_6$ el que actualmente es utilizado como aditivo retardador de flama para nylon.¹⁶

Los aminofosfazenos $(PN(NH_2)_2)_3$ ⁴ se encuentran en una etapa de desarrollo para aplicaciones en rayón y algodón. La ventaja adicional en este caso es que se han realizado pruebas de encogimiento y de resistencia al lavado en el material final.

Comercialmente se puede disponer a escala piloto o de laboratorio de $N_3P_3(NH_2)_6$, $N_3P_3(OC_3H_7)_6$, $N_3P_3(OPh)_6$, $N_3P_3(OPh)_3-(OC_4H_7COH)_3$, $N_3P_3(OCH_2C_4F_8H)_6$, $2,2-N_3P_3(OPh_2)(NH_2)_2$, $N_3P_3(OCH_2CF_2CF_3)_3(OCH_2C_4F_8H)_3$ y $N_3P_3(NHPh)_6$ de Nippon Soda, Otsuka y otros.. Todos pueden usarse como aditivos retardadores de flama.²

En la siguiente tabla se resumen algunos fosfazenos que han sido utilizados como aditivos retardadores de flama y el material sobre el cual se han probado.

TABLA 3.3
CICLOSFOSFAZENOS COMO ADITIVOS RETARDANTES DE FLAMA.²

SUSTITUYENTE DEL FOSFAZENO	MATERIAL RECEPTOR
OC ₆ H ₄ NH ₂ Cl OC ₄ H ₄ Br	Mezclas de poliestireno lignosulfonatos Polietilintereftalato rayon polímeros de dicitlopentadieno
OC ₆ H ₄ , Cl NH ₂ , NHCH ₂ OH NH ₂	Resinas fenólicas para láminas algodón algodón lana
NHCH ₂ OH, OR NH ₂ , OPh	fibras de celulosa poliuretanos poliuretanos
OPh, OC ₆ H ₃ (CH ₂ CF ₃)H OR, OR'	fluidos hidráulicos telas de fibras hilgoscópicas
R'sustituyente halogenosustituido o-O ₂ C ₆ H ₄	Adhesivos

Los fosfazenos pueden emplearse como aditivos inertes, o bien funcionar como un aditivo reactivo, donde existe una reacción entre el fosfazeno y el material receptor.

Dentro del segundo grupo se encuentran las investigaciones realizadas por Alicock y colaboradores, donde el ciclofosfazeno es un sustituyente dentro de una cadena principal de carbón. Básicamente estos sistemas tienen el fosfazeno como un aditivo retardador de flama covalentemente enlazado a la cadena del polímero receptor, evitando así problemas potenciales asociados con la movilidad del aditivo. La síntesis de estos materiales se lleva a cabo introduciendo en el ciclofosfazeno un con sustituyente olefínico, el cual puede experimentar una polimerización o copolimerización por adición. Allen a demostrado que una pequeña cantidad de N₃P₂C(CH₃)=CH₂ incorporado por copolimerización en estireno, produce un material que no arde y que no produce gases bajo condiciones de laboratorio. De manera similar ha mostrado que monómeros del tipo N₃P₂X₂OC₆H₄C₆H₄CH=CH₂ producen polímeros con un alto retardo de flama y una alta producción de carbón.

Este tipo de copolimerización necesita de fosazenos con estabilidad igual o mayor a la del homopolímero orgánico. Los monómeros propuestos han mostrado un buen funcionamiento. El grado de retardancia de flama varía con el sistema y con el monómero utilizado.²

Algunos poli(ariloxifosazenos) han sido utilizados para dar un retardo de flama a espumas, tal es el caso del $((C_6H_5O)_2PN-(4-C_2H_4C_6H_4O)_2PN)_n$ en el cual se ha copolimerizado con una mezcla de gomas, usando peróxido, para producir espumas. Estas mostraron tener un buen retardo de flama y una baja generación de humo durante la combustión, además, se observó que son térmicamente estables a por lo menos 160 °C conservando su resiliencia y densidad, por lo que se ha sugerido su uso a esas temperaturas.²⁷

Otro ejemplo de copolimerización es la preparación de polímeros resistentes al calor a partir de $((4-(2\text{-vinil})-4\text{-bifenoxi})oxy)pentaclorociclotrifosfazeno$ por Inoue.²⁸

El trabajo de este autor consistió en copolimerizar este compuesto con estireno y con metacrilato por una iniciación con AIBN. Los copolímeros obtenidos mostraron ser solubles en varios disolventes, además de que por análisis termogravimétrico se comprobó que estos copolímeros son más estables, que sus homopolímeros orgánicos correspondientes.

El principal problema presentado en esta copolimerización es la presencia de polidispersión, lo que provoca una conversión relativamente baja.

El tercer grupo lo compone la preparación de polímeros por injerto entre polifosazenos y macromoléculas orgánicas, siendo más atractivos y útiles para grandes desarrollos. Brassas y colaboradores reportaron el injerto de varios polímeros diferentes como el poli(estireno), el poli(butadieno) y el poli(isopropileno), dentro de poli(diclorofosfazeno), seguida por la reacción de los grupos cloro sin reaccionar del $(NPCl_2)_n$ con tricloroetoxi. Los polímeros resultantes tienen muy buena estabilidad térmica e índices de oxígeno límites muy altos, implicando una alta resistencia a la flama.¹⁴

Otro ejemplo es el injerto de polímeros orgánicos sobre matrices de politosfazeno, se realiza por radicales libres. Dentro de los materiales que se han podido obtener se encuentran los copolímeros del poli(bis(4-isopropilfenoxi)fosfazeno)-g- poliestireno.

En un estudio realizado por Gleria¹⁴ quien observó que este polímero tenía propiedades diferentes a la de los homopolímeros, además de que mezclas de este copolímero tenían considerable mayor estabilidad térmica que el poliestireno puro.

Otro ejemplo reportado de este tipo de sistema es la copolimerización del 2-(«etoxivinil)pentatfluoroclorotrisfazeno con estireno y metilmetacrilato, reportado por Allen²⁹ quién encontró por análisis termogravimétrico, que la descomposición de los copolímeros se da en dos pasos. El primer paso involucra la descomposición del fosfazeno, ya que en éste es donde se tiene la menor pérdida de peso, y que además es compatible con el por ciento en peso del fosfazeno en el copolímero. También encontró que el aumento de la copolimerización del fosfazeno provoca una desestabilización térmica, de tal manera que un aumento en la cantidad de fosfazeno injertado en el copolímero provoca una menor temperatura de descomposición.

Otro injerto fue sintetizado por P. Wislan-Neison³⁰ mediante una copolimerización aniónica del poli(metilfenilfosfazeno) con poliestireno. Estos copolímeros fueron reportados en composiciones que variaron del 65 a 90 % de poliestireno. Del análisis termogravimétrico se pudo observar que los copolímeros tenían una estabilidad térmica similar sin importar la cantidad de fosfazeno injertado, no obstante es mayor a la de los monómeros iniciales. La conversión en la producción de estos materiales fue muy alta, manteniéndose en un intervalo de 87 a 98 %. En éste método pueden una gran variedad de materiales poliméricos orgánico-inorgánico, con propiedades térmicas mayores a los monómeros.

En el presente trabajo se presenta el uso de algunos fosfazenos como aditivos retardadores de flama sobre resina poliéster y epóxica. La efectividad de estos aditivos se

determina a partir de la comparación de los índices de oxígeno límite (LOI) para cada resina. Estableciendo su variación como una función del la concentración del aditivo.

CAPÍTULO No 4**DESARROLLO EXPERIMENTAL.****DISOLVENTES Y REACTIVOS.**

Las materias primas utilizadas fueron el hexaclorociclotrifosazeno (NPCl_2)₃ (Aldrich Chemical Co.) el cual fue repetidamente recristalizado de n-hexano. Fenol grado reactivo pureza 99 % (J.T. Baker), el cual fue destilado a presión reducida antes de emplearse. El tricloro etanol y el trifluoro etanol pureza mínima 99 % (Aldrich Chemical Co), que se utilizaron sin purificación adicional. Trióxido de antimonio grado reactivo pureza mínima 99 % (J.T. Baker) el cual fue utilizado sin purificación adicional. Sodio (Aldrich Chemical Co) se utilizó sin purificación adicional.

Disolventes: Tetrahidrofurano THF grado reactivo (J.T. Baker), n-hexano grado reactivo (J.T. Baker). Estos disolventes fueron tratados inicialmente con NaOH y luego con Na. Se utilizaron recién destilados.

SÍNTESIS

Los fosazenos que se usarán fueron el carbosfosazeno bicíclico sintetizado por Buitrón³¹ y los que se sintetizaron fueron el Hexafluorociclotrifosazeno ($\text{NP}(\text{OPh})_3$), hexafluoroetoxiciclotrifosazeno ($\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$) y el hexatricloroetoxiciclotrifosazeno ($\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_3$).

Su síntesis se realizó en dos etapas:

- Síntesis del fenóxido de sodio o alcóxido de sodio correspondiente.
- Síntesis del fosazeno a partir del fenóxido de sodio o alcóxido de sodio correspondiente.

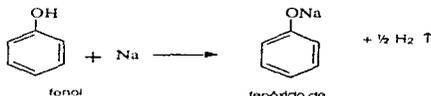
Reacción 1
Síntesis del hexafluorociclotrifosazeno (NP(OPh)₃)₃

Primera etapa:

En un matraz de dos bocas de 250 ml se colocaron 50 ml de THF y 2.5 g de Na (0.109 mol). En un embudo de adición colocado en una de las bocas del matraz se puso una solución de 6.7 g de fenol (0.086 g/mol) en 75 ml de THF, en la boca restante del matraz se colocó una trampa de humedad que permitiera la salida del H₂ producido durante la reacción, pero que impidiera también la entrada de humedad.

La adición de la solución de fenol se realizó manteniendo una agitación magnética constante que se continuó por 24 hr. Transcurrido este tiempo se procedió a eliminar el exceso de sodio (25 %) de la solución mediante filtración (reacción 1).

Reacción 1



Para la síntesis de los otros dos alcóxidos se procedió de manera similar (reacción 2 y 3). Utilizando 0.086 g/mol de trifluoroetanol y 0.109 g/mol de Na (reacción 2), 0.086 g/mol de tricloroetanol y 0.109 g/mol de Na.

Segunda etapa:

Para esta etapa de la síntesis, en un matraz de una boca de 250 ml, se disolvieron 5g de (PNCI)₃ (0.014 g/mol) en 50 ml de THF; se adicionó el fenóxido de sodio mediante un

embudo de adición manteniendo la agitación magnética. La mezcla se dejó a temperatura ambiente por 24 hr. Después de este tiempo se evaporó a presión reducida el THF, con lo que se obtuvo un sólido blanco que contenía nuestro producto y el subproducto NaCl.

Este sólido se disolvió en hexano caliente y se filtró para de esta manera eliminar el NaCl el cual es poco soluble en hexano caliente. este procedimiento se realizó dos veces.

Finalmente a la solución se lo eliminó el hexano a presión reducida (reacción 4).

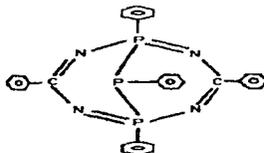
El punto de fusión de este producto $(NP(OPh)_2)_3$ fue de 55 °C. Del espectro de IR se comprobó la existencia de las bandas $P=N$ (1320-110 cm^{-1}), $P-Ph$ (3050, 1600, 1500 cm^{-1}) y $P-N$ (1110 - 930 cm^{-1}).



Para la síntesis del $(PN(OCH_2CCl_3)_2)_3$ (reacción 5) y del $(PN(PCH_2CCl_3)_2)_3$ (reacción 6) se procedió de manera similar, utilizando en ambos casos 0.014 mol de $(NPCl_2)_3$.

Como aditivo retardador de fuego también se empleó el 1,3,5,7,9-pentafenil-2,4,6,8-tetraaza-1,3,5,7,9-trifosfabilnona-1,3,5,7-tetraeno, el cual fué sintetizado por

Builtron[®], y es comúnmente referido como carbofosfazenobicclico. Su estructura se muestra a continuación.



Carbofosfazenobicclico

PREPARACIÓN DE LAS RESINAS.

Las resinas que se utilizaron fueron, resina poliéster (Poliformas Plásticas) y resina epóxica REM- 001 (Ciba -Geigy). Estas son sistemas líquidos que pueden moldearse antes de su curado. Los moldes utilizados se fabricaron con silicon (Poliformas Plásticas).

Las muestras de las resinas se prepararon de acuerdo con las especificaciones del fabricante, para el caso de la resina poliéster, se mezcló un 80 % en peso de resina, 20 % en peso de monómero de estireno (Poliformas Plásticas) y 2% adicional de catalizador K-2000 (Poliformas Plásticas). Adicionalmente se agregó el porcentaje en peso de fosfazeno. Para el caso de la resina epóxica, por cada 100g de resina se agregaron 20 g de endurecedor XY-750 (Ciba- Geigy) y al igual que en el caso de la resina poliéster el fosfazeno se adicionó a esta mezcla en porcentajes en peso del 2% al 8%.

Una vez obtenida la mezcla de resina y fosfazeno se moldearon y se dejaron secar por un día, al día siguiente se desmoldaron y se dejaron secar a condiciones ambientales por 7 días más como mínimo, o por dos días a 252 mm Hg y 40 °C.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE OXÍGENO LÍMITE (LOI)

Para determinar el LOI de nuestras muestras, se procedió de acuerdo al los lineamientos de la norma ASTM-D2863. * Método estándar para determinar la cantidad mínima de oxígeno para soportar la combustión con flama en plásticos*.

DIMENSIONES DE LA MUESTRA.

Para obtener el LOI deberán de utilizarse muestras con el tamaño determinado por la norma ASTM- D2863. Para este caso deberán de tener una longitud de 140 mm, un ancho de 6 mm y un espesor de 3 mm. El número de muestras que se requirieron varió de 5 a 10.

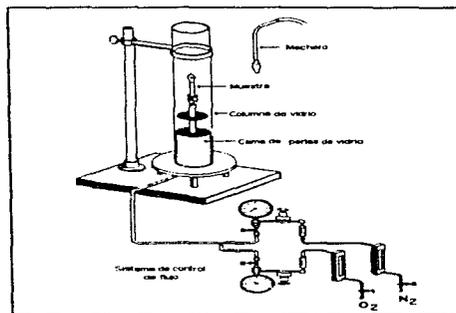
APARATO

El aparato para determinar el LOI consiste en una columna de vidrio resistente al calor de 75 mm de diámetro interno y 450 mm de altura (figura No 1). La parte inferior de la columna se soporta sobre una base de metal. Esta base además contiene una cama de perlas de vidrio de 80 mm de altura, esta cama ayudara a homogeneizar la mezcla de gases que entrara a la columna. En la parte media de la base se encuentra un soporte de 250 mm de alto el cual está provisto de una pinza que sostiene la muestra.

Dentro del equipo periférico para operar y medir los gases se encuentran un regulador de presión y un medidor de flujo por cada línea de gas. El medidor de flujo debe de tener una escala dividida en por lo menos 1 % del total de la escala. Adicionalmente los gases deberán de mezclarse antes de ser alimentados a la columna

También se requerirá de una fuente de ignición cuya flama deberá de ser mayor a 6 mm y menor de 25 mm.

Figura No 3 1
EQUIPO PARA LA DETERMINACIÓN DEL LOI



Procedimiento.

Se coloca la muestra aproximadamente en el centro de la columna (con la pinza se ayuda a fijarla en una posición vertical). Se selecciona la concentración inicial de oxígeno y se ajustan los valores de flujo de los dos gases.

La velocidad total de los gases dentro de la columna deberá de ser de 4 cm/s aproximadamente.

Una vez obtenido los flujos deseados se permite que el gas fluya por 30 s para purgar el sistema. Se enciende la muestra por la parte superior con la ayuda del mechero, cuando la superficie superior de la muestra está totalmente encendida se inicia el conteo del tiempo. Si la muestra arde por más de 3 min la concentración de oxígeno es alta y deberá de ajustarse a un nuevo valor más bajo. Si la muestra arde por menos de 3 min la concentración de oxígeno es baja y deberá de ajustarse a un valor más alto.

Cada vez que se reajusta la concentración se deberá de reiniciar la prueba, cambiando la muestra si es necesario. Nunca deberá de reajustarse la concentración cuando la muestra se encuentre encendida, ya que el resultado que se obtiene no es correcto.

Cuando el tiempo de combustión sea de 3 min se ha determinado la concentración mínima de oxígeno que soporta la combustión de la muestra. Se repite el procedimiento con algunas otras muestras para verificarlo.

RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Las muestras se cargaron de 2 % en 2 % hasta el 8 %, ya que a partir de ese punto todas las curvas empiezan a presentar un comportamiento constante y la variación que se lograría en el LOI con un aumento de aditivo no sería ya significativo.

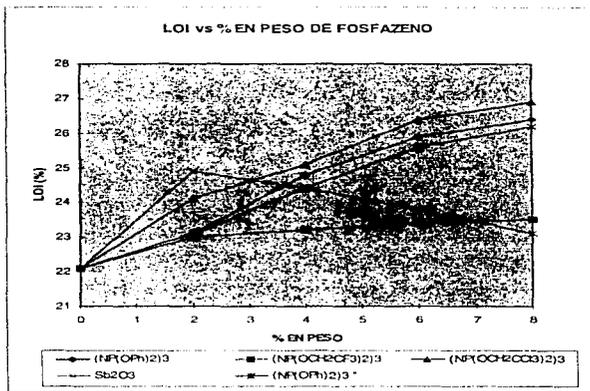
Los resultados obtenidos con la resina poliéster se muestran en la tabla 3.1 y gráfica No. 3.1, de donde podemos observar que los valores de LOI para esta resina varía en el intervalo de 22.4 a 27 %.

TABLA No. 3.1
LOI PARA LA RESINA POLIÉSTER CON VARIOS FOSFAZENOS

% EN PESO DE						
ADITIVO	(NPOPh) ₂) ₃	(NPOCH ₂ CF ₃) ₂) ₃	(NPOCH ₂ CCl ₃) ₂) ₃	Sb ₂ O ₃	(NPOPh) ₂) ₃ *	
0	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	
2	23.1	23	24.1	24.9	23.1	
4	24.8	23.2	25.1	24.4	24.4	
6	25.9	23.4	26.4	23.8	25.6	
8	26.4	23.5	26.9	23.1	26.2	

* Estas muestras contienen un 2% en peso de Sb₂O₃

GRÁFICA No 3.1



De estos resultados podemos constatar que el desempeño de los fosfazenos como aditivos retardadores de flama dependerá en gran medida del grupo que se encuentre unido al átomo de fósforo, ya que una variación en este grupo genera valores distintos de LOI dentro de una misma resina.

En lo que respecta al comportamiento del $(NP(OCH_2CF_3)_2)_3$ se observa que el aumento que se logra con este aditivo en el LOI es muy bajo, esto es debido a que la fuerza de enlace C-F es alta lo que impide que este enlace sea roto a condiciones de flama y el fluor no puede actuar en la fase gas de la zona de pirólisis.

Si comparamos los resultados de este aditivo con los del $(NP(OCH_2CCl_2)_2)_3$ podemos observar que para el caso de este aditivo clorado el aumento del LOI es más significativo, ya que en este caso el enlace C-Cl es un enlace más débil que el del C-F, por lo que es más fácil su ruptura a condiciones de flama.

Para el caso del $(NP(OPh)_2)_3$ observamos que los valores de LOI se mantienen siempre una pequeña disminución con respecto a los valores para el $(NP(OCH_2CCl_2)_2)_3$ a la misma concentración de aditivo. No obstante el $(NP(OPh)_2)_3$ no contiene átomos de halógeno en su estructura.

En lo que respecta al desempeño del Sb_2O_3 se puede observar que a partir de una concentración del 2 % dentro de la resina, los valores para el LOI empiezan a decrecer, probablemente porque a partir de esta concentración se provoca a la resina una desestabilización térmica que aumenta conforme aumenta la concentración del aditivo. La combinación de Sb_2O_3 con $(NP(OPh)_2)_3$ mostró ser sólo eficiente cuando la proporción del Sb_2O_3 se encontraba cerca del 2 %, ya que a menores concentraciones los resultados de LOI obtenidos fueron menores a la suma de los desempeños individuales, es decir, se presentó un comportamiento antagónico. Si la concentración de Sb_2O_3 es cercana al 2 % en la mezcla con $(NP(OPh)_2)_3$ se obtiene un comportamiento sinérgico es decir el desempeño es mayor al desempeño de los dos aditivos por separado (Tabla No 3.2 y 3.3).

Lo que posiblemente se deba a que el $(NP(OPh)_2)_3$ interfiere con el proceso de volatilización del Sb_2O_3 .

TABLA 3.2 COMBINACIÓN DE $(NP(OPh)_2)_3$ Y Sb_2O_3 EN RESINA POLIÉSTER

ADITIVO	LOI (%)
$(NP(OPh)_2)_3$ (6%) Sb_2O_3 (2%)	29.3
$(NP(OPh)_2)_3$ (6%) Sb_2O_3 (1%)	27.7
$(NP(OPh)_2)_3$ (4%) Sb_2O_3 (2%)	26.4

TABLA 3.3
AUMENTO DE LOI* CUANDO SE CARGA LA RESINA POLIÉSTER CON DOS ADITIVOS.

	Sb ₂ O ₃ (1%) (NP(OPh) ₂) ₃ (6%)	Sb ₂ O ₃ (2%) (NP(OPh) ₂) ₃ (6%)	Sb ₂ O ₃ (1%) (NP(OPh) ₂) ₃ (4%)
Sb ₂ O ₃	2.2	2.8	1.7
(NP(OPh) ₂) ₃	3.5	3.5	1.7
RESULTADO REAL	5.6	7.2	4.3
RESULTADO ESPERADO	5.7	6.3	4.5

* Los valores indican el aumento en el LOI con base a la resina sin aditivo.
 Aumento = (LOI de la resina con aditivo - LOI de la resina sin aditivo).
 El resultado real es el que se obtiene cuando se carga conjuntamente los dos aditivos.
 El resultado esperado es el que se obtiene al sumar los valores para cada aditivo por separado.

Adicionalmente, los fosfazenos utilizados provocaron una mayor formación de carbón durante su pirólisis, efecto que ha sido ya observado en poliéster, que han cargado con retardantes flama que combinan fósforo y nitrógeno. Del análisis termogravimétrico (TGA), se observó que efectivamente la adición de los fosfazenos en esta resina provoca un aumento en el residuo, que puede directamente asociarse a un aumento en la formación de carbón (tabla 3.4), además, la temperatura de descomposición también tiende a aumentar (tabla 3.5)

TABLA 3.4
% EN PESO NO PERDIDO DURANTE EL TGA.

ADITIVO EN RESINA POLIÉSTER	% EN PESO NO CONSUMIDO DEL TGA.
SIN ADITIVO	6.32
(NP(OPh) ₂) ₃	8.67
(NP(OCH ₂ CCl ₃) ₂) ₃	7.35
Sb ₂ O ₃	10.15

TABLA 3.5
TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN DE LA RESINA POLIÉSTER CON ADITIVO.

ADITIVO	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN* (° C)
SIN ADITIVO	260
(NP(OPh) ₂) ₃	271
(NP(OCH ₂ CCl ₃) ₂) ₃	265
Sb ₂ O ₃	268

* Estas temperaturas de descomposición están tomadas a un 10% de pérdida de peso.

El uso del carbosulfazeno bicíclico en la resina poliéster ocasionó que esta resina tuviera un tiempo de curado de aproximadamente 5 días. Además durante este tiempo se observó que la muestra cambió varias veces de color. Una vez que la muestra solidificó al momento de desmoldarla tenía una consistencia muy quebradiza por lo cual no era posible manipularla. Este comportamiento puede deberse a que este aditivo reaccionó con la resina, cambiando totalmente sus propiedades.

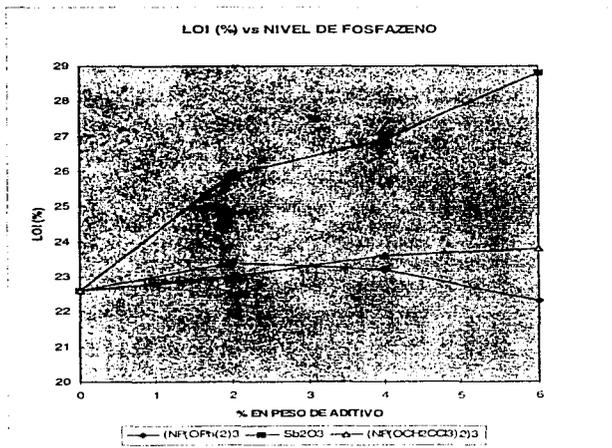
Los resultados obtenidos para la resina epóxica se muestran en la tabla No 3.7 y en la gráfica No 3.2. Puede observarse que el desempeño de los sulfazenos como aditivos retardantes de flama en resina epóxica es muy pobre si lo comparamos con los resultados obtenidos con el Sb_2O_3 .

Además podemos observar que para el caso del $(NP(OPh)_2)_2$, los LOI disminuyen a partir de la concentración del 2%. No obstante, la adición de sulfazenos a la resina epóxica provoca una disminución el escurrimiento de material durante la pirólisis, lo que en cierto momento ayudaría en condiciones de fuego ya que al disminuir el escurrimiento de material caliente de la zona de pirólisis, se disminuye el riesgo de deslocalizar el fuego.

TABLA 3.7
LOI PARA LA RESINA EPÓXICA CON VARIOS ADITIVOS.

% EN PESO			
DE ADITIVO	$(NP(OPh)_2)_2$	Sb_2O_3	$(NP(OCH_2CCl_3)_2)_2$
0	22.6	22.6	22.6
2	23.4	25.9	23.0
4	23.2	26.9	23.6
6	22.3	28.8	23.8

GRAFICA 3.2



Los resultados obtenidos con esta resina pueden mejorarse si se cambia el grupo que se encuentra unido al átomo de fósforo, ya que se sabe los compuestos que contienen fósforo han sido utilizados con éxito como aditivos retardadores de flama en resina epóxica.³²

CAPÍTULO No 5**PLANTA PILOTO.**

Una vez obtenida la ruta de síntesis para elaborar nuestro producto, el siguiente paso es establecer el diagrama de flujo para el proceso de producción del $(NP(OPh))_2$ a nivel de planta piloto. Como nuestro producto no se encuentra disponible comercialmente, la planta piloto que se plantea es con una capacidad de 50 Kg de $(NP(OPh))_2$, ya que esta cantidad nos permitirá analizar las principales variables de operación del sistema, así como también nos permitirá definir las especificaciones de cada uno de los equipos.

La planta operará de forma intermitente, esto es debido a que se manejarán cargas muy pequeñas. El proceso estará compuesto de dos secciones:

- a) *Sección de reacción.*
- b) *Sección de purificación.*

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

La primera sección de este proceso consta de tres equipos, un tanque FA-01, donde se alimentará el tetrahidrofurano (THF) y el fenol para preparar una solución. El segundo equipo es un reactor de tanque agitado FA-02, el cual inicialmente se cargará con THF y Na. Una vez cargado este equipo se iniciará la agitación y adición de la solución de fenol proveniente del tanque FA-01.

La adición de esta solución se realizará a una velocidad de 2 lts/min para evitar que la reacción sea vigorosa. Una vez terminada la adición de la solución de fenol, la agitación en el reactor debe continuar por 3 hrs más.

La ubicación del tanque FA-01 y del reactor FA-02 es tal que el flujo de la solución de fenol se realizará por gravedad.

Durante el tiempo de agitación del tanque FA-02, el reactor FA-03 se cargará con THF y $(\text{NPCl}_2)_3$. Concluido el tiempo de agitación del reactor FA-02, la mezcla de reacción es adicionada al reactor FA-03 a una velocidad de 3 lts/min, manteniendo en todo momento la agitación en el reactor. Concluido el tiempo de adición, que al igual que en el reactor anterior será por gravedad, se mantiene la agitación por 3 hrs más. La mezcla de reacción obtenida en este reactor es bombeada con la ayuda de la bomba GA-01 a la sección de purificación.

La segunda sección inicia con un evaporador total EV-01, este equipo recibe la mezcla de reacción, la cual es calentada con vapor de media para lograr evaporar totalmente el disolvente (THF). Los vapores de THF producidos en el evaporador EV-01 son condensados en el condensador EA-01. El THF en forma líquida es enviado a un tanque de almacenamiento para su posterior uso. Cuando se esté evaporando totalmente el THF, se alimentará el hexano al evaporador. La solución con hexano se calentará a 55 °C. Una vez alcanzada esta temperatura la solución enviará con la ayuda de la bomba GA-02 a la centrifuga CE-01, donde el NaCl poco soluble en hexano caliente es separado de la solución.

El efluente líquido de la centrifuga se enviará con la ayuda de la bomba GA-03 al evaporador parcial EV-02, donde parte del hexano de la solución es evaporado para obtener una solución concentrada de $(\text{NP(OPh)}_2)_3$. El hexano evaporado se recuperará en el condensador EA-02. Una vez obtenido el hexano líquido de este equipo se mandará a un tanque de almacenamiento.

La solución concentrada de $(\text{NP(OPh)}_2)_3$ es enviada a la centrifuga CE-02, pasando antes por el enfriador EA-03 donde la solución será enfriada a temperatura ambiente para promover la cristalización del $(\text{NP(OPh)}_2)_3$. En la centrifuga CE-02 el producto es finalmente separado del hexano. Y el efluente líquido de este equipo es mandado al tanque de almacenamiento para su posterior uso.

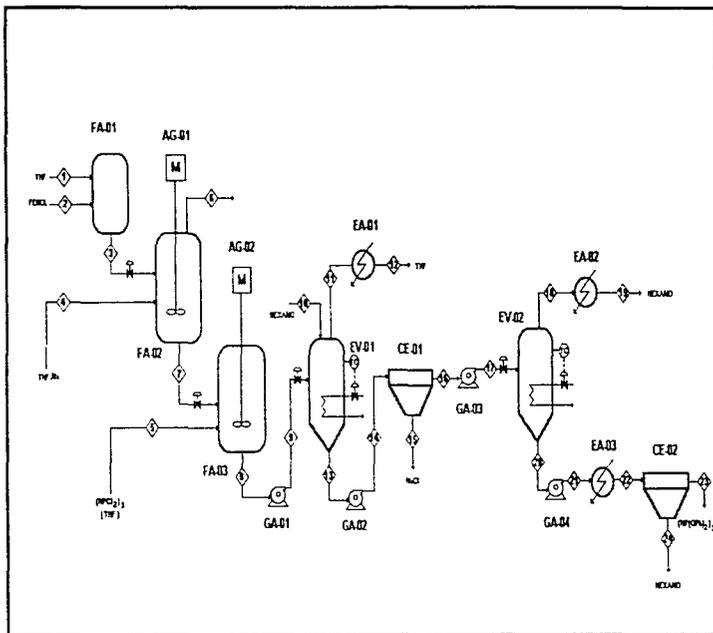


DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA LA PLANTA PILOTO.
PARA LA SÍNTESIS DEL $(NP(OPh)_2)_3$

59
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

LISTA DE EQUIPO.

Clave	Nombre	Descripción
FA-01	Tanque de solución de fenol	Este tanque servirá para alojar la solución de fenol, antes de ser adicionada al reactor FA-02
FA-02	Reactor para la producción del fenóxido de sodio	En este reactor se llevará a cabo la reacción del fenol con el Na para producir el fenóxido de sodio.
FA-03	Reactor para la producción de $(NP(OPh))_3$	En este reactor se llevará a cabo la reacción del fenóxido de sodio y el $(NPCI)_3$ para producir el $(NP(OPh))_3$ y NaCl.
GA-01	Bomba de alimentación al evaporador EV-01	Esta bomba se utilizará para bombear la mezcla del reactor FA-03 al evaporador EV-01
EV-01	Evaporador de THF	En este evaporador se eliminará el THF utilizado para llevar a cabo la reacción, y se adicionará y calentará el hexano para poder transportar los productos de la reacción.
GA-02	Bomba de alimentación a la centrifuga CE-01	Esta bomba se utilizará para bombear la carga del evaporador a la centrifuga.
EA-01	Condensador de THF	Este condensador permitirá recuperar el THF para su posterior uso.

Clave	Nombre	Descripción
CE-01	Centrifuga de separación del NaCl	Esta centrifuga separará el NaCl del hexano caliente.
GA-03	Bomba de alimentación al evaporador EV-02	Esta bomba se utilizará para transportar la carga de la centrifuga al evaporador EV-02
EV-02	Evaporador de hexano	En este evaporador se concentrará la solución de hexano para facilitar la cristalización del $(NP(OPh)_2)_3$
GA-04	Bomba de alimentación al enfriador	Esta bomba hará circular la solución de hexano caliente por el enfriador EA-03 y hasta la centrifuga CE-02
EA-03	Enfriador de solución de hexano	Este enfriador disminuirá la temperatura de la solución de hexano para facilitar la cristalización del $(NP(OPh)_2)_3$
EA-02	Condensador de hexano	Este condensador permitirá recuperar los vapores de hexano para su posterior uso.
CE-02	Centrifuga de separación del $(NP(OPh)_2)_3$	Esta centrifuga separa el producto $(NP(OPh)_2)_3$ del hexano frío.

BALANCE DE MATERIA.

El Balance de energía no se realizó ya que no se tienen disponibles los datos termodinámicos sobre el $(NPCl_2)_3$ y sobre el $(NP(OPh)_2)_3$, los cuales son necesarios para determinar el calor liberado de la reacción. No obstante se sabe que la reacción entre el $(NPCl_2)_3$ y el fenóxido de sodio es exotérmica, donde la cantidad de calor liberado no es muy significativo.

Por otra parte las reacciones que se llevan a cabo en cada uno de los reactores son bastante cuantitativas, ya que a nivel experimental se obtuvieron conversiones muy cercanas al 100 %, por lo que se uso 100 % de conversión para el balance de materia.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Unidad	Kg	Kg	Kg	kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg
Na	0.0	0.00	0.00	9.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PhOH	0.00	40.58	40.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00
PhONa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	49.64	0.00	0.00	0.00
$(NPCl_2)_3$	0.00	0.00	0.00	0.00	25.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$(NP(OPh)_2)_3$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	49.42	49.42	0.00
NaCl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.22	25.22	0.00
THF	59.10	0.00	59.10	39.40	59.10	0.00	98.10	157.6	157.6	0.00
Hexano	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	65.90
TOTAL	59.10	48.58	107.68	49.32	84.10	0.86	147.74	232.24	232.24	65.90

Comente	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Unidad	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PhOH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PhONa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(NPCl ₂) ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(NP(OPh)) ₃	0.00	0.00	49.42	49.42	0.25	49.17	49.17	0.00	0.00	49.17
NaCl	0.00	0.00	25.22	25.22	25.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
THF	157.60	157.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexano	0.00	0.00	65.90	65.90	5.27	60.63	60.63	36.38	36.38	24.25
TOTAL	157.60	157.60	147.54	140.54	30.08	109.8	109.8	36.38	36.38	73.42

Comente	21	22	23	24
Unidad	Kg	Kg	Kg	Kg
Na	0.00	0.00	0.00	0.00
PhOH	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
PhONa	0.00	0.00	0.00	0.00
(NPCl ₂) ₃	0.00	0.00	0.00	0.00
(NP(OPh)) ₃	49.17	49.17	48.97	0.20
NaCl	0.00	0.00	0.00	0.00
THF	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexano	24.25	24.25	0.25	24.00
TOTAL	73.42	73.42	49.22	24.45

CONCLUSIONES.

Como principal conclusión de este trabajo podemos mencionar que el desempeño de los fosfzenos como aditivos retardadores de flama depende del grupo que se encuentre enlazado al átomo de fósforo, ya que con distintos sustituyentes se obtuvieron resultados diferentes. Esto es congruente con algunas otras propiedades de los fosfzenos las cuales también varían substancialmente con el sustituyente.

Tal es el caso para el $(NP(OCH_2CCl_3))_3$ y del $(NP(OCH_2CF_3))_3$ que al tener estructuras similares mostraron incrementos de LOI diferentes.

Como segunda conclusión se tiene que la carga óptima de $(NP(OPh))_3$ y el $(NP(OCH_2CCl_3))_3$ en resina poliéster debe ser de 8 % en peso, ya que a esta concentración se obtienen los máximos valores de LOI. Adicionalmente si la resina se carga con un mayor porcentaje de aditivo sólo se logrará incrementar el costo de la resina.

Adicionalmente un plástico puede considerarse poco inflamable cuando su LOI se encuentre entre 25 % - 30 %, por lo que podemos considerar que la resina poliéster se modificó de inflamable a poco inflamable (LOI = 26 %).

Por última se puede concluir que la combinación de Sb_2O_3 y $(NP(OPh))_3$ como aditivos retardadores de flama en resina poliéster deberá de ser realizada al 2 % en peso de Sb_2O_3 y con un mínimo 6 % en peso de $(NP(OPh))_3$ ya que con cargas menores de $(NP(OPh))_3$ o Sb_2O_3 son menos eficientes. Ya que a partir de cargas de 6% de $(NP(OPh))_3$ se tiene un comportamiento sinérgico.

En cuanto a la resina epóxica se puede concluir que los fosfazenos utilizados no funcionan adecuadamente como aditivos retardadores de flama, en este tipo de resina ya que al ser incorporados, los valores de LOI aumentaron muy poco. Un camino más adecuado para lograr mejores resultados en el LOI es un cambio de grupo que se encuentre enlazado al átomo de fósforo.

BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ S. J. Ainsworth. Plastics Additives. Chemical Engineering, 1992, pp 34-54.
- ² C. W. Allen. The Use of phosphazenes as fire resistant materials . Journal of Fire Science, vol 11, 1993, pp 320-328.
- ³ P. J. Lieu, J. H. Magil. Toxicity and thermal properties of polyphosphazenes, Journal of Fire and Flammability, 1980, vol 11, pp 167-183.
- ⁴ S. V. Peddada, J. H. Magil. Mechanism of thermal degradation of some polyphosphazenes, Macromolecules, 1983, vol 16, pp 1258-1264.
- ⁵ R. Raymond Hidersinn, Fire and polymers hazards identification and prevention, cap 7, American Chemical Society, 1990, pp 87-96.
- ⁶ M. Bikales, O. Menges. Encyclopedia of Polymers Science and Engineering, John Wilwy and Sons, vol 7, pp 70-205.
- ⁷ Anual book of ASTM standards, vol 8.01 Plastics, 1993, pp 173-177.
- ⁸ J. Stepok, H. Daoust. Polymers, properties and Applications, 5-Additives for plastics, Halliday lithograph, 1983, cap 12, pp 203.
- ⁹ J. Green, Phosphorus-containing flame retardants a review, Fire Retardant Association, 1984, pp 174-209.
- ¹⁰ Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1992, vol 10, pp 930-993.
- ¹¹ A. Charles Snyder, Alumine trihydratu; a new generation for an old flame retardant, Fire Retardant Association, 1984, pp 332-343.
- ¹² R. C. Nametz, Bromine compounds for flame retarding polymer composition, Fire Retardant Association, 1984, pp 55-131.
- ¹³ I. Touval, Antimony flame retarders, Fire Retardant Association, 1984, pp 289-305.

- ¹⁴ M. Gleria, A. Bolognesi, Grafting reactions onto poly(organophosphazenes). 1. The case of Poly[bis(4-isopropylphenenoxy)phosphazene]-g-polystyrene copolymers. *Macromolecules*, 1987, vol 20, pp 469.
- ¹⁵ M. Bikales, O. Menges. *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering* vol 13, pp 31-41.
- ¹⁶ H. R. Allcock. *Developments at the interface of inorganic, organic, and polymers chemistry*, C and En, 1985, pp 22-36.
- ¹⁷ I. Manners, *Polymers and the periodic table: Recent developments in inorganic polymers science*, *Angew. Chem. Int. Do Engl*, 1996, pp 1606.
- ¹⁸ S. Cohen, M. C. Baño, Ionically cross-linkable polyphosphazene: A novel polymer for microencapsulation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, pp 7832-7833.
- ¹⁹ H. R. Allcock, S. Kwon, S. R. Pucher, Bioerorbible polymers with a phosphorus-nitrogen backbone, pp 180.
- ²⁰ J. E. Quinn, L. R. Dieck, Flame and smoke properties of filler and unfilled poly(ariloxi phosphazenes) homopolymers, *Journal Fire and Flammability*, vol 7, 1976, pp 5-15.
- ²¹ J. E. Quinn, L. R. Dieck, Flame and smoke properties of filler and unfilled polyphosphazenes II. 1:1 Poly(ariloxi phosphazene) copolymers, *Journal Fire and Flammability*, 1976, vol 8, pp 358-367.
- ²² L. R. Dieck, J. E. Quinn, Flame and smoke properties of polyphosphazenes. IV. Effects of copolymers composition, *Journal Fire and Flammability*, 1977, vol 7, pp 412-422.
- ²³ D. Sussan Landy, B. Warren Muller, A preliminary evaluation of new polyphosphazene rigid foam, *Ethyl Corporation*, 1992, pp 217-228.
- ²⁴ P. H. Potin, polyphosphazenes synthesis, structures, properties, applications, *Eur Polymer Journal*, 1991, vol 27, pp 344-347.
- ²⁵ D. Kumar, G. M. Fohlen, Fire and heat resistant laminating resins based in meleimido - substituted aromatic cyclotriphosphazenes, *Macromolecules*, 1983, vol 16, pp 1250-1257.

- ²⁶ D. Kumar, G. M. Fohlen, High-strength fire and heat resistant imide resins containing cyclotriphosphazenes and hexafluoroisopropylidene groups. *Journal of Polymers Science, Polymer Chemistry edition*, 1984, vol 22, pp 927-943.
- ²⁷ J. E. Thompson, K. A. Reynard, Poly(Ariloxyphosphazenes) and a flame retardant foam, *Journal of Applied Science*, 1977, vol 21, pp 2575-2591.
- ²⁸ K. Inoue, Heat resistant polymers Prepared from (4'- (2-vinyl)-4-(biphenyl)oxy) pentafluoro cyclotriphosphazene, *Macromolecules*, 1989, vol 22, pp 4466-4469.
- ²⁹ C. W. Allen, R. P. Bright, Organophosphazenes 19. Copolymerization of 2-(α -ethoxyvinyl) pentafluorocyclotriphosphazene with styrene and methylmethacrylate, *Macromolecules*, 1986, vol 19, pp 571-574.
- ³⁰ P. W. Nelson, M. A. Schaefer, Synthesis and characterization of poly(methylphenyl) phosphazene-graft- polystyrene copolymers, *Macromolecules*, 1989, vol 22, pp 2003-2007.
- ³¹ A. Bultrón, Síntesis y caracterización de Policarbofosfazenos, Tesis de licenciatura, Facultad de química - UNAM, 1997.
- ³² D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse, Chemical Modification of Epoxy Resins by Dialkyl(or Aryl) Phosphates: Evaluation of Fire Behavior and Thermal Stability, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol 62, pp 1858-1868.