

Introducción a la química de la ignifugación de los materiales plásticos

JOSE MIGUEL LACOSTA BERNA

Laboratorio de Control de Calidad Construcciones y Auxiliar de Ferrocarriles, S. A. (CAF)

a creciente demanda de polímeros y el aumento público de la conciencia de su peligro potencial ante los riesgos de incendio, han reavivado el viejo problema de su inflamabilidad, produciendo un apremiante desafío à la moderna tecnología. Con nuestras posibilidades actuales, el objetivo inicial a este respecto sería el de mejorar su reacción al fuego, dificultando -- en concreto, retardando— su combustión, y no el de actuar sobre su resistencia al mismo, ya que estamos considerando sistemas orgánicos.

Los elementos básicos del proceso de la combustión (combustible, oxigeno y fuente de ignición) fueron reconocidos hace más de cien años por Michael Faraday. El calor de la llama causa la descomposición del polimero y éste, el arder, genera más calor, lo cual piroliza el material y realimenta la combustión.

La ignifugación trata de interrumpir ese proceso con unos modos de acción y unos elementos que veremos más adelante, y cuya finalidad es, en términos generales, la de que los materiales poliméricos superen una exigencia determinada. Exigencias estas, legales o técnicas, que se verifican mediante la evaluación de su comportamiento al fuego en base a las condiciones de empleo final, lo que es generalmente difícil, y que ha conducido al desarrollo de gran cantidad de métodos de ensayo a fin de proporcionar datos que puedan rela-

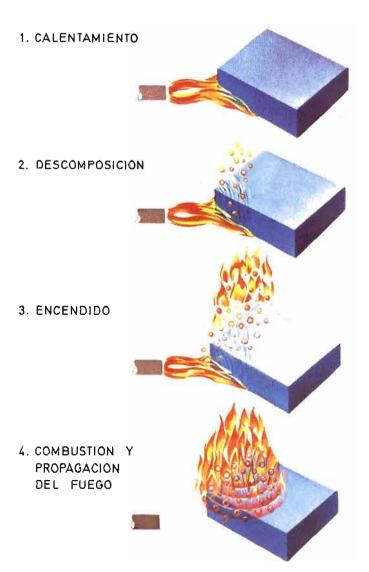
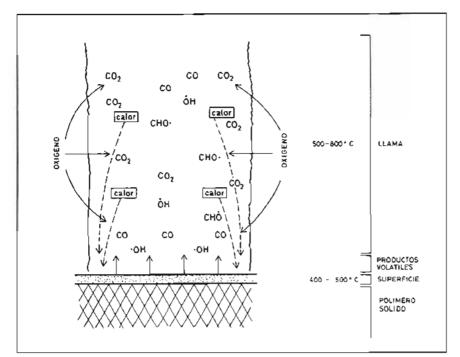


FIGURA 1. Algunas de las cosas que suceden en la superficie de un polimero mientras se quema.

Fuente: Documentación Monsanto (Santicizer).



Con nuestras posibilidades actuales, el objetivo acerca del riesgo de incendio de los primeros polímeros sería el de mejorar su reacción al fuego, dificultando —en concreto, retardando— su combustión

FIGURA 2. Etapas del proceso de la combustión de los materiales plásticos.

cionarse con situaciones de incendio real.

Dado que muchos productos ignífugos comerciales son adecuados únicamente para polímeros muy definidos, permitiéndoles superar una determinada calificación ante ensayos concretos —ensayos que, como ya se ha dicho, existen en cantidad y diversidad—, la tarea de hablar de soluciones específicas parece inaca-

bable y hasta cierto punto de un interés muy limitado, dado precisamente el valor particular de esas soluciones; por todo lo cual el objeto de este trabajo se centrará en dar a conocer las características comunes y básicas de una química de la ignifugación para polímeros orgánicos que pueden utilizar los termoplásticos y los termoestables, e incluso los elastómeros.

MODOS DE ACCION

Una sustancia ignifuga suprimiría, disminuiría o retardaría el proceso de combustión. Estas, dependiendo de su naturaleza, pueden actuar química y/o físicamente en cualquiera de las fases sólida, líquida o gaseosa, ya que interfieren en la combustión durante una etapa determinada de ese proceso, por ejemplo, durante el calenta-

	Consumo (en 1.000 t)											
IGNIFUGANTES	ABS	EP	PA	UP	PE	PP	PPO	PS	PUR	PVC	Otros (1)	Total
SISTEMAS ADITIVOS												
Hidróxido de aluminio	120	2,7	_	18,0	13,6	4,5	L - 1		0,5	6,8	45,3	91,4
Oxido de antimonio	1,4	1,4	0,7	1,4	0,9	1,4	_ 1	2,3	-	3,6	3,2	16,3
Compuestos de boro	-	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5	_	_	-	1,8	0,9	4,9
Compuestos de bromo	4,5	-	1,4	_	0,9	0,5	_	6,3	-	-	2,7	16,3
Compuestos de cloro	-	-	1,4	- 10	3,6	2,3	-	-	-	4,5	1,8	13,6
Esteres de fósforo												
sin halógenos	-		_	_	(<u>Garr</u> e	1222	6,3	-	0,5	7,2	2,7	16,7
halogenados	-	_	-	0,5	_	-	-	-	9,1	-	0,9	10,5
SISTEMAS REACTIVOS											14.	
Epoxies	-	11.3	_	_		-		_		_	_	11,3
Poliéster	-		_	4,5		_	_	_	_	_	- 1	4,5
Poliuretanos	-	_	-	-	-	-	-	-	3,2	-	-	3,2
Otros	-	-	-	-	-	_	-	-	_	_	2,3	2,3
Total	5,9	15,9	4,0	24,6	19,5	9,2	66,3	8,6	13,3	23,9	59,8	191,0

(1) Resinas acrílicas, alquidicas, estéres celulósicos, resinas tenólicas, elastómeros, policarbonatos y poliésteres termoplásticos.

FIGURA 3. Ignífugos consumidos en EE.UU. durante 1986.

No existen soluciones únicas ni generales. Los ignífugos, los productos actualmente disponibles, son, casi exclusivamente, adecuados para polimeros muy definidos. ensayos muy concretos y calificaciones muy determinadas. Sin embargo. en todo ello subyacen unas características químicas básicas y comunes.

miento, la descomposición, el encendido o la propagación de la llama.

Más adelante describiremos las diversas formas en que pueden actuar tales sustancias, tanto física como químicamente. Desde luego esa actuación no es sencilla, sino que debe considerarse como un proceso compleio en el cual ocurren muchas cosas simultáneamente, si bien suele haber una que es predominante (por ejemplo, además de la reacción endotérmica, puede ocurrir que haya dilución de la mezcla gaseosa capaz de encenderse debido a la formación de gases inertes). El hecho dominante puede cambiar y eso dificulta tener una idea precisa sobre el modo en que actúa el ignífugo, aclaración que todavía se hace más difícil por la dependencia que tiene aquél de la estructura química del plástico que trata de proteger (interacción).

Es comúnmente aceptado que las sustancias ignifugas que inhiben el proceso de combustión por una acción química son más efectivas que las que lo hacen por medios físicos. En muchos casos, sin embargo, las fronteras entre ambos efectos son tan imprecisas que es difícil evaluar sus respectivas contribuciones.

Acción física

Hay varios procedimientos para retardar el proceso de combustión por medio de acciones físicas:

a) Por enfriamiento. La sustancia ignifuga hace que se eleve la tempe-

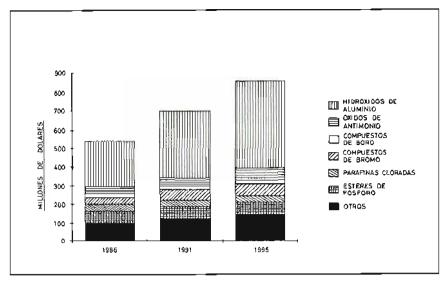


FIGURA 4. Consumos previstos de sustancias ignífugas.

Fuente: Fire & Flammability Bulletin, enero de 1988.

ratura de descomposición de los materiales, ya que retarda la emisión de vapores inflamables o provoca modificaciones en los productos de descomposición para la reducción de los vapores combustibles

- b) Por dilución. La incorporación de sustancias inertes, por ejemplo refuerzos, y de aditivos que despiden gases inertes en su descomposición, diluve el combustible en las fases sólida y gaseosa, de modo que no se alcanza el Límite Inferior de Inflamabilidad de la mezcla gaseosa.
- c) Por formación de una capa o película protectora. El ignífugo forma una capa capaz de retener durante cierto tiempo los gases de destilación y pirogenización, impidiendo así el contacto con el elemento comburente, el oxígeno.

Acción quimica

Las reacciones quimicas que interfieren de modo más significativo en el proceso de combustión tienen lugar en las fases sólida y gaseosa:

- a) Reacción en fase gaseosa. El mecanismo de los radicales libres del proceso de combustión que tiene lugar en la fase proceso exotérmico es detenido, el sistema se enfría y la emisión de gases inflamables se reduce e incluso puede ser suprimida.
- b) Reacción en fase sólida. Aquí ocurren dos tipos de reacciones. En primer lugar, la rotura del polímero puede ser acelerada por el ignífu-

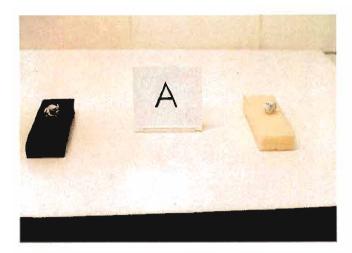
go, causando un flujo pronunciado del polímero y, por tanto, su retirada de la zona de influencia de la llama. En segundo lugar, el ignífugo puede provocar la formación de una capa de carbón sobre la superficie del polímero. Esto puede ocurrir por ejemplo, por medio de su deshidratación, generando dobles enlaces en el polímero. Estos forman una capa carbonosa por ciclación y reticulación.

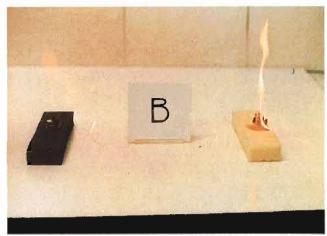
TIPOS DE IGNIFUGOS

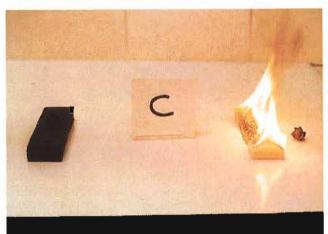
Hay que distinguir entre agentes aditivos y reactivos. Combinaciones de ignífugos pueden producir efectos sinergísticos de gran importancia en su uso práctico.

Reactivos. Se introducen en la molécula del polímero, como un componente reactivo más, junto con los componentes habituales. Esto previene tanto el sangrado como la volatilización y así su efecto ignifugante es retenido. No tienen efectos plastificantes y no afectan a la estabilidad térmica del pollmero. Se usan principalmente en termoestables (especialmente en epoxi, poliésteres no saturados y poliuretanos), en los cuales pueden ser fácilmente incorporados. Sin embargo, son normalmente más caros que los aditivos, ya que su fabricación exige unos equipos más complejos.

Aditivos. Se incorporan al plástico antes, durante o, más frecuentemente. después de la polimerización. Se emplean especialmente en termoplásticos. Si son compatibles con el plástico







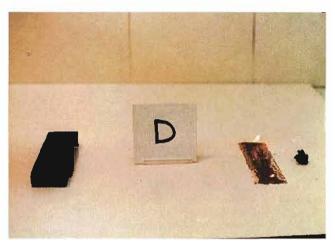


FIGURA 5. A veces una prueba simple puede ayudar en la tarea, no siempre fácil, de orientarnos sobre el comportamiento de los materiales. Duración total de la prueba: 90 segundos.

actúan como plastificantes, de otro modo se consideran como cargas. A menudo son volátiles y sangran, de modo que su acción ignifugante puede perderse gradualmente. El desarrollo de productos de alto peso molecular hace posible disponer de plásticos permanentemente ignifugados por el método de aditivación

Las combinaciones de ignífugos aditivos y reactivos pueden producir efectos aditivos, sinergisticos o antagónicos. Mientras que el efecto aditivo es la suma de las acciones individuales, los efectos sinergísticos y antagónicos son, respectivamente, más alto y más bajo que esa suma.

El efecto sinergístico ha adquirido gran importancia en el uso práctico, debido a que pueden reducirse las cantidades de sustancias ignifugantes empleadas sin detrimento de la acción protectora.

Ignifugos halogenados

La efectividad de los ignifugos conteniendo halógenos aumenta en el orden siguiente:

Los ignífugos basados en el flúor y en el jodo no se usan en la práctica. ya que ninguno de los dos interfiere en el proceso de combustión en el momento adecuado. El flúor no llega a ser efectivo como interceptor de radicales en la fase gaseosa debido a su fuerte enlace con el carbono; el iodo, por el contrario, está unido al carbono tan ligeramente que es liberado con cantidades muy pequeñas de energía; como consecuencia, las propiedades del polímero (por ejemplo, la estabilidad a la luz) resultan afectadas y el efecto ignifugante se pierde a las temperaturas de pirólisis.

De los dos halógenos restantes, el cromo es más efectivo debido a su débil unión con el carbono, lo que le permite actuar en el proceso de combustión en un punto más favorable. Por otra parte, se cree que el agente realmente efectivo, el HBr, es liberado en una gama limitada de temperaturas, de modo que está disponible con una muy alta concentración en la zona de la llama. El HCI resulta menos efec-

tivo, ya que se forma en una banda de temperaturas mucho más amplia y está presente a bajas concentraciones.

Los ignífugos conteniendo halógenos actúan interfiriendo el mecanismo de reacción en cadena de los radicales libres que se produçen en la fase gaseosa. Los radicales de alta energía OH y H formados en las reacciones:

$$\begin{array}{ccc} H \cdot + O_2 & \longrightarrow \cdot OH + \cdot O \cdot \\ \cdot O \cdot + H_2 & \longrightarrow \cdot OH + H \cdot \end{array} \tag{1}$$

$$0 + H_2 \longrightarrow 0 + H_1$$
 (2)

son eliminados por el ignifugo halogenado. Como primer paso, éste reacciona para formar el haluro de hidrógeno:

$$H \cdot + RX \longrightarrow R \cdot + HX$$
 (3)

en donde X es el Cl o el Br.

El haluro de hidrógeno así formado, interfiere en el mecanismo de formación de esos radicales.

$$+X \cdot + H \cdot \longrightarrow H_0 + X \cdot$$
 (4)

	С	Н
F	427	565
Cl	326	431
Br	272	366
1	180	297

FIGURA 6. Energias de enlace de los halógenos con el carbono y el hidrógeno.

Los radicales libres H y OH de alta energía son eliminados por reacción con el HX y sustituidos por los radicales X, de menor energía el efecto ignifugante es, de este modo, producido por el HX. Hasta hace poco tiempo se creía que la etapa decisiva de la inhibición se efectuaba de acuerdo con la ecuación (5), pero estudios más recientes indican que la reacción de la ecuación (4) es también responsable.

El haluro de hidrógeno consumido es regenerado por reacción con el polímero

$$X \cdot + RH \longrightarrow R \cdot + XH$$
 (6)

de modo que el XH actúa también como catalizador.

Algunos autores cuestionan el mecanismo de interceptación de radicales y suponen que detrás del efecto ignifugante del compuesto halogenado se encuentra un mecanismo físico. Después de todo, ya que los haluros de hidrógeno son gases no inflamables, no sólo pueden diluir los inflamables, sino que también pueden formar una capa protectora no combustible sobre el material atacado, interfiriendo o incluso deteniendo el proceso de combustión.

La energía de la reacción liberada en la fase gaseosa es, además, reducida por los productos carbonosos formados por los haluros de hidrógeno; éstos se desprenden en forma de hollín y de humo en la fase gaseosa, contribuyendo a enfriar el sistema por el efecto «pared».

Los átomos de los halógenos pueden encontrarse en forma de cadenas alifáticas o anillos aromáticos en los ignífugos. Los compuestos halogenados alifáticos son menos resistentes a la temperatura que los aromáticos, porque se descomponen más fácilmente y por tanto son más efectivos. La conveniencia de utilizar unos u otros depende también de los materiales plásticos que consideremos y del método de incorporación de que se disponga.

El sinergismo halógeno-antimonio

El trióxido de antimonio, Sb₂O₃, es casi el único compuesto de antimonio empleado comercialmente y no muestra una acción ignifugante perceptible por sí mismo; junto con los compuestos halogenados, sin embargo, produce un marcado efecto sinergístico. Hasta ahora no se han producido interpretaciones teóricas que sean completamente satisfactorias.

Se cree, no obstante, que las reacciones más importantes se producen en la fase gaseosa, y son el resultado de influir en el mecanismo de reacción en cadena de los radicales libres. De acuerdo con lo que se conoce, el tricloruro de antimonio, SbCl3, se forma partir del producto intermedio, SbOCI, que es el agente efectivo. El Sb₂O₃ y el HCl generan en primer lugar el SbOCI, que a su vez produce el SbCl₃ en una relativamente amplia gama de temperaturas.

Una sustancia ignifuga es la que tiene la cualidad de suprimir, disminuir o retardar la combustión de ciertos materiales.

$$Sb_2O_3 + 2 HCI \xrightarrow{250^{\circ} C}$$

2 SbOCl + H₂O † (7)

5 SbOCI
$$\frac{245 \text{ a } 280^{\circ} \text{ C}}{\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{SbCl}_3 \text{ f}}$$
 (8)

$$4 Sb_4O_5Cl_2 = \frac{420 \text{ a } 475^{\circ} \text{ C}}{5 Sb_3O_4Cl + SbCl_3 t}$$
 (9)

3 Sb₃O₄Cl
$$\xrightarrow{475 \text{ a } 565^{\circ} \text{ C}}$$

4 Sb₂O₃ + SbCl₃ † (10)

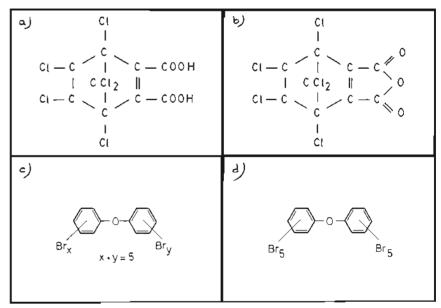


FIGURA 7. Algunos ignifugos halogenados:

- a) Acido cloréndico.
- b) Anhidrico cloréndico.
- c) Pentabromodifenileter.
- d) Decarbromodifenileter.

Cloro en peso: 54,7 por 100. Cloro en peso: 57 por 100. Bromo en peso: 69-71 por 100. Bromo en peso: 82-84 por 100.



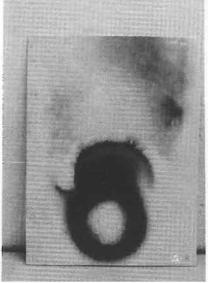


FIGURA 8. Una combinación de ignifugos reactivos y aditivos puede producir mejoras sustanciales en la calificación de la reacción al fuego. En las fotos, laminados de poliéster reforzado con calificaciones M2 (izquierda) y M1 (derecha).

$$Sb_2O_3$$
 sólido 658° C Sb_2O_3 líquido (11)

La consecuencia de estas reacciones es que el SbCl3 es producido en un rango de temperaturas desde 245 hasta 565° C. Las diferentes etapas individuales de carácter endotérmico aseguran el enfriamiento del sistema. El SbCl₃, el verdadero ignifugante, actúa como un interceptor de radicales parecído al HCl y al HBr, y afecta a la reacción en cadena de los radicales libres producidos durante la propagación de la llama.

Otros autores sugieren que el SbOCI o el SbCl₃ reducen la velocidad con que los halógenos abandonan la zona de la llama y de este modo aumentan las probabilidades de reacción con los radicales libres. El SbC₁₃ produce pesados vapores que forman una capa protectora sobre la fase condensada para el ataque del oxígeno y así sofoca la llama. Se cree también que las partículas de SbCl₃ sólidas y líquidas contenidas en la fase gaseosa reducen la energía de las llamas por efecto «pared».

Los procesos en la fase condensada también desempeñan un importante papel. En algunos polímeros, las mezclas de antimonio con halógenos producen una acusada tendencia a carbonizar. Los haluros de antimonio, SbX₃ y SbOX, tienen un efecto de deshidratación, deshidrohalogenación y deshidrogenación que depende del polímero en que se emplean; estas

reacciones se utilizan para influir en el proceso de pirólisis por formación de una capa de carbón en la superficie del polímero.

Ignífugos a base de fósforo

Mientras que los ignífugos halogenados actúan en la fase gaseosa, los basados en el fósforo influyen principalmente sobre las reacciones que tienen lugar en la fase sólida y son particularmente efectivos en materiales con alto contenido en oxígeno, como la celulosa. Esta aplicación clásica se verá más adelante. El ignifugo se convierte, por descomposición térmica, en ácido fosfórico, que extrae el agua del sustrato pirolizado produciendo su carbonización.

La descomposición térmica conduce a la formación de ácido fosfórico:

$$R-CH_{2}-CH_{2}-O-P- \xrightarrow{\Delta}$$

$$R-CH = CH_{2} + HOP-$$

$$O$$

$$2 HOP- \xrightarrow{\Delta}$$

$$(12)$$

(13)

El ácido fosfórico formado según la ecuación (12) esterifica, deshidrata la celulosa y produce carbonización.

$$O$$
 $-CH = CH_2 + -P - OH$

Una segunda posibilidad de formar compuestos no saturados con la posterior carbonización es la eliminación del agua de la celulosa mediante un catalizador ácido.

$$R-CH2-CH2-OH \xrightarrow{H^+}$$

$$R-CH2-CH2^- + H2O --- (16)$$

$$R-CH = CH_2 + H^{\dagger} \tag{17}$$

El mecanismo antes expuesto se considera válido para todos los polímeros que contengan oxígeno. No obstante, no hay ninguna teoría uniforme (incluso menos que para los ignífugos halogenados) que explique adecuadamente la acción ignifugante de los compuestos de fósforo.

Los siguientes procesos se desarrollan probablemente en la fase condensada:

- El ácido fosfórico no volátil formado allí mismo inhibe las reacciones de pirólisis, promoviendo la formación de una capa carbonosa con una superficie vitrea. Esta capa protectora resiste incluso altas temperaturas y protege al polímero del ataque del oxígeno y del calor radiante.
- Una carbonización muy notable es promovida por los fosfuros, algunos de los cuales son altamente

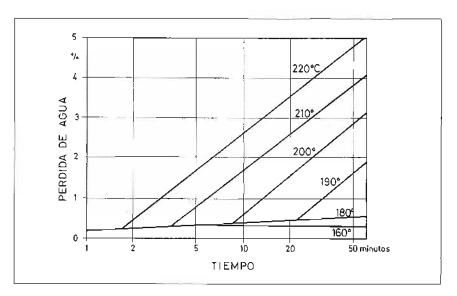


FIGURA 9. Desprendimiento de agua del AI(OH)3 en función del tiempo y de la temperatura. Fuente: Plásticos Universales, 1977/2.

reductores, que se han formado, además del ácido fosfórico, en la zona de pirólisis. Los fosfuros reducen la formación de CO y de CO2 en beneficio de la C. También suprimen la incandescencia en la fase sólida, ya que este fenómeno se debe a la oxidación del carbono a CO y CO2.

Ignifugos inorgánicos

Pocos compuestos inorgánicos son satisfactorios para ser empleados como ignifugos para plásticos, ya que tales compuestos deben ser efectivos en el rango de temperaturas de descomposición de esos materiales. Este rango se encuentra entre los 150 y los 400° C.

Aparte del trióxido de antimonio. que interfiere químicamente el proceso de la combustión, en combinación con los ignifugos a base de halógenos, las sustancias inorgánicas más empleadas, como el hidróxido de aluminio y los compuestos de boro. afectan a la combustión por medios físicos.

A diferencia de los compuestos orgánicos, los ignifugos inorgánicos no se evaporan bajo la influencia del calor; bastantes de ellos se descomponen, desprenden gases no inflamables como H2O, CO2, SO2, HCI, etc., en su mayor parte mediante reacciones endotérmicas. En la fase gaseosa actúan diluyendo la mezcla de gases inflamables y resguardan la superficie del polímero contra los ataques del oxigeno.

Los ignifugos inorgánicos actúan simultáneamente sobre la superficie

Las combinaciones de ignifugos pueden producir efectos aditivos, sinergísticos o antagónicos. Mientras que el efecto aditivo es la suma de las acciones individuales, los efectos sinergísticos y antagónicos son, respectivamente, más alto y más bajo que esa suma.

de la fase sólida, enfriando al polímero а través de procesos descomposición endotérmicos y reducen la formación de productos de pirólisis. En el caso de los ignifugos a base de boro, puede formarse una capa protectora vitrea sobre el material afectado, resguardándolo del efecto del oxígeno y del calor.

Hidróxido de aluminio

Normalmente, el hidróxido de aluminio es el ignifugo más ampliamente utilizado, debido a su bajo costo y a su facilidad para incorporarse a los plásticos.

El hidróxido de aluminio empieza a descomponerse a unas temperaturas entre 180 y 200° C, y la conversión en óxido de aluminio tiene lugar mediante una reacción endotérmica con desprendimiento de agua:

2 AI(OH)₃
$$\stackrel{\triangle}{---}$$
 AI₂O₃ + 3 H₂O $\stackrel{---}{-}$ 298 kJ/mol (18)

En la zona de combustión, esta reacción inicia varios procesos que afectan al de la combustión:

- Como resultado de la descomposición endotérmica del hidróxido de aluminio, el polímero es enfriado y se forman pocos productos de pirólisis.
- Junto con los materiales carbonizados, el óxido de aluminio formado en la superficie del sustrato actúa como una capa aislante protectora.
- El vapor de agua liberado tiene efecto de dilución sobre la fase gaseosa y forma una capa protectora que desplaza al oxígeno de la fase condensada.

Todos estos procesos son de naturaleza puramente física, ya que no han sido detectadas reacciones químicas, tales como la interrupción de los mecanismos de formación de radicales libres en la fase gaseosa de los procesos de combustión. La teoría del efecto físico es también sustentada por el hecho de que, a diferencia de los ignifugos eficaces quimicamente, los plásticos que contienen hidróxido de aluminio producen poco humo y hollín.

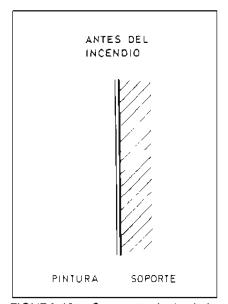
Los compuestos de boro

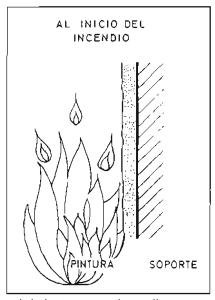
Los compuestos de boro pueden ser efectivos en la fase condensada y, en algunos casos, también en la fase gaseosa. La mayor aplicación de los boratos es su empleo en mezclas de ácido bórico y borax como ignifugante para la celulosa. Los compuestos de boro actúan mediante un desprendimiento escalonado de vapor de agua y la formación de una capa protectora vítrea protegiendo al sustrato:

$$2 \text{ H}_3 \text{BO}_3 = \frac{130 \text{ a } 200^{\circ} \text{ C}}{-2 \text{ H}_2 \text{O}} 2 \text{ HBO}_2$$

$$\frac{260 \text{ a } 270^{\circ} \text{ C}}{-\text{H}_2\text{O}} \text{ B}_2\text{O}_3 \tag{19}$$

Por efecto del calentamiento, la mezcla se disuelve en su propia agua de hidratación, se infla para formar una sustancia esponjosa, pierde agua y finalmente funde. El B₂O₃ que for-





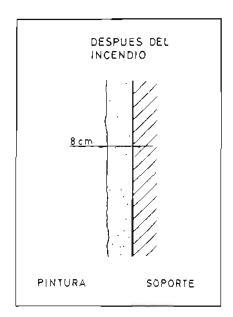


FIGURA 10. Comportamiento de los recubrimientos en un incendio.

ma el fundido se ablanda a 325° y empieza a fluir sobre los 500° C. Adicionalmente, en la celulosa, el ácido bórico —similar al ácido polifosfórico que resulta de los ésteres de fosfatomuestra una acción deshidratadora por catálisis ácida y el agua eliminada provoca un aumento de la carbonización del sustrato. Estos dos efectos, la capa vitrea y la tendencia acentuada a carbonizar, protegen al sustrato del ataque del calor y del oxígeno. La formación de gases de descomposición inflamables es, de este modo, reducida.

Otros compuestos de boro, tales como el metaborato de bario o el borato de calcio, muestran unas muy pequeñas propiedades ignifugantes.

Productos tales como los tetrafluoratos de sodio y potasio se supone que actúan desprendiendo trifluoruro de boro en la fase gaseosa; no obstante, faltan todavía evidencias experimentales.

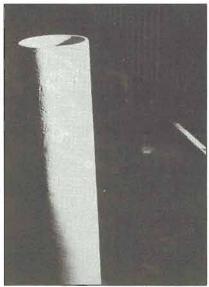
RECUBRIMIENTOS INTUMESCENTES

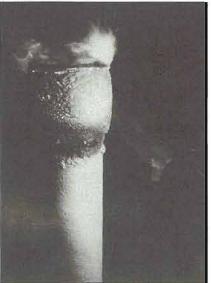
Recubrimientos intumescentes son los que tienen la propiedad de expandirse a causa de una serie de reacciones químicas que se producen ante el aumento de temperatura y que se concreta en un material espumoso muy aislante que permanece adherido al soporte sobre el que se ha aplicado. Esto es lo que se denomina:

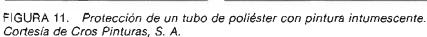
Intumescencia

La Intumescencia es el efecto de crecimiento volumétrico de una sustancia, bajo la acción del calor, a causa de la emisión de gases inertes por parte de ciertos componentes que se descomponen a una temperatura muy inferior a la de combustión o pirólisis de los plásticos que va a proteger, efecto que es muy parecido al de la esponjosidad de un merengue. La superficie protegida puede ser devuelta a su estado anterior sin más que eliminar la capa esponjosa y reponer el recubrimiento de la zona afectada.

Los agentes intumescentes han estado disponibles comercialmente desde hace veinte años y han sido em-









Recubrimientos intumescentes son los que tienen la propiedad de expandirse a causa de una serie de reacciones químicas que se producen ante el aumento de temperatura y que se concreta en un material muy aislante, a modo de espuma, que permanece adherido al soporte sobre el que se ha aplicado.

pleados generalmente para pinturas protectoras.

Componentes

Un recubrimiento intumescente se compone de:

a) Generador de carbón o agente carbonífero. Generalmente es un hidrato de carbono —pudiendo ser almidón o celulosa— que contenga bastantes grupos hidroxilos (OH).

Estos productos, en estado puro, se descompondrán por el calor (quemándose) en distintos óxidos de carbono y vapor de agua, quedando unos residuos combustibles, según una reacción de tipo exotérmico.

Sin embargo, bajo la acción del calor, estos productos pueden reaccionar con ciertos ácidos inorgánicos para producir ésteres, según una reacción de tipo endotérmico en lugar de exotérmico, con lo cual la formación de llama queda prácticamente eliminada, reduciéndose la propagación del fuego, y no se forman residuos inflamables sino que se forma carbón difícilmente inflamable y queda reducida la formación de gases combustibles.

b) Agente deshidratante o catalizador. Capaz de descomponerse, proporcionando los productos necesarios para modificar la pirólisis del agente carbonífero. En general, se suelen utílizar sales del ácido fosfórico (PO₄H₃), polímeros de dichas sales o compuestos orgánicos derivados o no de ese ácido.

El agente deshidratante se descompone liberando ácido fosfórico que esterifica los grupos hidroxilo del hidrato de carbono, los cuales se transformarán en ésteres fosfóricos que darán lugar a la masa carbonosa.

- c) Generador de gases o espumante. Que se descompone, liberando gases no combustibles que hinchan la película protectora. Este producto suele contener compuestos nitrogenados, como melamina, dicianamida, urea, o compuestos orgánicos parcialmente halogenados, como parafinas cloradas.
- d) Resina o agente filmógeno. Cubre la espuma con una «piel» para evitar el escape de los gases. Piel que no es dura sino más bien termoplástica para garantizar un efecto óptimo. El caucho clorado, por ejemplo, es muy apropiado ya que se ablanda y funde a bajas temperaturas, actúa como agente espumante mediante la formación de HCl y contribuye a la carbonización con sus residuos.

Actuación

Los recubrimientos intumescentes actúa de la siguiente forma:

En una primera etapa, el efecto del intenso calor produce la descomposición de la sal inorgánica a la forma de ácido:

$$NH_4H_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} NH_3 + H_3PO_4$$
 (20)

Los componentes de la mezcla intumescente empiezan a ablandarse. El ácido esterifica al compuesto polihidroxilado para dar un un poliol-éster, por ejemplo pentaeritritol:

$$C_5H_8(OH)_4 + H_3PO_4 - - -$$

$$C_5H_8(OH)_4 \cdot H_3PO_4$$
 (21)

El efecto sinergístico ha adquirido gran importancia en el uso práctico, debido a que pueden reducirse las cantidades de ignífugos empleados sin detrimento de la acción protectora.

La mezcia funde y se descompone, el poliol-éster se descompone en ácido, agua y un residuo carbonoso:

$$C_5H_8(OH)_4 \cdot H_3PO_4 \xrightarrow{\Delta}$$

 $H_3PO_4 + H_2O + C$ (22)

Simultáneamente, el producto que proporciona el agente espumante se descompone y los gases fundidos hinchan la mezcla fundida:

$$C_nH_{(2n+1)}CI \longrightarrow HCI + C$$
 (23)

El agente filmógeno reblandecido forma una piel sobre la espuma y evita el escape de los gases; la viscosidad de la masa espumosa aumenta y la espuma solidifica completamente por reticulado y carbonización. La espuma puede alcanzar un espesor de 50 a 100 veces el original de la capa seca inicial, con lo que produce un buen aislamiento térmico protegiendo al sustrato de los efectos del calor y de la descomposición.

BIBLIOGRAFIA

- 1. PURT, G. A.: Introduction à la technique du feu, Editions de la Baconnière, Neuchâtel, 1972.
- 2. CARLOS, J. HILADO: Flammability Handbook for Plastics, Technomic, 1982 (tercera edición).
- JÜRGEN TROTIZSCH: International Plastics Flammability Handbook, Carl Hanser Verlag, 1983.
- 4. LEWIN, M.; ATLAS, y PEARCE, E. M.: Flame Retardant Polymeric Materials, Plenum Press, 3 tomos, 1 (1975), 2 (1978) y 3 (1982).
- 5. SEYMOUR, R. B.: «Polímeros frente a la combustión», en Revista de Plásticos Modernos, 329 (noviembre de
- Fire resistant hose, cables and belting, Conferencia internacional de The Plastics and Rubber Institute, Londres,
- 7. KROLIKOWSKI, W.; NOWACZEK, W., y PENCZECK, P.: Reduction in the combustibility of unsaturated polyester resins, Kunststoffe 77 (1987), 9.
- 8. Additives 1987. Flame retardants, Modern Plastics International, noviembre de 1987.
- 9. WIGOTSKY, V.: «Hot issue challenge flame-retardant industry», en Plastics Engineering, octubre de 1987.
- 10. Flame Retardant's 87, Conferencia Internacional de The Plastics and Rubber Institute y The British Plastics Federation, Londres, 1987.
- 11. PVC in fires, British Plastics Federation, Londres, 1987.
- 12. STUART WOOD, A.: «Pirorretardantes», en Revista de Plásticos Modernos, 386 (agosto de 1988).
- 13. Los materiales plásticos y el luego, Curso especializado del Centro Español de Plásticos, Barcelona, 1988.