

COMPUESTOS DE FOSFORO:  
BASE DE LAS SUSTANCIAS ANTIINFLAMABLES

Nadia Gamboa, Walter Leidinger\* y Gerhard Hägele\*\*

Desde antaño los incendios han sido uno de los grandes males de la humanidad. Con el aumento de la densidad demográfica en las pasadas décadas, el riesgo de incendio se ha incrementado. Más aún, si se considera que en el transcurso de los últimos años se ha producido el reemplazo de materiales inorgánicos tradicionales como el metal, la piedra o la cerámica por materiales de origen sintético, principalmente de polímeros orgánicos.

Este riesgo ha llevado a países como Japón EEUU e Inglaterra a establecer leyes muy estrictas en la utilización de materiales para uso doméstico o en el sector público. Estas rigen para los materiales empleados en la elaboración de artículos tan diversos como automóviles, alfombras, pijamas para niños, colchones así como en las estructuras de teatros, hospitales, rascacielos, etc.

Durante siglos se ha tratado de desarrollar métodos para combatir el fuego. Ahora se ha cambiado de estrategia, teniéndose más en cuenta la prevención de incendios. Sin embargo, no existen aún normas internacionales salvo en algunos campos como la aviación.

---

\* Pontificia Universidad Católica del Perú, Departamento de Ciencias, Sección Química.

\*\* Universidad de Düsseldorf, República Federal de Alemania

### *¿Qué significa antiinflamable?*

Es necesario mencionar que no existe antiinflamabilidad absoluta. Todo científico sabe que la resistencia de un material depende sólo de la temperatura a la que se le someta. Los metales funden, el concreto se resquebraja. La resistencia al fuego debe definirse, por tanto, como función del grado, de la duración y del tipo de resistencia a los efectos de la temperatura. El requisito para una legislación internacional uniforme es el desarrollo de métodos de medición y cuantificación de estos efectos.

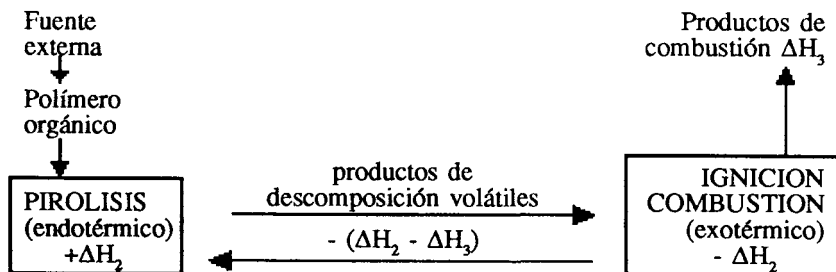
Hasta el momento, las normas que se conocen difieren entre los países y dependen no sólo del tipo de material de que se trate (ya sea madera, papel, textiles, etc.) sino del uso que se vaya a dar al material. Así, una prueba de inflamabilidad puede ser la forma cómo se propaga el fuego o el tiempo de extinción. La geometría de la llama atacante puede ser un factor importante. Para profundizar en esta materia se requiere de un estudio especializado que sobrepasa los límites de este artículo.

Sustancias antiinflamables o retardantes son compuestos que aplicados a materiales fácilmente inflamables —es decir, en aquéllos con enlaces simples carbono-carbono o carbono-hidrógeno— limitan o inhiben el ataque del fuego.

Vamos a dedicar nuestra atención al modo en que se pueden modificar los materiales críticos por su fácil inflamabilidad a fin de volverlos no combustibles y, si es posible apartar la fuente de ignición, convertirlos en autosofocantes.

### *¿Cómo actúan los retardantes?*

Para entender cómo actúan los retardantes de llama debemos entender cómo es el proceso de combustión de un material. Básicamente el proceso de combustión de un metal se realiza de acuerdo al siguiente esquema:



Consiste en dos procesos químicos consecutivos. Inicialmente el material debe recibir energía de una fuente externa. Así se produce una descomposición térmica generándose productos de descomposición volátiles que se mezclan con el aire. Cuando la concentración de estos productos ha llegado a su punto de inflamabilidad, se produce la ignición que conlleva a la combustión. El primer paso es una descomposición pirolítica que requiere de energía  $\Delta H_1$  por ser un proceso endotérmico. El segundo proceso es exotérmico y desprende el calor de combustión  $-\Delta H_2$ . La energía perdida por los gases de combustión y por irradiación es  $\Delta H_3$ . Si  $\Delta H_3 - \Delta H_2$  es mayor que  $\Delta H_1$ , la reacción continuará aun si se aleja la fuente externa de calor.

Este modelo nos lleva a las siguientes conclusiones:

1. Cuando mayor sea  $\Delta H_2$  en comparación con  $\Delta H_1$ , mayor será la combustibilidad del material. Un retardante debe influenciar la pirólisis de tal modo que requiera la mayor cantidad de energía posible. Deberá producir la mayor cantidad de residuos sólidos de ignición y un mínimo de gases inflamables. Estos gases deberán tener, en lo posible, poco calor de combustión. La descomposición del material debe ser controlada, si el oxígeno e hidrógeno del material se pierden como vapor de agua.
2. Si parte de la energía de la fuente externa se utiliza para la descomposición endotérmica de un sólido no inflamable adjunto, una menor cantidad de energía queda disponible para la pirólisis del material contiguo. Con este propósito se emplea en la práctica  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o carbonatos.
3. Interrumpiendo el mecanismo de combustión en la fase gaseosa, por ejemplo, deteniendo la reacción de combustión radicalaria, se puede reducir la intensidad de la inflamación de los gases e inclusive hasta interrumpir totalmente el proceso de combustión. La llama se "sofoca". Compuestos que contienen átomos de cloro y bromo, muchas veces en combinación con trióxido de antimonio o fósforo, se usan para este efecto.
4. Una vez iniciada la pirólisis, un retardante puede causar la reducción de la superficie activa del material al cubrirlo con una capa fundente antiinflamable o con una capa termoestable de espuma. La transferencia de  $\Delta H_2$  al material que no sufre combustión se interrumpe, así como el suministro de oxígeno. Este es uno de los efectos más conocidos de los compuestos de fósforo.

5. Otra posibilidad es la formación en gran cantidad de gases antiinflamables con la reacción de pirólisis. Gases tales como el nitrógeno tendrán un efecto de dilución de la concentración de gases antes de la combustión. Se impide así que se alcance el punto de ignición.

#### *¿Cómo se obtiene un retardante?*

Para desarrollar un retardante se puede hacer uso de uno o varios de los efectos señalados. Muchos de los procesos químicos y físicos están relacionados y algunos no han sido estudiados hasta el momento.

No es posible generar un retardante de uso universal porque:

1. La cinética de la descomposición de las sustancias difiere mucho debido al calor. Acorde con ello, la función de los retardantes será diferente.
2. El retardante no debe alterar las propiedades que se desean del material o sustrato, tales como su elasticidad, procesamiento, color, etc. Se presenta de esta manera una gama muy variada de alternativas que difícilmente puede ser cubierta por una sustancia.
3. Los retardantes son un factor de costo. Los productos que los contengan serán más caros. El margen de incremento de precio posible depende del tipo de producto y de su mercado.
4. La efectividad de un retardante depende de las dimensiones geométricas del sustrato. Así, por ejemplo, es diferente el uso de un retardante para un bloque de poliéster o para una fibra poliéster.

#### *¿Por qué utilizar compuesto de fósforo?*

Muchos de los compuestos que se utilizan como retardantes contienen el elemento fósforo porque cumple adecuadamente con requisitos necesarios. La razón para ello es la siguiente:

- a) Estos compuestos se descomponen bajo la influencia de altas temperatura por la presencia de oxígeno. El fósforo forma el producto de oxidación  $P_4O_{10}$  cuya naturaleza higroscópica afecta al sustrato al que ha sido aplicado.

- b) El ácido meta- o polifosfórico formado por la hidrólisis de  $P_4O_{10}$  tiene algunos efectos adicionales. Puede catalizar la degradación de la materia base por su naturaleza ácida causando su fusión y así la reducción de su superficie. Por otro lado, el ácido polifosfórico es un líquido viscoso que cubre al sustrato con una capa aislante impidiendo el paso de oxígeno.
- c) Los compuestos que contienen fósforo así como los que contienen cloro y bromo interrumpen las reacciones radicalarias en cadena. Una combinación de ambos (fósforo y halógeno) lleva a un particular sinergismo siendo el efecto retardante de la combinación mucho mayor que la suma de los efectos de estos elementos por separado.
- d) Combinando fósforo y nitrógeno en la misma molécula se puede obtener la deseada dilución de los gases de combustión por la generación de  $N_2$ .
- e) El fósforo posee la capacidad de formar un gran número de compuestos orgánicos con diferentes estados de oxidación. Esto permite que pueda ser incorporado de diferentes maneras a la sustancia base con la finalidad de protegerla.

#### *Los retardantes más comunes*

Hay tres modos de incorporar un retardante a un sustrato:

1. como aditivo por métodos físicos tales como la mezcla o la dilución,
2. por reacción química con grupos activos del sustrato o por copolimerización o cocondensación del retardante en la producción del sustrato,
3. por recubrimiento con una capa base (“coating”).

Los retardantes aditivos son los más numerosos. Entre ellos se encuentran todos los retardantes a base de compuestos inorgánicos que están en forma heterogénea con el material y los orgánicos que están disueltos en una base polimérica. Los retardantes aditivos no necesitan cumplir con la condición de poseer grupos reactivos para ser ligados al sustrato. Por ello son más baratos y pueden ser utilizados en cantidades variables. Tienen, sin embargo, la gran desventaja de poder migrar de la sustancia base dejándola desprotegida. Los retardantes solubles pueden ser lavados fácilmente. Los productos insolubles pueden migrar por difusión. Otra

gran desventaja deviene de la influencia sobre las propiedades físicas y químicas del sustrato.

Dentro de los retardantes aditivos, el grupo más importante está compuesto por los fosfatos de amonio. Se emplean en materiales que contienen celulosa, derivados de papel, madera, en pinturas y espumas de poliuretanos.

Las razones de su diversificada aplicación están en el cómodo precio, el alto contenido de fósforo, la capacidad de desprendimiento de amoníaco como gas de dilución junto con la formación de ácidos poli- y meta-fosfóricos. Ortofosfato de mono- y diamonio son productos técnicos que se usan como fertilizantes y se producen en gran escala a bajo costo. Son muy solubles en agua por lo que pueden ser utilizados como retardantes donde no haya el peligro de ser lavados. Se usan asimismo en el combate activo de incendios forestales, donde son aplicados en solución desde aviones.

El polifosfato de amonio no tiene la desventaja de la alta solubilidad, ya que es insoluble en agua. Sin embargo, es considerablemente difícil producirlo y menos resistente a la temperatura en comparación con los fosfatos de amonio o de metales alcalinos. Se descompone a 350-450°C produciendo amoníaco y ácido metafosfórico. Los polifosfatos de amonio se usan principalmente con espumas de poliuretano y pinturas antiinflamables, llamadas "pinturas intumiscentes". Una capa de pintura intumiscente puede proteger la madera de la acción de las llamas a 900°C por 30 minutos.

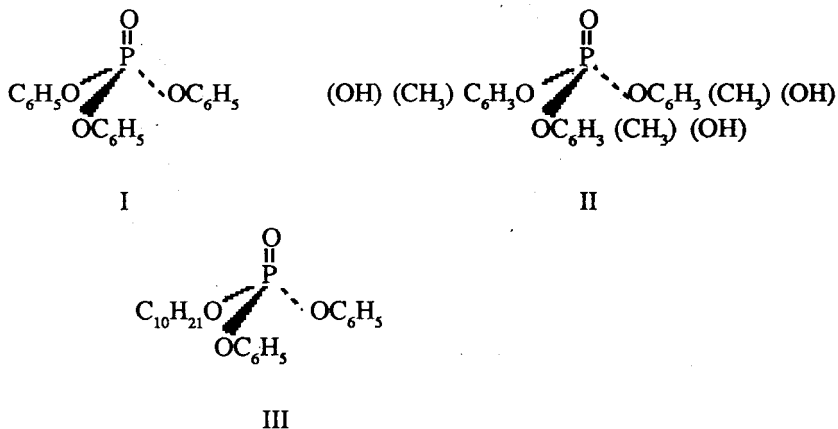
Al fósforo elemental se le conoce como un elemento inflamable por su uso en fuegos artificiales. Lo que no es comúnmente conocido es que, desde hace años, se le viene aplicando como retardante. La razón para ello es la formación de  $P_4O_{10}$  por combustión con el aire. En la práctica se utiliza fósforo rojo para espumas de poliuretano autoextinguibles y para el recubrimiento de tanques o aislamiento de cables. Se le emplea con poliamida 6,6 en aparatos eléctricos. El fósforo rojo se puede combinar también con polibutilentereftalatos, poliéteres aromáticos y poliolefinas.

Un compuesto inorgánico de fósforo que ha obtenido una cierta importancia es el pentanitruro de fósforo  $P_3N_5$ . Su síntesis puede realizarse en sólo un paso por amonólisis de pentacloruro de fósforo a 600-700°C. El  $P_3N_5$  es muy estable químicamente. Resiste al tratamiento con ácidos y bases fuertes por lo que puede ser empleado en los baños de hilados en la manufactura de fibras. Actualmente, se le aplica con éxito para la producción de fibras de celulosa antiinflamables y en resinas fenólicas.

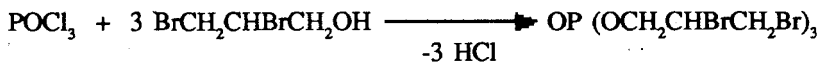
La química de los compuestos organofosforados ofrece posibilidades mucho mayores que las de los compuestos inorgánicos de fósforo para la obtención de retardantes. La razón para esto es el sinnúmero de posibilidades de enlace y, en consecuencia, de derivados que puede obtenerse en combinación con moléculas orgánicas. Se puede producir ésteres fosfóricos, fosfónicos o fosfínicos, fosfazenos o los óxidos de fosfina, así como las sales de fosfonio que actúan como compuestos retardantes.

El tamaño molecular o longitud de la cadena en combinación sinérgica con heteroátomos (tales como cloro, bromo o nitrógeno) y la introducción de centros reactivos (tales como el grupo hidroxilo, carboxilo o amino, enlaces dobles capaces de polimerizar, etc.) permiten la formación de retardantes específicos.

Se utilizan ésteres triarílicos tales como el trifenilfosfato (I) o el tricresilfosfato (II) como retardantes para PVC. Una influencia negativa a la flexibilidad del PVC a baja temperatura puede ser evitada si se emplea un éster del ácido fosfórico con una mezcla de grupos alifáticos y aromáticos, tal como el fosfato de decildifenilo (III)

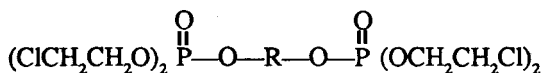


A partir de cloruro de fosforilo y compuestos que contengan un grupo hidroxilo y bromo puede obtenerse un retardante muy efectivo.

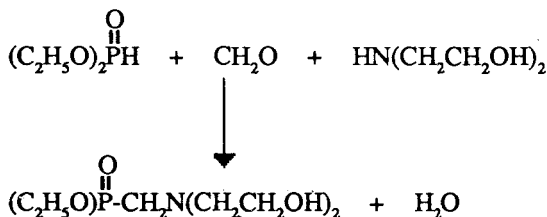


Estos compuestos se usan con espumas de poliuretano rígidas, así como con resinas fenólicas, epóxidos o poliésteres insaturados y en textiles a base de celulosa, poliacrilonitrilo y poliéster. Estos retardantes pueden ser introducidos en las fibras no sólo durante la elaboración de las mismas sino en forma subsecuente por difusión luego de un tratamiento superficial posterior al proceso productivo. Este tratamiento se conoce como "proceso termosol". La desventaja de este proceso está en que por la falta de una unión química se puede producir una migración de la sustancia retardante con el tiempo o por efecto de lavado.

La migración de un retardante es menor si se trata de un compuesto de alto peso molecular. Es por eso que se trata de desarrollar moléculas con dos o más grupos fosfóricos por unidad, como la siguiente:



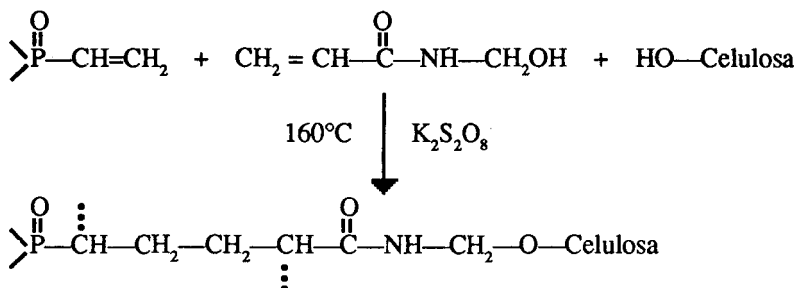
Los retardantes que poseen una unión química con el sustrato ofrecen una mejor solución. Esta unión es formada normalmente por enlaces del tipo P-O-C. Influencias hidrolíticas fuertes pueden llevar a la ruptura de este enlace perdiéndose el efecto retardante. Por ello, las uniones fósforo-carbono son preferibles debido a su mayor resistencia. Estos enlaces se presentan en los derivados fosfónicos o fosfínicos así como en los compuestos de fosfonio y en las oxifosfinas. Un ejemplo clásico lo constituye el dietil -N, N-(2-hidroxietil)aminofosfonato producido a partir de dietilfosfito, formaldehído y dietanolamina.



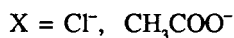
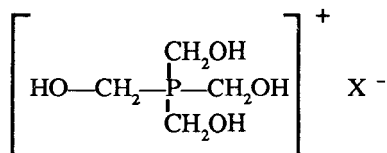
El producto de la anterior reacción se usa como retardante para espumas de poliuretano rígidas que son los materiales aislantes de mayor importancia.



Una unión al sustrato puede obtenerse con compuestos de fósforo que puedan participar como copolímeros en la reacción formando finalmente parte de la cadena polimérica. Por ejemplo, un ácido vinilfosfónico y N-hidroximetilacrilamida pueden unirse a la celulosa.



La obtención de compuestos de fosfonio como retardantes requiere de una tecnología difícil ya que se producen a partir de fosfinas muy tóxicas. Los retardantes obtenidos son del tipo catiónico como el tetrakis (hidroximetil) fosfonio.



Este tipo de retardante puede unirse con el sustrato principalmente por un enlace del tipo éter C—O—C. Los retardantes catiónicos influyen poco en las propiedades físicas del sustrato, especialmente en fibras.

## CONCLUSION

Junto con la efectividad como retardante es necesario tener en cuenta las propiedades del sustrato que se va a proteger. Para materiales que se emplean en contacto con la piel es necesario considerar los peligros que conllevan los aditivos que puedan ser tóxicos o cancerígenos. Por dicha razón, han sido cuestionados los retardantes a base de ésteres con bromo en su utilización con textiles.

Los retardantes a base de compuestos halogenados han sido cuestionados igualmente ya que en caso de incendio los daños que se produzcan por corrosión, por efecto de la formación de HX, pueden ser peores que el fuego mismo. Esto es de particular importancia en equipos electrónicos altamente sofisticados.

La química de los compuestos organofosforados presenta aquí una verdadera alternativa debido a que, por lo general, los retardantes a base de fósforo dejan residuos no volátiles. Con la química de los compuestos de fósforo es posible enfrentar el reto de una investigación y el desarrollo de mejores productos.