

Fibras químicas ignífugas y termoresistentes

por el Dr. J. Gacén

RESUMEN

En este artículo se describen los riesgos térmicos de los artículos textiles según sus aplicaciones y las propiedades térmicas que deben poseer para que su comportamiento sea correcto cuando el riesgo se hace realidad. Se clasifican las fibras en función de su resistencia a la llama y al calor describiéndose tratamientos que aumentan la resistencia a la llama y las fibras resistentes a la llama y las fibras intrínsecamente resistentes a la llama (clorofibras, modacrílicas y polichlal). Se trata también de la evolución de la resistencia de las fibras químicas al calor como consecuencia del desarrollo de estructuras químicas de rigidez interna creciente. Finalmente se describen las propiedades de las fibras Kynol, Nomex, Kevlar, Kermel, PTO y de las fibras de carbono obtenidas a partir de precursores acrílicos o celulósicos.

SUMMARY

This paper describes the thermic risks of textiles according to their applications as well als the thermic properties that they should have to respond adequately when the risk takes place. Fibres are classified for their flame resistance and heat-resistance; description is made of treatments increasing flame-resistance, and also of flame-resistant fibres and intrinsically flame-resistant fibres (clorofibres, modacrylic and polychal). It also deals with the evolution of heat resistance of chemical fibres as derived from the development of chemical structures with increasing internal rigidity. Finally, the properties of Kynol, Nomex, Kevlar, Kermel, PTO fibres and also the properties of carbon fibres from acrylic or cellulose origin are described.

RESUME

Dans cette article sont décrits les risques thermiques des articles textiles suivant leurs applications et les propriétés thermiques qu'ils doivent avoir pour que leur comportement soit correct lorsque que le risque se fait réalité. Les fibres sont classifiées en fonction de leur résistance au feu et à la chaleur, avec description des traitements augmentant la résistance au feu ainsi que les fibres résistantes au feu et les fibre intrinsiquement résistantes au feu 'chlofobres, modacryliques et o plichlal). On traite aussi de l'évolution de la résistance des fibres chiquimes à la chaleur en conséquence dudéveloppement de structures chimiques à rigidité interne croissante. Finalement on décrit les propriétés des fibres Kynol, Nomex, Kevlar, Kermer, PTO ainsi que des fibre de carbone obtenues à partir de précurseurs acryliques au cellulosiques.

I. INTRODUCCION

Algunas propiedades térmicas de las fibras han constituido desde siempre parámetros importantes que han influido decisivamente en su utilidad como tales y en sus campos de aplicación. A estos efectos es ilustrativo pensar que Carothers desvió sus trabajos en el campo de los poliésteres alifáticos y los centró en el de las poliamidas a causa de las propiedades térmicas insuficientes de las fibras obtenidas de los primeros. Durante su manipulación industrial las fibras se someten a diversos tipos de tratamientos térmicos; por otra parte, su reacondicionamiento implica procesos de lavado y planchado cuya intensidad térmica depende en última instancia de la naturaleza química de la fibra. Desde hace años, y como consecuencia de la mayor rigidez de las disposiciones legales en materia de seguridad al fuego de los artículos textiles utilizados en locales y medios de transportes públicos, en las revistas textiles ocupan lugar preferente los temas relacionados con los tratamientos que imparten resistencia a la llama y la reseña de patentes al respecto. También es necesario señalar que las exigencias impuestas por tecnologías avanzadas como la espacial y las no suficientes propiedades mecánicas a temperaturas elevadas de las fibras disponibles han conducido a la obtención de fibras de síntesis, tales que los artículos con ellas fabricados pueden utilizarse prolongadamente a temperaturas altas. De mayor grado todavía pueden ser las necesidades planteadas por ciertas aplicaciones, cada día menos exóticas, de las fibras como pueden ser las que se refieren a su mezcla con otros productos para formar los denominados «composites», en los que la fibra actúa como elemento resistente principal; éstas y otras exigencias han encontrado su respuesta en las fibras de carbono y en las fibras químicas inorgánicas.

2. RIESGOS TERMICOS DE LOS TEJIDOS

En la tabla I se indican los riesgos térmicos a los que están sometidos los tejidos (1). De acuerdo con estos riesgos las mayores exigencias corresponden a los tejidos que deben utilizarse en condiciones excepcionales como aplicaciones espaciales, servicios de socorro, prendas para pilotos de carreras. Los usos en condiciones moderadamente severas son los que corresponden a equipos para aviación y tejidos industriales. Las cortinas, indumentaria de noche y juguetes son artículos que están sometidos a riesgos corrientes. Finalmente los juguetes y las alfombras están expuestos a unos riesgos medios.

3. COMPORTAMIENTO DE LAS FIBRAS A LA LLAMA

Las fibras resistentes a la llama pueden clasificarse en los siguientes grupos:

- 1.º Fibras tratadas con productos permanentes retardantes de la llama.
- 2.º Fibras químicas resultantes de la incorporación de retardantes permanentes de la llama al polímero disuelto o fundido.
- 3.º Fibras resistentes a la llama y al calor.
- 4.º Fibras intrínsecamente resistentes a la llama.

4. FIBRAS NATURALES Y QUIMICAS QUE CONTIENEN PRODUCTOS RETARDANTES DE LA LLAMA

De las fibras correspondientes a los apartados 1 y 2 se ha indicado que poseen el inconveniente de que el tratamiento puede desaparecer o perder efec-

TABLA I

Riesgos térmicos en los tejidos

<i>Propiedades térmicas a satisfacer por los tejidos</i>	<i>Riesgos térmicos</i>	<i>Aplicación del tejido</i>	<i>Comportamiento requerido</i>
1. No deben constituir un combustible.	Llama localizada procedente del fuego de un combustible sólido doméstico, estufa de gas o cerilla. (Exposición simple.)	Ropa ordinaria, cortinas, recubrimiento de suelos, tapicería.	Debe limitarse la propagación de la llama y la incandescencia. Debe aceptarse un deterioro localizado.
2. Deben resistir el calor externo.	Radiación prolongada. Conducción a partir de salpicaduras de metal fundido. (Exposición múltiple.) Calor convectivo prolongado.	Prendas protectoras industriales para personal que trabaja en hornos y fundiciones. Filtros para gases calientes.	El tejido no debe arder, fundir o agujerarse. Deben conservar las propiedades de resistencia y aislamiento térmico. Deben mantener la integridad y la resistencia.
3. Deben resistir el calor y la llama externos.	Calor convectivo intenso procedente de llamas de petróleo. (Exposición simple.)	Prendas para vuelos militares, bomberos, pilotos de carreras y personal de la industria del petróleo.	El tejido no debe arder, fundir o agujerarse. La resistencia y el aislamiento térmico deben mantenerse durante un período limitado.

tividad como consecuencia de los lavados y blanqueos repetidos. Sin embargo, conviene precisar que en el caso particular de la *lana* (2) sus propiedades antifuego naturales, consecuencia de su elevado contenido de nitrógeno y humedad, alta temperatura de ignición (570-600°C), bajo calor de combustión, baja temperatura de su llama y elevado índice límite de oxígeno, incrementaron notablemente mediante la aplicación de nuevos tipos de tratamientos que le han permitido superar los ensayos exigidos por la legislación de USA, hasta el momento la más exigente de todas. Los tratamientos consisten en la adición de compuestos de titanio o de zirconio al baño de tinte, lo que evita costes adicionales de mano de obra. Ambos tratamientos son sólidos, como mínimo, a 50 lavados a 40° C o a 10 lavados con Perclone. Cuando se emplean compuestos de titanio la lana adquiere un color amarillo crema, lo que obliga a descartarlos cuando se desean tinturas claras o artículos blancos. Aunque de mayor precio, el tratamiento con compuestos de zirconio evita estas limitaciones. Otra particularidad de los tratamientos ignífugos desarrollados por el I.W.S. consiste en el gran aumento de la resistencia térmica de la lana, lo que permite la utilización de esta fibra en la fabricación de prendas protectoras del fuego proporcionando gran seguridad cuando se emplea en el recubrimiento y tapizado de locales y medios de transporte públicos.

Respecto al *algodón* y demás fibras celulósicas, naturales o químicas, es sobradamente conocida la facilidad con que arden al contacto con una llama y la facilidad con que ésta se propaga al retirar el foco en ignición. Consecuencia de ello fue que los primeros tratamientos para comunicar propiedades ignífugas o re-

tardantes de la llama se aplicasen precisamente sobre fibras celulósicas, con el consiguiente desarrollo de la síntesis de productos adecuados. En la mente de todos están compuestos tan divulgados como el THPC (Cloruro de tetrakis(hidroxi)metilfosfonio) y el APO (óxido de trisaziridinilfosfina), habiéndose desarrollado en los últimos años productos tan interesantes como el TDBPP [tris(dibromopropil)fosfato] y el TMCEP [tris(monocloroetil)fosfato].

Los excelentes resultados obtenidos en la retardación de la llama por el algodón tratado con THPC o APO no se han reproducido al aplicar estos productos a las fibras de *celulosa regenerada* por su poca solidez a los tratamientos de lavado especificados en los ensayos normalizados y porque para conseguir el mismo efecto se requerían cantidades superiores de estos productos con los consiguientes encarecimiento, disminución de la resistencia a la tracción y tacto menos agradable. Estos inconvenientes condujeron a la preparación de un THPC insolubilizado y en forma de una dispersión fina para incorporarlo como pigmento a la «viscosa». Sin embargo, el desarrollo de agentes ignifugantes a base de ésteres de alquilfosfato altamente clorados o bromados y fácilmente dispersables en la «viscosa» aconsejó abandonar la adición de THPC al «dope» de hilatura. Los nuevos productos permanecen sustancialmente en la fibra acabada y seca, prueba evidente de su buena resistencia a las condiciones en que se efectúan la regeneración de la celulosa, la desulfuración y los procesos de lavado posthilatura. Por otra parte, en estos productos se presentan conjuntamente la acción de los fosfatos, que controlan la descomposición del sustrato, y la de los halógenos, de los que se supone que controlan los mecanismos de quemado de los productos de la descomposición.

En el caso de la fibra *Darelle* (Courtaulds) la información disponible señala que retarda suficientemente la llama, conserva sus propiedades cuando se la somete a las operaciones propias de la industria textil, cumple los standards exigidos a los textiles normales, tejidos de pelo y alfombras, y no desmerece durante su uso normal. La incorporación del agente ignifugante produce cierto efecto mateante y comunica un tacto más suave a las fibras. La proporción de aditivo añadida debe ser bastante elevada, lo que disminuye la sección resistente de la fibra y, por tanto, la tenacidad y la resistencia a la abrasión, lo que obliga a producirla en títulos superiores a 5 dtex. Estos títulos son adecuados para la fabricación de artículos para cortinas, tapicería, alfombras y cubiertas de cama, los cuales constituyen en Europa un buen mercado para las fibras de celulosa regenerada. El aditivo incorporado es insensible a los disolventes utilizados en la limpieza en seco, pero su retención en la fibra y la eficacia de la proporción retenida pueden reducirse cuando se tiñe o lava en condiciones inadecuadas (3).

Otras fibras de celulosa con retardante de la llama incorporado son la *Avisco PFR* (American Viscose Corp.) y la *Fibre 700/PNC* (American Enka), mientras que el *Acele FLR* (Du Pont) corresponde a una fibra de diacetato.

Las fibras de polímero sintético presentan problemas serios ya que las más importantes (Nylon 6, Nylon 66, acrílicas, poliéster, polipropileno) son inflamables y, a excepción de las fibras acrílicas, existen dificultades para impartirles resistencia a la llama mediante modificación del polímero, adición de retardantes al polímero disuelto o fundido, o por tratamiento posterior del tejido. En el caso de las fibras *acrílicas*, la adición de retardantes en el proceso de producción del polímero o de la fibra permite conseguir cierto grado de resistencia a la llama pudiendo comunicar suficiente protección a los artículos que, como las alfombras, están expuestos a bajos riesgos de fuego. La modificación química del polímero permite alcanzar un alto grado de protección, pero tiene que ser de tal intensidad que las fibras obtenidas ya no caben bajo la denominación de acrílicas.

5. FIBRAS INTRINSECAMENTE RESISTENTES A LA LLAMA

Estas fibras pueden subdividirse en tres grupos. Las pertenecientes al primero de ellos proporcionan un buen comportamiento textil, resisten la llama y la auto-extinguen, son especialmente adecuadas para cortinas y ropa de noche, se obtienen a un coste relativamente moderado y todas poseen un elevado porcentaje de cloro. Las fibras del segundo grupo presentan un excelente comportamiento a altas temperaturas, presentan ciertas limitaciones en el comportamiento textil, se producen a un coste relativamente alto y poseen estructuras aromáticas. Las fibras del tercer grupo presentan un comportamiento térmico superior, propiedades textiles más limitadas en algunos aspectos y una estructura más o menos parecida a la del grafito.

6. FIBRAS ALTAMENTE CLORADAS

Todas las fibras intrínsecamente resistentes a la llama que pueden clasificarse junto a las fibras sintéticas de gran producción en cuanto a precio y propiedades textiles poseen en común la característica de poseer cloro combinado, a lo cual deben la mayor parte de su resistencia a la llama. En su comportamiento a la llama influye también su encogimiento al ponerse en contacto con el calor de la llama, lo que supone un apartamiento de ésta, y el que muchas de ellas, al no fundir, no desprendan gotitas de polímero que causarían quemaduras.

Los tipos de estas fibras se resumen en la Tabla II (4).

TABLA II

Fibras altamente cloradas

Tipo	Porcentaje de cloro	Nombres comerciales	Zona geográfica de fabricación
Clorofibras		Rhovyl	
PVC	57	Movil Clevyl Leavil	Europa
PVDC	70	Saran	U.S.A.
Modacrílicas			
40 PAN/60 PVC	34	Kanekalon Dynel	Japón, U.S.A.
50 PAN/50 PVDC	36	Teklan Verel	UK, U.S.A.
Polychal			
50 PVA/50 PVC	30	Kohjin	Japón

La proporción de cloro depende en cada caso del monómero clorado (VC o VDC) y/o de la proporción de éste empleado en la fabricación del polímero. Como quiera que el cloro forma parte integrante de las macromoléculas constituyentes de la fibra, la resistencia a la llama permanece invariable y no disminuye con los lavados y el uso. Más que el monómero clorado utilizado en la síntesis, el factor que más influye en la resistencia a la llama es la proporción de cloro, estimándose que se requiere un mínimo del 30 % para alcanzar los standards mí-

nimos de comportamiento en las aplicaciones de mayor riesgo (cortinas). Como quiera que el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno contienen, respectivamente, un 57 y 73 % de cloro, los homopolímeros correspondientes admiten un amplio grado de modificación química que permite mejorar el comportamiento en otras direcciones sin perder la resistencia a la llama.

6.1. Fibras de poli (cloruro de vinilo)

Las fibras de PCV se hilan por los procesos en seco o en húmedo para evitar la degradación del polímero fundido. Antes de que se encuentre un disolvente del homopolímero fue necesario recurrir a su modificación química sobreclorándolo de modo que el porcentaje de cloro fuese del 62-65 % para conseguir un polímero soluble en acetona y, por tanto, transformable en fibras, antigua fibra *Pe-Ce* y las actuales *Piviacid* (Alemania Oriental) o *Klorin* (URSS). La modificación química por copolimerización con acetato de vinilo permite conseguir un copolímero soluble en acetona del que se obtiene la fibra *Vinyon HH*, muy utilizada en la actualidad como fibra ligante en las telas no tejidas. Los puntos de reblandecimiento de estas fibras son muy bajos, lo que limita ampliamente su aplicación en el campo textil, limitación que es más acusada en el caso del *Vinyon*.

Las fibras de PVC más utilizadas en el campo textil son las que se obtienen del polímero no modificado. Desarrolladas por la Société Rhovyl se obtienen por hilatura en seco de una solución del polímero en una mezcla de disolventes que contiene sulfuro de carbono. Se producen en forma de filamentos continuo y de fibra cortada con diversos grados de estabilidad térmica o de propiedades encogibles. En el mercado existen seis tipos de fibras: el *Rhovyl 55* que encoge el 50 % a 100°C, el *Retractil 30*, que encoge el 30 % a 100 % y el *Clevyl F*, el cual a 100°C se contrae un 25 %. Además de los tres tipos de fibras encogibles indicados, existen tres tipos de fibras estabilizadas, el *Rhovyl T*, estable a 100°C, el *Clevyl T*, estable a 100°, y el *Clevyl 120*, estable a 120°C. A los tipos indicados deben incorporarse los tipos de fibra de poli(cloruro de vinilo) sindiotáctico, *Leavil* (Acsa) o *Fibra M* (Société Rhovyl) producidos.

Las fibras estiradas pueden estabilizarse mediante un tratamiento térmico, el cual garantiza una constancia dimensional a cualquier temperatura inferior a la del tratamiento térmico, produce una importante disminución de la tenacidad y un notable incremento del alargamiento a la rotura. Las fibras estabilizadas se emplean con éxito en aplicaciones textiles tales como cortinajes, tapicería, ropa de noche, entretelas y mantas. En mezclas con fibras estabilizadas, las fibras encogibles permiten la consecución de hilos voluminosos o de efectos de fantasía en los tejidos, con lo que se ha conseguido explotar comercialmente las insuficientes propiedades térmicas. Estas fibras se tiñen con colorantes dispersos, a ebullición cuando se trata de fibras estabilizadas y a menos de 70°C en presencia de «carriers» cuando se trata de fibras encogibles. Una limitación de estas fibras consiste en su poca resistencia a disolventes empleados en la limpieza en seco como el tricloroetileno y el percloroetileno, si bien son estables a los disolventes a base de petróleo. A este respecto, es necesario indicar que las fibras del homopolímero sindiotáctico presentan una estabilidad térmica y una resistencia a los disolventes muy mejoradas (5).

6.2. Fibras de poli(cloruro de vinilideno)

El homopolímero de cloruro de vinilideno es difícilmente soluble en los disolventes orgánicos y presenta una temperatura de reblandecimiento muy alta.

La copolimerización con el cloruro de vinilo aumenta la solubilidad y disminuye la temperatura de reblandecimiento. El copolímero fabricado por Dow recibe el nombre de *Saran*, contiene como principal componente el cloruro de vinilideno, y se transforma en fibras por el procedimiento de fusión. Las fibras resultantes se suelen teñir en masa ya que los procedimientos convencionales de tintura no han dado resultados satisfactorios. En forma de monofilamento, esta fibra se usa para tapizar los asientos de coches, tejidos de exteriores, toldos y tejidos de filtro industriales. En forma de fibra cortada se suele hilar por el sistema estambrero mezclada frecuentemente con otras fibras sintéticas para fabricar tejidos destinados a tapicería, cortinas y otras aplicaciones domésticas e industriales.

6.3. Fibras modacrílicas

La combinación de una serie de propiedades (resistencia a la llama, estabilidad al calor, luz y humedad, facilidad de tintura, comportamiento versátil en la manipulación textil, aspecto y tacto agradables, y resistencia química) ha contribuido a que las fibras modacrílicas se fabriquen a una escala relativamente grande. Ejemplos de fibras modacrílicas producidas en la actualidad son las fibras obtenidas de copolímeros VC/AN (60/40) como el *Dynel* (Union Carbide) y el *Kanekalon* (Kanegafuchi, y de copolímeros de VDC/AN (50/50) como el *Teklan* (Courtaulds) y el *Verel* (Eastman). Según Collins (4) se suele añadir una pequeña proporción de otros monómeros al baño de copolimerización con el propósito de mejorar las propiedades tintóreas de las fibras.

Las fibras modacrílicas se hilan por extrusión de la solución del polímero en acetona. Se sabe que el *Dynel* y el *Teklan*, y probablemente el *Kanekalon*, se hilan en húmedo, en tanto que se supone que el *Verel* se hila en seco. Después de haber experimentado un tratamiento térmico de estabilización, que puede llegar a 120°C o 140°C, las fibras modacrílicas son más estables al calor que las de poli(cloruro de vinilo) y menos que las acrílicas.

La resistencia a la llama de la mayor parte de tejidos de fibras modacrílicas es tal que son adecuados para la fabricación de cortinas y ropa de noche. Cuando el riesgo de fuego no es tan grande como sucede en las alfombras, las fibras modacrílicas pueden mezclarse con otras fibras para dar el comportamiento al fuego requerido.

Las fibras modacrílicas poseen propiedades mecánicas muy similares a las de las fibras acrílicas. A parte de la mayor resistencia de las modacrílicas a la llama, la principal diferencia consiste en que la resistencia de las modacrílicas a los tratamientos en agua caliente (tintura) es menor que la de las acrílicas, lo que obliga a tener cuidados especiales para evitar estirados o arrugas. Los tejidos fabricados con fibras modacrílicas presentan características similares a las de los fabricados con acrílicas y poseen un tacto cáldido y agradable. Como características propias de las modacrílicas cabe destacar su brillo y densidad, lo que las hace especialmente adecuadas para la fabricación de artículos imitación de piel natural, pelucas y artículos de pelo.

6.4. Fibra Polychlal

Las fibras de poli(alcohol vinílico) han encontrado aceptación en el mercado industrial y del consumidor. Para mejorar sus propiedades se intentó la adición de una emulsión de poli(cloruro de vinilo) a la solución de hilatura de poli(alcohol vinílico) habiéndose observado que la concentración límite tolerada de PVC era del 25%. Más adelante se observó que si la emulsión contiene un injerto de PVC

sobre PVA, a la fibra puede incorporarse del 50 al 80 % de PVC. Actualmente se produce una fibra comercial de este tipo bajo el nombre de Kohjin (anteriormente Cordela) que se cree contiene pesos iguales de PVA y PVC. La fibra se describe en Japón como del tipo Polychlal. Sus características más notables son la facilidad de tinte con muchos tipos de colorantes, gran resistencia al encogimiento por calor (hasta 170°C) y agua hirviendo, y buena resistencia a los disolventes incluyendo los utilizados en la limpieza en seco. Se ha indicado que posee una alta resistencia a la abrasión y una tasa legal de humedad del 3,2 %.

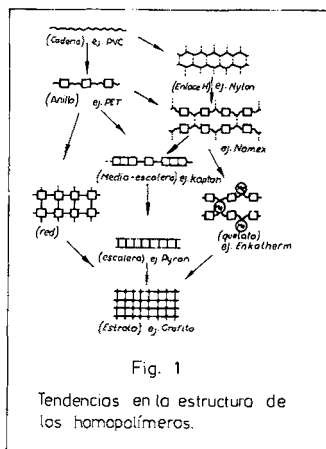
La fibra Polychlal se usa fundamentalmente en la fabricación de alfombras, mantas, colchas, cortinas, tapicería y ropas de trabajo.

7. FIBRAS RESISTENTES A LA LLAMA Y AL CALOR

La retardación de la llama o la autoextinción de ésta no significa necesariamente la posibilidad de uso prolongado a temperaturas elevadas. Para el desarrollo de fibras simultáneamente ignífugas y termorresistentes ha sido necesaria la síntesis de polímeros orgánicos cuya cadena macromolecular está formada por unidades estructurales rígidas, más o menos simétricas, unidas entre sí mediante un número más o menos grande de enlaces de flexibilidad variada que permiten su solubilización y, por tanto, su transformación en fibras.

La puesta a punto de las técnicas de policondensación en frío ha hecho posible la síntesis de bastantes de estos polímeros, ya que la inestabilidad térmica de los monómeros o de los polímeros no permite la síntesis convencional a temperaturas elevadas. En algunos casos se procede a la hilatura de un polímero precursor y a someter posteriormente las fibras obtenidas a un tratamiento térmico que produce la formación del polímero constituyente de la fibra termorresistente. Se conoce también el caso de una fibra en la que sus excelentes propiedades térmicas, se deben a un tratamiento posthilatura con una disolución metálica formándose un quelato que comunica un carácter «pseudocíclico» al polímero constituyente de la fibra.

La evolución del aumento de resistencia térmica de las fibras químicas puede observarse en la fig. 1, cuyo examen permite seguir los avances conseguidos. La



primera fibra química sintética (PVC) se caracterizó por su poca estabilidad dimensional a los tratamientos térmicos, pues se contraía a temperaturas muy infe-

riores a los 100°C. La estabilidad térmica experimentó una mejora considerable con la aparición de las fibras de poliamida, con fuertes puentes de hidrógeno intermoleculares, y las de poliéster, sin puentes de hidrógeno pero con una espina dorsal constituida alternadamente por una unidad estructural y otra flexible. Como es lógico la conjunción de ambas particularidades tenía que conducir a un considerable aumento de la resistencia térmica (Nylon Nomex).

Si nos detenemos brevemente en las fibras de poli(tereftalato de etileno) podemos observar que existen siete enlaces sencillos entre dos anillos bencénicos. La disminución del número de enlaces simples conducirá a un aumento de la rigidez de la cadena y consecuentemente a un aumento de la estabilidad térmica.

En la fig. 2 se detalla la estructura química de algunos polímeros en los que los anillos aromáticos están separados por tres enlaces simples y cuyas temperaturas de fusión oscilan entre los 400 y 500°C, según sea la naturaleza de los

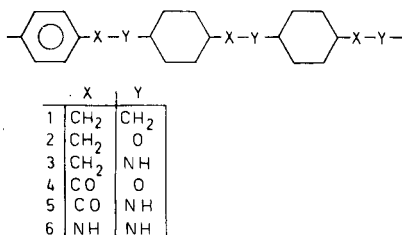


Fig. 2

grupos funcionales (6). El primero de ellos corresponde a un polihidrocarburo, denominado Parylene, posee excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas; en la figura se incluyen también un poliéster y una poliamida totalmente aromáticos cuyas unidades estructurales poseen la máxima simetría (forma para-para). Actualmente se conocen mezclas de disolventes capaces de disolver los polímeros de estructura para-para, lo que permite obtener fibras mecánica y térmicamente superiores a las de los polímeros meta-meta (Nylon Nomex). Las fibras obtenidas se destinan preferentemente a aplicaciones industriales y poseen un módulo elevado, alta temperatura de fusión y resistencia excepcional a la combustión; otras propiedades importantes consisten en su aceptable alargamiento a la rotura y facilidad de adherirse, por su naturaleza orgánica, a la matriz orgánica de la resina termofijable a la que refuerzan.

En la fig. 3 se representan fórmulas de polímeros cuyos anillos están separados por dos enlaces sencillos. Funden a unos 600°C y son más rígidos, pero

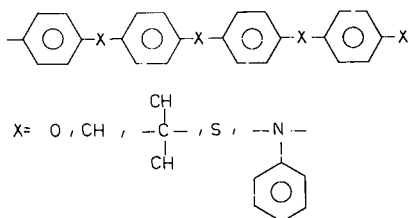


Fig. 3

hasta el presente no se les ha encontrado disolventes, por lo cual no se han podido transformar en fibras.

La mayor rigidez de los polímeros que poseen sólo un enlace sencillo entre

dos anillos sucesivos, véase fig. 4, hace que fundan a temperaturas entre 700°C y 800°C. En la figura está representado el poli(p-fenilo) y otros que, como la poliimida Kaptón comercializada por Du Pont en forma de película, poseen lo que se ha convenido en denominar una estructura de media escalera. Como es

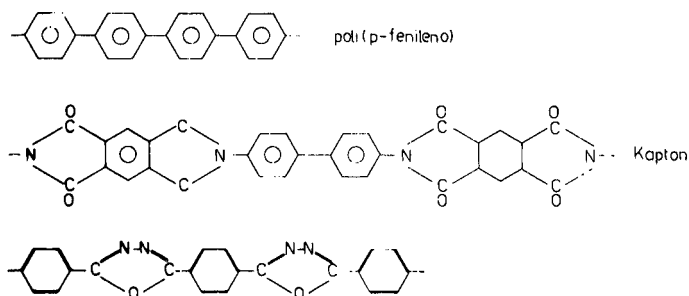


Fig. 4

lógico, cuando estos polímeros hayan alcanzado su difusión comercial se destinarán principalmente a aplicaciones de tipo industrial como «cords» para neumáticos, cintas transportadoras, correas de transmisión, mangueras, cables para tractores, ascensores, y, según avanza Mark, puentes colgantes, pues serían más ligeras que los cables de acero de la misma resistencia mecánica. También habrá que tener en cuenta su uso para fabricar prendas de trabajo para personas cuya actividad profesional tenga algo que ver con los riesgos de incendio.

Finalmente, en la fig. 5 se representa un ejemplo de polímero de escalera. Estos polímeros suponen un avance en la estabilidad térmica, pues para partir una macromolécula en dos mitades no es suficiente con la rotura de un enlace sino que es necesario que se rompan dos enlaces a la misma altura.

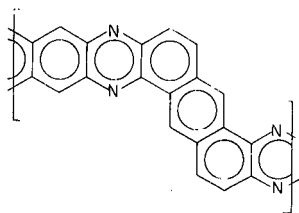


Fig. 5

A continuación se describen las fibras ignífugas y termorresistentes que han alcanzado la producción industrial.

7.1. Fibra Kynol

Las peculiaridades y la novedad de la fibra Kynol (fenólica) obligan a comentarla con amplitud, como representante cualificado de las fibras ignífugas.

La verdadera resistencia a la llama sólo es posible cuando los tejidos no arden ni funden al entrar en contacto con una llama; otra necesidad funcional consiste en que los artículos presenten las características de confort y uso propias de las fibras utilizadas en la fabricación de prendas de vestir. Estas condiciones se cumplirán cuando una fibra proporcione un elevado rendimiento de carbono, experimente un encogimiento mínimo, y no produzca gases inflamables o tóxicos.

En principio una estructura aromática altamente reticulada será capaz de resistir la fusión y formar un residuo carbonoso estable, aunque se sabe que una resina reticulada no puede convertirse directamente en filamentos y que una fibra altamente reticulada debe conducir a unas propiedades carga/alargamiento insatisfactorias. A pesar de estos desesperanzadores y contradictorios presupuestos, las investigaciones de Carborundum condujeron hace pocos años al desarrollo de una fibra fenólica reticulada con excelente resistencia a la llama y buenas propiedades mecánicas, gracias a la puesta a punto de un nuevo modo de reticulación (12).

Además de poseer una excelente resistencia a la llama, la capacidad de aislamiento térmico del Kynol es superior a la del resto de las fibras del mercado. Casi todas las demás fibras orgánicas arden al entrar en contacto con una llama y desprenden una abundante cantidad de humos; las fibras de vidrio no arden pero funden, en tanto que las fibras de carbono y las de nitruro de boro no arden y no funden pero, como las de vidrio, su bajo alargamiento a la rotura, consecuencia de su naturaleza inorgánica, limita considerablemente su uso textil.

Cuando se pone en contacto con una llama de oxiacetileno (2.500°C) la superficie de la fibra se transforma en una capa de carbono que actúa de aislante de la capa interior inmediata y se comporta como la superficie de un cuerpo negro al irradiar el calor hacia el exterior. La excelente resistencia de la fibra a la llama se debe indudablemente a su estructura reticulada. En presencia de una llama se convierte en una fibra de carbono con un rendimiento del 60 %, desprendimiento de CO₂ y H₂O (ambos incombustibles) y solamente trazas de gases combustibles. La elevada proporción de materia carbonizada y el bajo encogimiento (inferior al 15 %), pueden atribuirse a la estabilidad de los retículos a la carbonización. Por otra parte, el LOI (Índice de límite de oxígeno) es muy elevado como puede observarse en la tabla III.

TABLA III

Índice límite de oxígeno de varias fibras (LOI) (7)

$$\text{LOI} = \frac{\text{Volumen O}_2}{\text{Vol O}_2 + \text{Vol N}_2}$$

Enkatherm	0'42
Poli(cloruro de vinilo) sindiotáctico	0'371
Kynol	0'34
Kermel	0'319
Nomex	0'28
Tenax	0'28
Dynel (Modacrílica)	0'27
Avisco PFR	0'264
Lana	0'252
Poliéster	0'206
Poliamida 66	0'201
Viscosa	0'197
Poli(alcohol vinílico)	0'197
Acetato	0'186
Algodón	0'184
Triacetato	0'184

De sección transversal elíptica, la fibra Kynol posee una tenacidad media de 2 g/d, alargamiento a la rotura del 30 %, módulo de Young de 53 g/d y resistencia al lazo de 1 g/den. Su naturaleza reticulada hace que el diámetro de las fibras influya notablemente en los valores de la tenacidad, alargamiento y en que la dispersión de los valores individuales sea mayor que cuando se trata de fibras convencionales. A su naturaleza reticulada se debe también el que el diámetro de la fibra influya notablemente en los valores de tenacidad, alargamiento a la rotura y trabajo de rotura. Los hidroxilos fenólicos le comunican una muy aceptable tasa legal de humedad (8,4 % para fibras de 1 den y 4,22% para las de 4 g/den).

Para atenuar su comportamiento vítreo y mejorar su resistencia a la abrasión se ha estudiado el estirado de los filamentos para conseguir una orientación molecular. Sin que presuponga la existencia de regiones cristalinas, la elevada birrefringencia resultante indica que se llega a cierta orientación molecular habiéndose obtenido a escala de laboratorio fibras con tenacidad y módulo de 6,1 y 80 g/den, respectivamente, después de someter los filamentos individuales a un estiraje superior al 100 %; se estima que a la fibra de Kynol totalmente orientada le debería corresponder una tenacidad de 9 a 12 g/den.

La extraordinaria resistencia del Kynol a la llama no debe inducir a considerarla como fibra termorresistente. A 200°C se degrada lentamente y a 150°C se presentan indicios de degradación oxidativa, por lo que ésta debe ser considerada como la temperatura límite de uso prolongado. La exposición al aire durante 1.000 horas a 150, 200 y 250°C produce pérdidas de peso del 0, 26 y 33 % respectivamente. Después de exponerlas 1.200 horas a 150°C la tenacidad pasa de 1,9 a 0,6 g/den, el módulo 48 a 37 g/den, y el alargamiento a la rotura del 33,6 % al 1,6 %.

A lo largo de su envejecimiento, el color oro propio de la fibra se va oscureciendo a marrón oscuro. Desde el punto de vista químico, la fibra presenta una excelente resistencia a los ácidos no oxidantes concentrados a temperaturas elevadas y es sensible a los hidróxidos alcalinos concentrados; resiste excelentemente los álcalis fuertes diluidos y los álcalis débiles concentrados. Por su naturaleza reticulada es insoluble en todos los disolventes orgánicos y los lavados en húmedo y en seco no modifican el aspecto de los tejidos.

Se puede teñir con relativa facilidad con colorantes básicos o dispersos en un disolvente orgánico. Al exponerlas a la intemperie el color original pasa a marrón rojizo y las fibras de la superficie de los tejidos experimentan una disminución de su alargamiento a la rotura. La fibra Kynol puede blanquearse consiguiéndose un buen blanco sólido a la luz que permite la tintura en cualquier tono pastel; el blanqueo aumenta la estabilidad de la fibra a la oxidación.

7.2. Fibra Nomex

Las propiedades más destacables de las poliamidas aromáticas son su elevada estabilidad térmica inherente y, como consecuencia de su cristalinidad y orientación, su elevado módulo de tracción y estabilidad dimensional. Su punto de fusión cristalino es superior a 300°C, aunque cuando se expone a la acción de una llama, en la que la temperatura puede llegar a 600°C, la integridad de un tejido se puede conservar hasta un tiempo de unos 30 segundos. Las poliamidas aromáticas se comportan de un modo excelente cuando se emplean como aislantes eléctricos, habiéndose predicho que pueden soportar aceptablemente una temperatura de 220°C durante 10 años. Su respuesta a la acción del calor está íntimamente relacionada con la posición de los enlaces sobre el anillo aromático, degradándose

a una temperatura más elevada a medida que, pasando por la orientación «meta», se avanza de la orientación «orto» a la «para» (fig. 6).

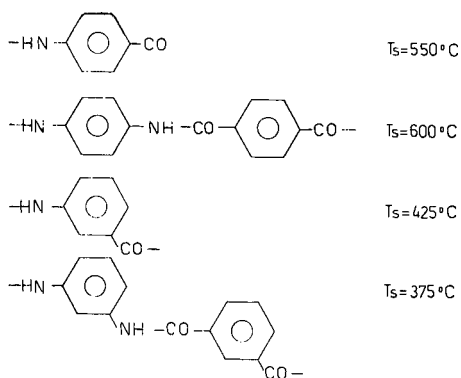


Fig. 6

Las poliamidas aromáticas poseen, también, buena resistencia química; su resistencia a los ácidos y su estabilidad hidrolítica es superior a la del nylon 6.6, mientras que la resistencia a las bases y a las radiaciones ultravioleta son similares. Las intensidades de radiación ionizante que destruyen el poliéster y las poliamidas alifáticas afectan poco a las fibras que estamos considerando.

Resumiendo se puede decir que las características más importantes de las poliamidas aromáticas son: estabilidad prolongada a temperaturas elevadas; resistencia química y a los disolventes; baja flamabilidad; gran rigidez a la tracción, resistencia a la radiación ionizante, y buenas propiedades dieléctricas cuando se presentan en forma de lámina. Por otra parte, la tabla IV contiene algunos parámetros de estas fibras (8).

TABLA IV

Intervalo de propiedades de las fibras de poliamidas aromáticas

Temperatura de resistencia nula (°C)	450°C
Temperatura de transición vítrea (°C)	270-325
Tenacidad (g/den)	4-6
Alargamiento a la rotura (%)	15-30
Módulo inicial (g/den)	90-160
Temperatura límite de uso prolongado	hasta 280°C
Densidad	1,30-1,40
Reprise (%)	4,5 -6,5

La fibra de poliamida aromática más introducida en el mercado es el Nylon Nomex, cuyo polímero constituyente es la poli(m-fenilén isoftalamida). Se presenta en el mercado en forma de hilo, fibra y papel, poseyendo siempre una excelente resistencia al calor, baja inflamabilidad y buenas propiedades eléctricas; en la tabla V se detallan algunas de sus propiedades más importantes.

TABLA V

Propiedades típicas de algunas fibras de poliamida

<i>Fibra</i>	<i>Tenacidad (seco) g/den</i>	<i>Alargamiento a la rotura</i>	<i>Módulo inicial g/den</i>	<i>Reprise</i>	<i>Tenacidad húmedo×100 Tenacidad seco</i>	<i>Peso específico</i>
Nylon 6 (tenacidad media)	4,1-5,8	23-42	23	4,5	80-90	1,14
Nylon 6 (tenacidad alta)	7,5-8,3	16-19	44	4,5	80-90	1,14
Nylon 6,6 (tenacidad media)	4,5-5,8	25-55	40-60	4,5	85-88	1,14
Nylon 6,6 (tenacidad alta)	6,0-9,5	12-26	45-80	4,5	85-88	1,14
Nylon Nomex	5,5	14-17	140-150	6	75	1,38

La resistencia térmica de esta fibra se comprende fácilmente si se considera que a la temperatura de fusión del nylon 6.6 conserva más del 50 % de su resistencia y que a 370°C se inicia su descomposición sin que haya empezado a fundir. Cuando se expone prolongadamente a temperaturas elevadas presenta una excelente conservación de sus propiedades, lo que ha recomendado su empleo en la fabricación de cubiertas para máquinas de planchar, fieltros para máquinas de papel, sacos para la filtración de gases industriales, cables de paracaídas (peligro de contacto ocasional con los gases calientes de los reactores), «cord» para neumáticos de aviones, láminas aislantes, correas en forma de V, mangueras de bomberos, etc.

Además de su ininflamabilidad, incluso cuando se somete a exposiciones térmicas severas, el Nomex mantiene su integridad y previene el castigo del tejido humano subyacente. Las investigaciones realizadas en los laboratorios de la United States Navy sobre las relaciones entre flujo de calor, tiempo de exposición y reacciones de los tejidos (dolores o ampollas) aconsejaron desde un principio su empleo en la fabricación de prendas protectoras (uniformes para pilotos militares y de carreras de coches, obreros de siderúrgicas y plantas de sodio, etc.). Otra ventaja del Nomex es que genera poco humo, lo que contribuye a una buena visibilidad y a la evacuación rápida de un avión (menos de 90 segundos), siendo lógicamente adecuado su empleo en la fabricación de tapicerías para aviones y demás transportes públicos.

Un problema de la fibra Nomex que ha impedido su mayor expansión es el referente a la tintura; inicialmente sólo se podía colorear en masa y actualmente se procede a su tintura en presencia de transportadores como los ésteres orgánicos, benzaldehído y acetofenona. La eliminación total del transportador empleado es de suma importancia, ya que la presencia de pequeñas cantidades residuales de transportador o agente tensioactivo puede conducir a que el tejido arda con relativa facilidad.

7.3. Fibra Kevlar (Fibra B)

Los utilizadores de fibras industriales están habituados a que las productoras les suministren fibras cuya tenacidad sea superior en 0,5-1 g/den a las conven-

cionales y consideraban casi utópica la consecución de fibras con una tenacidad de 10 g/den. Repentinamente, Du Pont anunció una fibra de 11 g/den, dejó de hablar de ella, y la ha reemplazado por una fibra cuya tenacidad es de 22 g/den y su módulo del orden de 500 g/den. Una relevante personalidad se ha referido a la fibra Kevlar denominándola «el acero orgánico», comentario que se justifica por sí mismo si se comparan los datos de la tabla VI.

Du Pont ha hecho mención de su aplicación en la fabricación de «cords» para neumáticos, pero es indudable que por sus propiedades penetrará en la fabricación de otros artículos, en los que intervengan también productos elastoméricos, tales como cintas transportadoras, correas de transmisión y mangueras. A 200°C su tenacidad es superior a 15 g/den y su módulo sobrepasa los 300 g/den (10). Su temperatura de fusión es del orden de 550°C y la de transición vítrea superior a 300°C.

Du Pont no ha revelado su naturaleza química y método de fabricación, pero el estudio de la literatura sobre patentes indica que se han realizado trabajos sobre la poli(p-benzamida) y la poli(1,4 fenileno tereftalamida), por otra parte, el espectro en el infrarrojo de la fibra B revela que su polímero constituyente es la poli(p-benzamida). Su elevado precio no debe extrañar si se consideran las dificultades propias de la hilatura de las poliamidas aromáticas, aunque el precio por unidad de resistencia no es mayor que el de las fibras actualmente disponibles. Conviene indicar que se ha solicitado de la Federal Trade Commission (U.S.A.) el registro del nombre genérico «aramida» para distinguir entre las poliamidas aromáticas y las convencionales. La producción de Kevlar en 1974 era de 2.800 toneladas y se espera que en 1976 pase a 25.000 toneladas tras la puesta en funcionamiento de la nueva fábrica proyectada (11).

7.4. Fibra Kermel

Esta fibra pertenece al grupo de las poliamidaimidas y ha sido desarrollada por Rhodiaceta. La poliamidaimida constituyente se obtiene por reacción a 180°C del anhídrido trimelítico y del 4,4-difenilmetano diisocianato disueltos en dimetilacetamida, con el consiguiente desprendimiento de dióxido de carbono. La disolución de polímero puede emplearse directamente como «dope» de hilatura, la cual se realiza por el proceso en seco en una célula calentada a 245°C. Los filamentos obtenidos se calientan a 240°C bajo presión reducida y se someten a un estiraje del 450 % a 370°C. También puede procederse a la hilatura en húmedo (13).

La versatilidad del proceso de polimerización y de la formación de la fibra han conducido a la selección de cuatro tipos de fibras cuyas características y propiedades se indican en la tabla VII.

El comportamiento de la fibra Kermel a los ácidos y álcalis es bastante similar al de las fibras de poliéster; resiste bastante bien a los ácidos fuertes en caliente y la degradan fácilmente los álcalis fuertes, sobre todo a temperaturas elevadas. Los tipos 233 y 234 se pueden teñir con colorantes catiónicos a alta temperatura empleando «carriers» especiales. Las solidez de las tinturas son buenas a excepción de la solidez a la luz, la cual, si no se ha mejorado, es apenas suficiente para la utilización de estas fibras en la fabricación de artículos para prendas y tapicería. Por otra parte la intensidad de las tinturas está limitada en sus niveles inferiores por el color amarillo propio del polímero constituyente.

7.5. Fibra PTO

Ha sido desarrollada por Enka Glanzstoff y corresponde a la que en la literatura reciente se denominaba Enkatherm. El polímero constituyente, politerf-

TABLA VI

Propiedades de las fibras de refuerzo (9)

Materia	Peso específico (P)	Diámetro filamento (mm)	Resistencia a la tracción TS (GN/m ²)	Módulo de Young, E (GN/m ²)	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia específica	Módulo de Young específico
						$\frac{TS}{P}$ (GN/m ²)	$\frac{E}{P}$ (GN/m ²)
Poliéster	1,38	22	1,09	15,0	9	0,79	10,9
Nylon	1,14	25	0,90	6,9	14	0,80	6,0
Fibra B	1,44	12	3,16	57,0	6,5	2,20	40
E-Glass	2,54	5-10	1,70	70	3	0,67	28
Acero (HT Wire)	7,8	75-180	2,8-4,0	207	2	0,36-0,50	26,5
Aluminio	2,8	150	0,29	69	5-10	0,10	24,6
Aleación de titanio	4,6	150	2,20	117	10?	0,48	25,4
Fibras de boro	2,6	100	3,17	413	0,5?	0,22	160
Fibras de carbón (Grafil HMS)	1,95	8,2	1,80-2,40	350-410	0,5	0,90-1,25	180-210
Resina Epoxi	1,1-1,4	—	0,03-0,09	2,4	2-6	0,02-0,08	2,20
Vidrio Epoxi (*)	2,1	—	1,03	41,4	—	0,50	19,7
Fibra carbón Epoxi (*)	1,55	—	0,86	207	—	0,55	134
Hilo de caucho	1,20	—	0,02	0,007	450	0,017	0,006

* Relación de volumen de fibra, 50 %.

TABLA VII
Características y propiedades de la fibra Kermel

	<i>Tipo 201</i>	<i>Tipo 203</i>	<i>Tipo 233</i>	<i>Tipo 234</i>
Forma de presentación	Multifilamento	Multifilamento	Multifilamento	Multifilamento
Título (dtex)				
Multifilamento	235-1330	110-1330	78-235	
Filamento individual o fibra	2,6-2,8	2,6-2,8	2,2-3	2,2
Tenacidad (g/dtex)				
Estado acondicionado	5-6	4-5	2,5-3	4-4,5
Estado húmedo	4,5-5	4-4,5	2-2,5	3,5-4
Alargamiento a la rotura %	8-10	12-14	10-12	15-20
Módulo inicial (g/dtex)	96	60	60	50
Peso específico	1,39	1,34	1,34	1,34
Taslegal de humedad	2,1	2,2	3,4	3,4
Estabilidad térmica	Muy alta	Alta	Buena	Buena
Flamabilidad	Ininflamable	Ininflamable	Ininflamable	Ininflamable
Precio	Alto	Moderado	Inferior al 203	Moderado
Aplicaciones	Artículos industriales de excelente comportamiento al calor y a la llama	Artículos de comportamiento térmico normal	Tapicería y prendas protectoras inflamables	

taloiloxamidrazona, se obtiene por polimerización interfacial de la oxamidrazona y el cloruro de tereftaloilo. Un tratamiento posterior con iones metálicos de estroncio conduce a la formación de un polímero pseudocíclico al formarse el quelato correspondiente, lo que permite conseguir de un modo original propiedades termorresistentes e ignífugas particularmente elevadas, que en el caso de algunos polímeros de síntesis sólo se adquieren mediante un tratamiento térmico que aumenta el grado de ciclación del polímero hilado. Estas fibras pueden resistir un breve contacto con una llama a 1.500°C sin fundir ni perder cohesión (5, 14, 15).

Los artículos fabricados con fibras PTO (disponibles en 3,3 dtex y longitudes de 80 y 120 mm) poseen un tacto propiamente textil y su uso como prenda de vestir no ocasiona problemas fisiológicos. De color anaranjado, su peso específico es 1,7-1,8 y la tasa legal de humedad del orden del 14 %.

Sus propiedades mecánicas más importantes son las que se indican:

Tenacidad en seco: 2-2,2 g/dtex

Tenacidad en húmedo: 1-1,2 g/dtex

Alargamiento a la rotura en seco: 22-25 %

Alargamiento a la rotura en húmedo: 18-22 %

Tenacidad al lazo o bucle: 0,9-1,1 dtex

Como puede observarse, sus propiedades son muy similares a las de un rayón viscosa regular.

Los ácidos sulfúrico, nítrico y fórmico concentrados disuelven la fibra en tanto que el clorhídrico y acético concentrados atacan al quelato. El hidróxido sódico al 10 % disuelve la fibra y el amoníaco en solución acuosa a la misma concentración la hincha, el tratamiento con polifosfato de sodio al 0,5 % produce el ataque del quelato.

A las fibras mencionadas (Kynol, Nomex, Kevlar, Kermel y PTO) se podrían añadir entre otras, la fibra PBI (polibenzimidazol) (5) y la fibra «Durette» de Monsanto (polidiimida), obtenida ésta por condensación del anhídrido piromelítico y la examentilendiamina (4), aunque hasta ahora no parece que hayan alcanzado una producción a escala industrial.

Antes de pasar a comentar las fibras de carbono, conviene dejar constancia de la existencia de un trabajo realizado en el Instituto de Físico-Química Coloidal de Colonia (16) en el que se presentan los espectros de absorción en el infrarrojo de un gran número de polímeros y fibras termorresistentes industrializadas o experimentales.

7.6. Fibras de Carbono

Las fibras de carbono son las más antiguas de las fibras químicas, pues no se debe olvidar que los rayones viscosa y cupro, y las fibras de acetato de celulosa se utilizaron inicialmente como materia prima para la fabricación de filamentos de carbono para lámparas de incandescencia.

Las formas cristalinas del carbono son el diamante y el grafito, en tanto que el término carbón se reserva para designar el grafito escasamente cristalizado. Las fibras de carbono suelen corresponder a un grafito de elevado grado de cristalinidad y considerable proporción de desorden.

Los átomos de carbono de la red del grafito se agrupan hexagonalmente en planos paralelos separados entre sí por una distancia de 3,35 Å, en tanto que la separación de dos átomos contiguos de un mismo plano es de 1,42 Å. Esta estructura es muy anisotrópica en todas sus propiedades y presenta una gran rigidez

y módulos de Young comprendidos entre 5 y 140×10^9 psi, valores que muestran con claridad la importancia de conseguir una dirección preferencial en el crecimiento del cristal.

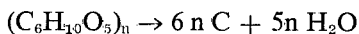
A las fibras de carbono y de grafito se les da cada día más importancia por su excelente comportamiento cuando se utilizan como materiales de ingeniería. Unas y otras difieren en varios aspectos: las de grafito poseen menor área superficial, menor resistividad eléctrica, mayor densidad y zonas cristalinas de mayores dimensiones. La utilización de la fibra de grafito se ha difundido en las industrias aeronáuticas clásica y espacial, también se emplean en la construcción de botes y submarinos, recipientes de presión, industria química, piezas rotativas, alambres y cables, componentes de máquinas, equipo de deportes. También se emplean en la fabricación de hilos y tejidos, en tanto que la incorporación de fibra cortada de carbono a las telas no tejidas permite el uso de éstas como papeles conductores de la electricidad. Propiedades sobresalientes de las fibras de carbono y grafito son su resistencia a temperaturas elevadas, hasta 3.500°C en atmósfera no oxidante, flexibilidad, densidad relativamente baja, altas resistencia y rigidez, economía de peso, inercia química, no toxicidad e inflamabilidad.

Los hilos de carbón y grafito comercialmente interesantes proceden de fibras precursoras celulósicas (rayón viscosa) o acrílicas. La limitación a estos dos tipos de fibra podría explicarse del siguiente modo: las fibras orgánicas susceptibles de carbonización pueden clasificarse en dos grupos extremos a) las que proporcionan una fibra de carbono que puede ser grafitizada, es decir, que cristaliza cuando se calienta a una temperatura suficientemente elevada, y b) las que proporcionan una fibra de carbono incapaz de grafitizar; entre estos dos grupos existen otros intermedios más o menos próximos al a) o al b). Por otra parte, para la formación de una fibra de carbono o de grafito es necesario que se conserve la integridad y forma física del precursor durante su pirólisis controlada, lo que exige que la fibra precursora no funda y que forme una estructura capaz de soportar un tratamiento a alta temperatura durante la carbonización y la grafitización.

7.7.1. FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE FIBRAS DE CELULOSA REGENERADA.

Un ejemplo de fibra de carbono de este tipo lo constituye la fibra ThorneI (Union Carbide), en la que la etapa de grafitización es extremadamente delicada, ya que debe realizarse a una temperatura de unos 2.800°C , mientras se aplica una tensión tal que produce una extensión del 400 %. Al primer tipo, ThorneI 25, que poseía una resistencia a la tracción 200×10^9 psi y un módulo de 25×10^9 psi, han sucedido otros de propiedades todavía superiores.

La grafitización del rayón viscosa se realiza mediante un proceso de calentamiento en tres etapas a las temperaturas aproximadas de 260, 1.400 y 2.800°C , respectivamente. Teóricamente, la deshidratación de la celulosa debería dar lugar a la formación de carbono y agua según la reacción:



con pérdida de cinco moléculas de agua por cada unidad de anhidroglucosa y una pérdida de peso teórica del 55,5 % al pasar la proporción de carbono del 44,5 al 100 %.

Sin embargo, la evolución de la pirólisis es muchísimo más complicada, habiéndose sugerido que a 260°C y simultáneamente a las reacciones de deshidratación se eliminan átomos de oxígeno de los anillos piranósicos y de los enlaces

glucosídicos produciéndose un desmoronamiento de la totalidad de la estructura macromolecular y la formación de restos de cuatro átomos de carbono que pasan a reagruparse en una estructura grafitica como se indica en la fig. 7. El tratamiento a esta temperatura produce una pérdida de peso del 45 %. Al aumentar la temperatura hasta 1.400°C prosigue la pérdida de peso y aumentan la proporción de carbono y el módulo; la resistividad disminuye bruscamente a 500°C (~70 % de C) hasta que se llega a la temperatura de 900-1.000°C (85 % de C), a partir

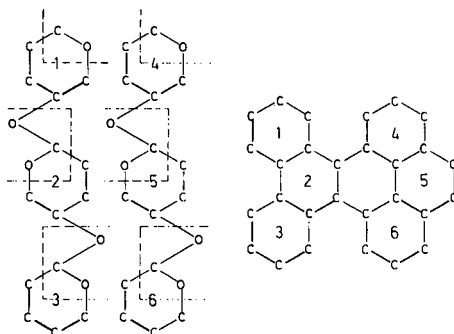


Fig. 7- Desorganización de la cadena celulósica y formación de residuos de cuatro átomos de carbono de estructura grafitica.

de la cual permanece prácticamente constante. Al alcanzar la temperatura de 1.400°C se ha conseguido un hilo de carbono (95 % de C) conductor de la electricidad, su estructura es policristalina, pero el tamaño de los cristales (50-100 Å) es mucho menor que el de los hilos de grafito (500-1.000 Å) y la estructura del carbono menos ordenada. En la tercera etapa se presenta la formación de un hilo de grafito acompañada de los siguientes fenómenos: aumento de la densidad, disminución del área superficial, disminución de la resistividad y aumento del módulo y de la rigidez, conservándose perfectamente la forma de la sección transversal de la fibra de rayón original.

Los trabajos realizados por el equipo de J. P. Stevens & Co. han demostrado que sin necesidad de aplicar tensión alguna en la última etapa se consigue un buen grado de cristalinidad, como se deduce de los difractogramas de los rayos X de las muestras que resultan de la segunda y tercera etapas del tratamiento térmico. Sin embargo, la perfección del difractograma de las muestras grafitizadas bajo tensión indica con gran claridad el notabilísimo incremento de orientación conseguido.

7.7.2. FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE FIBRAS ACRILICAS

Las primeras fibras de carbono con excelentes comportamientos a los esfuerzos de tracción fueron desarrollados por un equipo de la R.A.E. (Royal Aircraft Establishment). Casi simultáneamente, los investigadores de Rolls Royce Ltd. Aeroengine Division pusieron también a punto el modo de producir fibras de carbono de excelente comportamiento en su utilización como materia de refuerzo en los productos «composite». Tanto unos como otros trasladaron rápidamente los resultados del laboratorio a la práctica industrial. La materia prima utilizada por R.A.E. y Rolls Royce consiste en una fibra acrílica especial fabricada por Courtaulds Ltd., cuya degradación térmica controlada conduce a la formación de fibras de carbono.

El proceso comprende tres etapas de calentamiento:

- 1) Oxidación de la fibra por calentamiento en aire a 200-300°C.
- 2) Carbonización de la fibra oxidada mediante calentamiento en una atmósfera inerte (N₂) a unos 1.000°C, llegándose a esta temperatura en condiciones cuidadosamente controladas.
- 3) Grafitización en mayor o menor medida de la fibra carbonizada por calentamiento en atmósfera inerte a una temperatura de 1.500-3.000°C.

En este proceso es de primerísima importancia el mantenimiento del elevado grado de orientación del precursor acrílico durante los procesos de carbonización, para lo cual durante las primeras etapas del proceso la fibra se somete a una tensión que previene su encogimiento y desorientación molecular. La programación del calentamiento hasta alcanzar los 1.000°C influye decisivamente en la consecución de una fibra de propiedades satisfactorias. Los cambios químicos que se presentan en las dos primeras etapas son de gran complejidad, admitiéndose que la oxidación y carbonización no corresponden a un proceso de degradación, sino que a lo largo de ellas se forma un nuevo producto polimérico de naturaleza térmica estable, del cual se estima que representa una misión importante al aportar la estructura molecular orientada del precursor acrílico a la estructura final de las fibras de carbono y grafito.

El calentamiento a 300°C del precursor acrílico en ausencia del oxígeno podría dar lugar a la formación del polímero intermedio I (térmicamente estable) (fig. 8).

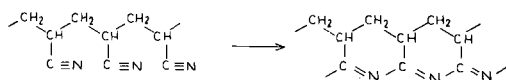


Fig. 8

Cuando el calentamiento se produce en presencia de aire se podría formar el polímero II si se considera que el precursor no fija oxígeno (fig. 9).

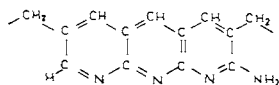


Fig. 9

Parece ser que el polímero acrílico absorbe oxígeno y que éste interviene en las reacciones químicas conduciendo a fibras cuyo rendimiento de carbono es superior al de las fibras tratadas en atmósfera inerte.

En la fig. 10 se representan tres estructuras tipo escalera que se han sugerido para los productos intermedios durante la etapa de oxidación.

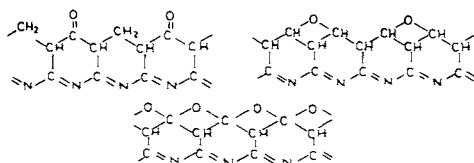


Fig. 10

La misión fundamental del proceso de carbonización consiste en la casi total eliminación de los átomos de nitrógeno y de hidrógeno, a la vez que se elimina

cierta proporción de átomos de carbono (desprendimiento de cianhídrico y amoníaco) obteniéndose una fibra de carbón más o menos pura. El mecanismo de estas reacciones es todavía mucho más complejo y se supone que se forman unas láminas o capas de átomos de carbono, precursoras de las capas similares a las de grafito presentes en la fibra de carbono. Precisamente, el proceso de grafitización consiste en la cristalización más o menos intensa de la fibra de carbono mediante la reorganización de la estructura de carbón a un agrupamiento más regular, similar en cierto modo al del grafito natural. Las propiedades mecánicas de la fibra final dependen de la temperatura de esta etapa, lo que permite preparar fibras de carbono de diferentes propiedades.

En el estudio de las propiedades de las fibras en función de la temperatura de grafitización en el intervalo de 1.000 a 2.500°C se observa que el módulo aumenta gradualmente con la temperatura y que la resistencia a la tracción alcanza su máximo valor a 1.500°C y disminuye al sobrepasar esta temperatura. Así, pues, se puede conseguir una fibra de módulo muy alto a expensas de la resistencia a la tracción grafitizando a 2.800°C, o una fibra de alta resistencia a expensas del módulo grafitizando a 1.500°C; también es posible obtener fibras de resistencia y módulos intermedios cuando la temperatura de la tercera etapa es de 1.200°C con la consiguiente disminución del precio de coste de la fibra.

Los nombres registrados por Courtaulds y Morganite para estas fibras son Grafil y Modmor. Las denominaciones para los tres tipos de fibras mencionadas son, respectivamente, Grafil (HM) y Modmor tipo 1; Grafil (HT) y Modmor tipo 2, y Grafil (A); y Modmor tipo 3. En la actualidad se ha multiplicado el número de productoras de fibras de carbono.

Las fibras de carbono son muy resistentes al calor en condiciones inertes; su temperatura de volatilización es superior a 3.000°C y en presencia de aire se empiezan a oxidar a 410-450°C. Los átomos de carbono, sobre todo en las fibras de alto módulo, están agrupadas de modo similar al del grafito, es decir, en capas o planos más o menos paralelos entre sí y separados por una distancia mayor o menor, estando los átomos de cada plano agrupados de una manera menos regular con respecto a los de los planos adyacentes que en el caso del grafito. En las fibras de alto módulo los planos de grafito forman un ángulo de 10° con el eje de la fibra, habiéndose insistido en que su alto módulo es consecuencia del elevado grado de orientación. Todos los tratamientos que aumentan la orientación de la fibra de carbono producen siempre un aumento del módulo, independientemente de si el aumento de orientación se debe al estiraje de la fibra acrílica precursora, a la ampliación de tensión en la etapa de oxidación, o por estiraje de la fibra de carbón durante el proceso de grafitización. Precisamente informaciones bastante recientes señalan que para conseguir las propiedades ofrecidas por la fibra Thornel (precursor celulósico) ha sido necesario aplicar un estiraje durante la grafitización, aunque un estiraje del 20 % produce los mismos efectos que el estirado del 400 % en la fibra del precursor celulósico.

Las posibilidades de mejora de las fibras de grafito pueden deducirse de la tabla IX, en la que se incluyen datos referentes a «whiskers» de grafito preparados por la técnica del arco de carbono a alta presión y a los cristales de grafito (datos estimados).

Las fibras de grafito se comercializan en forma de:

- 1) Cable de filamento continuo seco, con una pequeña cantidad de ligante, o preimpregnado.
- 2) Fibra cortada de longitud larga ((1,22 m).

- 3) Fibra cortada de longitud corta y flock.
- 4) Láminas preimpregnadas orientadas en una dirección, de 0,025 a 0,25 mm de espesor.
- 5) Napas de fibras no orientadas.
- 6) Productos termoplásticos reforzados con fibra de carbono para moldeo o extrusión.
- 7) Productos de moldeo termofijados reforzados con fibra de carbono.
- 8) Tiras preimpregnadas.

TABLA VIII

Fibras RAE

	<i>Alto módulo</i>	<i>Alta resistencia</i>	<i>Whiskers</i>	<i>Cristal de grafito</i>
Resistencia a la tracción psi $\times 10^{-3}$	300	430	3.000	14.500-20.000
Módulo de Young psi $\times 10^{-6}$	60	30	100-130	145

El elevado precio de las fibras de carbono ha sido un tema muy debatido y ha influido notablemente en su tecnología (18). A principios de 1972 eran del orden de 9.000 y 22.500 ptas/kg para las fibras de longitud cortas y largas, respectivamente; sin embargo, en las mismas fechas se estimaba que si hacia 1975 existía demanda suficiente para ocupar una planta de 100 ton/año el precio de la fibra larga podía pasar a 11.000 o a 7.500 ptas/kg. No obstante, más importante que el precio de las fibras es el de los materiales preimpregnados (prepregs) que constituyen las verdaderas materias primas que van reemplazando a los metales tradicionales, y que han requerido un desarrollo mucho mayor para que el producto final posea las propiedades deseadas e imprescindibles para que los composites se empleen a mayor escala. Las primeras utilizadoras de los composites de fibra de carbono han sido las industrias aeronáutica y aeroespacial, pues podían justificar su uso en base a las ventajas ofrecidas por la reducción de peso y del coste de fabricación que se pueden conseguir. Hacia 1972 el precio medio de los prepregs era del orden de 20.000 ptas/kg y el ahorro que proporcionaba su utilización oscilaba entre 33.000 y 200.000 ptas/kg para aplicaciones comprendidas entre la aviación civil y la aviación militar.

Actualmente se están produciendo fibras de carbono a partir de precursores diferentes de las fibras orgánicas. En Japón se producen fibras a partir del alquitrán y en Inglaterra se están obteniendo fibras a partir del carbón.

7.7. Fibras obtenidas directamente del carbón

Los problemas originados por la minería del carbón han estimulado las investigaciones dirigidas a su empleo en campos diferentes al de su uso como fuente de energía. Concretamente, en el Centro de Investigaciones del Carbón de Inglaterra, un equipo de ingenieros y químicos ha ideado un proceso para licuar el carbón (19). Un procedimiento consiste en su «digestión» en un disolvente líquido, para lo cual el carbón se calienta con aceite de antraceno a unos 450°C y a una presión de 3-4 atmósferas. De este modo se obtiene un lodo o barro cuya filtración da un producto que contiene un 90 % de carbón líquido y un residuo sólido constituido fundamentalmente por trozos de carbón no disuelto y algo de materia mineral.

La principal ventaja del carbón líquido obtenido por este proceso para la fabricación de fibra estriba en que se trata de una materia prima mucho más económica que las fibras de PAN corriente, utilizadas para la fabricación de las fibras de carbón. El carbón líquido se hila por extrusión en fibras de diámetro comprendido entre 5 y 50 micras, cuya superficie oxidada constituye un revestimiento infusible de su interior que impediría la fusión de las fibras durante la etapa posterior de carbonización. Cuando ésta se efectúa en atmósfera inerte a 1.000°C las propiedades mecánicas son inferiores, en cuanto a rigidez, a las de las fibras obtenidas con poliacrilonitrilo. Sin embargo, cuando se carbonizan a 2.500°C y se procede a un estirado simultáneo, poseen las propiedades de cualquiera de las fibras actualmente comercializadas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Holmes, R.: «New Fibres and Textiles», Shirley Institute, Manchester, 1970.
- (2) Benisek, L.: Circular Información Técnica del Secretariado Internacional de la Lana, Barcelona.
- (3) Dawson, A. M. y Ward, J. S.: Journal of the Soc. of Dyers and Colourists, 493-50, diciembre de 1973.
- (4) Collins, J. R.: Plastics and Polymers, 283-289, octubre de 1972.
- (5) Gacén, J.: Ingeniería Textil, marzo de 1974.
- (6) Mark, H. F.: Textile Chemist and Colourists, n.º 1, pp. 9-13, 1972.
- (7) Gorlach, H.: Chemiefasern, pp. 611-613, julio de 1972.
- (8) Seeman, R. E.: Textile Progress, n.º 1, vol. 3, The Textile Institute, Manchester, 1971.
- (9) Anónimo: Textile Institute and Industrie, p. 247, septiembre de 1973.
- (10) Rothuizen, J. W. Chemiefasern, pp. 97-99, febrero de 1974.
- (11) Anónimo: L'Industrie Textil, p. 258, abril de 1974.
- (12) Economy, J. y Wohrer, L.: «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», vol. 15, pp. 365-375, Wiley, New York, 1973.
- (13) Pigeon, R.: «New Fibres and Textiles», Shirley Institute, Manchester, 1970.
- (14) Guerra, E., y Scagliola, L.: «Selezione Tessile», pp. 23-26, marzo de 1973.
- (15) Información Iberenka, Fibras PTO.
- (16) Hummel, D. O., Siesler, H., Zoschke, E., Vierling, I., Morlok, V., y Stadlander, T.: «Melliand Textilberichte», pp. 1340-1346, diciembre de 1973.
- (17) Jeffries: «New Fibres and Textiles», Shirley Institute, Manchester, 1972.
- (18) Robbins, D.: «Textile and Industry», pp. 167-169, junio 1972.
- (19) «Ciencia y Técnica en el Mundo», pp. 671-674, CDU 553.9.002.3.