

Acrònims

BAMPO: Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina

BF₃·Et₂O: Trifluorur de bor dietil èter

BF₃·MEA: Trifluorur de bor monoetilamina

BTMA: Clorur de benziltrimetilamoni

DAPPO: Òxid de P-diamidafenilfosfina

DAT: 2,4-diaminotoluè

DDM: 4,4'-diaminodifenil metà

DGEBA: Diglicidilèter del bisfenolA

DICY: Diciandiamida

DMAP: 4-N,N-dimetilaminopiridina

DOPO: Òxid de 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantrè]

2DOPO-A: Bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà

EPC: Epiclorohidrina

Fyrol 6: Dietil-N,N-bis(2-hidroxiètil)aminometil fosfonat

HEDGE: 1,6-hexildiglicidilèter

HMDA: Hexametilendiamina

HPA: Anhídrid hexahidroftàlic

IHPO: Òxid d'isobutil bis(hidroxipropil èter) fosfina

IHPO-Gly: Òxid d'isobutil bis(glicidilpropilèter) fosfina

TBAH: Hidrogen sulfat de tetrabutilamoni

TMS: Tetrametilsilà

DSC: Calorimetria diferencial de rastreig

DMTA: Anàlisi termodinamomecànica

TGA: Anàlisi termogravimètrica

RMN: Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear

Com ja s'ha esmentat a la introducció, les reïnes epoxi fosforades es poden obtenir també utilitzant agents de curat que continguin fòsfor. Aquesta estratègia presenta l'avantatge que es poden utilitzar amb gran nombre de reïnes epoxi incloent mesclades d'aquestes. A més a més, considerant els avantatges tècnics i el seu cost, els agents de curat organofosforats constitueixen una alternativa viable en molts casos. Alguns autors han descrit la síntesi de diferents diamines fosforades així com la seva reacció d'entrecreuament tant amb reïnes epoxi comercials com amb reïnes epoxi fosforilades²³⁻⁴⁴. En aquest capítol s'exposa la síntesi i caracterització espectroscòpica de dues diamines i una diamida fosforilades.

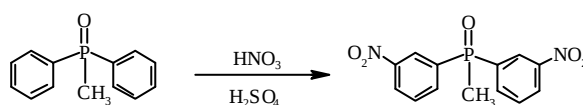
4.1. Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

La ruta sintètica descrita a la literatura²⁹ per a l'obtenció del BAMPO consta de dues etapes: la nitració de l'òxid de difenilmetilfosfina, i una posterior reducció a amina dels grups nitro obtinguts en la substitució electròfila aromàtica.

4.1.1. Òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina

Aquesta primera etapa de la síntesi de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina es realitza amb una dissolució de l'òxid de difenilmetilfosfina en H_2SO_4 , a la que s'hi afegeix lentament i controlant la temperatura, una dissolució d'àcid nítric en àcid sulfúric (**figura 4.1.1.**)

Figura 4.1.1. Esquema de síntesi de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina



El fet que els dos anells aromàtics tinguin un grup òxid de fosfina que els retira densitat de càrrega, fa que estiguin desactivats davant la substitució electròfila aromàtica, i per tant, l'entrada de l'electròfil es produirà únicament en la posició meta de l'anell, respecte del grup òxid de fosfina.

Es va fer el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina emprant metanol com a eluent, i es donà per acabada a les 12 hores. També es va fer el seguiment de la reacció mitjançant RMN de ^{31}P , on s'aprecia la contínua disminució de la intensitat del senyal del producte de partida a 31.1 ppm i l'aparició i l'augment progressiu de la intensitat d'un nou senyal a 35.6 ppm associat al producte dinitrat.

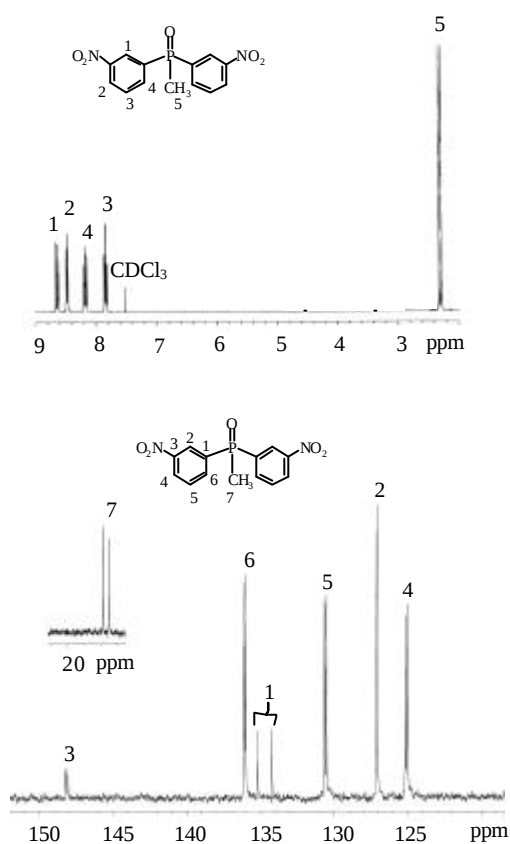
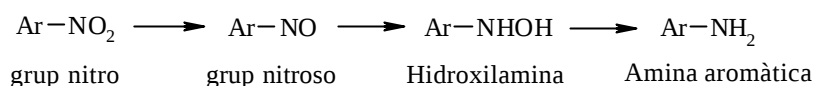


Figura 4.1.2. Espectre de RMN de ^1H i de ^{13}C de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina.

A la **figura 4.1.2.** podem observar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C respectivament de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina, amb tots els senyals assignats. Els protons produeixen acoblaments amb l'àtom de fòsfor, com es pot veure en l'espectre de RMN de ^1H . A l'espectre de RMN de ^{13}C també s'hi poden observar els acoblaments causats per la presència del grup fosforil. Aquests acoblaments observats en tots dos casos han permès calcular les constants

d'acoblament, J_{H-P} i J_{C-P} , respectivament, obtenint valors que concorden amb els descrits a la literatura⁸⁹.

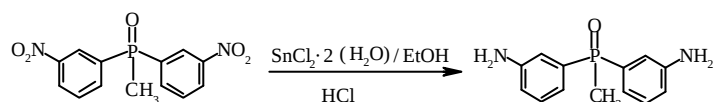


4.1.2. Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

Generalment, la reducció d'un grup nitro a un grup amino es fa per hidrogenació catalítica o per tractament amb àcid (HCl per exemple) en presència de sals metàl·liques de Fe, Zn o Sn⁹⁷. Així, per a la síntesi d'aquesta diamina s'ha descrit la reducció del compost dinitrat amb Pd/C (10%) i hidrat d'hidrazina⁹⁸, o amb HCl concentrat amb SnCl₂^{29,66,73}.

En el nostre cas vam decidir utilitzar la segona opció ja que el procediment era més senzill, i vam realitzar la reacció amb SnCl₂ dihidratat en etanol i HCl concentrat, a temperatura ambient (**figura 4.1.3**).

Figura 4.1.3. Esquema de la síntesi de l'òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO).



El mecanisme de la reacció ha estat molt poc estudiat, però es pensa que transcorre mitjançant la formació de compostos nitrosos i d'hidroxilamines^{99,100} (**figura 4.1.4**).

Figura 4.1.4. Proposta de la seqüència de reducció de grups nitro a amines catalitzada per metalls en medi àcid.

Per tal de caracteritzar el producte obtingut es va realitzar un espectre de RMN de ³¹P, en el que apareixia un únic senyal a 29.6 ppm corresponent al producte de la reducció a amina.

⁹⁷ K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore; *Química Orgánica*; 621; W. H. Freeman and Company ed.; New York (1994).

⁹⁸ P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 390 (2001).

⁹⁹ J. March; *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, New York (1992).

¹⁰⁰ J. H. Boyer; *The chemistry of the nitro and nitroso groups*; Patai (series editor); Henry Feuer Editor (1969).

També es van realitzar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C per tal d'acabar de caracteritzar el producte. En aquest cas, a l'espectre de RMN de ^1H , els protons aromàtics van produir un multiplet on no s'hi podien diferenciar els senyals de cada un dels protons, i per tant tampoc se'n podien calcular les constants d'acoblament amb el fòsfor, però sí que es va poder observar el doblet que dona el grup metil, del qual sí que se'n va poder calcular la constant d'acoblament $J_{\text{H-P}}$ donant un valor que concorda amb el que hi ha descrit a la literatura¹⁰¹.

A la **figura 4.1.5**, podem veure l'espectre de RMN de ^{13}C amb tots els senyals assignats, i on sí que es poden veure clarament els acoblaments C-P i per tant es van poder calcular les seves constants $J_{\text{C-P}}$, donant valors que concorden amb els valors descrits a la literatura¹⁰¹.

¹⁰¹ L. D. Quin, J. G. Verkade; *Phosphorus-31 NMR spectral properties in compound characterization and structural analysis*; Ed. Miley-VCH (1994).

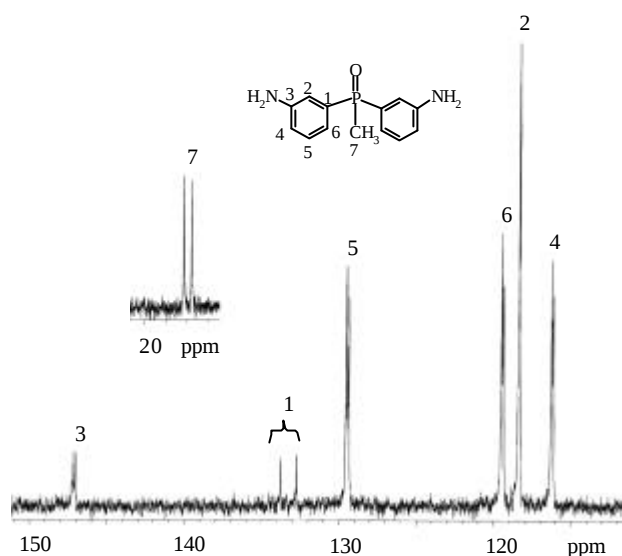
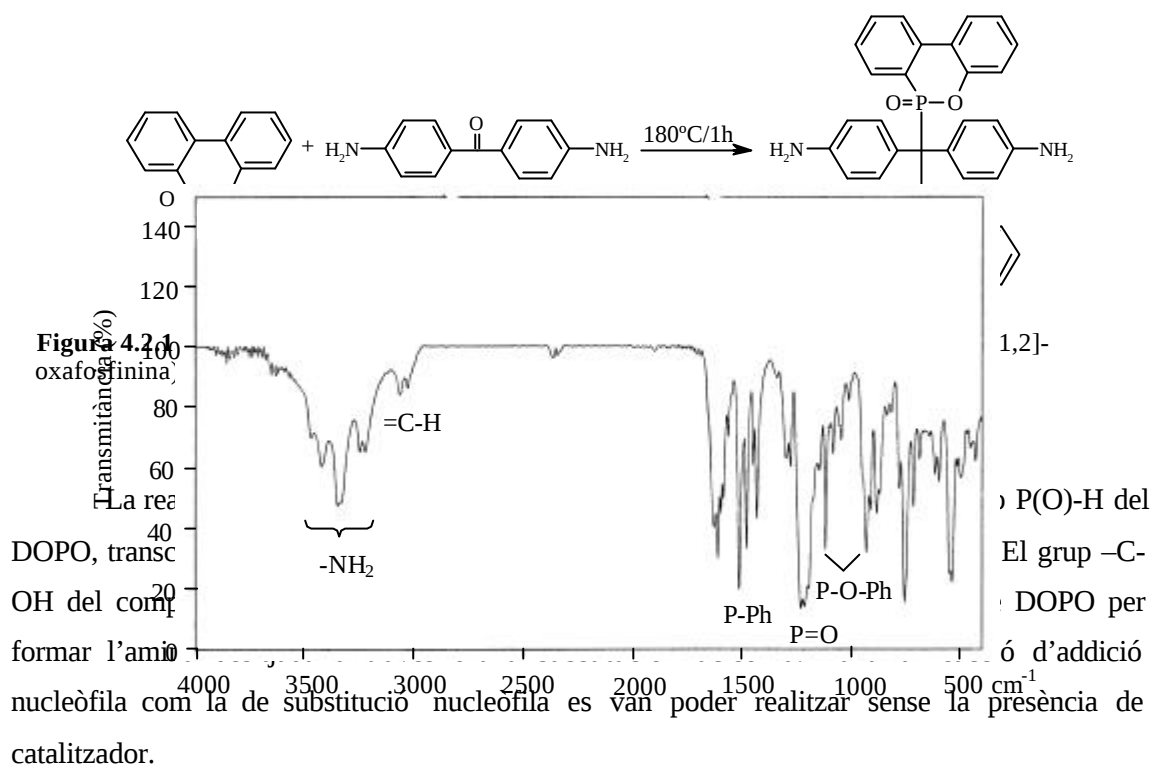


Figura 4.1.5. Espectre de RMN de ^{13}C de l'òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO).

4.2. Bis(4-aminofenil)-bis(DOPO) (2DOPO-A)

Com ja hem comentat anteriorment, s'han trobat descrits compostos glicidílics i agents de curat derivats del DOPO. Aquest compost presenta un hidrogen actiu i reacciona amb compostos deficients en electrons com ara la benzoquinona o l'anhídrid maleic. Així mateix, pot reaccionar amb compostos que contenen grups carbonílics en la seva estructura i d'aquesta manera ha estat descrita la síntesi a partir de la diamina aromàtica derivada de la benzofenona per obtenir la Bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A)⁴¹.

La síntesi d'aquesta diamina es realitzà en una sola etapa i en fusió, per reacció del DOPO amb la 4,4'-diaminobenzofenona (**figura 4.2.1.**), i es va fer el seguiment mitjançant cromatografia en capa fina, emprant acetat d'etil com a eluent.



El producte obtingut es va caracteritzar mitjançant espectroscòpia d'IR, que permet identificar les bandes més característiques, com les corresponents a l'amina primària aromàtica a 3400, 3300 i a 3200 cm^{-1} , o la corresponent a l'enllaç P=O sobre 1200 cm^{-1} (**figura 4.2.2**). El fet que no s'observin les bandes que correspondrien als enllaços C=O (1640 cm^{-1}), P-H (2160 cm^{-1}), o C-OH (banda ampla sobre 3300 cm^{-1}), posa de manifest que la reacció s'ha produït completament, i que el producte és pur.

El producte també es va caracteritzar mitjançant RMN de ^{31}P , i en l'espectre enregistrat es van poder observar dos senyals idèntics a 32.4 i a 30.6 ppm. El fet que en aquest cas s'obtinguin dos senyals és causat per l'absorció dels dos àtoms de fòsfor presents en els dos DOPO substituents de la molècula, tot i que tots dos tenen el mateix entorn químic. Atès l'impediment estèric dels grups fenil voluminosos, no és possible la rotació lliure dels grups DOPO, que queden fixats estèricament i per tant no poden passar a través de la conformació simètrica. Així doncs, les diferències en l'entorn conformacional fan que els dos àtoms de fòsfor dels DOPO siguin no equivalents i per tant apareixen dos senyals en l'espectre de RMN de ^{31}P .

Figura 4.2.2. Espectre d'IR del bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A).

També es van realitzar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C . En aquest cas, a l'espectre de RMN de ^1H , els protons aromàtics també van produir un multiplet en el que no es poden assignar els senyals de cada un dels protons, i per tant tampoc se'n podien calcular les constants d'acoblament amb el fòsfor, però sí que es va poder observar un senyal ample a 4.7 ppm, causat pels protons dels grups $-\text{NH}_2$. A l'espectre de RMN de ^{13}C es va poder observar que els senyals eren més amples que en els espectres realitzats fins ara, ja que a causa de l'elevat pes molecular els temps de relaxació són més grans i els senyals s'eixamplen. Tot i així es poden veure alguns dels acoblaments C-P i per tant es van poder calcular les seves constants $J_{\text{C-P}}$, destacant el valor de $J_{\text{C-P}}$ obtingut en el cas del carboni unit directament als dos àtoms de fòsfor, que és de 112.8 ppm, i que és un valor similar a l'obtingut en el cas del BAMPO (110.7 Hz).

passar a través de la conformació simètrica. Així doncs, les diferències en l'entorn conformational fan que els dos àtoms de fòsfor dels DOPO siguin no equivalents i per tant apareixen dos senyals en l'espectre de RMN de ^{31}P .

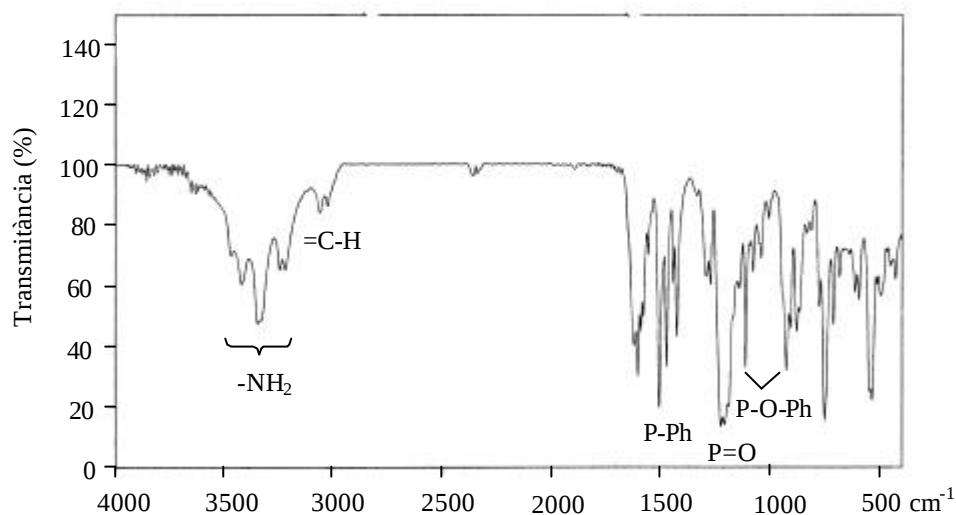


Figura 4.2.2. Espectre d'IR del bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A).

També es van realitzar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C . En aquest cas, a l'espectre de RMN de ^1H , els protons aromàtics també van produir un multiplet en el que no es poden assignar els senyals de cada un dels protons, i per tant tampoc se'n podien calcular les constants d'acoblament amb el fòsfor, però sí que es va poder observar un senyal ample a 4.7 ppm, causat pels protons dels grups -NH_2 . A l'espectre de RMN de ^{13}C es va poder observar que els senyals eren més amples que en els espectres realitzats fins ara, ja que a causa de l'elevat pes molecular els temps de relaxació són més grans i els senyals s'eixamplen. Tot i així es poden veure alguns dels acoblaments C-P i per tant es van poder calcular les seves constants $J_{\text{C-P}}$, destacant el valor de $J_{\text{C-P}}$ obtingut en el cas del carboni unit directament als dos àtoms de fòsfor, que és de 112.8 ppm, i que és un valor similar a l'obtingut en el cas del BAMPO (110.7 Hz).

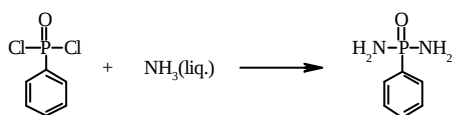
4.3.- Òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO)

La síntesi d'aquesta diamida fosforada està descrita recentment a la literatura⁷⁹. En un primer intent la reacció es va fer a partir de l'òxid de P-diclorofenilfosfina i una solució aquosa d' NH_3 al 25%. Així doncs, es va afegir l'òxid de P-diclorofenilfosfina lentament a la solució

aquosa d' NH_3 , en un bany de gel i sota una corrent d'argó que anava arrossegant l' HCl que s'anava formant. Es va controlar la temperatura fins al final de l'addició, i després es va deixar la mescla a temperatura ambient durant 6 hores. La mescla de reacció es va extreure amb diclorometà, però no es va aïllar cap producte. Finalment s'eliminà l'aigua de la mescla i es va obtenir un sòlid de color blanc que es recristal·litzà en etanol absolut. Tot i que es va arribar a obtenir el producte final, el rendiment fou només del 30%. El fet que el producte no sigui soluble en els dissolvents orgànics habituals, i que només ho sigui en aigua (a causa de la seva gran polaritat), va fer necessari buscar una alternativa a la reacció en medi aquós, a causa de la dificultat d'extreure el producte de la fase aquosa.

En un treball anterior, en què s'estudia la síntesi d'aquesta diamida i d'altres derivats similars¹⁰², s'arriba a la conclusió que el rendiment de la reacció feta amb una solució aquosa d'amoniac és molt baix, i que el millor procediment per a la síntesi és la reacció amb NH_3 líquid, ja que el producte que s'obté és pràcticament pur, i el rendiment és molt més elevat.

Així doncs, la reacció es va repetir emprant NH_3 líquid (**figura 4.3.1.**). Es va haver d'acoblar al matràs un sistema amb un dit fred de diòxid de carboni sòlid en metanol, que permetés liquar l'amoniac gas en arribar al matràs, que també estava en un bany de diòxid de



carboni sòlid en metanol. El producte de la reacció es forma gairebé immediatament i precipita al fons del matràs, fent que la reacció es desplaci cap a la formació del producte final. Un cop acabada la reacció es deixà el matràs a temperatura ambient per tal que s'evaporés l'excés d'amoniac. El producte obtingut després de la recristal·lització en etanol, és de color blanc, i és insoluble amb la majoria de dissolvents orgànics.

Figura 4.3.1. Esquema de la síntesi de l'òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO).

Per tal de caracteritzar el producte obtingut es va realitzar un espectre de RMN de ^{31}P , en el qual es va veure un únic senyal a 14.2 ppm corresponent a la diamida, ja que el reactiu de partida tenia un únic senyal a 37.2 ppm. També es van realitzar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C per tal de caracteritzar el producte. En aquest cas, a l'espectre de RMN de ^1H , els protons

¹⁰² W. C. Smith, L. F. Audrieth; *J. Org. Chem.*; **22**; 265 (1957).

aromàtics també van produir un multiplet on no s'hi podien diferenciar els senyals de cada un dels protons, i per tant tampoc se'n podien calcular les constants d'acoblament amb el fòsfor, però sí que es va poder observar un senyal ample causat pels protons dels grups -NH_2 . A la **figura 4.3.2.** podem veure l'espectre de RMN de ^{13}C amb tots els senyals assignats, i on sí que es poden veure clarament els acoblaments C-P i per tant es van poder calcular les seves constants $J_{\text{C-P}}$, destacant el valor obtingut en el cas del carboni unit directament al fòsfor (176.3 Hz), que és considerablement més gran que els obtinguts en els casos del BAMPO (110.7 Hz) i de la 2DOPO-A (112.8 Hz).

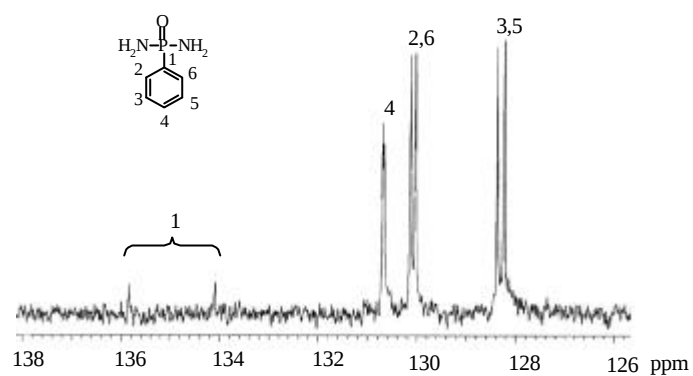


Figura 4.3.2. Espectre de RMN de ^{13}C de l'òxid de p-diamidafenilfosfina (DAPPO).

Agraïments

Durant aquests anys a Tarragona, han estat moltes les persones que m'han ajudat a realitzar aquest treball, o que simplement m'han acompanyat durant aquest llarg trajecte, i no serà fàcil transcriure la gratitud que sento en unes poques paraules.

Començo per les meves tutores, la Dra. Virginia Cádiz i la Dra. Marina Galià, ja que si no haguessin dipositat la seva confiança en mi ara no estaria aquí escrivint aquests agraïments. Moltes gràcies a totes dues pels vostres consells, l'aprenentatge que m'heu donat i la comprensió que he rebut per part vostra. També vull agrair a la resta de catedràtics i titulars del departament que m'han ajudat sempre que els ho he demanat.

Desitjo agrair a tots els meus companys de laboratori les llargues hores de treball passades junts, ja que sense ells em resulta inimaginable pensar que hagués acabat aquesta tesi. La llista és molt llarga, entre professors, doctors i doctorands, els que acaben d'entrar al laboratori, o els que fa anys que ja van marxar. També vull agrair als companys del servei científic la seva col.laboració i ajuda. A tots us vull donar les gràcies per fer les hores de feina més amenes. Trobaré molt a faltar les cançonetes pel labo, els acudits, les discussions polítiques, les xerrades a les escales i al despatxet, i sobretot els dinars amb la carmanyola i els cafès dels matins.

M'agradaria destacar però aquells companys que amb el tracte de tants anys han esdevingut amics, i sense els quals no hauria arribat al final d'aquest camí: Pere, Dani, J. M., Paca, Àlex, Ester, Cristina Mas i Roser. De vosaltres n'hi ha que ja us enyoro, i altres que aviat ho faré, però sempre recordaré tot el que hem passat junts: festes nocturnes, platges diürnes, tertúlies variades, viatges, rialles, plors i moltes coses més. Sé que me'n vaig una mica lluny a viure, però no tant com perquè no em vingueu a veure!!! Per tots aquests moments junts us dono les gràcies de tot cor.

Vull agrair de manera especial el recolzament que he rebut des de fora del laboratori, ja que durant aquest llarg trajecte sempre he tingut als meus amics al meu costat.

Només em queda agrair a la meva família tot el suport i la comprensió que he rebut durant tots aquests anys. Us estimo molt!! Sense vosaltres no hauria sigut possible aquest projecte i per això us vull agrair sincerament la vostra ajuda incondicional sempre que l'he necessitat. Sobretot a tu Sergio, que sempre has cregut en mi, m'has escoltat i ajudat en tot moment, i has aguantat amb molta paciència tot aquest tràngol. Intentaré tenir una vida menys agitada a Andorra. T'istimo 2.

Prof. Dra. VIRGINIA CÁDIZ DELEITO Catedràtica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili i Dra. MARINA GALIÀ CLUA Professora titular del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFIQUEN:

Que la memòria que du per títol "SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I ENTRECREUAMENT DE NOVES REÏNES EPOXI FOSFORADES RETARDANTS DE LA FLAMA", que presenta Gemma Ribera i Llonc per a optar al grau de Doctora en Química, ha estat realitzada sota la nostra direcció en els laboratoris d'aquest Departament de la Universitat Rovira i Virgili, i que tots els resultats obtinguts són fruit de les experiències realitzades per la mencionada doctoranda.

Tarragona, Setembre del 2004

Prof. Dra. Virginia Cádiz Deleito

Dra. Marina Galà Clua

- ¹ J. R. Ebdon, M. S. Jones; *Polymeric Materials Encyclopedia*; **4**; 2397; J. C. Salomone (1996).
- ² G.C. Ramsay, V.P. Dowling, *Materials Forum* **19**, 163 (1995).
- ³ R. G. Gann, R. A. Dipert, M. J. Drews; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **7**; 154; John Wiley & Sons (1988).
- ⁴ D. J. Irvine, J. A. Mc. Cluskey, I. M. Robinson; *Polym. Degrad. Stabil.*; **67**; 383 (2000).
- ⁵ G. Camino, L. Costa, G. Martinasso; *Polym. Degrad. Stabil.*; **23**; 359 (1989).
- ⁶ Y.-H. Kim, J. Jang, K.-G. Song, E.-S. Lee, S.-W. Ko; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 793 (2001).
- ⁷ S.-Y. Lu, I. Hamerton; *Prog. Polym. Sci.*; **27**; 1661 (2002).
- ⁸ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu, R.-J. Jeng, C. Ma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **59**; 1619 (1996).
- ⁹ C. S. Wang, C. H. Lin; *Polymer*; **40**; 747 (1999).
- ¹⁰ D. Matheu, C. P. R. Nair, K. N. Ninan; *Polym. Int.*; **49**; 48 (2000).
- ¹¹ J. R. Ebdon, D. Price, B. J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, J. G. Milnes, L. K. Cunlife; *Polym. Degrad. Stabil.*; **69**; 267 (2000).
- ¹² D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, C. S. Konkel; *Polym. Degrad. Stabil.*; **74**; 441 (2001).
- ¹³ G.-S. Liou, S.-H. Hsiao; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 1786 (2001).
- ¹⁴ S. Hörold; *Polym. Degrad. Stabil.*; **64**; 427 (1999).
- ¹⁵ S. V. Levchik, G. F. Levchik; G. Camino, L. Costa; *J. Fire Sci.*; **13**; 43 (1995).
- ¹⁶ L.-S. Wang, X.-L. Wang, G.-L. Yan; *Polym. Degrad. Stabil.*; **69**; 127 (2000).
- ¹⁷ E. D. Weil; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **11**; 96; J. Wiley & Sons (1988).
- ¹⁸ T. D. Dang, N. C. Thiering, W. A. Feld, N. Venkatasubramanian, C. A. Cerbus, F. E. Arnold; *Polym. Prep.*; **41**; 1213 (2000).
- ¹⁹ J.D. Innes; *Flame retardant and their market materials. Flame retardants-101: basis dynamics, past efforts create future opportunities*; Pag. 61 Baltimore; Fire Retardant Chemicals Association (1996).
- ²⁰ B. Costes, Y. Henry, G. Muller, A. Lindsay, M. Buckingham, D. Stevenson, G. Camino, S. Levchik, L. Costa, P. L. Chambers, C. M. Chambers, A. C. Kennedy; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 305 (1996).

- ²¹ D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse; *J. Appl. Polym. Sci.*; **62** ; 1855 (1996).
- ²² T. J. Hartle, N. J. Sunderland, M. B. McIntosh, H. R. Allcock; *Macromolecules*; **33**; 4307 (2000).
- ²³ J. Z. Li, S. Y. Chen, X. M. Xu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **40**; 417 (1990).
- ²⁴ M. R. Buchingham, A. J. Lindsay, D. E. Stevenson, G. Muller, E. Morel, B. Costes, Y. Henry; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 311 (1996).
- ²⁵ W. K. Chin, M. D. Shau; *Polymeric Materials Encyclopedia* ; **4**; 2210; J. C. Salomone (1996).
- ²⁶ Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, L. H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**; 1789 (1996).
- ²⁷ Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, L. H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**; 613 (1996).
- ²⁸ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **35**; 565 (1997).
- ²⁹ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, Y.-S. Chiu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **63**; 895 (1997).
- ³⁰ C. S. Cho, L. V. Chen, S. C. Fu, T. R. Wu; *J. Polym. Res.*; **5**; 59 (1998).
- ³¹ S.V. Levchick, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes; *Polym. Degrad. Stabil.*; **60**; 169 (1998).
- ³² A. D. La Rosa, S. Failla, P. Finocchiaro, A. Recca, V. Siracusa, J. T. Carter, P. T. McGrail; *J. Polym. Eng.*; **19**; 151 (1999).
- ³³ A. D. La Rosa, A. Recca, J. T. Carter, Mc Grail; *Polymer*; **40**; 4093 (1999).
- ³⁴ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Eur. Polym. J.*; **36**; 443 (2000).
- ³⁵ M. A. Hickner, A. Banthia, J. E. McGrath; *Polym. Prepr.*; **41**; 1372 (2000).
- ³⁶ D. J. Klein, R. G. Bryant; *Polym. Prepr.*; **41**; 1264 (2000).
- ³⁷ K.U. Jeong, I. Y. Park, I. C. Kim, T. H. Yoon; *J. Appl. Polym. Sci.*; **80**; 1198 (2001).
- ³⁸ R.-J. Jeng, J.-R. Wang, J.-J. Lin, Y.-L. Liu, Y.-S. Chiu, W.-C. Su; *J. Appl. Polym. Sci.*; **82**; 3526 (2001).
- ³⁹ M.-D. Shau, C.-W. Lin, W.-H. Yang, H.-R. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **84**; 950 (2002).
- ⁴⁰ S. P. Bhuniya, S. Maiti; *Eur. Polym. J.*; **38**; 195 (2002).
- ⁴¹ Y. L. Liu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **40**; 359 (2002).
- ⁴² P. Khurana, S. Aggarwal, A. K. Narula, V. Choudary; *J. Appl. Polym. Sci.*; **87**; 1345 (2003).
- ⁴³ S. Zhu, W. Shi; *Polym. Int.*; **53**; 266 (2004).
- ⁴⁴ W. Liu, R. J. Varley, G. P. Simon; *J. Appl. Polym. Sci.*; **92**; 2093-2100 (2004).

-
- ⁴⁵ E. D. Weil; *Phosphorus-containing Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and engineering*; **11**; New York: Wiley (1988).
- ⁴⁶ U. Quittmann, L. Lecamp, W. El Khatib, B. Youssef, C. Brunel; *Macromol. Chem. Phys.*; **202**; 628 (2001).
- ⁴⁷ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Polymer*; **39**; 5819 (1998).
- ⁴⁸ Y. L. Liu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **83**; 1697 (2002).
- ⁴⁹ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *J. Appl. Polym. Sci.*; **73**; 353 (1999).
- ⁵⁰ C. S. Cho, L. W. Chen, Y. S. Chiu; *Polym. Bull.*; **41**; 45 (1998).
- ⁵¹ C. S. Cho, S. C. Fu, L. W. Chen, T. R. Wu; *Polym. Int.*; **47**; 203 (1998).
- ⁵² C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **37**; 3903 (1999).
- ⁵³ C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **74**; 1635 (1999).
- ⁵⁴ C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **75**; 429 (2000).
- ⁵⁵ C. H. Lin, C. Y. Wu, C. S. Wang; *J. Appl. Polym. Sci.*; **78**; 228 (2000).
- ⁵⁶ M. J. Alcón, M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz; *Macromol. Rapid Commun.*; **22**; 1265 (2001).
- ⁵⁷ S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shobha, T. E. Glass, M. Shankarapandian, A. R. Shultz, J. E. McGrath; *Macromolecules*; **34**; 8051 (2001).
- ⁵⁸ H. K. Shobha, H. Johnson, M. Shankarapandian, Y. S. Kim, P. Rangarajan, D. G. Baird, J. E. McGrath; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 2904 (2001).
- ⁵⁹ Y. L. Liu, Y. C. Chiu, C. S. Wu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **87**; 404 (2003).
- ⁶⁰ E. R. Fretz, J. Green; *US Patent 4,345,059* (1982).
- ⁶¹ E. R. Fretz, J. Green; *US Patent 4,380,571* (1983).
- ⁶² I. K. Varma, U. Gupta; *J. Macromol. Sci.-Chem.*; **A23**; 19 (1986).
- ⁶³ J.-Y. Shieh, C.-S. Wang; *Polymer*; **42**; 7617 (2001).
- ⁶⁴ P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 390 (2001).
- ⁶⁵ P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **84**; 2235 (2002).
- ⁶⁶ C.-F. Yeh, T.-S. Wang, J.-Y. Cherng, J.-H. S. Kuo, M.-D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.*; **86**; 141 (2002).
- ⁶⁷ W.-K. Chin, M.-D. Shau, W.-C. Tsai; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **33**; 373 (1995).
- ⁶⁸ S.V. Levchick, G. Camino, L. Costa, M. P. Luda; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 317 (1996).
- ⁶⁹ G. Camino; *Chemistry and Technology of Polymer Additives*; **7**; S. Al-Malaika, A. Golovy, C. A. Wilkie editors; Oxford (1999).

- ⁷⁰ T.-S. Wang, J.-K. Parng, M.-D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.*; **74**; 413 (1999).
- ⁷¹ S. Alarm, V. G. Jayakumari, L. D. Kandpal, G. N. Mathur; *Indian J. Eng. Mater. S.*; **6**; 93 (1999).
- ⁷² Y. L. Liu, Y. L. Liu, R. J. Jeng, Y.-S. Chiu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 1716 (2001).
- ⁷³ T.-S. Wang, J.-F. Yeh, M.-D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.*; **59**; 215 (1996).
- ⁷⁴ K. Miyatake, A. S. Hay; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 1854 (2001).
- ⁷⁵ C. S. Wu, Y. L. Liu, Y.-S. Chiu; *Polymer*; **43**; 1773 (2002).
- ⁷⁶ W.-J. Shu, B.-Y. Yang, W.-K. Chin, L.-H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **84**; 2080 (2002).
- ⁷⁷ K. U. Jeong, Y.-J. Jo, B.-Y. Myung, T.-H. Yoon; *Polym. Prep.*; **42**; 512 (2001).
- ⁷⁸ K. U. Jeong, Y.-J. Jo, T.-H. Yoon; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 3335 (2001).
- ⁷⁹ P.-L. Kuo, J.-S. Wang, P.-C. Chen, L.-W. Chen; *Macromol. Chem. Phys.*; **202**; 2175 (2001).
- ⁸⁰ C.S. Wang, M.C. Lee; *Polymer*; **41**; 3631 (2000).
- ⁸¹ C.H. Lin, C.S. Wang; *Polymer*; **42**; 1869 (2001).
- ⁸² R. R. Jay; *Anal. Chem.*; **36**; 667 (1964).
- ⁸³ R. Djistra, E. Dahmen; *Anal. Chim. Acta*; **31**; 36 (1964).
- ⁸⁴ B. Dobinson, W. Hoffmann, B. P. Stark; *The determination of epoxi groups*; Ed. Pergamon Press; 40 (1970).
- ⁸⁵ M. J. Alcón, G. Ribera, M. Galià, V. Cádiz; *Polymer*; **44**; 7291 (2003).
- ⁸⁶ J. M. Montornès, J. A. Reina, J. C. Ronda; *Macromol. Chem. Phys.*; **202**; 917 (2001).
- ⁸⁷ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P. A. Martinez; *Tetrahedron*; **41**; 763 (1985).
- ⁸⁸ G. Mouzin, H. Cousse, J. P. Rieu, A. Duflos; *Synthesis.*; 117 (1983).
- ⁸⁹ L. Najem, M. E. Borredon; *Synthetic Commun.*; **24**; 3021 (1994).
- ⁹⁰ D. P. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter; *Structure Determination of Organic Compounds*; Berlin: Springer Verlag (2000).
- ⁹¹ G. M. Kosolapoff, L. Maier; *Organic phosphorus compounds*; **3**; New York: Wiley-Interscience (1972).
- ⁹² D. E. Bissing, A. J. Speziale; *J. Am. Chem. Soc.*; **87**; 1405 (1965).
- ⁹³ M. Tackie, G. C. Martin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48**; 793 (1993).
- ⁹⁴ M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz; *J. Appl. Polym. Sci.*; **56**; 193 (1995).
- ⁹⁵ M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz; *J. Appl. Polym. Sci.*; **57**; 413 (1995).

-
- ⁹⁶ P. Castell, A. Serra, V. Cádiz, M. Galià; *J. Appl. Polym. Sci.*; **72**; 537 (1999).
- ⁹⁷ K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore; *Química Orgánica*; 621; W. H. Freeman and Company ed.; New York (1994).
- ⁹⁸ P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 390 (2001).
- ⁹⁹ J. March; *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, New York (1992).
- ¹⁰⁰ J. H. Boyer; *The chemistry of the nitro and nitroso groups*; Patai (series editor); Henry Feuer Editor (1969).
- ¹⁰¹ L. D. Quin, J. G. Verkade; *Phosphorus-31 NMR espectral properties in compound characterization and structural analysis*; Ed. Miley-VCH (1994).
- ¹⁰² W. C. Smith, L. F. Audrieth; *J. Org. Chem.*; **22**; 265; (1957).
- ¹⁰³ T. F. Mika, R. S. Bauer; *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*; 465; Editor C. A. May; New York (1988).
- ¹⁰⁴ H. Lee, K. Neville; *Handbook of epoxy resins*; Mc Graw-Hill (1982).
- ¹⁰⁵ R. B. Prime; *Thermal characterization of Polymeric Materials*; E. A. Turi (1997).
- ¹⁰⁶ Y. Tanaka, R. S. Bauer; *Epoxy Resins. Chemistry and Technology*; 297; Edited by C. A. May; New York (1988).
- ¹⁰⁷ L. V. Mc Adams, J. A. Gannon; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, J. I. Kroschwitz, Eds.; John Wiley and Sons: New York; **6**; 322 (1986).
- ¹⁰⁸ J. Mijovic, J. Wijaya; *Macromolecules*; **27**; 7589 (1994).
- ¹⁰⁹ D. Verchere, H. Sauterau, J. P. Pascault; *Macromolecules*; **23**; 725 (1990).
- ¹¹⁰ J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25**; 986 (1992).
- ¹¹¹ N. A. St. John, G. A. George; *Polymer*; **33**; 2679 (1992).
- ¹¹² J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25**; 979 (1992).
- ¹¹³ S. Vyazovkin; *Int. J. Chem. Kinet.*; **28**; 95 (1996).
- ¹¹⁴ S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli; *Macromolecules*; **29**; 1867 (1996).
- ¹¹⁵ Y. W. Chen-Yang, H. F. Lee, C. Y. Yuan; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **38**; 972 (2000).
- ¹¹⁶ K. P. Menard; *Dynamic Mechanical Analysis*; CRC press. Boca Raton (1999).
- ¹¹⁷ P. K. Gallagher; *Thermal characterization of Polymeric Materials*; E. A. Turi (1997).
- ¹¹⁸ V. B. Grupta, L. T. Drzal, C. Y. Lee; *Polym. Eng. Sci.*; **25**; 812 (1985).
- ¹¹⁹ E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu; *J. Mat. Sci.*; **24**; 69 (1989).
- ¹²⁰ N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gerard; *Polymer*; **31**; 1245 (1990).

- ¹²¹ A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. J. Indictor; *J. Polym. Sci.*; **54**; 175 (1961).
- ¹²² P. Guerrero, K. De la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, I. Mondragon; *Polymer*; **37**; 2195 (1996).
- ¹²³ T. Zaharescu; *Polym. Test.*; **20**; 3 (2001).
- ¹²⁴ E. A. Turi; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Academic Press (1997).
- ¹²⁵ D. W. Van Krevelen; *Polymer*; **16**; 615 (1975).
- ¹²⁶ M. Banks, J. R. Ebdon, M. Johnson; *Polymer*; **34**; 4547 (1993).
- ¹²⁷ C. J. Hilado; *Flammability Handbook for Plastics*; 5th Ed. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster (1998).
- ¹²⁸ Underwriters Laboratories; *UL 94: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts and Devices and Appliances*; 4th ed.; Underwriters Laboratories: Research Triangle Park; NC (1991).
- ¹²⁹ W. C. Smith, L. F. Audrieth; *J. Org. Chem.*; **22**; 265; (1957).

Introducció i Objectius

1.1. Introducció

1.2. Objectius

Capítol **1**

Síntesi de prepolímers de fòsfor

2.1. Prepolímers glicídics derivats d'IHPO

2.2. Prepolímers glicídics derivats de Fyrol 6

Capítol 2

Síntesi de diglicidils de fòsfor

3.1. Òxid d'isobutil bis(glicidilpropilèter) fosfina (IHPO-Gly)

3.2. Diglicidil del fosfonat de dietil-N,N-bis(2-hidroxiètil)aminometil

Agents de curat fosforats

4.1. Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

4.2. Bis(4-aminofenil)-bis(DOPO) (2DOPO-A)

4.3. Òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO)

Capítol **4**

Reaccions de curat

5.1. Curat del prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA

5.2. Curat del DGEBA

5.3. Curat de l'IHPO-Gly

5.4. Curat de l'HEDGE

5.5. Curat del sistema IHPO-Gly/HEDGE

5.6. Curat del sistema IHPO-Gly/DGEBA

Avaluació de Propietats

6.1. Estudi de les propietats mecàniques

6.2. Estudi de les propietats tèrmiques

6.3. Estudi de les propietats ignífugues

Capítol 6

Part Experimental

7.1. Reactius i dissolvents

7.2. Tècniques de caracterització

7.3. Síntesi dels monòmers, prepolímers i agents de curat

7.4. Reaccions de polimerització

Capítol 7

Conclusions

Bibliografia

- La reacció d'IHPO amb DGEBA porta a l'obtenció d'un prepolímer amb grups finals glicidílics. La reacció d'IHPO amb HEDGE, però, no permet obtenir el corresponent prepolímer.
- La reacció del Fyrol 6 amb DGEBA o EPC condueix a la formació d'un heterocicle de sis baules a través d'una reacció de ciclació intramolecular del producte de partida.
- S'ha pogut obtenir el diglicidilèter derivat de l'IHPO (IHPO-Gly) per reacció amb EPC en medi bàsic i emprant un catalitzador de transferència de fase.
- L'IHPO-Gly experimenta reaccions d'isomerització i descomposició a temperatures elevades, juntament amb la reacció d'homopolimerització tèrmica.
- Les temperatures de la reacció d'entrecreuament del DGEBA, l'IHPO-Gly i l'HEDGE amb cadascuna de les amines primàries assajades són similars sense que es pugui establir cap relació amb l'estructura química del diglicidil. Les Tg dels materials obtinguts, però, sí que es veuen afectades per l'estructura del diglicidil i de l'agent de curat.
- En els sistemes IHPO-Gly/HEDGE s'observa un augment de la Tg relacionat amb la presència de la unitat P=O, mentre que en els sistemes IHPO-Gly/DGEBA la variació de la Tg s'associa a la presència de l'estructura aromàtica.
- L'estudi termodinamomecànic dels materials obtinguts permet observar la relaxació β característica de les reïnes epoxi, a més de la transició vítria. S'observa que la densitat d'entrecreuament és més petita per aquells sistemes més rics en IHPO-Gly.
- L'estudi termogravimètric permet concloure que la presència de fòsfor en els materials obtinguts inhibeix la degradació oxidativa de la resta carbonada en atmosfera d'aire, produint la formació d'un residu intumescents que protegeix el material del foc. No s'ha pogut establir una relació entre la proporció de fòsfor i la resta carbonada a elevada temperatura en atmosfera de nitrogen.

➤ Els materials fosforilats obtinguts, tant si són de naturalesa alifàtica com aromàtica, o contenen diferents proporcions de fòsfor, han pogut ser classificats com a V-0 en l'aplicació del Test UL-94.

La via alternativa per aconseguir reïnes epoxi fosforades és la utilització de compostos diglicidílics fosforats, com ja s'ha comentat a la introducció. A la literatura es troben descrits diferents epòxids basats en òxids de fosfina i fosfats^{25,27,35,39,40} així com derivats de DOPO⁴⁹⁻⁵⁵. Per tal de sintetitzar nous compostos diglicidílics que continguin fòsfor amb una bona estabilitat química i tèrmica, hem considerat els òxids de fosfina, grup que proporciona propietats de retard de la flama a la vegada que augmenta la capacitat de formació d'enllaços per ponts d'hidrogen millorant les propietats adhesives. En aquest capítol es descriu la síntesi de diglicidils fosforats a partir d'un òxid de fosfina que conté un diol.

3.1. Òxid d'isobutil bis(glicidilpropil èter) fosfina (IHPO-Gly)⁸⁵

3.1.1. Síntesi i caracterització estructural de l'IHPO-Gly

A la literatura trobem descrits diversos procediments per a transformar 1-alcanols en els corresponents alquil-1-glicidilèters, però en aquest cas s'han de prendre algunes consideracions restrictives, a causa de la presència de l'enllaç fosforil.

Així doncs, aquests compostos es poden preparar mitjançant una síntesi en dues etapes, en què es fa reaccionar l'alcohol amb epiclorohidrina (EPC) en presència d'un catalitzador àcid de Lewis, i seguidament es produeix la deshidrohalogenació de la halohidrina intermèdia formada per crear el compost glicidílic desitjat⁸⁶. En aquest cas l'àcid de Lewis es coordina a l'oxigen de l'òxid de fosfina que inhibeix la seva activitat catalítica, obtenint-se una mescla de productes no desitjats.

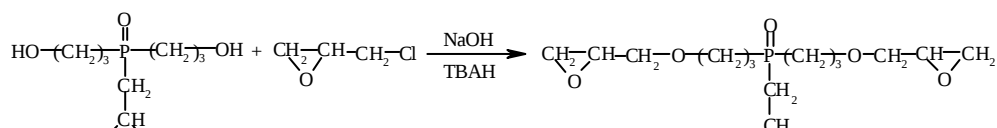
Un altre mètode per a l'obtenció de derivats glicidílics utilitza un gran excés d'EPC i bromur de benziltrimetilamoní (BTMA) com a catalitzador⁸⁷. Aquest mètode dona bons resultats en la síntesi de glicidilesters, glicidilimides, i glicidilèters a partir de fenols, però no a partir d'alcanols a causa de la seva poca acidesa.

Finalment, el mètode utilitzat en aquest treball fou la reacció de l'òxid de fosfina de partida que conté alcohols primaris, EPC i hidròxid de sodi utilitzant un catalitzador de

⁸⁵ M. J. Alcón, G. Ribera, M. Galà, V. Cádiz; *Polymer*; **44**; 7291 (2003).

⁸⁶ J. M. Montornès, J. A. Reina, J. C. Ronda; *Macromol. Chem. Phys.*; **202**; 917 (2001).

⁸⁷ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P. A. Martinez; *Tetrahedron*; **41**; 763 (1985).



transferència de fase^{88,89} (**figura 3.1.1.**). La reacció es va dur a terme a temperatura ambient, i es va seguir mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant una mescla d'elució d'acetona/metanol en relació 4:1. Les plaques es van realitzar per duplicat, i un cop eluïdes, es van revelar amb un revelador d'epòxids terminals i un revelador d'alcohols. El revelador d'epòxids ens va mostrar la formació del compost monoglicidílic primer i del diglicidílic després, mentre que el revelador d'alcohols ens va mostrar la desaparició del diol de partida, fets que van ajudar a determinar la finalització de la reacció al cap de cinc hores.

Figura 3.1.1. Esquema de síntesi de l'òxid d'isobutil bis(glicidilpropil èter) fosfina (IHPO-Gly).

També es va dur a terme el seguiment de la reacció mitjançant la tècnica de ressonància magnètica nuclear (RMN) de ³¹P. Els espectres realitzats mostren que el producte de partida presenta un únic senyal a 52.9 ppm, i que als 20 minuts de reacció apareix un nou senyal a 51.3 ppm que correspon al compost monoglicidílic. Als 30 minuts de reacció apareix un tercer senyal a 48.6 ppm que s'atribueix al compost diglicidílic, i que és l'únic senyal que es pot observar en finalitzar la reacció.

⁸⁸ G. Mouzin, H. Cousse, J. P. Rieu, A. Duflos; *Synthesis*; 117 (1983).

⁸⁹ L. Najem, M. E. Borredon; *Synthetic Commun.*; **24**; 3021 (1994).

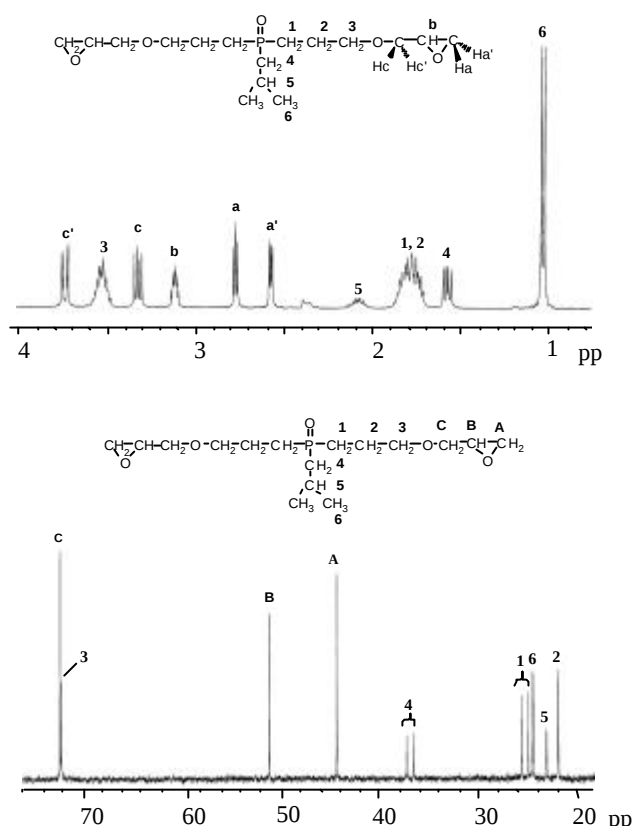


Figura 3.1.2. Espectre de RMN de ^1H i de ^{13}C de l'IHPO-Gly.

A la **figura 3.1.2.** podem observar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C de l'IHPO-Gly, amb tots els senyals assignats. Els protons diastereotòpics de l'anell oxirànic produeixen els senyals esperats en l'espectre de RMN de ^1H i ha estat possible calcular les diferents constants d'acoblament que es troben recollides a la part experimental. A l'espectre de RMN de ^{13}C es poden observar els acoblaments causats per la presència del grup fosforil, que han permès calcular les constants d'acoblament C-P ($J_{\text{C-P}}$) obtenint valors que concorden amb els descrits a la literatura⁹⁰. Finalment, per tal de caracteritzar el compost obtingut es va determinar l'equivalent epòxid mitjançant el mètode de la valoració amb àcid perclòric ja descrit anteriorment (Experimental: 165.12 g/eq, Calculat: 167.19 g/eq).

⁹⁰ D. P. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter; *Structure Determination of Organic Compounds*, Berlin: Springer Verlag (2000).

3.1.2. Caracterització tèrmica

El comportament tèrmic de l'IHPO-Gly es va estudiar mitjançant calorimetria diferencial de rastreig (DSC) i anàlisi termogravimètrica (TGA), i les corbes obtingudes es troben representades a la **figura 3.1.3**. La corba de DSC fou enregistrada en condicions dinàmiques i mostra una exoterma centrada a 315°C, mentre que la corba de TGA indica que no es produeix una degradació significativa per sota d'aquesta temperatura.

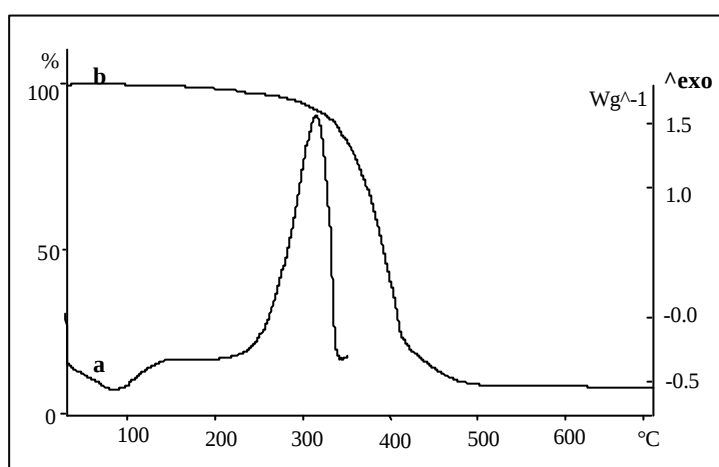


Figura 3.1.3. Corbes de l'IHPO-Gly (a) de DSC i (b) de TGA en N₂ enregistrades a 10°C/min.

El material obtingut després d'aquest tractament tèrmic era soluble en els dissolvents orgànics convencionals. L'espectre de FT-IR realitzat mostrà absorcions a 3384, 1720, i 1636 cm⁻¹ que indiquen la presència de grups hidroxil, carbonil i dobles enllaços C-C, respectivament. En l'espectre de RMN de ¹H es va poder observar la desaparició dels senyals atribuïts als protons glicídics, i l'aparició de nous senyals corresponents a protons vinílics. L'espectre de RMN de ¹³C va confirmar aquestes observacions, i a més s'hi van detectar nous senyals al voltant de 70 ppm corresponents a la cadena principal de polièter, i un petit senyal sobre 190 ppm atribuïble al carboni carbonílic.

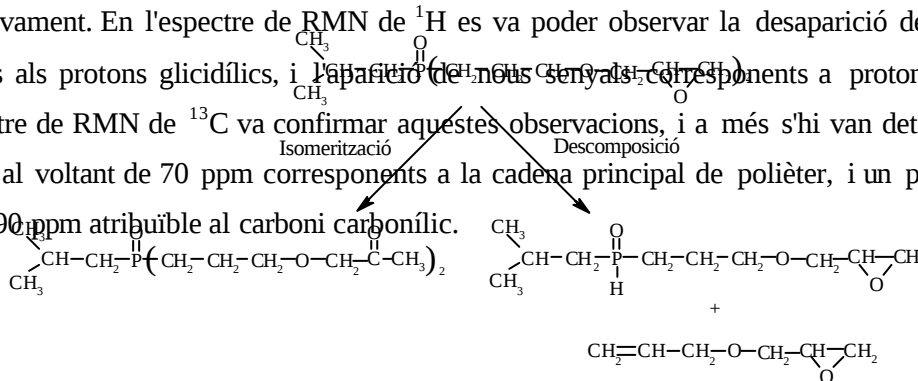


Figura 3.1.4. Esquema de la isomerització i la descomposició tèrmica de l'IHPO-Gly.

Tots aquests resultats ens permeten concloure que juntament amb la reacció d'homopolimerització tèrmica es produeix un procés d'isomerització, com es pot veure a la **figura 3.1.4**. A la bibliografia trobem descrit que el grup fosforil dels òxids de fosfina terciaris pot actuar com a nucleòfil i veure's involucrat en la isomerització d'epòxids a compostos carbonílics. També s'hi descriu que els òxids de fosfina terciaris alifàtics, que contenen hidrogens en β al grup P=O descomposen tèrmicament, segurament mitjançant un mecanisme cíclic concertat, per formar el corresponent alquè i l'òxid de fosfina secundari^{91,92}.

Així doncs, l'entrecreuament tèrmic de l'IHPO-Gly no s'arriba a completar a causa d'aquestes reaccions secundàries que es produeixen a temperatures elevades. Per tant, l'exoterma del DSC es pot atribuir a la isomerització i a la degradació, mentre que la pèrdua de pes en la corba del TGA ha d'estar causada pel procés de degradació.

Observem doncs una diferència de reactivitat respecte a l'HEDGE, ja que la reacció d'homopolimerització de l'HEDGE es produeix a 162°C, mentre que la de l'IHPO-Gly es produeix a 315°C junt amb la descomposició i la isomerització.

Això fa que perquè es doni la reacció de polimerització en el cas de l'IHPO-Gly calgui emprar un catalitzador que disminueixi la temperatura de la reacció, evitant així la degradació del glicidil, i al mateix temps la reacció d'isomerització.

3.1.3. Reacció d'entrecreuament

Com que l'entrecreuament tèrmic no s'arriba a produir es va haver de recórrer a l'ús de catalitzadors d'aquesta reacció. L'anell oxirànic té una reactivitat molt àmplia i els processos d'obertura de l'anell són molt fàcils. Així doncs, els epòxids es poden polimeritzar mitjançant catàlisi catiònica amb diversos tipus de sistemes d'àcids pròtics i de Lewis. També es poden polimeritzar per catàlisi aniònica i coordinativa, i per reacció amb agents de curat, com poden ser les amines o els àcids carboxílics i els anhídrids.

⁹¹ G. M. Kosolapoff, L. Maier; *Organic phosphorus compounds*; 3; New York: Wiley-Interscience (1972).

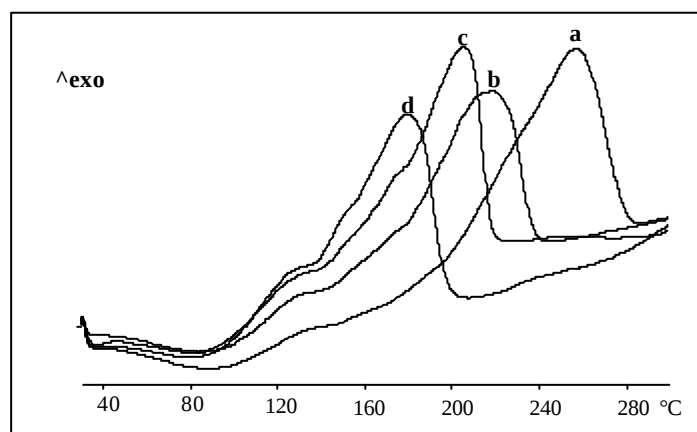
⁹² D. E. Bissing, A. J. Speziale; *J. Am. Chem. Soc.*; **87**; 1405 (1965).

La reactivitat de l'IHPO-Gly es va estudiar utilitzant catalitzadors catiònics com ara el trifluorur de bor monoetilamina ($\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$)⁹³, catalitzadors aniònics com ara la 4-dimetilaminopiridina (DMAP)⁹⁴, i quantitats estequiomètriques d'agents de curat com ara el 2,4-diaminotoluè (DAT), els anhídrids ftàlic i hexahidroftàlic (HPA)⁹⁵ o la dicianidamida (DICY)⁹⁶.

a). Polimerització catiònica

Es va estudiar, utilitzant DSC, la polimerització de l'IHPO-Gly amb diferents percentatges de $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ com a iniciador, per tal d'observar l'efecte que produeix l'augment de la proporció de catalitzador en la reacció de polimerització. Els percentatges utilitzats foren de 1, 5, 10, i 30 % molar de catalitzador, i les corbes de DSC mostren una petita exoterma cap a 120°C seguida d'una exoterma molt més gran, la temperatura màxima de la qual disminueix a mesura que augmenta el tant per cent de catalitzador afegit (**figura 3.1.5.**). En aquest cas es requereixen quantitats més elevades de catalitzador, a diferència del que passava amb l'HEDGE, ja que té el grup P=O que es coordina al catalitzador i l'inhibeix.

Figura 3.1.5. Corbes de DSC de l'IHPO-Gly amb $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ (a) 1% mol, (b) 5% mol, (c) 10% mol, (d) 30% mol.



⁹³ M. Tackie, G. C. Martin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48**; 793 (1993).

⁹⁴ M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz; *J. Appl. Polym. Sci.*; **56**; 193 (1995).

⁹⁵ M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz; *J. Appl. Polym. Sci.*; **57**; 413 (1995).

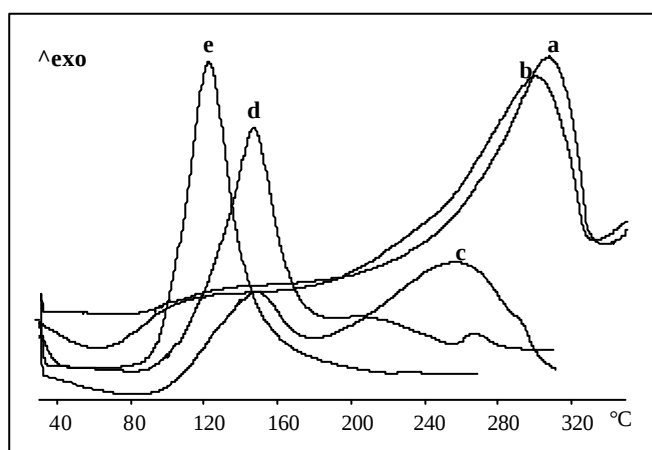
⁹⁶ P. Castell, A. Serra, V. Cádiz, M. Galià; *J. Appl. Polym. Sci.*; **72**; 537 (1999).

En escalfar la mescla de reacció, el $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ forma l'espècie iniciadora de la reacció, l' HBF_4 , el qual forma un complex amb l'epòxid produint la primera exoterma observada. Quan s'utilitza un 1% de catalitzador, s'observa una segona exoterma centrada a 250°C , i que és causada per l'homopolimerització de l'IHPO-Gly. En incrementar el tant per cent de catalitzador, de l'1 al 30%, aquesta segona exoterma es desplaça a temperatures cada vegada menors, fins que en el cas del 30% de catalitzador la reacció d'homopolimerització es dona a 180°C . Aquest fet podria explicar-se per la coordinació de l'àcid de Lewis a l'oxigen de l'òxid de fosfina, quan s'utilitza en petites quantitats, de manera que queda inhibida la seva acció catalítica, i per tant per a petites quantitats de catalitzador la reacció d'homopolimerització es produeix més tard. Per aquesta raó, quan s'utilitzen concentracions més elevades de catalitzador la temperatura de la reacció disminueix, ja que tot i quedar una petita part del catalitzador coordinat a l'òxid de fosfina i per tant inhibid de la seva acció catalítica, encara en queda suficient com per iniciar la reacció.

b). Polimerització aniònica

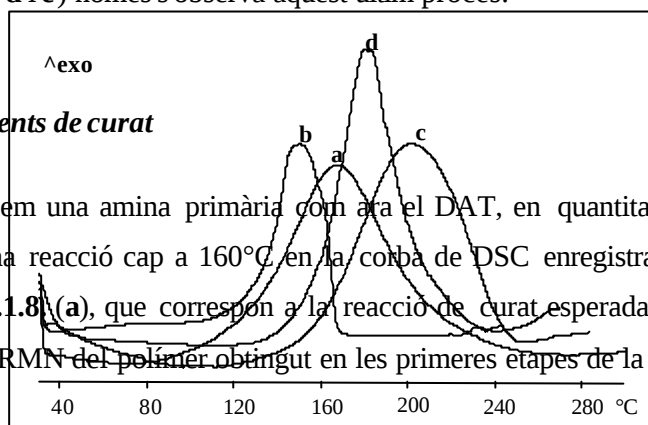
L'estudi de la polimerització de l'IHPO-Gly iniciada per un catalitzador aniònic es realitzà amb DMAP, mitjançant DSC. Es va estudiar com el fet d'afegir diferents concentracions d'amina terciària podia afectar la reacció d'entrecreuament d'aquest nou compost glicidílic.

Figura 3.1.7. Corbes de DSC de l'IHPO-Gly amb DMAP (a) 1% mol, (b) 2% mol, (c) 10% mol, (d)



20% mol, (e) 30% mol.

A la **figura 3.1.7.** es poden veure les corbes de DSC de les mescles d'IHPO-Gly que contenen un 1, 2, 10, 20, i 30% molar d'amina terciària. Podem observar que a les corbes **a** i **b**, que contenen baixes concentracions de catalitzador, apareix una exoterma a 300°C, de forma similar a l'observat en estudiar el comportament tèrmic de l'IHPO-Gly. En incrementar la concentració de catalitzador fins al 10% molar (corba **c**), apareix una nova exoterma, a menors temperatures, atribuïda al curat catalitzat per l'amina terciària. Per a concentracions elevades de catalitzador (corbes **d** i **e**) només s'observa aquest últim procés.



c). Reacció amb agents de curat

Quan utilitzem una amina primària com ara el DAT, en quantitats estequiomètriques, només s'observa una reacció cap a 160°C en la corba de DSC enregistrada, tal i com es pot veure a la **figura 3.1.8** (a), que correspon a la reacció de curat esperada, com es desprèn de l'anàlisi mitjançant RMN del polímer obtingut en les primeres etapes de la reacció.

En canvi, els resultats són diferents si utilitzem anhídrid ftàlic o hexahidroftàlic com a agents de curat polifuncionals. Així, la mescla preparada no era homogènia en el cas de l'anhídrid ftàlic, i per tant només es van poder fer proves amb l'anhídrid hexahidroftàlic. A la **figura 3.1.8. (b)** es pot observar una gran exoterma, en la corba de DSC, centrada a 150°C corresponent a la reacció d'entrecreuament.

La DICY és un dels agents de curat més àmpliament utilitzats per a les reïnes epoxi. El mecanisme de la reacció de curat de les reïnes epoxi amb DICY és complex i implica una reacció inicial entre els quatre hidrogens actius amb la reïna epoxi en presència d'un accelerador de la reacció com ara el 2-metilimidazol. El fet que s'observi la desaparició dels grups ciano i hidroxil, fa pensar que a més de la reacció més usual entre l'amina i l'epòxid, es produeix una reacció final de curat entre els grups hidroxil i ciano. Està demostrat que la relació molar d'epòxid i DICY que fa que la reacció sigui el més similar possible a la del curat amb amines primàries, és la de 3 mols d'epòxid per 1 mol de DICY⁹⁵. En aquest cas es va observar una exoterma centrada a 200°C, com es pot veure a la **figura 3.1.8. (c)**, la qual es desplaça a una temperatura de 180°C en utilitzar 2-metilimidazol com a accelerador (**figura 3.1.8. (d)**).

Figura 3.1.8. Corbes de DSC de l'IHPO-Gly amb (a) DAT, (b) HPA, (c) DICY, (d) DICY-2-imidazol.

Es va realitzar un segon escalfament dels polímers obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb catalitzadors catiònics ($\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$), catalitzadors aniònics (DMAP), i quantitats estequiomètriques d'agents de curat com ara el DAT, l'HPA o la DICY per tal d'obtenir-ne les temperatures de transició vítria (T_g). Quan l'entrecreuament es dona amb $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ o amb DMAP, obtenim reïnes de polièter que tenen T_g baixes, de 13°C i 10°C respectivament. Si l'entrecreuament es dona mitjançant una reacció de condensació, s'obtenen T_g més elevades, com en el cas del curat amb DICY ($T_g=37^\circ\text{C}$) o del curat amb DAT ($T_g=72^\circ\text{C}$), excepte en el cas de l'HPA, que formaria un polímer totalment alifàtic i per això s'obté una T_g menor, de 11°C .

3.2 Diglicidil del fosfonat de dietil-N,N-bis(2-hidroxietil)aminometil

La síntesi del diglicidil derivat del Fyrol 6 es va abordar seguint un procediment similar a l'anteriorment descrit per l'IHPO-Gly. Així doncs, es va fer reaccionar el Fyrol 6 amb EPC i NaOH en presència d'un catalitzador de transferència de fase (TBAH) (**figura 3.2.1.**). La reacció es va dur a terme a temperatura ambient, i es va seguir mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant una mescla d'elució d'acetona/metanol en relació 4:1. Les plaques es van realitzar per duplicat i, un cop eluïdes, es van revelar amb un revelador d'epòxids terminals i un revelador d'alcohols. El revelador d'epòxids no va mostrar la formació de compostos glicidílics, mentre que el revelador d'alcohols ens va mostrar la desaparició del diol de partida i la formació d'un nou alcohol, al cap d'una hora de reacció, de forma semblant al descrit en el capítol anterior

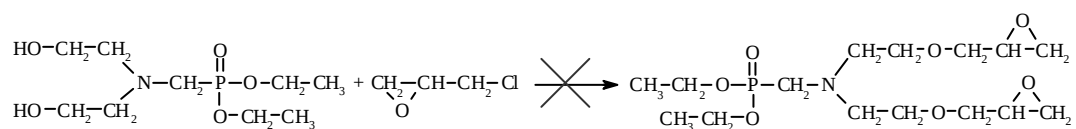


Figura 3.2.1. Esquema de la reacció del Fyrol 6 amb EPC.

Es van realitzar els espectres de ^{31}P , ^1H i de ^{13}C de RMN del producte de la reacció, per tal d'esbrinar quin compost s'havia format durant la reacció, obtenint com a resultat la mateixa estructura heterocíclica que havíem obtingut en la reacció del Fyrol 6 amb DGEBA.

Per tal de comprovar la facilitat de formació d'aquest heterocicle es va fer una prova de reacció del Fyrol 6 amb NaOH i una altra prova de reacció amb el Fyrol 6 i el TBAH, ambdues en solució de cloroform a temperatura ambient durant una hora. En el primer cas la formació del cicle és total al cap d'una hora de reacció, mentre que en el segon cas només s'aprecia l'inici de formació del cicle.

Índex

Capítol 1. Introducció i Objectius

1.1. Introducció	3
1.2. Objectius	13

Capítol 2. Síntesi de prepolímers de fòsfor

2.1. Prepolímers glicidílics derivats d'IHPO	21
2.1.1. Prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA	21
2.1.2. Prepolímer derivat d'IHPO i HEDGE	26
2.2. Prepolímers glicidílics derivats de Fyrol 6	32

Capítol 3. Síntesi de diglicidils de fòsfor

3.1. Òxid d'isobutil bis(glicidilpropil èter) fosfina (IHPO-Gly)	37
3.1.1. Síntesi i caracterització estructural de l'IHPO-Gly	37
3.1.2. Caracterització tèrmica	40
3.1.3. Reacció d'entrecreuament	42
3.2. Diglicidil del fosfonat de dietil-N,N-bis(2-hidroxietil)aminometil	47

Capítol 4. Agents de curat fosforats

4.1. Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)	51
4.1.1. Òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina	51
4.1.2. Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)	53
4.2. Bis(4-aminofenil)-bis(DOPO) (2DOPO-A)	55
4.3. Òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO)	58

Capítol 5. Reaccions de curat

5.1. Curat del prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA	63
5.2. Curat del DGEBA	65
5.3. Curat de l'IHPO-Gly	72
5.4. Curat de l'HEDGE	74
5.5. Curat del sistema IHPO-Gly/HEDGE	77
5.5.1. Entrecreuament amb DAT	78
5.5.2. Entrecreuament amb DDM	80
5.6. Curat del sistema IHPO-Gly/DGEBA	83
5.6.1. Entrecreuament amb DAT	83
5.6.2. Entrecreuament amb DDM	85

Capítol 6. Avaluació de Propietats

6.1. Estudi de les propietats mecàniques	91
--	----

6.1.1. Introducció	91
6.1.2. Sistemes derivats de DGEBA	97
6.1.3. Sistemes derivats d'IHPO-Gly	102
6.1.4. Sistemes derivats d'HEDGE	105
6.1.5. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/HEDGE	108
6.1.6. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/DGEBA	112
6.2. Estudi de les propietats tèrmiques	117
6.2.1. Introducció	117
6.2.2. Prepolímer derivat de l'IHPO i DGEBA	120
6.2.3. Sistemes derivats de DGEBA	122
6.2.4. Sistemes derivats d'IHPO-Gly	125
6.2.5. Sistemes derivats d'HEDGE	129
6.2.6. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/HEDGE	132
6.2.7. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/DGEBA	137
6.3. Estudi de les propietats ignífugues	141

Capítol 7. Part Experimental

7.1. Reactius i dissolvents	149
7.2. Tècniques de caracterització	150
7.3. Síntesi dels monòmers, prepolímers i agents de curat	154
7.4. Reaccions de polimerització	161

Conclusions

165

Bibliografia

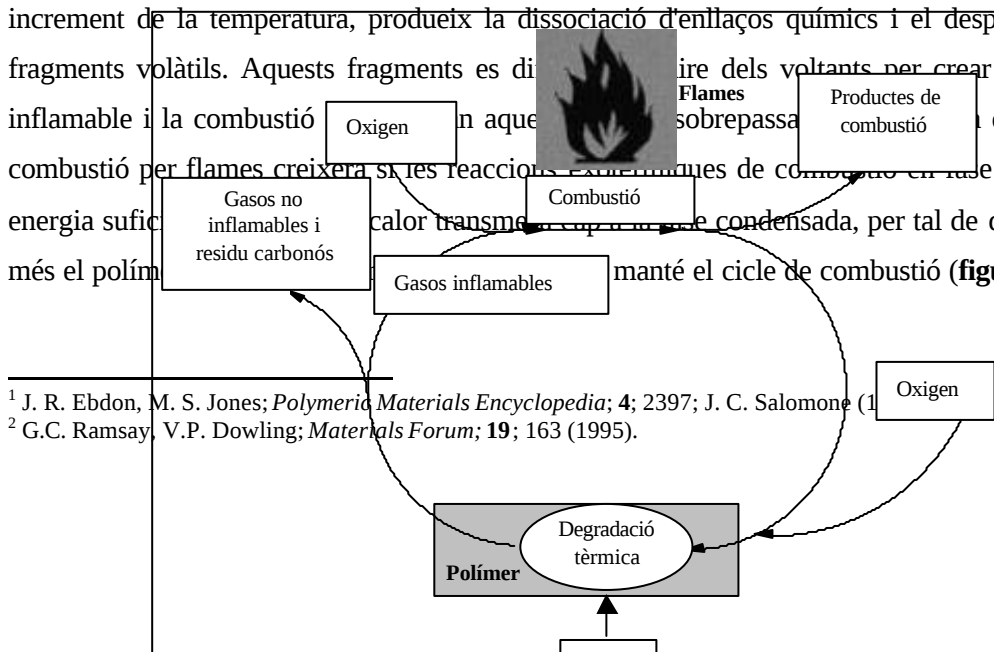
169

1.1. Introducció

Actualment els materials polimèrics, naturals i sintètics, són emprats cada vegada més i en major nombre d'àrees, i són sotmesos a condicions medi ambientals més restrictives. Els polímers orgànics són inherentment combustibles i en presència d'oxigen i d'una font de calor cremen fàcilment i ràpidament. Evidentment, el problema que això planteja no és només la pèrdua de les propietats dels materials sinó que el fum i els gasos tòxics que es desprenen són els principals responsables del perill que suposa un incendi. Així doncs, hi ha una legislació cada vegada més restrictiva relativa als assaigs d'inflamabilitat regulats per l'administració i la indústria de plàstics i el mercat de materials resistent al foc¹.

Encara que en un sentit ampli aconseguir un material retardant del foc implica molt més que la simple incorporació de substàncies resistent al foc, aquesta és l'estratègia més emprada. Un retardant del foc es pot definir com una substància incorporada en, o un tractament aplicat a, un material, que suprimeix o retarda la combustió del mateix sota condicions específiques². Aquesta definició abasta totes les característiques de la combustió, és a dir, ignició, combustió lenta i propagació de la flama, alliberament de calor, de fum i de gasos tòxics i en conseqüència inclou accepcions més limitades com retardant de la flama o supressor de fums. Ara bé, la majoria de retardants del foc són únicament retardants de la flama que a la pràctica redueixen la facilitat d'ignició i de propagació de la flama.

La combustió d'un material polimèric és un procés molt complex que involucra una sèrie d'etapes interrelacionades o independents que es donen en la fase condensada o en la fase gas, i a la interfase, enmig d'aquestes dues fases. L'etapa més important en la combustió d'un polímer és la producció de combustible, en la qual un focus de calor extern provoca un increment de la temperatura, produeix la dissociació d'enllaços químics i el desprendiment de fragments volàtils. Aquests fragments es diuen gasos inflamables i la combustió en aqueixes condicions creixera si les reaccions químiques de combustió en fase gas generen energia suficient per a mantenir el cicle de combustió (figura 1.1.1.).



¹ J. R. Ebdon, M. S. Jones; *Polymeric Materials Encyclopedia*; 4; 2397; J. C. Salomone (1995).

² G.C. Ramsay, V.P. Dowling; *Materials Forum*; 19; 163 (1995).

Figura 1.1.1. Cicle de combustió d'un polímer.

Les estratègies per reduir la inflamabilitat d'un material impliquen trencar aquest procés tant complex en una o més de les seves etapes per tal de disminuir la velocitat o canviar el mecanisme de la combustió en aquell punt¹.

Per ell mateix, un incendi crema fins que l'energia de retroalimentació de les flames és insuficient per a sostenir una mescla de vapors que es puguin cremar. Això passa quan s'ha consumit tot el material o l'oxigen disponible, o bé com a conseqüència dels canvis químics produïts en el substrat com poden ser el desprendiment de gasos retardants de la flama provinents del polímer. Tot i que aquests compostos s'utilitzen per retardar la ignició, les seves interaccions amb les flames poden aturar la combustió. Alternativament, alguns polímers presenten condensació durant un incendi, deixant un residu carbonós molt més estable, fent que l'energia requerida per volatilitzar gasos combustibles augmenti en front de l'energia de retroalimentació, i l'incendi s'apagui³.

Tots els retardants de la flama actuen, tant en la fase vapor com en la fase condensada, mitjançant mecanismes químics i físics per interferir el procés de combustió durant l'escalfament, la piròlisi, la ignició o la propagació. Així, poden intervenir per a reduir la ignició i la propagació de la flama associada, facilitant la formació de carboni o inhibint les reaccions d'autooxidació que poden tenir lloc en la zona d'ignició. La formació de carbó just per sota de la zona d'ignició facilita una pantalla tèrmica efectiva per al polímer en la zona de piròlisi, produint una reducció de la velocitat de formació de fragments gasosos combustibles, tal i com es pot veure a la **figura 1.1.2**⁴.

El residu carbonós, que es forma durant la combustió, depèn bàsicament de l'estructura dels polímers i les reaccions en fase condensada per la formació d'aquest residu normalment estan restringides a polímers que contenen grups aromàtics. Els polímers alifàtics formen poca quantitat de residu o bé no en formen perquè es descomposen en els monòmers de partida en ser escalfats. Un dels beneficis que comporta la formació d'aquest residu és la retenció en la fase sòlida que evita la possible formació d'òxids de carboni, que són volàtils, i per tant de fums⁵.

³ R. G. Gann, R. A. Dipert, M. J. Drews; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 7; 154; John Wiley & Sons (1988).

⁴ D. J. Irvine, J. A. Mc. Cluskey, I. M. Robinson; *Polym. Degrad. Stabil.*; **67**; 383 (2000).

⁵ G. Camino, L. Costa, G. Martinasso; *Polym. Degrad. Stabil.*; **23**; 359 (1989).

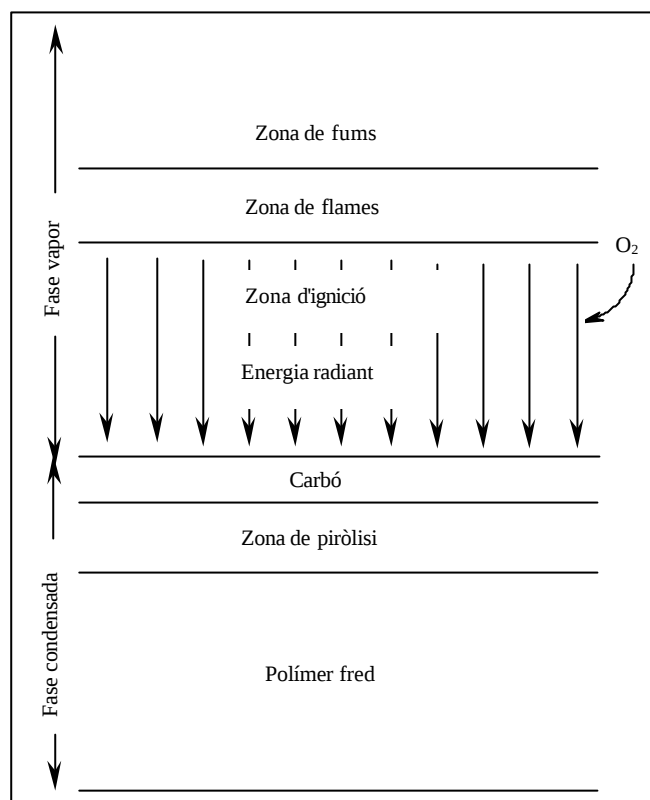


Figura 1.1.2. Representació esquemàtica de les zones d'activitat d'un polímer un cop iniciada la seva combustió.

En la combustió per flames la generació de gasos combustibles és un component crític en la propagació continuada d'aquestes. L'estratègia efectiva per a la reducció de la inflamabilitat seria la d'interferir amb el mecanisme de la degradació de tal manera que es previngués la formació de gasos combustibles volàtils. Els retardants de la flama que actuen d'aquesta manera se'ls coneix com a ignífugants actius en la fase condensada⁶.

Els retardants de la flama es classifiquen en dues categories: **additius**, que estan units mecànicament al substrat polimèric, i **reactius**, que estan units químicament al polímer, ja sigui per copolimerització, o per modificació del polímer de partida¹. Els retardants de la flama de tipus additiu, són generalment sòlids en forma de partícules disperses en la matriu que forma el polímer, i són incorporats al material polimèric mitjançant mètodes físics. Òbviament proporcionen la forma més econòmica i el camí més fàcil per promoure el retard de la flama per a polímers comercials. Tot i així, una sèrie de problemes, com ara la pobre compatibilitat, el fet

⁶ Y.-H. Kim, J. Jang, K.-G. Song, E.-S. Lee, S.-W. Ko; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 793 (2001).

que se'n requereixen grans quantitats, la miscibilitat amb la matriu polimèrica, i la reducció de les propietats mecàniques, com poden ser la resistència a l'impacte i la resistència a la tracció, afebleixen el seu atractiu⁷. Tot i que els additius poden tenir més efectes perjudicials en les propietats del polímer que els reactius, són més utilitzats generalment, ja que actualment són més barats i s'utilitzen en moltes més aplicacions⁴.

L'ús de retardants de la flama reactius té l'avantatge que aquests queden retinguts permanentment en les cadenes polimèriques, i això permet utilitzar una menor quantitat del compost per poder donar cert grau de retard en la formació de la flama, i per tant té menys influències en les propietats físiques i mecàniques del polímer⁸⁻¹⁰. L'aplicació de retardants de la flama reactius implica tant el disseny de nous polímers com la modificació de polímers ja existents mitjançant la copolimerització amb unitats retardants de la flama^{11,12}.

Encara que en els darrers anys s'ha produït un increment en el nombre d'heteroelements emprats com a compostos retardants de la flama, el mercat es troba dominat pels compostos que contenen halògens, especialment clor i brom. Aquests compostos resulten especialment efectius ja sigui com a additius o com a reactius, i de forma general, els compostos bromats són més efectius que els clorats, però molt més cars i menys estables tèrmicament i fotoquímicament a causa de la presència d'enllaços C-Br més febles. Tot i així, la utilització de compostos halogenats presenta un inconvenient important: incrementen les quantitats de fums i productes de descomposició tòxics que es desprenen durant la combustió del polímer, especialment dibenzofurans i dibenzodioxines polihalogenades. En conseqüència, representen un perill de contaminació medi ambiental que en els darrers temps es qüestiona àmpliament. D'altra banda, l'ús de materials halogenats produeix l'alliberament de gasos fortament àcids com HCl i HBr, que poden causar problemes als pulmons. Totes aquestes raons fan que la percepció pública de l'impacte sobre el medi ambient del reciclatge i la combustió dels retardants de la flama halogenats hagi esdevingut un tema de gran interès i un repte futur consisteix a trobar nous sistemes resistents al foc no halogenats, en què el polímer sigui difícil de cremar a la temperatura de la degradació però sigui fàcilment combustible en un procés d'incineració.

⁷ S.-Y. Lu, I. Hamerton; *Prog. Polym. Sci.*; **27**; 1661 (2002).

⁸ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu, R.-J. Jeng, C. Ma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **59**; 1619 (1996).

⁹ C. S. Wang, C. H. Lin; *Polymer*; **40**; 747 (1999).

¹⁰ D. Matheu, C. P. R. Nair, K. N. Ninan; *Polym. Int.*; **49**; 48 (2000).

¹¹ J. R. Ebdon, D. Price, B. J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, J. G. Milnes, L. K. Cunliffe; *Polym. Degrad. Stabil.*; **69**; 267 (2000).

¹² D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, C. S. Konkel; *Polym. Degrad. Stabil.*; **74**; 441 (2001).

Els polímers que contenen fòsfor es coneixen des de fa molts anys per la seva propietat de ser retardants de la flama, i actualment es pensa que poden substituir als polímers halogenats perquè produeixen menys gasos tòxics durant la seva combustió¹³.

Els retardants de la flama a base de fòsfor poden ser actius en la fase vapor o en la fase condensada, o bé operar simultàniament mitjançant ambdós mecanismes. Els àcids fosfòrics que es formen mitjançant la degradació tèrmica d'un compost organofosforat, produeixen àcids polifosfòrics en degradacions posteriors, els quals esterifiquen i catalitzen la deshidratació del polímer que està pirolitzant, i posteriorment promouen la formació de compostos insaturats que formen el que s'anomena residu carbonós (**figura 1.1.3**). Els àcids polifosfòrics no volàtils inhibeixen les reaccions de piròlisi produint simultàniament el residu carbonós que actua com a recobriment, el qual és resistent fins i tot a temperatures més elevades i protegeix el polímer de l'atac de l'oxigen i de la calor irradiada. A més dels àcids polifosfòrics també es formen fosfites en menor proporció, els quals redueixen l'oxidació del carboni, afavorint la formació del residu carbonós. Això explica perquè els retardants de la flama que contenen fòsfor són bons supressors de la incandescència^{14,15}.

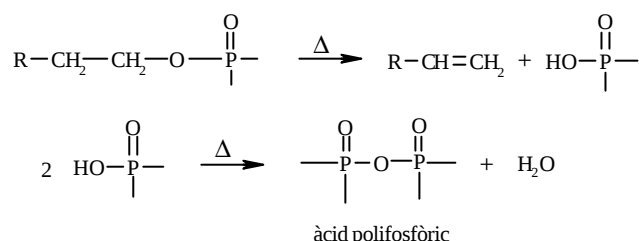


Figura 1.1.3. Esquema de la degradació tèrmica d'un compost organofosforat.

Hi ha diferents tipus de compostos de fòsfor que són retardants de la flama: fosfines, òxids de fosfina, compostos de fosfoni, fosfonats, fòsfor vermell, fosfites i fosfats⁸. Els compostos més atractius com a retardants de la flama són els òxids de fosfina orgànics gràcies a l'estabilitat hidrolítica que comporta l'enllaç P(O)-C, que es pot incorporar químicament a diferents macromolècules¹⁶. A més a més, es tracta d'una estructura molt polar que pot formar

¹³ G.-S. Liou, S.-H. Hsiao; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 1786 (2001).

¹⁴ S. Hörold; *Polym. Degrad. Stabil.*; **64**; 427 (1999).

¹⁵ S. V. Levchik, G. F. Levchik; G. Camino, L. Costa; *J. Fire Sci.*; **13**; 43 (1995).

¹⁶ L.-S. Wang, X.-L. Wang, G.-L. Yan; *Polym. Degrad. Stabil.*; **69**; 127 (2000).

enllaços forts per ponts d'hidrogen fàcilment¹⁷. Així doncs, els polímers que contenen òxids de fosfina, a més de ser retardants de la flama i ser molt estables, tenen temperatures de transició vítria elevades¹⁸.

Entre els principals mercats que requereixen materials resistents a la flama, les indústries relacionades amb la construcció, el transport i els components elèctrics i electrònics són les més importants¹⁹. Les reïnes epoxi s'utilitzen en aquestes àrees per a compostos moldejats, recobriments superficials, materials encapsulats, adhesius, etc... atès que ofereixen algunes característiques excel·lents com són una elevada resistència química, a la humitat i als dissolvents, duresa suficient, bones propietats mecàniques i elèctriques i alta adhesivitat a molts substrats. Tot i així, el seu desavantatge més gran és el fet que són molt més inflamables que altres termoestables comparables a aquests materials, ja que tenen una reduïda tendència a carbonitzar. Actualment, hi ha una gran demanda de reïnes epoxi retardants de la flama a causa del seu ampli ventall d'aplicacions, i com a conseqüència de la introducció d'una legislació més estricta respecte la seva inflamabilitat. No és d'estranyar doncs, que s'hagi fet un gran esforç per tal de millorar la resistència al foc d'aquests polímers²⁰.

Com ja s'ha esmentat, els retardants de la flama orgànics que contenen fòsfor influencien la reacció que té lloc en la fase condensada. La seva efectivitat depèn de l'estructura química del polímer, i s'ha demostrat que aquests compostos organofosforats, a més de generar quantitats negligibles de gasos tòxics i de fums en la seva combustió, són particularment efectius en materials amb un elevat contingut en oxigen com és el cas de les reïnes epoxi.

Així doncs, els òxids de fòsfor són molt eficients com a retardants de la flama en reïnes epoxi, tot i que no s'utilitzen comercialment. Els grups organofosforats han estat directament introduïts a la reïna epoxi aprofitant la reactivitat dels grups P-OH de fosfats d'alquil o d'aril amb anells oxirànics²¹. Les reïnes de DGEBA/DDS químicament modificades amb fosfats de dialquil mostren millors propietats de resistència al foc que les corresponents formulacions de reïnes que contenen fosfats com a additius. Els millors resultats de retardament de la flama en

¹⁷ E. D. Weil; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **11**; 96; J. Wiley & Sons (1988).

¹⁸ T. D. Dang, N. C. Thiering, W. A. Feld, N. Venkatasubramanian, C. A. Cerbus, F. E. Arnold; *Polym. Prep.*; **41**; 1213 (2000).

¹⁹ J.D. Innes; *Flame retardant and their market materials. Flame retardants-101: basis dynamics, past efforts create future opportunities*; Pag. 61 Baltimore; Fire Retardant Chemicals Association (1996).

²⁰ B. Costes, Y. Henry, G. Muller, A. Lindsay, M. Buckingham, D. Stevenson, G. Camino, S. Levchik, L. Costa, P. L. Chambers, C. M. Chambers, A. C. Kennedy; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 305 (1996).

²¹ D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse; *J. Appl. Polym. Sci.*; **62**; 1855 (1996).

reïnes epoxi s'han aconseguit, però, quan s'utilitzen compostos oxirànics o bé agents de curat que contenen fòsfor²². En el primer cas normalment s'obté major retardament de la flama a causa de la incorporació d'una major proporció de fòsfor. S'han descrit nombrosos epòxids basats en òxids de fosfina i fosfats, i diamines fosforades com agents de curat, les estructures d'alguns dels quals es recullen a la **figura 1.1.4**²³⁻⁴⁴.

- ²² T. J. Hartle, N. J. Sunderland, M. B. McIntosh, H. R. Allcock; *Macromolecules*; **33**; 4307 (2000).
- ²³ J. Z. Li, S. Y. Chen, X. M. Xu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **40**; 417 (1990).
- ²⁴ M. R. Buchingham, A. J. Lindsay, D. E. Stevenson, G. Muller, E. Morel, B. Costes, Y. Henry; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 311 (1996).
- ²⁵ W. K. Chin, M. D. Shau; *Polymeric Materials Encyclopedia*; **4**; 2210; J. C. Salomone (1996).
- ²⁶ Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, L. H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**; 1789 (1996).
- ²⁷ Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, L. H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**; 613 (1996).
- ²⁸ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **35**; 565 (1997).
- ²⁹ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, Y.-S. Chiu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **63**; 895 (1997).
- ³⁰ C. S. Cho, L. V. Chen, S. C. Fu, T. R. Wu; *J. Polym. Res.*; **5**; 59 (1998).
- ³¹ S.V. Levchick, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes; *Polym. Degrad. Stabil.*; **60**; 169 (1998).
- ³² A. D. La Rosa, S. Failla, P. Finocchiario, A. Recca, V. Siracusa, J. T. Carter, P. T. McGrail; *J. Polym. Eng.*; **19**; 151 (1999).
- ³³ A. D. La Rosa, A. Recca, J. T. Carter, Mc Grail; *Polymer*; **40**; 4093 (1999).
- ³⁴ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Eur. Polym. J.*; **36**; 443 (2000).
- ³⁵ M. A. Hickner, A. Banthia, J. E. McGrath; *Polym. Prepr.*; **41**; 1372 (2000).
- ³⁶ D. J. Klein, R. G. Bryant; *Polym. Prepr.*; **41**; 1264 (2000).
- ³⁷ K.U. Jeong, I. Y. Park, I. C. Kim, T. H. Yoon; *J. Appl. Polym. Sci.*; **80**; 1198 (2001).
- ³⁸ R.-J. Jeng, J.-R. Wang, J.-J. Lin, Y.-L. Liu, Y.-S. Chiu, W.-C. Su; *J. Appl. Polym. Sci.*; **82**; 3526 (2001).
- ³⁹ M.-D. Shau, C.-W. Lin, W.-H. Yang, H.-R. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **84**; 950 (2002).
- ⁴⁰ S. P. Bhuniya, S. Maiti; *Eur. Polym. J.*; **38**; 195 (2002).
- ⁴¹ Y. L. Liu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **40**; 359 (2002).
- ⁴² P. Khurana, S. Aggarwal, A. K. Narula, V. Choudary; *J. Appl. Polym. Sci.*; **87**; 1345 (2003).
- ⁴³ S. Zhu, W. Shi; *Polym. Int.*; **53**; 266 (2004).
- ⁴⁴ W. Liu, R. J. Varley, G. P. Simon; *J. Appl. Polym. Sci.*; **92**; 2093 (2004).

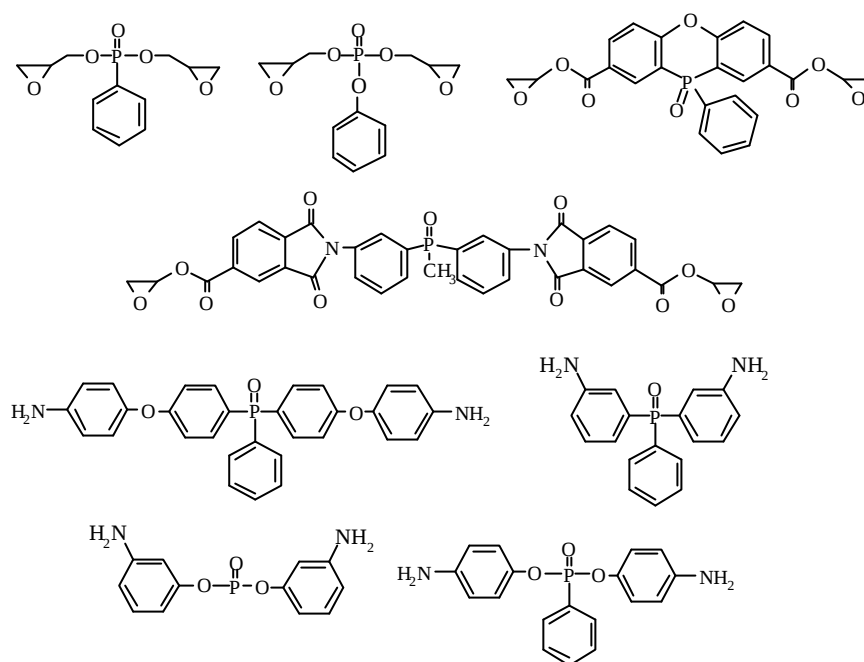


Figura 1.1.4. Estructures d'epòxids i d'agents de curat basats en òxids de fosfina i fosfats.

Tots aquests compostos sintetitzats al llarg dels anys a partir d'àcids fosfòrics, fosfònics o fosfínics contenen enllaços P-O-C poc estables⁴⁵. Com a conseqüència fóra desitjable que el fòsfor estigués directament enllaçat al carboni, ja que l'enllaç P-C en un fosfonat és més estable a la hidròlisi que l'enllaç P-O-C d'un fosfat i més estable que l'enllaç P-H en un dialquil fosfit. Així i tot, l'enllaç P-C es trenca just abans que l'enllaç C-C a causa de la seva menor energia atòmica⁴⁶, fet que afavoreix la formació de la capa carbonosa que podrà protegir la resta del polímer de la degradació.

Recentment s'han sintetitzat alguns diglicidilèters partint de l'òxid de 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantrè] (DOPO), un compost rígid i voluminós^{47,48}. Tots els aril fosfinats derivats del DOPO contenen enllaços P-O-C, però tenen una estabilitat tèrmica inusualment elevada, que s'atribueix al grup O=P-O que està protegit pels grups fenilens. A la **figura 1.1.5.** es mostren algunes estructures derivades del DOPO com a exemples del que hi ha descrit a la literatura⁴⁹⁻⁵⁵. En el nostre grup d'investigació es va dur a terme la síntesi i la polimerització de

⁴⁵ Ed. Weil; *Phosphorus-containing Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **11**; New York: Wiley (1988).

⁴⁶ U. Quittmann, L. Lecamp, W. El Khatib, B. Youssef, C. Brunel; *Macromol. Chem. Phys.*; **202**; 628 (2001).

⁴⁷ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Polymer*; **39**; 5819 (1998).

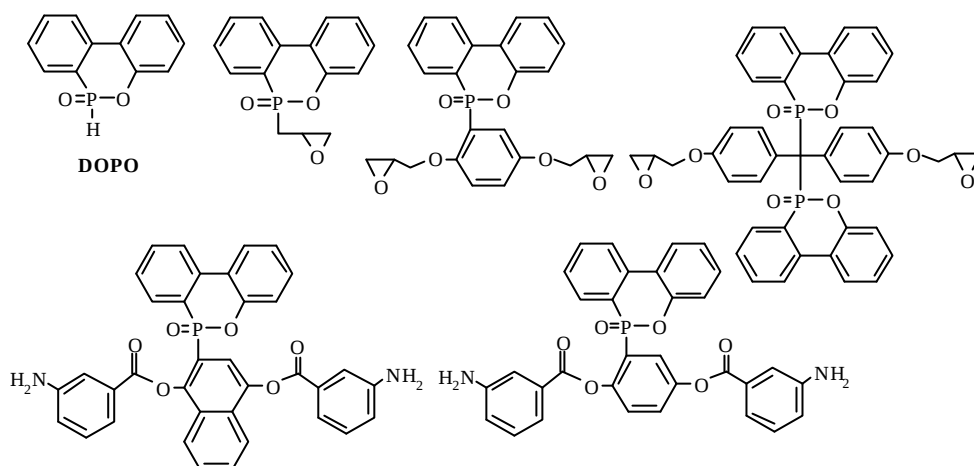
⁴⁸ Y. L. Liu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **83**; 1697 (2002).

⁴⁹ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *J. Appl. Polym. Sci.*; **73**; 353 (1999).

l'únic glicidil fosfinat que contenia el DOPO, on el grup glicidílic estava unit directament a l'àtom de fòsfor⁵⁶.

Figura 1.1.5. Estructures d'epòxids i d'agents de curat basats en DOPO.

1.2. Objectius



Els objectius d'aquest treball són la síntesi i l'entrecreuament de noves reïnes epoxi fosforades, i l'estudi de les seves propietats tèrmiques, mecàniques i de retard de la flama. Com ja hem mencionat anteriorment, la introducció del fòsfor es pot fer en el monòmer glicidílic, o bé en l'agent de curat.

⁵⁰ C. S. Cho, L. W. Chen, Y. S. Chiu; *Polym. Bull.*; **41**; 45 (1998).

⁵¹ C. S. Cho, S. C. Fu, L. W. Chen, T. R. Wu; *Polym. Int.*; **47**; 203 (1998).

⁵² C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **37**; 3903 (1999).

⁵³ C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **74**; 1635 (1999).

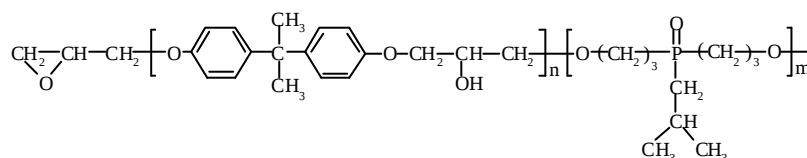
⁵⁴ C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **75**; 429 (2000).

⁵⁵ C. H. Lin, C. Y. Wu, C. S. Wang; *J. Appl. Polym. Sci.*; **78**; 228 (2000).

⁵⁶ M. J. Alcón, M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz; *Macromol Rapid Commun.*; **22**; 1265 (2001).

En la nostra recerca per trobar nous compostos glicídics que continguin fòsfor, amb una gran estabilitat química i tèrmica, sense enllaços senzills P-O, hem considerat els òxids de fosfina. La natura d'aquest grup proporciona propietats de retard de la flama en termoestables, i alhora la polaritat de l'enllaç P=O augmenta la capacitat de formar enllaços per ponts d'hidrogen del compost epoxi resultant, millorant les propietats adhesives a diversos substrats^{57,58}. Per complir els requisits respecte de les propietats tèrmiques, molts dels compostos organofosforats preparats com a reïnes epoxi retardants de la flama estan basats en compostos aromàtics, els requeriments estructurals dels quals limiten el contingut de fòsfor en l'estructura, i poden afectar les seves propietats, fent-ne difícil la seva manipulació⁵⁹. Per aquesta raó es va pensar en els beneficis que comportaria la incorporació del grup òxid de fosfina en una reïna epoxi d'estructura alifàtica.

Els òxids de fosfina que contenen diols s'utilitzen en reïnes epoxi com a retardants de la flama^{60,61}. En aquest estudi utilitzarem l'òxid d'isobutil bis(hidroxipropilèter) fosfina (IHPO) com a material de partida per a sintetitzar prepolímers diglicídics, mitjançant la seva reacció amb el diglicidilèter del bisfenol A (DGEBA). Així aconseguirem un prepolímer de fòsfor amb l'estructura del DGEBA, incorporant doncs el fòsfor en una reïna, les propietats de la qual són



àmpliament conegudes (**figura 1.2.1.**).

Figura 1.2.1. Estructura del prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA.

Per tal de poder dur a terme una comparació entre compostos aromàtics i alifàtics, es sintetitzarà un compost alifàtic i diglicidílic nou, amb el qual es podrà allargar la cadena del diol fosforat, de forma anàloga al prepolímer anterior. Per aquesta raó es sintetitzarà l'1,6-

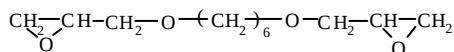
⁵⁷ S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shobha, T. E. Glass, M. Shankarapandian, A. R. Shultz, J. E. McGrath; *Macromolecules*; **34**: 8051 (2001).

⁵⁸ H. K. Shobha, H. Johnson, M. Shankarapandian, Y. S. Kim, P. Rangarajan, D. G. Baird, J. E. McGrath; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**: 2904 (2001).

⁵⁹ Y. L. Liu, Y. C. Chiu, C. S. Wu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **87**; 404 (2003).

⁶⁰ E. R. Fretz, J. Green; *US Patent* 4,345,059 (1982).

⁶¹ E. R. Fretz, J. Green; *US Patent* 4,380,571 (1983).



Una altra manera d'introduir el fòsfor en reïnes epoxi, és mitjançant l'agent de curat. Com ja hem mencionat anteriorment, a la literatura trobem descrits l'increment dels efectes de retard de la flama que s'aconsegueixen en curar monòmers glicídics amb amines primàries organofosforades⁶²⁻⁶⁶. També cal pensar en l'increment de la proporció de fòsfor que s'aconsegueix en curar compostos glicídics que continguin àtoms de fòsfor en la seva estructura amb amines fosforades, fent que es pugui variar el contingut final de fòsfor en la reïna polimèrica obtinguda.

Una de les amines més utilitzades és l'òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)⁶⁷⁻⁶⁹ (**figura 1.2.6.**), i compostos anàlegs⁷⁰⁻⁷⁸. En aquest treball sintetitzarem el BAMPO i l'utilitzarem per a curar els nous compostos glicídics. Els resultats que obtinguem els compararem amb els obtinguts del curat del DGEBA amb el BAMPO.

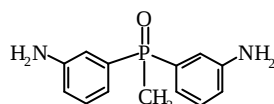


Figura 1.2.6. Estructura de l'òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO).

També es sintetitzarà una altra amina derivada del DOPO (**figura 1.2.7.**)⁴¹, per tal d'introduir a la reïna epoxi, tant les característiques de retardant de la flama que li conferirà el fòsfor, com l'especial estabilitat d'aquest sistema. En aquest cas també la utilitzarem per curar els compostos glicídics sintetitzats, i comparar els resultats amb l'amines anteriors.

⁶² I. K. Varma, U. Gupta; *J. Macromol. Sci.-Chem.*; **A23**; 19 (1986).

⁶³ J.-Y. Shieh, C.-S. Wang; *Polymer*; **42**; 7617 (2001).

⁶⁴ P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 390 (2001).

⁶⁵ P. Jain, V. Choudhary, I. K. Varma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **84**; 2235 (2002).

⁶⁶ C.-F. Yeh, T.-S. Wang, J.-Y. Cherng, J.-H. S. Kuo, M.-D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.*; **86**; 141 (2002).

⁶⁷ W.-K. Chin, M.-D. Shau, W.-C. Tsai; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **33**; 373 (1995).

⁶⁸ S.V. Levchick, G. Camino, L. Costa, M. P. Luda; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 317 (1996).

⁶⁹ G. Camino; *Chemistry and Technology of Polymer Additives*; 7; S. Al-Malaika, A. Golovy, C. A. Wilkie editors; Oxford (1999).

⁷⁰ T.-S. Wang, J.-K. Perng, M.-D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.*; **74**; 413 (1999).

⁷¹ S. Alarm, V. G. Jayakumari, L. D. Kandpal, G. N. Mathur; *Indian J. Eng. Mater. S.*; **6**; 93 (1999).

⁷² Y. L. Liu, Y. L. Liu, R. J. Jeng, Y.-S. Chiu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 1716 (2001).

⁷³ T.-S. Wang, J.-F. Yeh, M.-D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.*; **59**; 215 (1996).

⁷⁴ K. Miyatake, A. S. Hay; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 1854 (2001).

⁷⁵ C. S. Wu, Y. L. Liu, Y.-S. Chiu; *Polymer*; **43**; 1773 (2002).

⁷⁶ W.-J. Shu, B.-Y. Yang, W.-K. Chin, L.-H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **84**; 2080 (2002).

⁷⁷ K. U. Jeong, Y.-J. Jo, B.-Y. Myung, T.-H. Yoon; *Polym. Prep.*; **42**; 512 (2001).

⁷⁸ K. U. Jeong, Y.-J. Jo, T.-H. Yoon; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 3335 (2001).

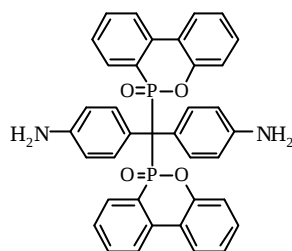


Figura 1.2.7. Estructura de la 2DOPO-A.

Finalment, un altre compost organofosforat que trobem descrit a la literatura, però que ha estat molt poc estudiat, és l'òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO)⁷⁹ (**figura 1.2.8**), que a més de tenir enllaços P-C té enllaços P-N que poden servir per poder avaluar el sinergisme del fòsfor i el nitrogen. En aquest treball en realitzarem l'estudi del curat amb els compostos diglicídics sintetitzats i amb el DGEBA, de manera que puguem comparar els resultats obtinguts amb els del BAMPO i la 2DOPO-A.

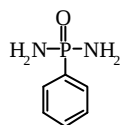


Figura 1.2.8. Estructura de l'òxid P-diamidafenilfosfina (DAPPO).

Aquest treball s'ha estructurat en diferents apartats: aquesta introducció, en què s'intenta emmarcar el treball i assenyalar l'interès de l'estudi i dels objectius a assolir, i sis capítols en els quals es discutiran els resultats obtinguts tant de la síntesi com de les propietats dels materials preparats, i es recolliran els procediments experimentals emprats. A més a més, s'inclouen els apartats corresponents a les conclusions i a la bibliografia.

⁷⁹ P.-L. Kuo, J.-S. Wang, P.-C. Chen, L.-W. Chen; *Macromol. Chem. Phys.*; **202**; 2175 (2001).

7.1. Reactius i dissolvents

Els dissolvents d'ús habitual al laboratori foren purificats mitjançant destil·lació abans de la seva utilització. L'amoníac gas (Carbueros Metálicos) fou utilitzat sense purificar, igual que l'àcid sulfúric (Prolabo), l'àcid nítric (Prolabo), l'àcid clorhídric (Prolabo), el sulfat magnèsic (Panreac), l'hidrogencarbonat de sodi (Prolabo) i l'hidròxid de sodi (Scharlau). La sílica gel utilitzada (Merck) era de tamany entre 0.040 i 0.060 mm.

L'òxid d'isobutil bis(hidroxipropil) fosfina és comercial, i fou cedit per Cytec Canada Inc. (de nom comercial Cyagard RF1243); l'òxid de 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantrè] (DOPO), fou cedit per l'empresa Aismalibar; tots dos es van utilitzar sense purificació prèvia. L'òxid de metildifenilfosfina (Aldrich), l'òxid de P-diclorofenilfosfina (Aldrich), la 4,4'-diaminobenzofenona (Aldrich), l'epiclorohidrina (EPC) (Fluka), l'1,6-hexandiol (Aldrich), el diglicidilèter del Bisfenol A (DGEBA, de nom comercial Epikote 828, Pes Equivalent (Teòric: 190g/eq; Experimental: 192.4g/eq)) (Shell), l'hidrogen sulfat de tetrabutilamoni (TBAH) (Aldrich) i el clorur d'estany dihidratat (Panreac) foren utilitzats sense purificació prèvia.

Els agents de curat 2,4-diaminotoluè (DAT) (Aldrich), 4,4'-diaminodifenilmetà (DDM) (Aldrich), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (Aldrich), hexametilendiamina (HMDA) (Merck), diciandiamida (DICY) (cedit per Aismalibar), trifluorur de bor monoetilamina (BF₃·MEA) (Aldrich), trifluorur de bor dietilèter (BF₃·Et₂O) (Aldrich), anhidrid ftàlic (Fluka) i anhidrid hexahidroftàlic (Fluka) també es van utilitzar sense purificació prèvia.

3.2. Tècniques de caracterització

Anàlisi elemental

Les anàlisis quantitatives del contingut en carboni, hidrogen i nitrogen es van realitzar amb un microanalitzador Carlo Erba EA 1108.

Els continguts en fòsfor es van determinar mitjançant un espectròmetre d'emissió per plasma Perkin Elmer 400. Les mostres es van sotmetre prèviament al mètode de digestió

corresponent a la normativa EPA (Environmental Protection Agency) en l'apartat de “*Microwave Assisted Acid Digestion*”, amb l'objectiu de reduir les interferències de matèria orgànica.

Anàlisis termodinamomecàniques (DMTA)

Els assajos termodinamomecànics van ser enregistrats en un aparell TA DMTA 2980, treballant amb les fixacions de flexió en tres punts per a mesurar les diferents transicions tèrmiques (mòduls d'emmagatzemament i pèrdua, E' i E'' , a més de la $\tan \delta$) en un interval de temperatures entre -100°C i $+250^{\circ}\text{C}$. Es va treballar a velocitats d'escalfament de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i una freqüència de 1Hz. Les mostres analitzades eren de geometria rectangular i tenien un gruix al voltant dels 2 mm. Les dades obtingudes foren analitzades mitjançant el programari Universal Analysis subministrat per TA instruments.

Anàlisis termogravimètriques (TGA)

Les anàlisis termogravimètriques van ser realitzades mitjançant una termobalança Mettler Toledo. Les mostres analitzades es trobaven al voltant dels 5 mg de pes. L'interval de treball era entre els 50°C i els 800°C essent $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la velocitat d'escalfament emprada, sota atmosfera de nitrogen o aire sintètic amb un flux de 100 ml/min. Les dades foren analitzades mitjançant el programari Mettler STAR.

La calibració de la temperatura es va realitzar emprant dos estàndars, un d'indi (p. f. = 156.6°C) i l'altre d'alumini (p. f. = 660.4°C). Es van mesurar les temperatures d'inici del procés de degradació així com les temperatures en les que la velocitat d'aquest procés era màxima a més del residu carbonós a 700°C .

Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

Els estudis calorimètrics es van dur a terme amb els equips Mettler DSC821e i Mettler DSC822e. El tractament de les dades es va realitzar amb el programa STAR de la mateixa casa comercial. Es va treballar amb 5 mg de mostra aproximadament, utilitzant càpsules d'alumini perforades i sota atmosfera inert (N_2) amb un flux de 100 ml/min.

Les experiències dinàmiques per determinar les entalpies de curat de les barreges preparades es van realitzar a una velocitat d'escalfament de 10°C/min, mentre que per determinar les temperatures de transició vítria (Tg) la velocitat d'escalfament fou de 20°C/min.

La calibració de temperatures es va dur a terme utilitzant mostres estàndard d'indi (p. f. = 156.6°C) i zinc (p. f. = 419.5°C). El flux de calor es va calibrar amb una mostra d'indi.

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C i ^{31}P

Els espectres de RMN de ^1H , ^{13}C i ^{31}P van ser enregistrats en un espectròmetre Varian Gemini 300 o 400 amb transformada de Fourier, operant a 300 MHz o 400 MHz per ^1H , a 75.4 MHz o 100.6 MHz per ^{13}C , i a 161.9 MHz per ^{31}P . Els dissolvents emprats van ser cloroform deuterat (CDCl_3) i aigua deuterada (D_2O). Els desplaçaments s'indiquen en ppm prenent com a referència interna el tetrametilsilà (TMS) en el cas de ^1H i ^{13}C , i un capil·lar d'àcid fosfòric (H_3PO_4) en el cas de ^{31}P .

Revelador d'epòxids terminals

La solució reveladora d'epòxids es va preparar en dissoldre 5 g de iodur de sodi i 0.5 g de roig de metil en 100 ml d'n-butanol sec. El revelat de les plaques es realitzà per polvorització de la solució sobre la placa eluïda i posterior escalfament d'aquesta. Els senyals corresponents a l'epòxid terminal destaquen en groc sobre el fons rosat.

Revelador d'alcohols

La solució reveladora d'alcohols es va preparar en dissoldre 0.5 g de vainillina i 2 ml d'àcid sulfúric en 100 ml d'èter etílic. El revelat de les plaques es realitzà en submergir la placa en la solució reveladora i posterior escalfament d'aquesta. Els senyals corresponents a alcohols destaquen en lila fosc sobre fons rosat clar. També revela els senyals d'epòxid.

Determinació de l'equivalent epòxid

Per a la determinació de l'equivalent epòxid es va emprar el mètode de Jay⁸² i Djistra-Dahmen⁸³ en la variant Ciba⁸⁴.

Es pesa una quantitat de la mostra a determinar de l'ordre de 0.001 equivalents, amb precisió de deumilèssima de gram, dins d'un erlenmeyer de 100 ml, i es dissol en 10 ml de

cloroform assecat sobre tamís molecular. S'hi afegeixen 10 ml d'àcid acètic glacial i 2.5 g de bromur de tatraetilamoni. S'agita la mescla mecànicament fins a la total dissolució dels reactius i s'hi addicionen dues gotes d'una dissolució acètica de violeta cristall.

Al mateix temps es prepara una dissolució d'àcid perclòric en àcid acètic 0.1 N, a partir de la dissolució de 0.1 equivalents de HClO_4 (8.61 ml) en un volum d'àcid acètic que s'enrasa a un litre després d'afegir 40 ml d'anhidrid acètic (prèviament destil·lat per tal d'eliminar les impureses que enfosqueixen la dissolució). La dissolució d'àcid perclòric s'estandarditza valorant dissolucions d'un pes conegut (aproximadament 0.16 g) de ftalat àcid de potassi en àcid acètic, utilitzant com a indicador la solució de violeta cristall en àcid acètic, i prenent com a punt final el canvi de color a verd.

Finalment es valora la dissolució de la mescla amb la dissolució de l'àcid perclòric, realitzant abans un assaig en blanc. L'equivalent epòxid es calcula a partir de l'expressió:

$$\text{E.E.} = W / [(A-B) * N]$$

Essent:

W: pes de la substància problema expressat en mg.

A: volum d'àcid perclòric consumit a la valoració de la mostra problema en ml.

B: volum d'àcid perclòric en ml consumit a la determinació del blanc.

N: normalitat de la dissolució d'àcid perclòric en àcid acètic.

Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell Büchi 510 Melting Point, utilitzant capil·lars oberts.

Test UL-94 V modificat¹²⁹

Aquest test d'Underwriters Laboratories és un mètode similar als estàndards de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) o Nacional Fire Protection Association (NFPA).

Les mostres es van preparar seguint la mateixa metodologia que per a les mostres de l'anàlisi dinamomecànic. Així, els materials es van curar seguint tots una mateixa pauta de curat i postcurat en motlles realitzats amb vials prèviament

d'àcid perclòric s'estandarditza valorant dissolucions d'un pes conegut (aproximadament 0.16 g) de ftalat àcid de potassi en àcid acètic, utilitzant com a indicador la solució de violeta cristall en àcid acètic, i prenent com a punt final el canvi de color a verd.

Finalment es valora la dissolució de la mescla amb la dissolució de l'àcid perclòric, realitzant abans un assaig en blanc. L'equivalent epòxid es calcula a partir de l'expressió:

$$E.E. = W / [(A-B) * N]$$

Essent:

W: pes de la substància problema expressat en mg.

A: volum d'àcid perclòric consumit a la valoració de la mostra problema en ml.

B: volum d'àcid perclòric en ml consumit a la determinació del blanc.

N: normalitat de la dissolució d'àcid perclòric en àcid acètic.

Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell Büchi 510 Melting Point, utilitzant capil·lars oberts.

Test UL-94 V modificat¹²⁹

Aquest test d'Underwriters Laboratories és un mètode similar als estàndards de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) o Nacional Fire Protection Association (NFPA).

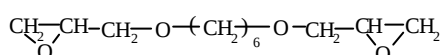
Les mostres es van preparar seguint la mateixa metodologia que per a les mostres de l'anàlisi dinamomecànic. Així, els materials es van curar seguint tots una mateixa pauta de curat i postcurat en motlles realitzats amb vials prèviament sil·lanitzats, per evitar l'adhesió de les mostres als motlles. Un cop curades es van extreure les mostres dels vials, i es van tallar totes de manera que tinguessin una geometria rectangular amb les mateixes dimensions.

La mostra es penja verticalment, col·locant a sota un tros de cotó fluix, i és sotmesa a dues ignicions de 10 segons amb una flama d'un cremador Bunsen de 25 mm de longitud. La separació entre la part superior del cremador i la part inferior de la mostra ha de ser de 10 mm.

Després de la primera ignició s'elimina la flama i es registra el temps d'autoextinció del material (t_1). Es realitza una segona ignició, enregistrant novament el temps d'autoextinció (t_2). Finalment es comprova si es produeix o no el degoteig de la mostra sobre el cotó fluix. S'obté una classificació V-0 quan els temps d'autoextinció, t_1 i t_2 , per a cada assaig són menors o iguals a 10 segons i no s'observa degoteig. La classificació és V-1 quan els temps d'autoextinció són menors o iguals a 30 segons i no s'observa degoteig, i serà V-2 quan essent els temps d'autoextinció menors o iguals a 30 segons sí que s'observa degoteig.

7.3. Síntesi dels monòmers, prepolímers i agents de curat

1,6-Hexildiglicidilèter (HEDGE)⁸⁸

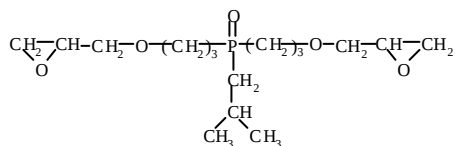


En un matràs s'agiten 10 g (0.25 mol) de NaOH en 32 ml (0.40 mol) d'epiclorohidrina a temperatura

ambient. S'hi addicionen 776 mg (2.32 mmol) d'hidrogensulfat de tetrabutilamoni (TBAH), s'agita vigorosament, i s'addicionen lentament 4.72 g (40 mmol) d'1,6-hexandiol, deixant la mescla a temperatura ambient en constant agitació fins que s'acabi la reacció. Es fa el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant una mescla d'acetona/metanol (4:1) com a eluent, i dos reveladors, el revelador d'epòxids i el revelador d'alcohols. La reacció es dona per acabada a les 2 hores d'haver-se iniciat. La mescla de reacció es filtra, i es renta amb diclorometà. Després es concentra al rotavapor i es purifica mitjançant destil·lació a pressió reduïda (p. eb. = 75°C, 0.1 mmHg), obtenint 3 g (rendiment 63%) d'un oli incolor. **Pes Equivalent:** Calculat: 115.16 g/eq; Experimental: 120.88 g/eq. **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 3.7 (dd, 2H); 3.5 (s, 2H); 3.4 (dd, 2H); 3.2-3.1 (m, 1H); 2.8 (dd, 1H); 2.6 (dd, 1H). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 71.5 (d); 50.9 (s); 44.4 (s); 29.7 (s); 26.0 (s).

Òxid d'isobutil bis(glicidilpropilèter) fosfina (IHPO-Gly)⁸⁵

Una mescla de 5 g (0.125 mol) de NaOH, 18.5 g (0.200 mol) d'epiclorohidrina i 0.39 g (1.16 mmol) d'hidrogensulfat de tetrabutilamoni (TBAH) s'agita vigorosament a temperatura

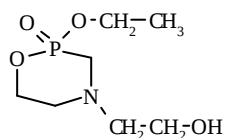


ambient. Després es posa la mescla en un bany d'aigua-gel i s'addicionen 4.44 g (0.02 mol) d'òxid d'isobutilbis(hidroxiopropil) fosfina lentament, procurant que la temperatura de la mescla

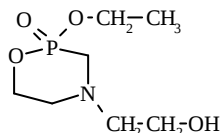
no superi els 25°C. Després es deixa que la mescla de reacció assoleixi la temperatura ambient. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant RMN de ^{31}P i mitjançant cromatografia en capa fina emprant com a eluent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1, i utilitzant posteriorment un revelador d'epòxids. La reacció es dona per acabada al cap de cinc hores d'agitar a temperatura ambient. La mescla de reacció es filtra, es renta amb diclorometà, i s'evapora fins a sequedat, obtenint un oli de color marró que es purifica mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice, emprant com a eluent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1. Un cop evaporat el dissolvent s'obtenen 5.16 g (rendiment del 77%) de producte pur, essent un oli de color marró.

Pes Equivalent: Calculat: 167.19 g/eq; Experimental: 169.12 g/eq. **$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{P}$ (334):** Calculat: C 57.47%; H 9.34%; P 9.26%; Experimental: C 54.79%; H 9.18%; P 9.13%. **^{31}P RMN (CDCl_3 , d(ppm), H_3PO_4):** 48.6 (s). **^1H RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 3.7 (dd, 2H, 2.8 Hz, 11.6 Hz); 3.6-3.5 (m, 4H); 3.3 (dd, 2H, 6.0 Hz, 11.6 Hz); 3.1 (m, 2H); 2.8 (t, 2H, 5.2 Hz); 2.6 (dd, 2H, 2.8 Hz, 5.2 Hz); 2.2-2.0 (m, 1H); 1.9-1.7 (m, 8H); 1.6 (dd, 2H, 6.8 Hz, $J_{\text{H-P}} = 10.8$ Hz); 1.1 (d, 6H, 6.4 Hz). **^{13}C RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 71.6 (t); 71.6 (t, $J_{\text{C-P}} = 13.0$ Hz); 50.9 (d); 44.3 (t); 37.1 (t, $J_{\text{C-P}} = 64.9$ Hz); 25.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 65.6$ Hz); 25.0 (q, $J_{\text{C-P}} = 8.4$ Hz); 23.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz); 22.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz).

Reacció del Fyrol 6 amb epiclorohidrina



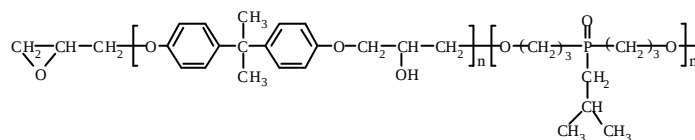
Una mescla de 1 g (25 mmol) de NaOH, 1.85 g (20 mmol) d'epiclorohidrina i 0.39 g (1.16 mmol) d'hidrogensulfat de tetrabutilamoní (TBAH) s'agita vigorosament amb cloroform (100 ml), a temperatura ambient. Després es posa la mescla en un bany d'aigua-gel i s'addicionen 0.51 g (2 mmol) de dietil-N,N-bis(2-hidroxietil)aminometil fosfonat (Fyrol 6) lentament, procurant que la temperatura de la mescla no superi els 25°C. Després es deixa que la mescla de la reacció assoleixi la temperatura ambient. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina, fent les plaques per duplicat, emprant com a eluent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1, i utilitzant posteriorment un revelador d'epòxids i un revelador d'alcohols. Al cap d'una hora de reacció es va detectar un nou producte que corresponia a un anell hetrocíclic de sis membres, fruit de la ciclació intramolecular del Fyrol 6. **^{31}P RMN (CDCl_3 , d(ppm), H_3PO_4):** 17.7 (s). **^1H RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 4.2 (m, 2H); 4.1 (dq, 2H); 3.8 (m, 1H); 3.6 (t, 2H); 3.0 (t, 1H); 2.8-2.5 (m, 5H); 1.3 (t, 3H). **^{13}C RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 68.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 6.5$ Hz); 61.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz); 60.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 18.0$ Hz); 58.3 (t); 52.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.5$ Hz); 49.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 143.4$ Hz); 16.3 (q, $J_{\text{C-P}} = 5.3$ Hz).

Reacció del Fyrol 6 amb DGEBA

En un matràs de dues boques i sota atmosfera d'argó, es mesclen 0.05 mol de Fyrol 6 i 0.055 mol de DGEBA en 50 ml de toluè. La mescla de reacció s'escalfa fins a 130°C i llavors s'afegeixen 0.005 mol d'hidrogensulfat de tetrabutilamoni (TBAH), o de trifenilfosfina. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina, realitzant les plaques per duplicat i emprant com a eluïent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1. Després d'eluir les plaques es van revelar utilitzant un revelador d'epòxids i un revelador d'alcohols. Després de quatre hores de reacció no es va observar cap reacció d'obertura d'anell, i en canvi sí que es va detectar un nou producte que corresponia a un anell hetrocíclic de sis membres, fruit de la ciclació intramolecular del Fyrol 6. ³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄): 17.7 (s). ¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS): 4.2 (m, 2H); 4.1 (dq, 2H); 3.8 (m, 1H); 3.6 (t, 2H); 3.0 (t, 1H); 2.8-2.5 (m, 5H); 1.3 (t, 3H). ¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS): 68.4 (t, J_{C-P} = 6.5 Hz); 61.7 (t, J_{C-P} = 6.1 Hz); 60.8 (t, J_{C-P} = 18.0 Hz); 58.3 (t); 52.7 (t, J_{C-P} = 3.5 Hz); 49.9 (t, J_{C-P} = 143.4 Hz); 16.3 (q, J_{C-P} = 5.3 Hz).

Prepolímers glicídics derivats de l'IHPO**a). Prepolímer derivat del DGEBA**

En un matràs de dues boques es pesa 1 g (0.004 mol) d'òxid d'isobutil bis (hidroxipropil) fosfina, i s'hi afegeixen 0.040 g (0.0004 mol) d'H₂SO₄. Es posa el matràs en un bany a 110°C amb agitació, i



lentament s'afegeixen 2.56 g (0.007 mol) de DGEBA. Un cop acabada l'addició, s'afegeixen 10 ml de dioxà, s'acoba un refrigerant al matràs i es deixa refluxar. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant RMN de ³¹P i mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant acetat d'etil com a eluïent i dos reveladors, el revelador d'epòxids i el revelador d'alcohols, i per RMN de ³¹P, i es dona per acabada a les 72 hores d'haver començat a refluxar. Es precipita el cru de reacció sobre aigua diverses vegades per tal d'eliminar les restes de reactius que hagin pogut quedar sense reaccionar, i s'obté un producte incolor i gomós. **Pes Equivalent:** Calculat: 792 g/eq; Experimental: 1237.17 g/eq. **C₃₁H₄₇O₇P (1584):** Calculat: C 62.94%; H 7.51%; P 3.91%; Experimental: C 64.99%; H 8.63%; P 2.87%. ³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄): 48.5 (s). ¹³C

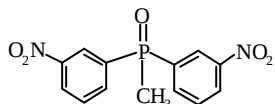
RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):156.5 (d, 10.8 Hz); 142.6 (s); 127.5 (s); 113.9 (s); 71.8 (d, 165.6 Hz); 69.1 (d, 203.1 Hz); 69.5 (s); 62.9 (s); 49.9 (s); 43.9 (s); 41.3 (s); 36.1 (d, J_{C-P} = 63.6 Hz); 30.9 (s); 25.2 (s); 24.6 (d, 8.5 Hz); 23.2 (s); 22.0 (s).

b). Prepolímer derivat de l'HEDGE

En un tub de polimerització es pesa 1 g (0.0045 mol) d'òxid d'isobutil bis (hidroxipropil) fosfina, i s'hi afegeixen 0.053 g (0.54 mmol) d'H₂SO₄. Es posa el tub de polimerització en un bany a 90°C amb agitació, i lentament s'afegeixen 2.072 g (0.009 mol) d'HEDGE. Un cop acabada l'addició es tanca el tub i es fa un seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina emprant una mescla d'acetona/metanol en proporció 4:1 com a eluient i dos reveladors, el revelador d'epòxids i el revelador d'alcohols. A les 24 hores de reacció encara quedava un 47% de producte sense reaccionar, mentre que només s'havia format el 39% de producte disubstituit. El producte no es va arribar a aïllar ja que a mesura que s'anava formant l'anell d'epòxid s'anava obrint.

Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

a). Síntesi de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina²⁹

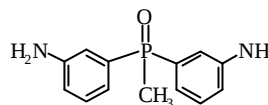


En un matràs de tres boques es pesen 18.1 g (0.084 mol) d'òxid de difenilmetilfosfina i es dissolen en 135 ml d'àcid sulfúric concentrat en calent. A una de les boques del matràs s'hi adapta un embut d'addició, i s'afegeix lentament una dissolució de 22 g d'àcid nítric fumant en 155 g d'àcid sulfúric concentrat, procurant que la temperatura de la mescla no pugi dels 0°C amb un bany d'aigua-gel a -5°C. Un cop acabada l'addició s'espera que el matràs assoleixi la temperatura ambient, i tot seguit s'escalfa a 100°C. Es fa un seguiment de la reacció per cromatografia en capa fina, emprant metanol com a eluient, i es dona per acabada a les 12 hores d'haver començat. Es deixa refredar la mescla, i s'aboca sobre un litre de gel. Quan el gel s'ha desfet completament es fan tres extraccions amb diclorometà, una extracció amb una solució al 10% d'hidrogencarbonat sòdic, i dues extraccions amb aigua, mirant el pH de les aigües de rentat. Quan el pH de les aigües de rentat és neutre, s'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre i es rotavapora a sequedat, obtenint 22.5 g (rendiment del 85%) d'un sòlid de color blanc que fon a 180-187°C. Un cop recristallitzat el producte en etanol (rendiment del 80%) el producte fon a 191-193°C. ³¹P RMN (CDCl₃,

d(ppm), H₃PO₄): 28.2 (s). **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 8.6 (dt, 2H, 2.0 Hz, 12.0 Hz); 8.5 (dt, 2H, 1.2 Hz, 7.6 Hz); 8.2 (m, 2H); 7.8 (td, 2H, 3.2 Hz, 8.0 Hz); 2.3 (d, 3H, 14.0 Hz). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 148.2 (d, 13.7 Hz); 136.1 (d, 10.0 Hz); 134.7 (d, 101.4 Hz); 130.6 (d, 12.3 Hz); 127.1 (s); 125.1 (d, 12.2 Hz); 15.3 (d, 74.7 Hz).

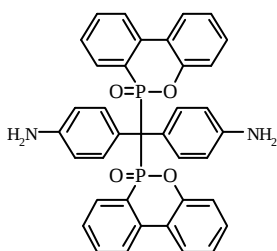
b). Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)⁶⁷

A una mescla de 14.0 g (0.046 mol) d'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina i 82.6 g (0.366 mol) de SnCl₂·2H₂O, s'hi afegeixen 210 ml d'etanol i es posa a agitar. A la solució de color groc s'hi addicionen lentament 100 ml d'àcid clorhídric al



35%, la solució es torna incolora i es deixa agitant a temperatura ambient. Es fa el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina emprant acetat d'etil com a eluent, i es dona per acabada a les 5 hores d'haver-se iniciat. Es concentra la solució al rotavapor fins que precipita un sòlid blanc, que s'aboca sobre una dissolució de NaOH al 25% i es deixa refredar. Després es fan diverses extraccions amb diclorometà fins a assegurar que a l'aigua no hi queda producte. S'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre i es rotavapora a sequedat. S'obtenen 10.1 g (rendiment del 90%) d'un sòlid que fon a 149-157°C. Es recristal·litza en etanol (rendiment 85%) i s'obté un sòlid blanc grogós que fon a 149-150°C. **C₁₃H₁₅ON₂P (246):** Calculat: C 63.41%; H 6.14%; N 11.38%; P 12.58%; Experimental: C 62.84%; H 6.52%; N 11.42%; P 12.06%. **³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄):** 29.6 (s). **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 8.6-8.2 (m, 8H); 5.6 (s, 4H); 1.8 (d, 3H, 10.4 Hz). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 147.2 (d, 20.1 Hz); 133.3 (d, 110.7 Hz); 129.4 (d, 13.8 Hz); 119.4 (d, 10.7 Hz); 118.3 (s); 116.2 (d, 10.7Hz); 15.9 (d, 73.9 Hz).

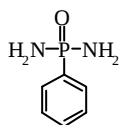
Bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A)



En un matràs de dues boques, es mesclen bé 1 g (0.0047 mol) de 4,4'-diaminobenzofenona (DABP) i 2.04 g (0.0094 mol) de DOPO. S'adapta el matràs a un refrigerant de reflux i s'escalfa a 180°C. La reacció es realitza en fusió, i es forma un líquid viscos de color vermell, que cada vegada es fa més espès i canvia a color taronja, fins a arribar a ser un sòlid, que cal anar esmicolant per tal que la reacció sigui completa. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant

cromatografia en capa fina, emprant acetat d'etil com a eluent, i s'observa que finalitza al cap d'una hora d'haver-se iniciat. S'obtenen 2.90 g (rendiment del 95%) d'un sòlid de color taronja que fon a 303°C (punt de fusió determinat per DSC), que no es va recrystal.litzar a causa de la seva poca solubilitat en els dissolvents comuns. **C₁₃H₁₅ON₂P (246)**: Calculat: C 70.92%; H 4.50%; N 4.47%; P 9.89%; Experimental: C 70.34%; H 4.76%; N 4.47%; P 8.7%. **IR (KBr)**: 3400, 3300 i 3200 cm⁻¹ de -NH₂; 3000 cm⁻¹ de =CH; 1500 cm⁻¹ de P-Ph; 1200 cm⁻¹ de P=O; 1100 i 900 cm⁻¹ de P-O-Ph. **³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄)**: 32.4 (s); 30.7. **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS)**: 8.1-6.5 (m, 16H); 4.7 (s, 4H). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS)**: 151.1 (d, 11.5 Hz); 147.4 (d, 16.9 Hz); 135.0 (d, 112.8 Hz); 133.3 (s); 133.1 (s); 132.4 (d, 17.6Hz); 130.0 (s); 127.5 (s); 125.1 (s); 125.0 (s); 124.1 (s); 123.5 (s); 123.1 (s); 122.8 (s); 120.8 (s); 118.6 (s); 112.0 (s); 111.7 (s).

Òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO)¹³⁰



En un matràs de tres boques, s'acoblen: una bombona de NH₃ gas mitjançant una goma; un refrigerant amb neu carbònica, el qual connectem a un trap i a un erlenmeyer que conté una solució d'HCl, per tal de neutralitzar l'NH₃ que s'evapori; un embut d'addició que conté 10 ml (0.071 mol) d'òxid de P-diclorofenilfosfina. Tot el material de vidre és prèviament flamegat i refredat sota argó, ja que la reacció es realitza en atmosfera d'argó. Es posa el matràs del muntatge en un bany de CO₂ sòlid i metanol, i s'obre la bombona d'NH₃, que en entrar en contacte amb el dit fred es condensa al matràs. Quan s'han liquat 150 ml d'amoníac es comença l'addició del reactiu molt lentament. Un cop acabada l'addició es deixa una corrent d'NH₃ per assegurar que el reactiu de partida reacciona totalment. El producte es va formant de manera immediata, precipitant-se en forma de sòlid blanc. Quan ja no s'observa més reactiu de partida (que és un líquid grogós) s'atura el corrent d'NH₃ i es substitueix per un corrent d'argó. Es treu el bany de metanol i CO₂, i es deixa que el matràs arribi a temperatura ambient, deixant d'aquesta manera que s'evapori l'NH₃ que hagi pogut quedar sense reaccionar. Es recrystal.litza en etanol absolut sota atmosfera d'argó (rendiment del 70 %) obtenint uns cristalls blancs que fonen a 195-198°C. **C₁₃H₁₅ON₂P (156)**: Calculat: C 46.16%; H 5.81%; N 17.94%; P 19.84%; Experimental: C 45.35%; H 6.19%; N 18.55%; P 18.67%. **³¹P RMN (MetOH-d₆, d(ppm), H₃PO₄)**: 14.2(s). **¹H RMN (MetOH-d₆,**

¹³⁰ W. C. Smith, L. F. Audrieth; *J. Org. Chem.*; **22**; 265-267; (1957).

d(ppm): 7.7-7.4 (m, 5H); 4.8 (s, 4H). ¹³C RMN (MetOH-d₆, **d(ppm):** 135.5 (d, 176.3 Hz); 130.7 (d, 2.3 Hz); 130.1 (d, 9.2 Hz); 128.3 (d, 13.8 Hz).

7.4. Reaccions de polimerització

Les mostres per a les reaccions de polimerització es van preparar a partir de la mescla d'una dissolució de monòmer glicidílic en un dissolvent volàtil, i la dissolució de l'agent de curat en el mateix dissolvent. Després s'evaporà el dissolvent a temperatura ambient i s'assecà al buit.

En el cas de les mescles realitzades amb el DAPPO, com que és una diamina insoluble en tots els dissolvents orgànics habituals, les mescles es feien el més homogènies possibles emprant un morter.

Les barreges van ser curades en petites quantitats (uns 5 mg) en càpsules d'alumini al DSC. En més grans quantitats es van introduir en vials de vidre prèviament silanitzats, i es van curar a l'estufa de buit, realitzant un tractament d'escalfament progressiu en el buit per assegurar que no quedaven bombolles d'aire, i després trencant el buit i pujant la temperatura a la del curat. Posteriorment es realitzà un postcurat per tal d'assegurar el curat total de les mostres.

Un cop tallades les mostres rectangulars es van utilitzar per a realitzar l'estudi de les propietats mecàniques, de les propietats tèrmiques i de les propietats d'inflamabilitat.

mol) d'òxid de P-diclorofenilfosfina. Tot el material de vidre és prèviament flamejat i refredat sota argó, ja que la reacció es realitza en atmosfera d'argó. Es posa el matràs del muntatge en un bany de CO₂ sòlid i metanol, i s'obre la bombona d'NH₃, que en entrar en contacte amb el dit fred es condensa al matràs. Quan s'han liquat 150 ml d'amoníac es comença l'addició del reactiu molt lentament. Un cop acabada l'addició es deixa una corrent d'NH₃ per assegurar que el reactiu de partida reacciona totalment. El producte es va formant de forma immediata, precipitant en forma de sòlid blanc. Quan ja no s'observa més reactiu de partida (que és un líquid grogós) s'atura el corrent d'NH₃ i es substitueix per un corrent d'argó. Es treu el bany de metanol i CO₂, i es deixa que el matràs arribi a temperatura ambient, deixant d'aquesta manera que s'evapori l'NH₃ que hagi pogut quedar sense reaccionar. Es recristal·litza en etanol absolut sota atmosfera d'argó (rendiment del 70 %) obtenint uns cristalls blancs que fonen a 195-198°C.

C₁₃H₁₅ON₂P (156): Calculat: C 46.16%; H 5.81%; N 17.94%; P 19.84%; Experimental: C 45.35%; H 6.19%; N 18.55%; P 18.67%. ³¹P RMN (MetOH-d₆, d(ppm), H₃PO₄): 14.2(s). ¹H RMN (MetOH-d₆, d(ppm)): 7.7-7.4 (m, 5H); 4.8 (s, 4H). ¹³C RMN (MetOH-d₆, d(ppm)): 135.5 (d, 176.3 Hz); 130.7 (d, 2.3 Hz); 130.1 (d, 9.2 Hz); 128.3 (d, 13.8 Hz).

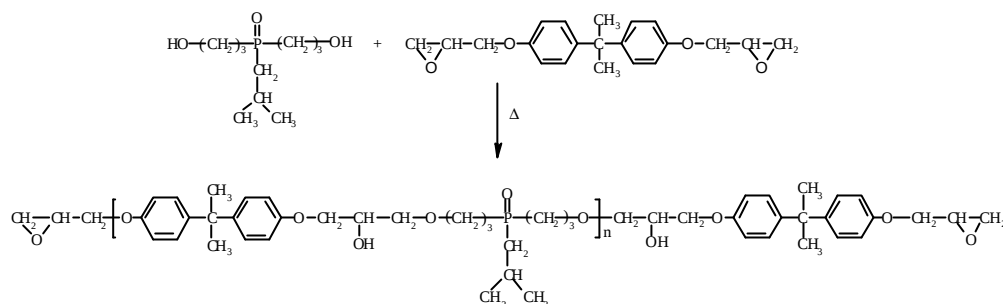
7.4. Reaccions de polimerització

Les mostres per a les reaccions de polimerització es van preparar a partir de la mescla d'una dissolució de monòmer glicidílic en un dissolvent volàtil, i la dissolució de l'agent de curat en el mateix dissolvent. Després s'evapora el dissolvent a temperatura ambient i s'asseca al buit.

En el cas de les mescles realitzades amb el DAPPO, com que és una diamina insoluble en tots els dissolvents orgànics habituals, les mescles es feien el més homogènies possibles emprant un morter.

Les barreges van ser curades en petites quantitats (uns 5 mg) en càpsules d'alumini al DSC. En més grans quantitats es van introduir en vials de vidre prèviament silanitzats, i es van curar a l'estufa de buit, realitzant un tractament d'escalfament progressiu en el buit per assegurar que no quedaven bombolles d'aire, i després trencant el buit i pujant la temperatura a la del curat. Posteriorment es realitza un postcurat per tal d'assegurar el curat total de les mostres.

Un cop tallades les mostres rectangulars es van utilitzar per a realitzar l'estudi de les propietats mecàniques, de les propietats tèrmiques i de les propietats d'inflamabilitat.



L'extensió de cadenes epoxi mitjançant la seva reacció amb compostos fosforats és un mètode molt utilitzat i descrit en la literatura. Les unitats organofosforades es poden introduir en la reïna epoxi mitjançant la reacció dels grups P-OH d'alquil o arilfosfats amb l'anell oxirànic^{21,34,54,59}. D'altra banda, una de les estructures fosforades més utilitzades en els darrers anys és l'òxid de 10-(9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantrè) (DOPO). Aprofitant la reactivitat de P(O)-H com a nucleòfil en diferents reaccions d'addició s'han obtingut difenols^{41,47,48,80} o diàcids⁵⁵, que poden reaccionar en una etapa posterior amb l'anell oxirànic produint prepolímers que contenen fòsfor. També s'ha descrit la incorporació de DOPO per reacció directa amb l'anell oxirànic del DGEBA⁵² o de reïnes epoxi-novolaca⁸¹.

Així doncs, seguint aquesta metodologia en aquest treball es discutirà la preparació de prepolímers fosforats a partir d'una reïna epoxi comercial, el diglicidil èter de Bisfenol A (DGEBA) i d'una reïna epoxi prèviament sintetitzada, l'1,6-hexildiglicidil èter (HEDGE), per reacció amb dos dialcohols que contenen fòsfor en la seva estructura, IHPO i Fyrol 6.

2.1. Prepolímers glicidílics derivats d'IHPO

2.1.1. Prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA

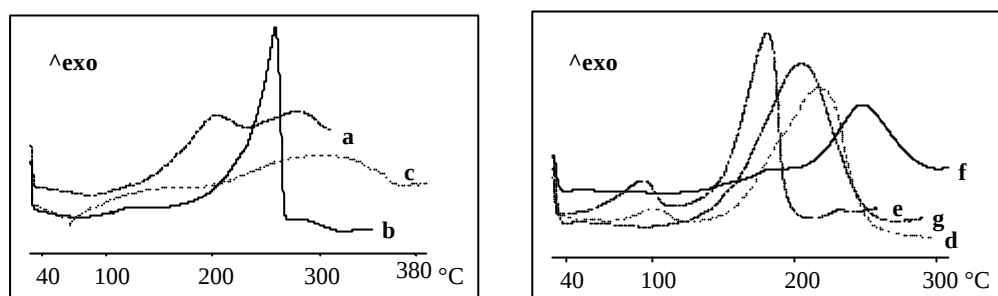
Per tal de determinar les condicions òptimes de reacció (**figura 2.1.1.**) en absència de dissolvent, es va realitzar un estudi mitjançant el calorímetre diferencial de rastreig (DSC).

Figura 2.1.1. Esquema de síntesi del prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA.

⁸⁰ C.S. Wang, M.C. Lee; *Polymer*, **41**; 3631 (2000).

⁸¹ C.H. Lin, C.S. Wang; *Polymer*, **42**; 1869 (2001).

Així, la primera prova que es va fer al DSC fou la d'una mescla de diol organofosforat amb DGEBA en proporcions 1:1, obtenint com a resultat una exoterma centrada a 390°C. El producte d'aquesta reacció era soluble en cloroform i se'n realitzaren els espectres de RMN de



^{31}P i de ^{13}C . En l'espectre de RMN de ^{31}P es van poder observar tres senyals, corresponents a tres productes diferents: el senyal del diol de partida que no havia reaccionat a 53.6 ppm, i dos nous senyals a 52.7 ppm i a 51.7 ppm que es van poder assignar al compost monoglicidílic i diglicidílic respectivament. En l'espectre de RMN de ^{13}C , es va poder apreciar un canvi molt significatiu, que ens va permetre assegurar que la reacció de copolimerització s'havia produït: el senyal del carboni metilènic en β a l'àtom de P del diol de partida es desplaça de 24.7 ppm a 22.2 ppm en el prepolímer obtingut.

Així doncs, es va poder comprovar que la reacció tenia lloc, tot i que es produïa a una temperatura massa elevada, per la qual cosa es va decidir utilitzar un catalitzador, per poder rebaixar la temperatura de reacció. Per aquesta raó es van fer diverses proves al DSC amb mescles del diol organofosforat i DGEBA en proporcions 1:1, amb diferents catalitzadors (**figura 2.1.2.**): (a) BTMA (10%), (b) H_2SO_4 (6%), (c) àcid p-toluensulfònic (1%), (d) trifluorur de bor eterat ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$) a l'1%, (e) al 10%, (f) trifluorur de bor monoetilamina ($\text{BF}_3\cdot\text{EtNH}_2$) a l'1% i (g) al 10%. En tots els casos es van obtenir exotermes el màxim de les quals es troba centrat en un interval de temperatures que anava des de 180°C fins a 300°C, però no en tots els casos el que es va produir era la copolimerització del diol i el diglicidil. En molts dels casos, es produïa simplement la homopolimerització del DGEBA, obtenint-se una mescla insoluble de material entrecreuat.

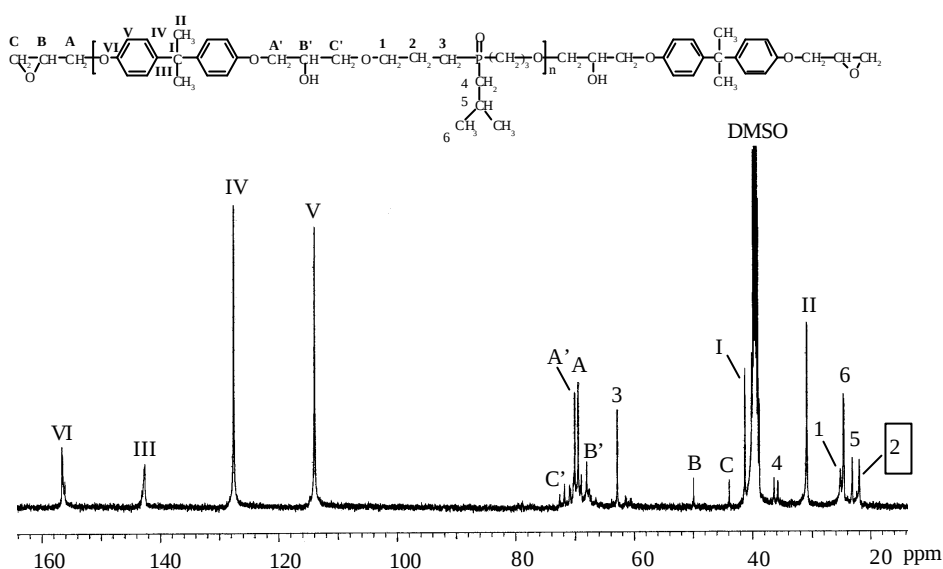
Figura 2.1.2. Corbes de DSC de la mescla d'IHPO/DGEBA en proporcions 1:1 amb: (a) BTMA 10%, (b) H_2SO_4 6%, (c) àcid p-toluensulfònic 1%, (d) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 1%, (e) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 10%, (f) $\text{BF}_3\cdot\text{EtNH}_2$ 1%, (g) $\text{BF}_3\cdot\text{EtNH}_2$ 10%.

Només en els casos en què es va emprar H_2SO_4 al 6% i $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ al 10% es va obtenir una exoterma (centrada a 260°C i a 183°C respectivament) que corresponia a la copolimerització del diol i el glicidil, ja que es van obtenir prepolímers que eren solubles en cloroform i se'ls va poder fer espectres de RMN de ^{31}P i de ^{13}C , en els quals es va veure que realment s'havia produït la copolimerització, ja que s'observaven els tres senyals de RMN de ^{31}P , i el desplaçament del senyal del carboni metilènic en β a l'àtom de P del diol de partida en RMN de ^{13}C .

Basant-nos en els resultats obtinguts mitjançant DSC es va procedir a fer una prova a escala més gran, i amb diferents proporcions de DGEBA respecte al diol ja que el que volíem obtenir era prepolímers diglicidilícs amb diferent pes molecular. Així es van utilitzar les proporcions d'IHPO/DGEBA de 1:2 i 1:1.5, per tal que sempre hi hagués un excés de glicidil. Les proves es van fer en fusió, afegint el DGEBA a la mescla en agitació de diol i catalitzador (H_2SO_4 al 6% o $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ al 10%), en un bany a 110°C . La reacció es va seguir mitjançant cromatografia en capa fina emprant una mescla d'acetona/metanol 4:1 com a eluent, i el revelador d'epòxids terminals. També es va fer el seguiment de la reacció mitjançant RMN de ^{31}P , observant l'aparició dels tres pics mencionats anteriorment. En tots els casos al cap de dues hores de reacció es va produir un entrecreuament de la mostra sense haver acabat la reacció, ja que els productes obtinguts eren insolubles en qualsevol dissolvent orgànic.

Finalment es va decidir de dur a terme la reacció en dissolució per tal de disminuir la temperatura de reacció i evitar l'entrecreuament del DGEBA i del prepolímer a mida que s'anava formant. En aquest cas es va escollir el dioxà com a dissolvent, per la seva temperatura d'ebullició (101°C), adequada a la temperatura amb què es volia dur a terme la reacció, i per la seva capacitat de dissoldre tant el diol de partida com el DGEBA. Així doncs es van realitzar les mateixes proves amb diferents proporcions d'IHPO i DGEBA, tant en H_2SO_4 al 6% com en $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ al 10%, a reflux de dioxà. Els resultats de les proves amb $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ al 10% no van ser els esperats, ja que tot i que s'obtenia el prepolímer desitjat, la reacció no evolucionava més del 20% al cap de tres dies. En canvi, les proves fetes amb H_2SO_4 al 6% sí que van donar bons resultats, ja que tot i que la proporció d'IHPO/DGEBA 1:2 entrecreuava parcialment, la proporció 1:1.5 va donar lloc al prepolímer desitjat sense que es produís l'entrecreuament. Així i tot, la reacció es va dur a terme durant 72 hores, al final de les quals encara quedava diol de partida sense reaccionar.

Per tant doncs, les condicions establertes per a realitzar la reacció satisfactòriament són una proporció d'IHPO/DGEBA de 1:1.5 i amb el 6% d'H₂SO₄ com a catalitzador a reflux de dioxà, durant 72 hores.



Un cop determinades les condicions de la reacció, es va procedir a la caracterització del compost obtingut. A la **figura 2.1.3.** es presenta l'espectre de RMN de ¹³C del prepolímer obtingut, on es poden veure tots els senyals assignats. Marcat amb un requadre, apareix el senyal del carboni en β a l'àtom de P, C₂, del diol organofosforat, que és el que ens indica que l'enllaç del diol amb el glicidil s'ha produït, ja que es desplaça de 24.7 ppm en l'espectre del diol de partida a 22.2 ppm en l'espectre del prepolímer. A més a més, s'observen els senyals de l'anell oxirànic dels grups glicidílics finals de cadena.

Figura 2.1.3. Espectre de RMN de ¹³C del prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA.

Es va determinar l'equivalent epòxid mitjançant el mètode de Jay⁸² i Djistra-Dahmen⁸³ en la variant Ciba⁸⁴. El mètode es basa en una valoració de la mescla formada per la mostra dissolta en cloroform sec, àcid acètic i bromur de tetraetilamoni, amb una solució d'àcid perclòric en àcid acètic i anhídrid acètic com a solució valorant, i violeta cristall com a

⁸² R. R. Jay; *Anal. Chem.*; **36**; 667 (1964).

⁸³ R. Djistra, E. Dahmen; *Anal. Chim. Acta*; **31**; 36 (1964).

⁸⁴ B. Dobinson, W. Hoffmann, B. P. Stark; *The determination of epoxi groups*; Ed. Pergamon Press; 40 (1970).

indicador. Es tracta d'una valoració en la qual l'àcid bromhídric, generat "*in situ*" per l'addició d'àcid perclòric al bromur d'amoni quaternari, obre ràpidament l'anell oxirànic, reacció que no es veu afectada per la presència de grups òxids de fosfina⁸³. El mètode en sí és molt exacte i molt més ràpid que si s'utilitzés HBr directament, ja que així n'augmentem la seva concentració, (a part del perill que involucra la manipulació d'un àcid tant corrosiu), i és un dels més utilitzats en la determinació del pes equivalent en compostos glicidílics.

En aquest cas el resultat de la valoració no s'ajusta a l'esperat considerant la proporció d'IHPO/DGEBA utilitzada, (Experimental: 1237.17 g/eq, Calculat: 792 g/eq), cosa que està d'acord amb el fet que mentre es produïa la reacció d'allargament de la cadena entre el diol i el diglicidil i a mesura que s'anava formant el prepolímer, aquest també anava reaccionant, produint-se la homopolimerització del glicidil al mateix temps i, com a conseqüència, obtenint un pes molecular del prepolímer més gran que l'esperat.

2.1.2. Prepolímer derivat d'IHPO i HEDGE

El segon prepolímer que volíem sintetitzar, és l'obtingut de la reacció del diol organofosforat amb un nou diglicidil, totalment alifàtic, l'1,6-hexildiglicidilèter (HEDGE), mitjançant una reacció anàloga a la del prepolímer anterior. Primer, però, es va haver de sintetitzar aquest glicidil.

a). Síntesi i caracterització de l'HEDGE

Per a la síntesi d'aquest compost glicidílic alifàtic es va optar per fer reaccionar l'1,6-hexandiol amb epiclorohidrina (EPC) i hidròxid de sodi en presència de TBAH com a catalitzador de transferència de fase (**figura 2.1.4.**).

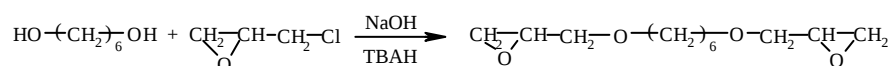
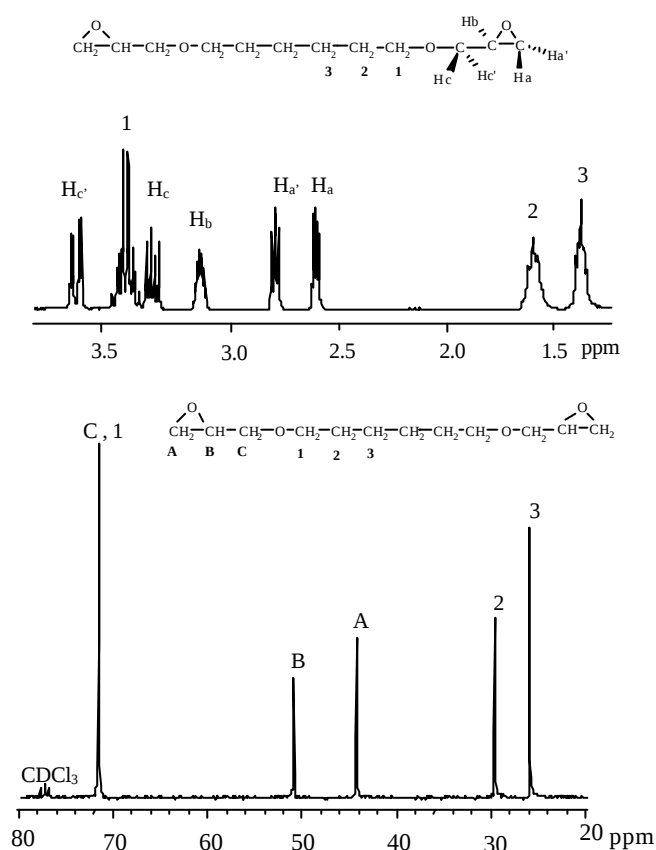


Figura 2.1.4. Esquema de síntesi de l'1,6-hexildiglicidilèter (HEDGE).

La reacció es va dur a terme a temperatura ambient, i es va seguir mitjançant

cromatografia en capa fina utilitzant una mescla d'elució d'acetona/metanol en relació 4:1. Les plaques es van realitzar per duplicat, i un cop eluïdes, es van revelar amb un revelador d'epòxids terminals i un revelador d'alcohols. El revelador d'epòxids ens va mostrar la formació del compost monoglicidílic primer i del diglicidílic després, mentre que el revelador d'alcohols ens va mostrar la desaparició del diol de partida, fets que van ajudar a determinar la finalització de la reacció al cap de dues hores d'haver-se iniciat. Aquest nou glicidil obtingut es va purificar per destil·lació a pressió reduïda (p. eb.= 75°C, 0.1 mmHg).

Figura 2.1.5. Espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C de l'1,6-hexilglicidilèter (HEDGE).



A la **figura 2.1.5.** podem observar els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C respectivament de l'HEDGE, amb tots els senyals assignats. Els protons diastereotòpics de l'anell oxirànic donen els senyals esperats en l'espectre de RMN de ^1H . A l'espectre de RMN de ^{13}C es poden observar els senyals de tots els carbonis, i el solapament dels senyals corresponents al carboni **1** de la cadena i al carboni c de l'anell.

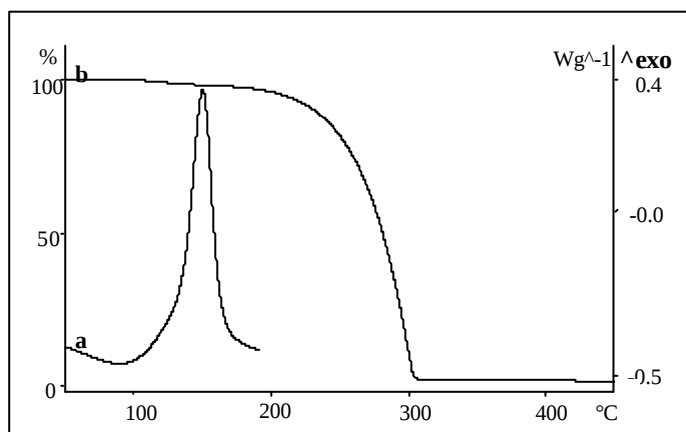
Es va determinar l'equivalent epòxid mitjançant el mètode descrit en l'apartat anterior. En aquest cas, a diferència de l'anterior, el resultat de la valoració s'ajusta força a l'esperat, (Experimental: 120.88 g/eq, Calculat: 115.16 g/eq). Aquests resultats ens confirmen l'estructura del compost obtingut i ens indiquen la seva puresa.

b). Polimerització

Es va realitzar un estudi del comportament tèrmic de l'HEDGE mitjançant DSC i TGA. Les corbes es van enregistrar en condicions dinàmiques a una velocitat d'escalfament de 10°C/min, i es troben representades a la **figura 2.1.6**. Podem observar que la corba de DSC mostra una exoterma centrada a 162°C, i la corba de TGA indica que no es produeix una degradació significativa per sota d'aquesta temperatura.

Figura 2.1.6. Corbes de l'HEDGE (a) de DSC i (b) de TGA en N₂ enregistrades a 10°C/min.

El material obtingut després del tractament tèrmic era soluble en els dissolvents orgànics convencionals, fet que ens va permetre fer l'espectre de RMN de ¹H per seguir la



reacció que s'havia produït. En l'espectre de RMN de ¹H de l'HEDGE després de fer un escalfament al DSC fins als 200°C es poden observar encara tots els senyals que podíem veure en l'espectre del producte pur, però els senyals corresponents als protons glicídics **b**, **c** i **c'**, i els corresponents als protons **1** de la cadena alifàtica, es comencen a solapar a causa del seu eixamplament, produït per la homopolimerització de les cadenes.

També es va fer un escalfament al DSC fins als 350°C, després del qual la mostra es va solubilitzar parcialment. En l'espectre de RMN de ^1H fet a la part soluble els senyals obtinguts són molt amples, i no es poden observar els acoblaments que es veien en l'espectre del producte de partida. Tot i així, encara es poden distingir els senyals dels protons **2** i **3** de la cadena, i els protons glicidílics **a** i **a'**, que ara són molt més amples. Entre 3 i 4 ppm apareix un senyal molt ample, que correspon al solapament dels senyals corresponents als protons glicidílics **b**, **c** i **c'**, i els corresponents als protons **1** de la cadena. Entre 4 i 5 ppm apareixen tot de senyals nous que corresponen a la nova estructura produïda per la homopolimerització del glicidil.

Tots aquests canvis ens indiquen que l'HEDGE reacciona en escalfar-lo produint la homopolimerització, ja que l'eixamplament dels senyals i la disminució de la seva resolució, així com l'aparició de nous senyals, en són indicis clars.

Tot i que la reacció d'homopolimerització tèrmica de l'HEDGE es produeix a una temperatura no gaire elevada, que no fa necessari l'ús de catalitzadors, es va decidir fer un estudi de la reactivitat de l'HEDGE amb diferents catalitzadors, per observar-ne el comportament. Per tal de fer aquest estudi es va emprar un catalitzador catiònic com ara el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ i un catalitzador aniònic com ara la DMAP.

Es va estudiar, mitjançant DSC, la polimerització de l'HEDGE utilitzant un 1% molar de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ com a iniciador, i el termograma obtingut mostra una petita exoterma cap a 190°C, seguida d'una exoterma més àmplia centrada a 280°C. Després d'aquest tractament tèrmic, obtenim un material que és insoluble en els dissolvents orgànics comuns. Com es conegut, en escalfar la mescla de reacció amb el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, s'indueix a la formació de l'espècie iniciadora de la reacció, l' HBF_4 , la qual forma un complex amb l'epòxid que produeix la primera exoterma observada. La segona exoterma centrada a 280°C és causada per la homopolimerització de l'HEDGE.

La polimerització de l'HEDGE iniciada per un catalitzador aniònic s'estudià amb DMAP, mitjançant DSC. Es va utilitzar un percentatge del 10% molar de catalitzador, i al termograma es va observar una exoterma centrada a 135°C obtenint-se un material que era insoluble en els dissolvents orgànics habituals, fet que indica l'entrecreuament del compost.

Així doncs, l'HEDGE mostra un comportament semblant al dels glicidils convencionals i pot experimentar la reacció d'homopolimerització tant tèrmica, com iniciada per catalitzadors catiónics o aniónics.

c). Síntesi i caracterització del prepolímer

Igual que en el cas del prepolímer anterior, per a determinar les condicions òptimes de reacció en absència de dissolvent, se'n va realitzar un estudi calorimètric, mitjançant DSC.

En aquest cas, la primera prova que es va fer al DSC fou també amb una mescla del diol organofosforat amb HEDGE (**figura 2.1.9.**), però aquesta vegada utilitzant una proporció 1:1.5 per tal de tenir un excés de glicidil que formés el prepolímer diglicidílic, obtenint com a resultat una exoterma centrada a 230°C. El producte d'aquesta reacció era soluble en cloroform i se'n realitzaren els espectres de RMN de ^{13}C i de ^{31}P . A l'espectre de RMN de ^{31}P podem observar un eixamplament del senyal del diol de partida que a més es desplaça fins a 51 ppm, amb la qual cosa podem pensar que el diol ha reaccionat. Ara bé, en registrar l'espectre de RMN de ^{13}C no s'observa el desplaçament del senyal corresponent al carboni metilènic en β a l'àtom de

P del diol organofosforat, el que indica que el diol no reacciona i per tant no es produeix la condensació entre el diol i el glicidil. L'exoterma observada en el DSC pot correspondre a la parcial homopolimerització de l'HEDGE. Per aquesta raó caldrà emprar un catalitzador que faciliti la reacció dels dos compostos.

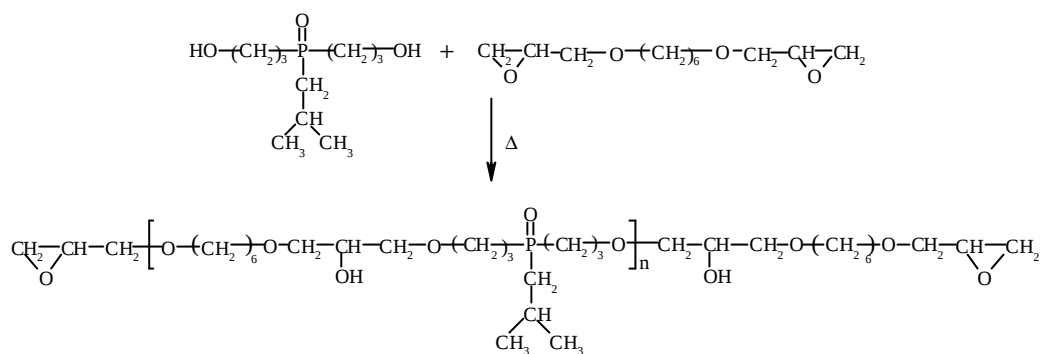


Figura 2.1.9. Esquema de síntesi del prepolímer derivat d'IHPO i HEDGE.

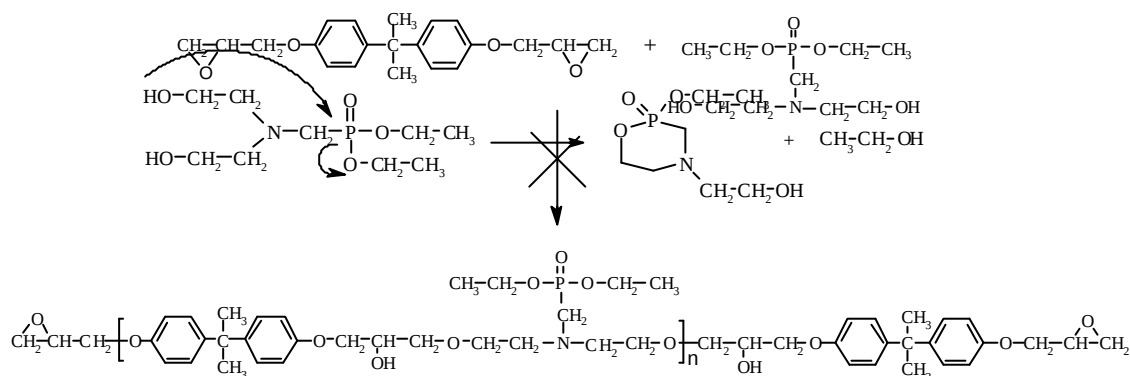
Com que en la síntesi del prepolímer derivat de DGEBA els millors resultats els vam obtenir amb H_2SO_4 al 6% com a catalitzador, vam decidir fer una prova amb aquest mateix catalitzador. Així es va afegir l'HEDGE molt lentament a la mescla de diol organofosforat i H_2SO_4 , en constant agitació, i en un bany a 90°C . Vam fer el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina, emprant una mescla d'acetona/metanol en proporció 4:1 com a eluent i utilitzant el revelador d'epòxids terminals, amb el que vam observar que al cap d'una hora de reacció ja s'havia format el producte. La reacció es va seguir per RMN de ^{31}P , i s'observà la progressiva disminució del senyal inicial del diol organofosforat a 53.6 ppm, i l'aparició de dos nous senyals més amples, un a 50.9 ppm i l'altre a 50.1 ppm, que podrien correspondre als compostos mono i diglicídils, respectivament. Tot i així, a les 24 hores de reacció encara s'observava un 47% del producte de partida sense reaccionar, i només s'havia format un 39% del producte disubstituit. En l'espectre de RMN de ^{13}C , s'observà el desplaçament del carboni β a l'àtom de P del compost organofosforat de 24.7 ppm a 22.5 ppm, però no s'observaven els senyals corresponents als carbonis glicídils. Això ens indica que tot i que la reacció entre el diol i el glicidil sí que es produeix, a la vegada es produeix l'obertura dels anells glicídils del prepolímer en formació, formant l'espècie sense grups glicídils finals que puguin reaccionar davant d'un agent de curat.

2.2. Prepolímers glicídics derivats de Fyrol 6

Per tal de dur a terme aquesta reacció, es va seguir la mateixa estratègia sintètica emprada en els dos casos anteriors. Es va intentar sintetitzar un prepolímer diglicídic del fosfonat de dietil-N,N-bis(2-hidroxiètil)aminometil (Fyrol 6) fent-lo reaccionar amb DGEBA en presència de TBAH (**figura 2.2.1.**).

Figura 2.2.1. Esquema de síntesi del prepolímer derivat del Fyrol 6 i el DGEBA.

La reacció es va dur a terme en atmosfera d'argó, amb toluè com a dissolvent, i a 130°C de temperatura. Es va seguir mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant una mescla d'elució d'acetona/metanol en relació 4:1. Les plaques es van realitzar per duplicat, i un cop eluïdes, es van revelar amb un revelador d'epòxids terminals i un revelador d'alcohols. El



revelador d'epòxids no va mostrar la formació de compostos glicídics, mentre que el revelador d'alcohols ens va mostrar la desaparició del diol de partida, i la formació d'un nou alcohol, al cap de quatre hores de reacció. Aquest nou producte es va caracteritzar mitjançant espectroscòpia de RMN de ^{31}P , ^1H i ^{13}C , posant de manifest que es produïa la ciclació intramolecular del producte de partida, formant un heterocicle de sis baules. Així doncs, en lloc de l'atac intermolecular de l'oxigen d'un dels alcohols del Fyrol 6 a un dels anells oxirànics del DGEBA que formaria el compost esperat, es va produir l'atac intramolecular de l'oxigen al fòsfor, i la sortida d'una molècula d'etanol, tal i com es pot veure a la **figura 2.2.2.**

Figura 2.2.2. Mecanisme de la ciclació del Fyrol 6.

Per tant, la reacció de ciclació intramolecular del Fyrol 6 impossibilita la seva incorporació a la reïna epoxi comercial i fa inviable aquesta ruta sintètica per a la preparació de reïnes epoxi fosforades.

Els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C amb tots els senyals assignats es mostren a la **figura 2.2.2.**

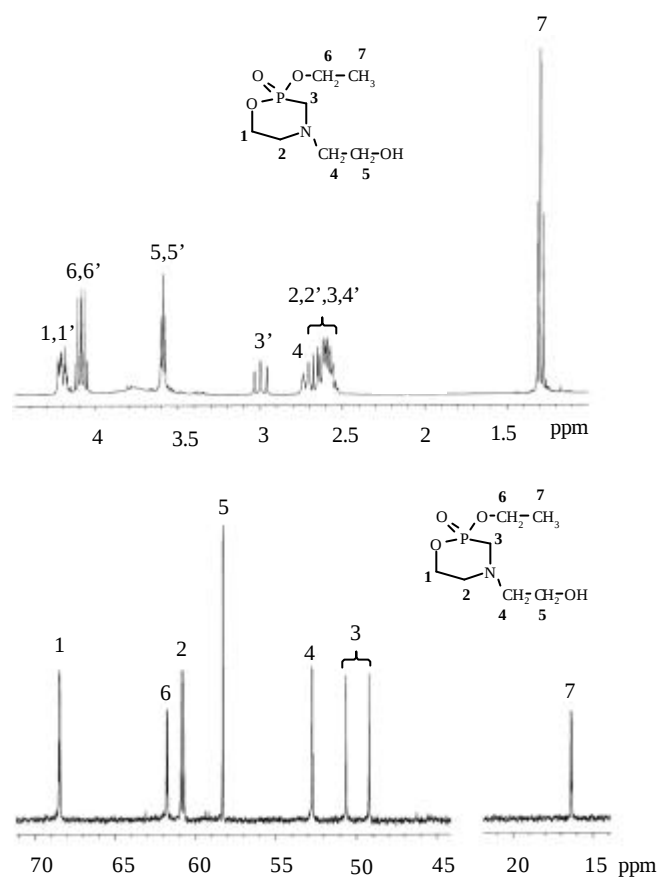


Figura 2.2.2. Espectres de RMN de ^1H i ^{13}C del producte de la ciclació del Fyrol 6.

L'última part d'aquest treball ha consistit en l'avaluació de les propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència a la flama dels materials polimèrics sintetitzats. Així doncs s'han avaluat les propietats mecàniques per anàlisi termodinamomecànic, i s'han pogut establir relacions entre els diferents paràmetres i l'estructura química dels materials. També s'ha estudiat l'estabilitat tèrmica dels materials, relacionant la seva estructura química i la presència de fòsfor amb el procés de degradació i la formació de la resta carbonada a elevades temperatures. Finalment, la resistència a la flama s'ha avaluat aplicant el test UL-98, mètode emprat per a materials d'ús en electrònica per comprovar el seu comportament al foc pel que fa al temps de cremat, de propagació de la flama i del goteig del material quan crema.

Els materials es van curar seguint tots una mateixa pauta de curat i postcurat en motlles realitzats amb vials prèviament sil·lanitzats, per evitar l'adhesió de les mostres als motlles. En tots els casos, les mostres es van sotmetre al buit a una temperatura de 50°C durant 2 hores, després del qual es va incrementar la temperatura fins a 140°C. El curat es va dur a terme a aquesta temperatura durant 5 hores i el poscurat a 180°C durant 4 hores.

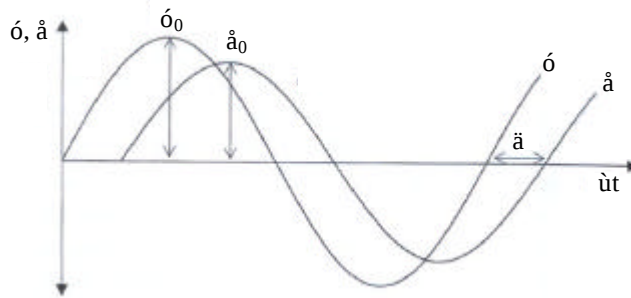
6.1. Estudi de les propietats mecàniques

6.1.1. Introducció

Com ja hem mencionat anteriorment, les reïnes epoxi tenen una gran aplicació industrial gràcies a les seves bones propietats. Unes de les propietats que fan que aquests materials siguin tant àmpliament utilitzats són les propietats mecàniques, ja que tenen un elevat mòdul i una elevada força de tensió¹¹⁵.

Un dels mètodes més emprats per caracteritzar les propietats mecàniques de les reïnes epoxi és l'anàlisi termodinamomecànic (DMTA)¹⁰⁵. Aquesta tècnica ens permet obtenir informació sobre les propietats mecàniques dels materials així com de les seves transicions tèrmiques, principals i secundàries, les quals no són identificables per altres mètodes d'anàlisi tèrmic. La tècnica es basa en aplicar una força oscil·latòria a la mostra i avaluar la seva resposta, donant-nos informació sobre la seva estructura, tant a nivell local com a nivell global. Aquests assaigs es poden realitzar en condicions isotèrmiques a una temperatura prefixada, o bé en

¹¹⁵ Y. W. Chen-Yang, H. F. Lee, C. Y. Yuan; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **38**;972 (2000).



condicions dinàmiques, en un interval de temperatura. Com que els materials no són completament elàstics, la deformació que experimenta el material no és instantània, sinó que es produeix al llarg del temps. Així el mòdul mesurat depèn del moment en el que es realitzi la mesura, ja que les cadenes o els seus segments tendeixen a adoptar la conformació d'equilibri que correspon a l'estat de tensió aplicada en el procés conegut com a relaxació. La tensió aplicada és del tipus sinusoidal i s'expressa com:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

on σ_0 és l'amplitud de la tensió aplicada i ω és la freqüència de la mateixa tensió durant un temps t . Aquesta tensió provoca una deformació en la mostra de tipus sinusoidal que correspon a una expressió com la següent:

$$\epsilon = E \sigma_0 \sin \omega t$$

on ϵ és la deformació en funció del temps i E és el mòdul del material. Atesa la dependència lineal de la tensió amb la deformació, la mateixa expressió es pot escriure com:

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin (\omega t + \alpha)$$

on ϵ_0 representa la màxima deformació que pateix la mostra i α és l'angle de desfasament entre la tensió aplicada i la deformació.

Figura 6.1.1. Representació del desfasament que existeix entre la tensió aplicada sobre la mostra i la deformació que experimenta.

A la **figura 6.1.1.** es pot veure una representació esquemàtica de la tensió aplicada i la deformació que pateix la mostra així com el desfasament que hi ha entre els dos senyals, a causa del temps de resposta del material a la tensió aplicada.

L'expressió de la resposta del material es pot escriure com:

$$\ddot{a} = \ddot{a}_0 [\sin(\dot{u}t) \cos \ddot{a} + \cos(\dot{u}t) \sin \ddot{a}]$$

A partir d'aquesta equació es pot calcular el mòdul complex E^* , el mòdul elàstic o d'emmagatzematge E' i un mòdul imaginari o de pèrdua E'' , mesurats en pascals (Pa)¹¹⁶. El mòdul d'emmagatzematge representa la part de l'energia que el material absorbeix en cada cicle de deformació i que després retorna al sistema com a energia de recuperació, associant-se a la part del material que es comporta de forma elàstica. D'altra banda el mòdul de pèrdua representa la part de l'energia que no es recupera i que es dissipa en forma de calor, associant-se a la part viscosa del material. La relació entre aquests dos paràmetres, coneguda com a tangent de pèrdues ($\tan \ddot{a}$), reflexa la relació entre l'energia dissipada i la que s'emmagatzema en cada cicle de deformació:

$$E' = \ddot{a}_0 \sin \ddot{a}$$

$$E'' = \ddot{a}_0 \cos \ddot{a}$$

$$\tan \ddot{a} = E'/E''$$

Com ja s'ha comentat anteriorment, quan s'aplica una tensió a un material que presenta propietats viscoelàstiques, les molècules o els segments que les formen, necessiten un cert temps per a reorganitzar-se, el temps de relaxació $\dot{u}t$. En les experiències dinàmiques les propietats viscoelàstiques depenen del producte $\dot{u}t$ de manera que, per a un material determinat, si la freqüència $\dot{u}$ varia, també ho faran les propietats dinamomecàniques. En l'anàlisi dinamomecànic s'acostuma a treballar amb una freqüència fixa i es pren com a variable la temperatura, ja que a mesura que aquesta augmenta, el temps de relaxació disminueix. Així doncs, l'anàlisi termodinamomecànic permet estudiar també les transicions activades tèrmicament que tenen lloc en els materials. Quan la mesura es realitza a una temperatura menor a la que té lloc la transició, la tangent de pèrdues presenta valors baixos ja que la freqüència fixada és més gran que la velocitat a la qual el material tendeix a l'equilibri, és a dir, el seu temps de relaxació és molt més gran. L'estructura es comporta de forma rígida i elàstica i

presenta valors alts per a E' . Si pel contrari, la mesura es realitza a temperatures superiors a les de la transició, el sistema assoleix l'estat d'equilibri de manera molt més ràpida que la que imposa la freqüència de l'experiment, és a dir, el temps de relaxació és molt més petit, pel qual tan α i E' presenten valors baixos. En la zona de la transició, a mesura que augmenta la temperatura s'activa el moviment molecular de la cadena o dels segments involucrats en la transició, implicant un augment del fregament i de l'energia dissipada, que es tradueix en un augment de E'' . Aquesta situació es manté fins que la freqüència imposada coincideix amb la tendència del sistema a assolir la conformació d'equilibri, punt en el que E'' presenta un màxim, corresponent al màxim d'energia que el sistema pot dissipar a causa del fregament. Un cop superat aquest màxim, l'estructura, que ara té més mobilitat, tendeix a l'equilibri més fàcilment i de manera més ràpida que la que imposa la freqüència de deformació, dissipant així menys energia i presentant valors cada vegada més baixos d' E'' .

L'activació tèrmica de les transicions es pot descriure mitjançant l'expressió d'Arrhenius, que descriu la dependència del temps de relaxació $\hat{\sigma}$ amb la temperatura¹¹⁷, i que es mostra a continuació:

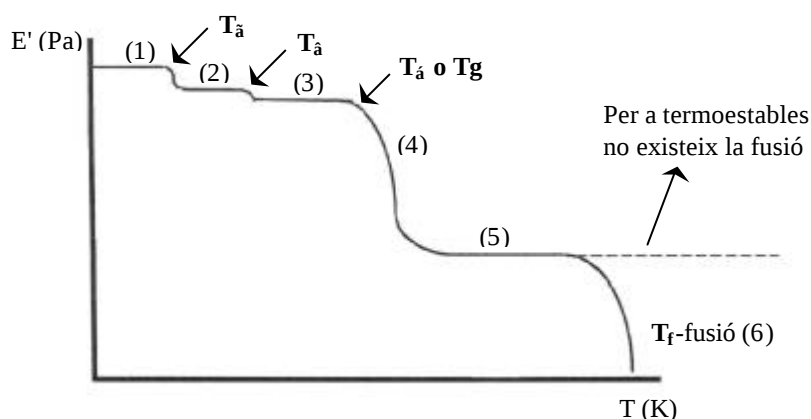
$$\hat{\sigma}(T) = \hat{\sigma}_0 \exp\left(\frac{AE}{RT}\right)$$

on $\hat{\sigma}_0$ és el factor pre-exponencial que representa la recíproca de la freqüència de treball, AE és l'energia d'activació, R és la constant dels gasos i T és la temperatura absoluta. La representació del $\ln(\hat{\sigma})$ en front a $1/T$ genera una pendent (E/R), a partir de la qual es pot calcular l'energia d'activació associada a la transició. Aquesta energia d'activació és una font d'informació que permet conèixer el grau d'empaquetament que presenta el termoestable. Així doncs, com més empaquetada estigui una reïna, més gran haurà de ser l'energia d'activació que es necessitarà perquè es doni el procés de relaxació.

Les transicions tèrmiques en polímers, a més a més de com a variacions en el temps de relaxació, es poden descriure també en termes dels canvis en el volum lliure de les cadenes polimèriques. Aquest volum lliure es correspon amb el volum capaç d'acomodar canvis conformationals de la cadena polimèrica. Si el volum lliure dels segments de la cadena

¹¹⁶ K. P. Menard; *Dynamic Mechanical Analysis*; CRC press. Boca Raton (1999).

augmenta, també augmentarà la seva capacitat per experimentar canvis conformationals, i això fa augmentar la mobilitat de les cadenes i per tant el mòdul disminueix. Aquestes transicions es coneixen com α o β segons la temperatura a la que s'observen i el tipus de moviments que comporten, i junt amb la T_g , transició α , són determinants de la temperatura d'aplicació real



d'un material.

Figura 6.1.2. Representació ideal del comportament d'un polímer. La corba es divideix en sis regions que corresponen a: (1) moviments locals, (2) vibracions de tensió i deformació d'enllaços, (3) moviments en cadenes laterals o d'àtoms adjacents de la cadena, (4) regió de la T_g , (5) moviments coordinats en la part amorfa de la cadena (6) fusió.

A la **figura 6.1.2.** hi ha representat el comportament ideal d'un polímer, on podem observar les diferents transicions descrites anteriorment. A mesura que passem de temperatures molt baixes, en les que els moviments moleculars estan totalment restringits, a temperatures cada vegada més elevades, observem primer les transicions en estat sòlid. Mentre el material es va escalfant i es va expandint, augmenta el volum lliure de les molècules, i per tant es poden donar moviments d'enllaços localitzats i de cadenes laterals associats a la **transició α** (T_α). Si seguim escalfant, el volum lliure entre molècules seguirà augmentant, i hi haurà prou llibertat conformational pel moviment de cadenes laterals senceres i petits grups localitzats d'àtoms, d'entre quatre i vuit enllaços, transició anomenada **transició β** (T_β). Si continuem escalfant sobrepassarem la temperatura de transició vítria (T_g), o bé **transició α** (T_α) en la que les cadenes tenen força llibertat de moviment i es perd la rigidesa.

¹¹⁷ P. K. Gallagher; *Thermal characterization of Polymeric Materials*; E. A. Turi (1997).

En aquest treball els experiments s'han dut a terme amb un anclatge de flexió en tres punts. Per tal de realitzar les mesures dins l'interval de linealitat de la viscoelasticitat, es van fer uns assaigos previs per determinar les dimensions de les provetes i l'amplitud de l'ona de deformació. Es va treballar a una freqüència fixa (1Hz) amb una amplitud de deformació de 20µm, variant la temperatura amb rampes d'escalfament de 5°C/min, entre -100 i 250°C, tal i com es descriu a la part experimental. Així s'han estudiat els materials obtinguts en curar DGEBA, IHPO-Gly, HEDGE o les seves mescles amb DAT, DDM i BAMPO. En els casos de les reïnes derivades del curat amb HMDA i amb 2DOPO-A, els materials obtinguts mostraren una gran fragilitat que no va permetre l'estudi del seu comportament dinamomecànic.

6.1.2. Sistemes derivats de DGEBA

Es van obtenir les propietats dinamomecàniques en funció de la temperatura de les reïnes obtingudes del curat del DGEBA amb diferents amines, començant en l'estat vítri de cada mostra i fins a arribar a l'estat cautxú del material.

El valor del mòdul d'emmagatzematge, E' , d'una mostra sòlida a temperatura ambient ens dóna informació sobre la rigidesa del material, és a dir, de la seva resistència a la deformació, i la seva variació en funció de la temperatura ens proporciona informació sobre les condicions límit en les que es poden utilitzar els materials termoestables. A la **figura 6.1.3.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat del DGEBA amb les tres amines citades anteriorment. Normalment aquests mòduls s'expressen en forma de logaritme per tal d'evidenciar els canvis importants en les propietats mecàniques durant la transició vítria. En les corbes registrades es poden apreciar les tres zones característiques: una zona a baixes temperatures que correspon a l'estat vítri del material, i on el mòdul d'emmagatzematge no presenta grans canvis en augmentar la temperatura; la zona de la transició vítria en la que les propietats mecàniques de la reïna canvien bruscament; i finalment, una zona a temperatures elevades que correspon al material en estat cautxú, i que novament presenta una baixa dependència del mòdul amb la temperatura⁷¹.

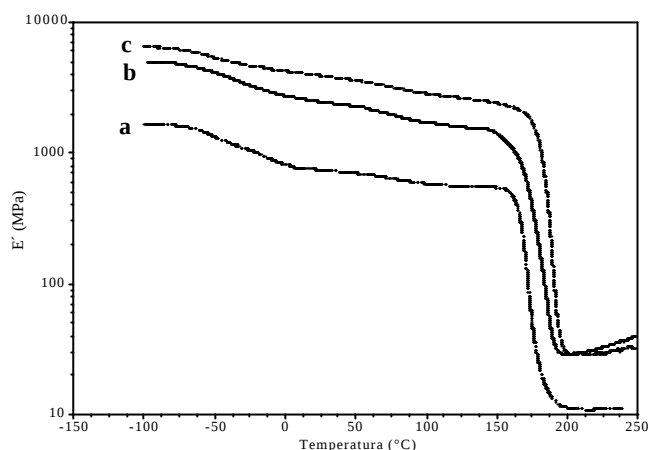


Figura 6.1.3. Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat del DGEBA amb (a) DAT (---), (b) DDM(—), i (c) BAMPO (---).

En l'estat vítri la duresa es relaciona amb els canvis de l'energia elàstica emmagatzemada en sotmetre el material a petites deformacions a causa de la resistència al moviment dels segments moleculars. El material obtingut del curat del DGEBA amb el BAMPO, que conté grups P=O en la seva estructura, sembla que és el que ofereix més resistència als moviments segmentals i per tant és capaç d'emmagatzemar millor l'energia elàstica, fet que es tradueix en un valor més gran del mòdul d'emmagatzematge en l'estat vítri. En general, es relacionen els valors elevats d'aquest paràmetre amb una elevada densitat d'entrecreuament, encara que alguns autors¹¹⁸⁻¹²⁰ proposen que aquesta densitat d'entrecreuament exerceix poca influència en la rigidesa del material en l'estat vítri, i que depèn més del volum lliure, la interacció entre cadenes, i l'empaquetament molecular. En el nostre cas, la flexibilitat de la xarxa entrecreuada i la seva capacitat per experimentar canvis configuracionals estan condicionades tant per la variació en l'estructura química que suposa el fet de variar l'estructura aromàtica de l'agent de curat, com per l'existència de grups P=O, que són molt polars i facilitarien la formació d'enllaços per ponts d'hidrogen. Aquest factor dificulta el moviment molecular al material final, i com a conseqüència es tradueix en un valor més gran del mòdul per a la mostra obtinguda del curat del DGEBA amb el BAMPO.

La variació del mòdul d'emmagatzematge, E' , en funció de la temperatura ofereix informació sobre les condicions límit en les que es pot utilitzar el material termoestable. En

¹¹⁸ V. B. Grupta, L. T. Drzal, C. Y. Lee; *Polym. Eng. Sci.*; **25**; 812 (1985).

¹¹⁹ E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu; *J. Mat. Sci.*; **24**; 69 (1989).

arribar a temperatures properes a les de la T_g , les seves propietats mecàniques disminueixen bruscament pel qual és interessant conèixer a nivell tecnològic la temperatura a la que el material comença a perdre les propietats requerides per a una aplicació determinada. En el nostre cas, per cada una de les tres mostres obtingudes del curat del DGEBA amb les tres amines, s'observa una disminució del mòdul progressiva, al llarg de tot l'experiment, fins que en arribar a les temperatures properes a la T_g es produeix una disminució molt brusca del mòdul.

El mòdul d'emmagatzematge de la zona vítria es veu afectat per factors com ara la història tèrmica, i pel fet que el material no es trobi en el seu estat d'equilibri. Per això, el seu valor no és útil en l'estudi de la densitat de reticulació, sinó que aquest paràmetre s'ha d'avaluar a partir del mòdul d'emmagatzematge en la zona cautxú. La densitat d'entrecreuament d'un material termoestable es pot estimar mitjançant el plateau del mòdul elàstic en l'estat cautxú utilitzant la teoria de l'elasticitat del cautxú^{5,121}:

$$E' = \hat{O} \tilde{\nu} RT$$

on E' és el mòdul d'emmagatzematge en la zona cautxú ($T_g + 30^\circ\text{C}$), $\hat{O}$ s'anomena "front factor" i el seu valor és la unitat per a cautxús ideals, R és la constant dels gasos, i T és la temperatura a la que es fa la mesura de E' . A l'expressió anterior, $\tilde{\nu}$ és la concentració de cadenes de la reïna, altrament coneguda com a densitat d'entrecreuament, o nombre de mols de cadenes de la xarxa per unitat de volum del material entrecreuat. Tot i així, aquesta teoria és estrictament vàlida per a materials de baixa densitat d'entrecreuament, i per tant en termoestables només es podrà emprar en comparacions qualitatives de nivells d'entrecreuament. A la **figura 6.1.3.** podem observar que els valors més grans de E' corresponen a les mostres obtingudes del curat del DGEBA amb BAMPO i DDM, mentre que la mostra obtinguda del curat amb DAT, presenta un valor menor. Això sembla indicar que les mostres amb una densitat d'entrecreuament superior són les del curat amb DDM i BAMPO, que tindrien una densitat d'entrecreuament similar, mentre que la del curat amb DAT tindria una densitat d'entrecreuament inferior a la de les altres dues mostres.

També podem analitzar el pic de la tangent de pèrdua per tal d'obtenir informació qualitativa sobre l'estructura del polímer, ja que en funció de la seva alçada i de la seva amplada,

¹²⁰ N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gerard; *Polymer*; **31**; 1245 (1990).

es pot avaluar la densitat d'entrecreuament i l'homogeneïtat de la reïna en canviar la composició del material. En general, com que $\tan \delta$ és la relació entre la component viscosa i la component elàstica, podem assumir que la disminució de l'alçada del pic està associada a una menor mobilitat segmental, i a l'existència d'un menor nombre d'espècies capaces d'experimentar relaxació, i per tant és indicatiu d'una major densitat d'entrecreuament de les mostres. Tal i com podem observar a la **figura 6.1.4.**, l'alçada del pic de $\tan \delta$ que s'associa a la capacitat de l'estructura per desenvolupar una major mobilitat en el procés de relaxació i per tant a la densitat d'entrecreuament, és més gran en el cas de la reïna obtinguda a partir del curat del DGEBA amb BAMPO. Aquest resultat fa pensar en una menor densitat d'entrecreuament per aquest material, mentre que la reïna curada amb DDM sembla presentar la major densitat d'entrecreuament, resultat que no concorda amb el trobat anteriorment.

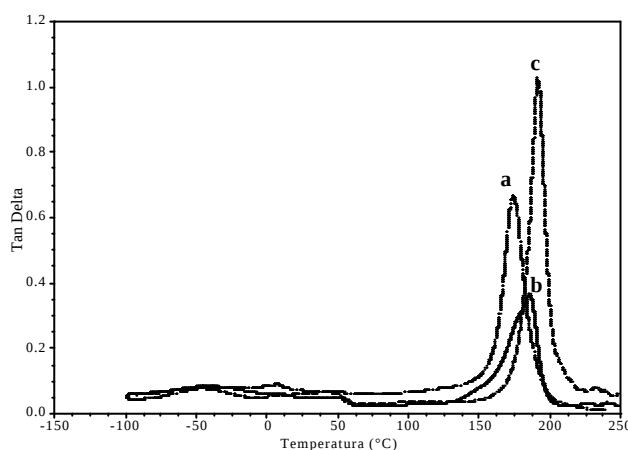


Figura 6.1.4. Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat del DGEBA amb (a) DAT (---), (b) DDM (—), i (c) BAMPO (---).

En general, l'amplitud del pic a mitja alçada es fa més gran a mesura que els modes de ramificació augmenten, cosa que produeix una distribució d'estructures més àmplia, i per tant, l'interval de temperatures en el qual els diferents segments de la xarxa guanyen mobilitat es fa més gran. En el nostre cas, les mostres obtingudes del curat del DGEBA amb DAT, DDM i BAMPO, no van mostrar diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.4.**

¹²¹ A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. J. Indictor; *J. Polym. Sci.*; **54**; 175 (1961).

L'anàlisi dinamomecànic també permet la mesura de la Tg dels materials entrecreuats, que es determina com el màxim del mòdul de pèrdues (E'') que correspon a la caiguda inicial del mòdul d'emmagatzematge des del valor de l'estat vitri al valor de l'estat cautxú. Altrament, el màxim de la tangent de pèrdua ($\tan \delta$) també s'associa a la Tg i correspon al punt mig de la variació del mòdul d'emmagatzematge. A la **taula 6.1.1.** es recullen els valors de la Tg obtinguts de les dues mesures, junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que els valors del màxim de $\tan \delta$ són més grans que els valors del màxim d' E'' , tal i com calia esperar. També podem observar que els valors de Tg obtinguts per DSC són similars als del màxim del mòdul de pèrdua en tots tres casos.

Taula 6.1.1. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar el DGEBA amb diferents agents de curat.

Agent de curat	Transicions secundàries	Tg (°C)		
	$T_{\hat{\alpha}}$ (°C)	DSC	$E''_{\max}$	$\tan \delta_{\max}$
DAT	-41	159	165	174
DDM	-43	160	168	186
BAMPO	-49	174	181	191

A més a més de la Tg, en la representació del mòdul de pèrdues E'' també es pot observar una altre transició, a temperatures molt més baixes, -50°C. En les reïnes epoxi existeixen dues transicions secundàries¹²², una relaxació $\hat{\alpha}$ que normalment apareix entre -70 i -30°C i que s'atribueix al moviment dels segments $-\text{[CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O]}-$ resultants de l'obertura de l'epòxid i una relaxació $\tilde{\alpha}$, cap a -140°C relacionada amb la mobilitat de les unitats metilèniques. En el nostre cas només vam poder observar la relaxació $\hat{\alpha}$, associada als moviments dels segments de l'epòxid obert, ja que no es van realitzar els experiments a temperatures menors de -100°C.

6.1.3. Sistemes derivats d'IHPO-Gly

¹²² P. Guerrero, K. De la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, I. Mondragon; *Polymer*; **37**; 2195 (1996).

També es va dur a terme l'estudi de les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA de les reïnes obtingudes a partir del curat d'IHPO-Gly amb les amines emprades en l'estudi del DGEBA (DAT, DDM i BAMPO), per caracteritzar aquests materials i comparar els resultats obtinguts en ambdós casos.

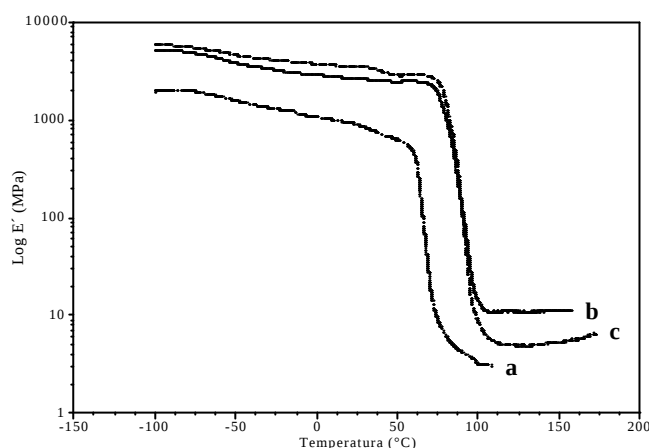


Figura 6.1.5. Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb (a) DAT (---), (b) DDM (—), i (c) BAMPO (---).

A la **figura 6.1.5.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts. Podem observar que el comportament és similar al cas del DGEBA, tant pel que fa al valor del mòdul de l'estat vítri com de l'estat cautxú. Cal considerar que en aquest cas tots els materials contenen grups P=O en la seva estructura, que com ja s'ha esmentat faciliten la interacció entre cadenes i la formació d'enllaços per ponts d'hidrogen i sembla que en el cas en què l'agent de curat també conté aquestes unitats, la rigidesa del material és més elevada. Pel que fa a la densitat d'entrecreuament, sembla que ara les diferències entre els agents de curat siguin més acusades, i la major densitat d'entrecreuament observada correspon al cas en què s'ha emprat DDM com a agent de curat.

A la **figura 6.1.6.** hi ha representada la $\tan \delta$ respecte a la temperatura, i podem observar que l'alçada del pic de $\tan \delta$ que s'associa a la densitat d'entrecreuament és més gran per la mostra derivada de l'entrecreuament amb BAMPO, com ja succeïa en el cas del DGEBA. En aquest cas, les mostres obtingudes del curat de l'IHPO-Gly amb DAT, DDM i BAMPO, tampoc no van mostrar diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.6.**

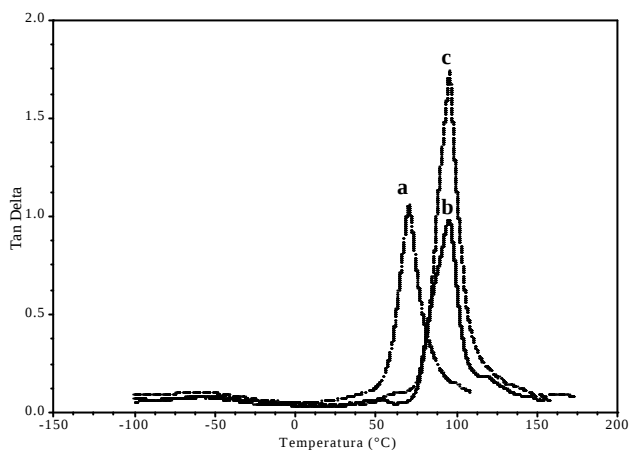


Figura 6.1.6. Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb DAT (---), DDM (—), i BAMPO (---).

A la **taula 6.1.6.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims tant de $\tan \delta$ com del mòdul de pèrdua E'' , junt als valors obtinguts per DSC. A més a més de la Tg, també podem observar la transició *b*, a temperatures més baixes, que ja hem comentat abans, i que apareix a temperatures semblants a les del cas del DGEBA.

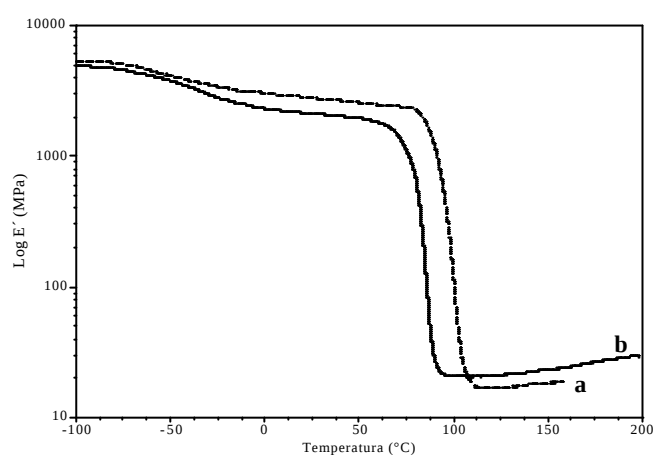
Taula 6.1.6. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar l'IHPO-Gly amb diferents agents de curat.

Agent de curat	Transicions secundàries	Tg (°C)		
	T _δ (°C)	DSC	E'' _{max}	tan δ _{max}
DAT	-59	72	62	70
DDM	-56	88	80	95
BAMPO	-58	92	80	95

6.1.4. Sistemes derivats d'HEDGE

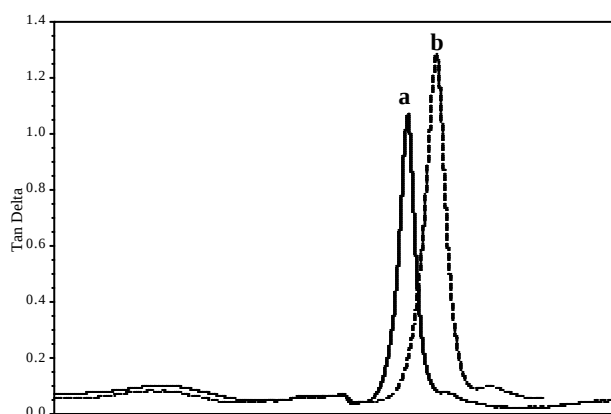
De la mateixa manera que en els dos casos anteriors, es va dur a terme l'estudi de les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA de les reïnes obtingudes a partir del curat de l'HEDGE, començant en l'estat vitri de cada mostra i fins a arribar a l'estat cautxú del material. Les amines utilitzades en aquest cas foren DDM i BAMPO, ja que el material obtingut del curat de l'HEDGE amb el DAT no presentava suficient integritat mecànica.

Figura 6.1.7. Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'HEDGE amb (a) DDM (—), i (b) BAMPO (---).



A la **figura 6.1.7.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les reïnes obtingudes en curar l'HEDGE amb les dues amines citades. Podem observar que, igual que en el cas de les reïnes obtingudes del curat del DGEBA i de l'IHPO-Gly amb aquestes dues amines, obtenim un mòdul més elevat en l'estat vitri per al material curat amb BAMPO que per al material curat amb DDM. Així mateix, en l'estat cautxú s'aprecia un lleuger augment de la densitat d'entrecreuament en el cas del curat amb DDM.

A la **figura 6.1.8.** hi ha representada la $\tan \delta$ respecte a la temperatura, i podem observar que l'alçada del pic de $\tan \delta$, que s'associa a la densitat d'entrecreuament, no és gaire diferent en tots dos casos, a diferència del que passava en les reïnes obtingudes del curat del DGEBA i de



l'IHPO-Gly. Així doncs, arribem a la mateixa conclusió que a la que havíem arribat amb el valor d'E' en l'estat cautxú, observant les alçades de les tan α podríem dir que el material que té una densitat d'entrecreuament menor és l'obtingut del curat amb BAMPO, i el que la tindria major seria el material obtingut del curat amb DDM.

Figura 6.1.8. Tangent de pèrdua en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat de l'HEDGE amb (a) DDM (—), i (b) BAMPO (---).

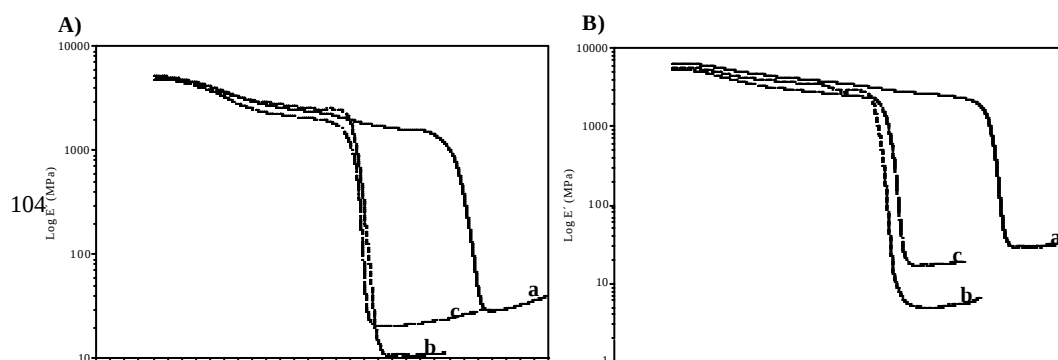
En aquest cas, igual que en el cas de l'IHPO-Gly, les mostres obtingudes del curat de l'HEDGE amb DDM i BAMPO tampoc van mostrar diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.8**.

A la **taula 6.1.3**, es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims de tan α i del mòdul de pèrdua E'', junt als valors obtinguts per DSC. La representació dels mòduls de pèrdua respecte a la temperatura de les mostres obtingudes en curar l'HEDGE amb els dos agents de curat, mostren les transicions corresponents a les Tg's, així com la transició $\hat{a}$ ja descrita per als sistemes DGEBA i IHPO-Gly.

Taula 6.1.3. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar l'HEDGE amb diferents agents de curat.

Agent de curat	Transicions secundàries	Tg (°C)		
	T $\hat{a}$ (°C)	DSC	E'' _{max}	tan $\hat{a}$ _{max}
DDM	-43	50	79	87
BAMPO	-48	82	91	101

Finalment, el comportament termodinamomecànic de les mostres obtingudes a partir de les diferents reïnes epoxi i amb diferents agent de curat, DDM o BAMPO es compara a la **figura 6.1.9**. Com es pot veure, la major densitat d'entrecreuament estimada a partir del valor del mòdul d'enmagatzematge a l'estat cautxú, correspon a les mostres derivades de DGEBA o HEDGE entrecruades amb DDM o BAMPO, mentre que les mostres derivades d'IHPO-Gly



presenten una menor densitat d'entrecreuament. Aquest resultat posa de manifest l'efecte de l'estructura química del diglicidil en la densitat d'entrecreuament.

Figura 6.1.9. Mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat (a) del DGEBA (—), (b) de l'IHPO-Gly (---), i (c) de l'HEDGE (---) amb (A) DDM i (B) BAMPO.

6.1.5. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/HEDGE

a). Mescles curades amb DAT

Com ja hem comentat al capítol anterior, per tal de disminuir la quantitat de fòsfor present en les reïnes finals obtingudes en el curat de l'IHPO-Gly amb el DAT, es van afegir diferents quantitats d'HEDGE en les mescles abans de curar, de manera que es van obtenir reïnes epoxi fosforades amb un 1, 3, 5 i 7% de fòsfor en la reïna final. En tots els casos, però, es van obtenir mostres amb unes propietats mecàniques molt dolentes, i no va ser possible aconseguir provetes adequades per realitzar les mesures de DMTA. Així doncs no es va poder realitzar l'estudi de les propietats dinamomecàniques de les mostres obtingudes en el curat del sistema IHPO-Gly/HEDGE amb DAT.

b). Mescles curades amb DDM

De la mateixa manera que en el cas anterior, per tal de disminuir la quantitat de fòsfor present en les reïnes finals obtingudes en el curat de l'IHPO-Gly amb el DDM, es van afegir diferents quantitats d'HEDGE en les mescles abans de curar, de manera que es van obtenir reïnes epoxi fosforades amb un 1, 3, 5 i 7% de fòsfor en la reïna final. Així doncs, es va realitzar l'estudi de les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA dels materials obtinguts, començant com en els casos anteriors en l'estat vitri de cada mostra i fins a arribar al seu estat cautxú.

A la **figura 6.1.11.** es troben representats els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les reïnes obtingudes del curat de les mescles d'IHPO-Gly i d'HEDGE en diferents proporcions amb DDM. Podem observar que en l'estat vitri no s'observen grans diferències en el valor del mòdul, essent aquest similar en tots els casos. En augmentar la

temperatura el valor del mòdul va disminuint progressivament, fins que en arribar a temperatures properes a les de la T_g els materials comencen a perdre les seves propietats mecàniques i el mòdul disminueix bruscament.

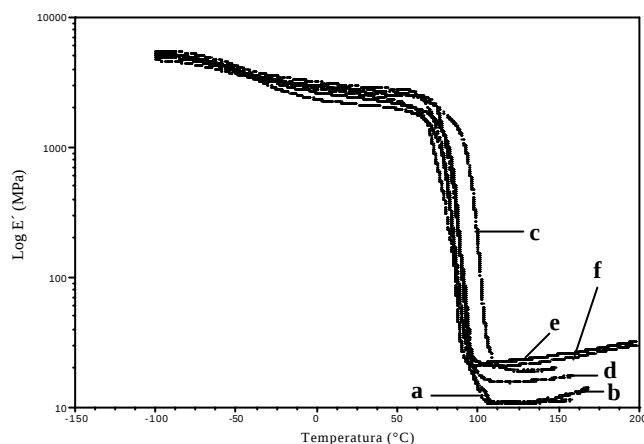


Figura 6.1.11. Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE amb DDM: (a) IM-7.1(— -), (b) IHM-7(— - -), (c) IHM-5 (- · - ·), (d) IHM-3 (---), (e) IHM-1 (—), (f) HM-0 (——).

Si ens fixem en la zona de l'estat cautxú del material, podem veure que el mòdul és més gran en les mostres que menys contingut de fòsfor tenen, i els valors més petits corresponen a les mostres amb un contingut de fòsfor més gran. Això indicaria que les mostres amb menor quantitat de fòsfor, inclosa l'obtinguda del curat de l'HEDGE amb DDM que no conté fòsfor, tenen una densitat d'entrecruament més gran que les que tenen un contingut de fòsfor més elevat.

A la **figura 6.1.12.** hi ha representada la $\tan \delta$ respecte a la temperatura i podem observar que l'alçada del pic és similar en tots els casos, excepte en el cas de la mostra obtinguda del curat de la mescla que conté un 5% de fòsfor que seria una mica més gran que els altres, i que indicaria que té una densitat d'entrecruament lleugerament menor. En canvi, en el cas de la mostra obtinguda del curat de la mescla que conté un 3% de fòsfor s'observa que presenta un pic amb una alçada lleugerament menor a la de la resta, el que indicaria que la densitat d'entrecruament per aquesta mostra és lleugerament superior, fet que difereix de les observacions del mòdul en estat cautxú.

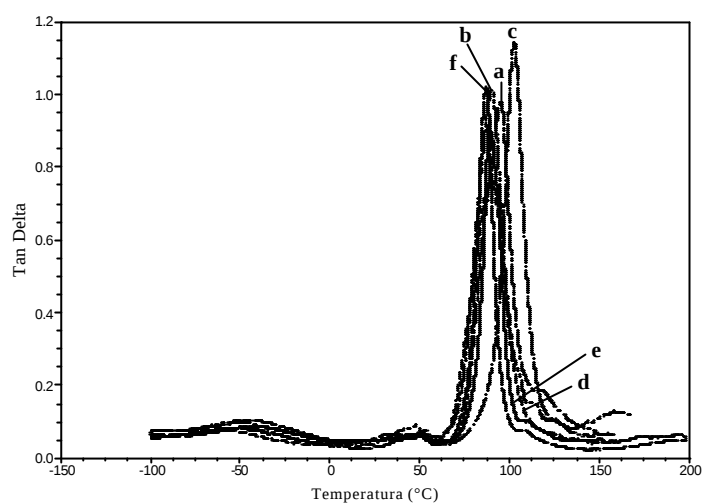


Figura 6.1.12. Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE amb DDM: (a) IM-7.1 (---), (b) IHM-7 (---), (c) IHM-5 (-.-), (d) IHM-3 (---), (e) IHM-1 (—), (f) HM-0 (—).

Igual que en la majoria dels casos estudiats fins ara, tampoc en aquest cas s'observen diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot veure a la **figura 6.1.12.**, i també s'observa en tots els casos la presència d'un petit pic sobre els -50°C corresponent a la relaxació $\hat{\alpha}$ dels materials.

A la **taula 6.1.4.** es recullen els valors de la T_g obtinguts a partir dels màxims tant de $\tan \hat{\alpha}$ com del mòdul de pèrdua E'' , junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que també en aquest cas els valors del màxim de $\tan \hat{\alpha}$ són més grans que els valors del màxim d' E'' , igual que en tots els estudis fets fins ara.

Taula 6.1.4. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar l'IHPO-Gly, l'HEDGE i el sistema IHPO-Gly/HEDGE amb DDM.

Transicions secundàries

T_g ($^{\circ}\text{C}$)

Agent de curat	Proporció molar ^a	T _α (°C)	DSC	E'' _{max}	tan δ _{max}
IM-7.1	-	-56	88	80	95
IHM-7	1.95/0.05	-52	72	78	90
IHM-5	1.25/0.75	-48	87	94	103
IHM-3	0.75/1.25	-59	83	73	90
IHM-1	0.2/1.8	-41	77	84	89
HM-0	-	-43	50	79	87

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/HEDGE.

Com ja hem comentat abans, a temperatures baixes, sobre els -50°C, es pot observar una altra transició, que igual que hem vist en tots els estudis realitzats fins ara, es tracta d'una transició α que està provocada pel moviment dels segments dels epòxids oberts.

Arribem a la conclusió doncs que el percentatge d'IHPO-Gly present en les mostres obtingudes del curat amb DDM de les mescles d'IHPO-Gly i HEDGE en diferents proporcions, no influeix gaire en la densitat d'entrecruament de les mostres, tot i que s'observa una lleugera diferència que sembla indicar que la major presència de fòsfor desafavoriria l'entrecruament de la mostra, fent que aquelles que continguin més quantitat d'aquest element tinguessin una densitat d'entrecruament menor.

6.1.6. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/DGEBA

a). Mesclures curades amb DAT

Es van analitzar les propietats termodinamomecàniques mitjançant DMTA, començant com en els casos anteriors en l'estat vítri de cada mostra i fins a arribar al seu estat cautxú, de les reïnes obtingudes a partir del sistema IHPO-Gly/DGEBA/DAT amb diferents proporcions d'IHPO-Gly i DGEBA, de manera que les mostres tenien diferents percentatges de fòsfor en la seva estructura, essent aquest d'1, 3, 5 i 7%.

A la **figura 6.1.13.** es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les diferents mostres obtingudes, i podem veure que en l'estat vitri no s'observen grans diferències en el valor del mòdul essent aquest similar en tots els casos. Podem observar que, igual que passava en les mesclades realitzades amb IHPO-Gly i HEDGE, a mesura que anem augmentant la temperatura el valor del mòdul va disminuint progressivament fins que en arribar a temperatures properes a les de la T_g els materials comencen a perdre les seves propietats mecàniques i el mòdul disminueix bruscament.

Figura 6.1.13. Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DAT: (a) IT-7.8 (—), (b) IDT-7 (— -), (c) IDT-5 (—), (d) IDT-3 (— - -), (e) IDT-1 (- - -), (f) DT-0 (---).

Si ens fixem en la zona de l'estat cautxú del material, podem veure que en aquest cas les diferències en el valor del mòdul es fan més grans, i que aquest augmenta a mesura que disminueix la proporció d'IHPO-Gly. Això sembla indicar que la introducció del glicidil fosforilat alifàtic comporta una disminució de la densitat d'entrecreuament.

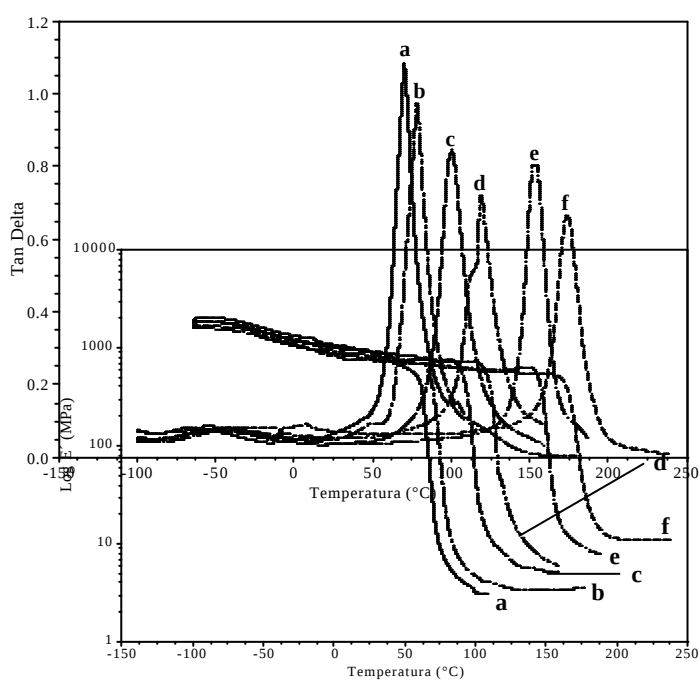


Figura 6.1.14. Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DAT: (a) IT-7.8 (—), (b) IDT-7 (— -), (c) IDT-5 (—), (d) IDT-3 (— - -), (e) IDT-1 (- - -), (f) DT-0 (---).

A la **figura 6.1.14.** hi ha representada la $\tan \delta$ respecte a la temperatura i podem observar que l'alçada del pic augmenta en augmentar la proporció d'IHPO-Gly en la mostra curada, el que indica que en augmentar el seu percentatge disminueix la densitat d'entrecreuament de les mostres. Aquesta observació concorda amb les extremitats dels valors del mòdul en estat cautxú.

Igual que en la majoria dels casos estudiats fins ara, tampoc en aquest cas s'observen diferències significatives en l'amplada del pic, tal i com es pot observar a la **figura 6.1.14.**, on també s'aprecia la presència d'un petit pic sobre -50°C corresponent a una transició δ dels materials.

Taula 6.1.5. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar les mescles d'IHPO-Gly i DGEBA en diferents proporcions amb DAT.

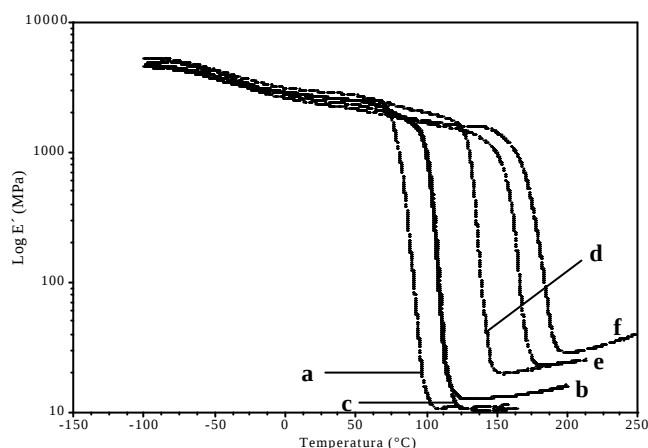
Mostra	Proporció molar ^a	Transicions secundàries		Tg ($^{\circ}\text{C}$)	
		T _{δ} ($^{\circ}\text{C}$)	DSC	E'' _{max}	$\tan \delta$ _{max}
IT-7.8	-	-59	72	62	70
IDT-7	1.8/0.2	-53	86	68	78
IDT-5	1.3/0.7	-51	105	92	100
IDT-3	0.8/1.2	-50	122	109	118
IDT-1	0.25/1.75	-40	128	146	152
DT-0	-	-41	159	165	174

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly7HEDGE.

A la **taula 6.1.5.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims tant de $\tan \delta$ com del mòdul de pèrdua E'', junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que també en aquest cas els valors del màxim de $\tan \delta$ són més grans que els valors del màxim d'E'', igual que en tots els estudis fets fins ara. Podem observar també que els valors de Tg obtinguts per DSC són més similars als del màxim de $\tan \delta$ exceptuant els casos de les mostres IDT-1 i DT-0.

b). Mescles curades amb DDM

Es van analitzar les propietats dinamomecàniques mitjançant DMTA, començant com en els casos anteriors en l'estat vítri de cada mostra i fins a arribar al seu estat cautxú, de les



reïnes obtingudes a partir del sistema IHPO-Gly/DGEBA/DDM amb diferents proporcions d'IHPO-Gly i DGEBA, de manera que les mostres tenien diferents percentatges de fòsfor en la seva estructura, essent aquest d'1, 3, 5 i 7%.

A la **figura 6.1.15**, es mostren els mòduls d'emmagatzematge en funció de la temperatura per a les diferents mostres obtingudes, i podem observar que els valors del mòdul en estat vítri són molt similars en tots els casos.

Figura 6.1.15. Logaritme del mòdul d'emmagatzematge en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DDM: (a) IM-7.1(—), (b) IDM-7 (—), (c) IDM-5 (---), (d) IDM-3 (---), (e) IDM-1 (— - -), (f) DM-0 (—).

Si ens fixem en la zona de l'estat cautxú del material, podem veure que també en aquest cas les diferències en el valor del mòdul es fan més grans, i que aquest augmenta a mesura que disminueix la quantitat d'IHPO-Gly disminuint la densitat d'entrecreuament de les mostres.

A la **figura 6.1.16**, hi ha representada la $\tan \delta$ respecte a la temperatura i podem observar que l'alçada del pic és similar en els casos en què les mostres contenen una major quantitat d'IHPO-Gly. En canvi, en els casos de les mostres obtingudes del curat de la mescla que conté un 1% de fòsfor i de la de DGEBA curada amb DDM, s'observa que presenten un pic amb una alçada menor que la de la resta, indicant que la densitat d'entrecreuament per aquestes

mostres és lleugerament superior. Aquests resultats tornen a coincidir amb els extrems dels valors del mòdul en estat cautxú.

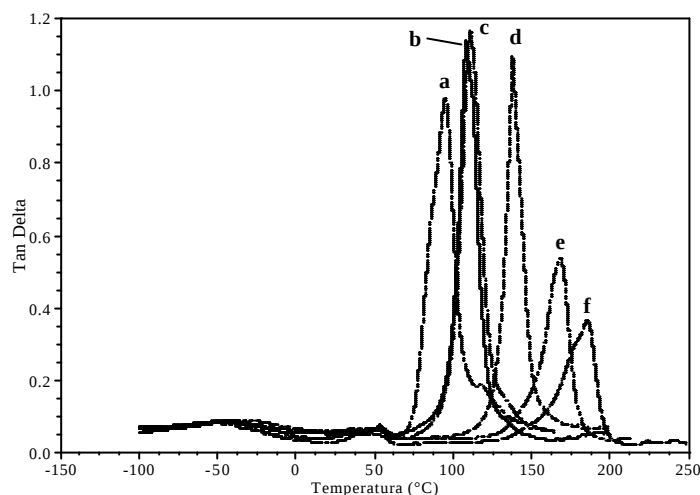


Figura 6.1.16. Tangent de pèrdues en funció de la temperatura dels materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA amb DDM: (a) IM-7.1 (— -), (b) IDM-7 (—), (c) IDM-5 (- - -), (d) IDM-3 (---), (e) IDM-1 (— - -), (f) DM-0 (——).

Igual que en la majoria dels casos estudiats fins ara, tampoc en aquest cas s'observen diferències significatives en l'amplada del pic, i s'aprecia la presència d'un petit pic sobre -50°C corresponent a una transició α dels materials.

A la **taula 6.1.6.** es recullen els valors de la Tg obtinguts a partir dels màxims tant de $\tan \delta$ com del mòdul de pèrdua E'' , junt als valors obtinguts per DSC. Si observem la taula podem veure que també en aquest cas els valors del màxim de $\tan \delta$ són més grans que els valors del màxim d' E'' , igual que en tots els estudis fets fins ara.

Arribem a la conclusió doncs que la proporció d'IHPO-Gly present en les mostres obtingudes del curat, tant amb DAT com amb DDM dels sistemes IHPO-Gly/DGEBA, modifica la densitat d'entrecreuament de manera que els sistemes més rics en el glicidil alifàtic semblen tenir un valor menor d'aquest paràmetre. De manera concordant s'observa la variació esperada en la Tg.

Taula 6.1.6. Transicions tèrmiques dels materials obtinguts en curar les mescles d'IHPO-Gly i DGEBA en diferents proporcions amb DDM.

Mostra	Proporció molar ^a	Transicions secundàries		Tg (°C)	
		T _g (°C)	DSC	E'' _{max}	tan δ _{max}
IM-7.1	-	-56	88	80	95
IDM-7	1.96/0.4	-44	95	100	108
IDM-5	1.41/0.59	-44	88	101	111
IDM-3	0.85/1.15	-42	73	131	138
IDM-1	0.28/1.72	-35	125	153	169
DM-0	-	-43	160	168	186

^a Proporció molar entre els dosglicidils.

6.2. Estudi de les propietats tèrmiques

6.2.1. Introducció

La susceptibilitat a la degradació tèrmica d'un polímer està determinada pel seu pes molecular, el seu grau d'entrecruament, l'estructura de la cadena principal i dels substituents, i dels grups finals que té. A més a més, també hi influeixen la presència de càrregues, pigments, estabilitzants, plastificants i retardants de la flama. Quan se supera una certa temperatura límit, comencen a produir-se els canvis químics que en la majoria dels casos condueixen a una pèrdua de les propietats del material. Existeix un gran nombre de mètodes que permeten l'estudi d'aquesta degradació tèrmica, que inclouen la mesura i el seguiment de les propietats físiques del material, la detecció de canvis químics o l'avaluació de la velocitat de degradació en funció del temps o de la temperatura. Entre les diferents tècniques emprades¹²³ es troben l'espectroscòpia d'infraroig (IR), la quimioluminiscència, la microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) i les tècniques d'anàlisi tèrmic¹²⁴. Entre aquestes últimes destaca l'anàlisi termogravimètric (TGA) i la termogravimetria acoblada a diferents detectors, encara que també es poden emprar tècniques com ara la calorimetria diferencial de rastreig (DSC), l'anàlisi

¹²³ T. Zaharescu; *Polym. Test.*; **20**; 3 (2001).¹²⁴ E. A. Turi; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Academic Press (1997).

termomecànic (TMA) o l'anàlisi dinamomecànic (DMA). Totes aquestes tècniques tenen grans avantatges ateses les seves característiques de rapidesa, reproductibilitat, sensibilitat i versatilitat.

La termogravimetria (TGA) es basa en la mesura de la variació de la massa del material en front al temps i/o a la temperatura, i permet obtenir informació tant de la composició de la mostra (volàtils, monòmers, additius, càrregues, etc.), com de la seva estabilitat tèrmica i del seu procés de degradació. La mesura es pot dur a terme en atmosfera inert (nitrogen o argó) o bé en atmosfera oxidant (oxigen o aire), podent determinar el residu final, el qual pot ser relacionat amb la inflamabilitat d'un polímer¹²⁵. Així doncs, els materials resistents a la flama es caracteritzen per presentar una elevada estabilitat tèrmica en condicions anaeròbies i un residu elevat a altes temperatures¹²⁶. Aquest residu forma una capa protectora que limita la producció de gasos combustibles i/o fums tòxics, disminueix la calor de reacció i la conductivitat tèrmica i disminueix d'aquesta manera la inflamabilitat del material.

Com ja hem comentat anteriorment, el BAMPO és una amina fosforada que ha estat àmpliament descrita, i existeixen diferents treballs^{31,68,79} en els que s'han estudiat els seus mecanismes de degradació, mitjançant la tècnica de TGA, combinant-la amb altres tècniques que ajuden a caracteritzar el residu obtingut, com poden ser la ressonància magnètica nuclear de sòlids, l'espectroscòpia d'infraroig, o la difracció de raig X. Es troba descrit que aquesta amina no fa variar l'estabilitat tèrmica de la reïna epoxi, però sí que en fa augmentar la quantitat de residu carbonós obtingut al final de l'experiment i que també fa variar la composició dels gasos que es desprenen en la combustió: disminució d'aigua, hidrocarburs alifàtics i cetones, i augment d'hidrocarburs aromàtics. Això ens indica que la presència de BAMPO en la reïna epoxi fa modificar el seu mecanisme de degradació. El residu carbonós obtingut de la degradació tèrmica de reïnes epoxi curades amb BAMPO, és sensible a l'oxidació tèrmica ja que disminueix quan la degradació es fa en atmosfera d'aire enlloc d'una atmosfera de nitrogen.

La primera etapa de la degradació de la reïna epoxi sembla ser la descomposició tèrmica dels grups hidroxil secundaris mitjançant la deshidratació, que precedeix a l'escissió de la cadena (**figura 6.2.1.**). Els dobles enllaços C=C que es formen en aquesta etapa indueixen l'escissió en β dels enllaços alifàtics C-O o C-N. El mecanisme de fragmentació d'aquesta primera etapa de la descomposició tèrmica d'una reïna epoxi és conegut per compostos que no

¹²⁵ D. W. Van Krevelen; *Polymer*; **16**; 615 (1975).

contenen fòsfor. L'escissió dels enllaços C-N, C-O i C-C s'observa per sobre de 340°C on comença la pèrdua de pes en una reïna epoxi. A aquestes temperatures els mecanismes homolítics esdevenen importants i s'observa un increment de la concentració de radicals lliures en el residu sòlid.

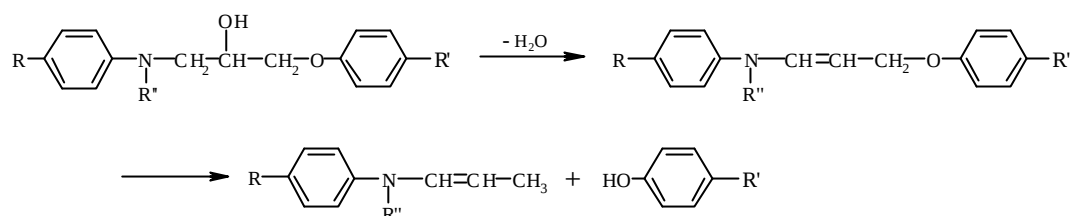


Figura 6.2.1. Esquema de les primeres etapes de la degradació tèrmica de les reïnes epoxi curades amb amines aromàtiques.

Sembla ser que el BAMPO, en aquesta etapa posterior, contribueix a la generació de radicals lliures en el residu sòlid el que es podria explicar per l'elevada mobilitat dels hidrògens del grup metil unit a P=O (**figura 6.2.2.**). Aquests radicals poden acumular-se i reaccionar, promovent la polimerització i la formació de restes carbonades, ja sigui per addició a les estructures insaturades o per combinació amb altres radicals que s'hagin format en etapes anteriors.

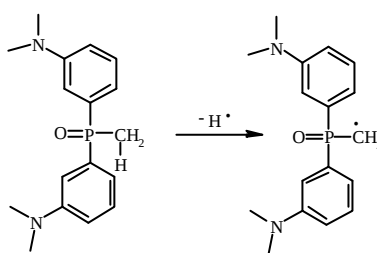


Figura 6.2.2. Esquema de la formació de radicals lliures a partir del BAMPO.

¹²⁶ M. Banks, J. R. Ebdon, M. Johnson; *Polymer*, **34**; 4547 (1993).

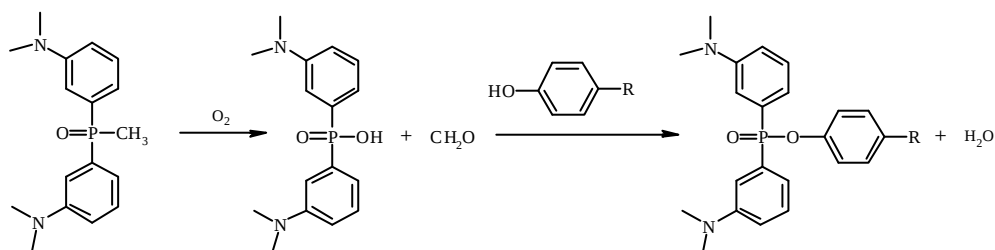
També es detecta la formació d'esters fosfòrics en la degradació tèrmica oxidativa, mitjançant l'oxidació del grup metil del BAMPO seguida de la interacció amb estructures fenòliques presents al medi generades en la degradació del DGEBA. (**figura 6.2.3.**).

Figura 6.2.3. Esquema de la formació d'esters fosfòrics a partir del BAMPO i compostos fenòlics presents al medi.

6.2.2. Prepolímer derivat de l'IHPO i DGEBA

A la **taula 6.2.1.** podem veure les dades obtingudes mitjançant l'anàlisi de TGA realitzat tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire de les mostres obtingudes en curar el prepolímer amb dues amines primàries (DAT i BAMPO). No s'observen grans diferències entre els dos materials obtinguts en entrecreuar el prepolímer amb les dues amines, ja que tots dos tenen una estabilitat tèrmica similar, tant en atmosfera d'aire com en atmosfera de nitrogen.

Taula 6.2.1. Propietats tèrmiques dels materials derivats dels prepolímers.



Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c	T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c
		(°C) ^a	(°C) ^b		(°C) ^a	(°C) ^b	
DAT	4.8	347	418	18	341	410	15
BAMPO	5.4	359	414	17	330	410	11

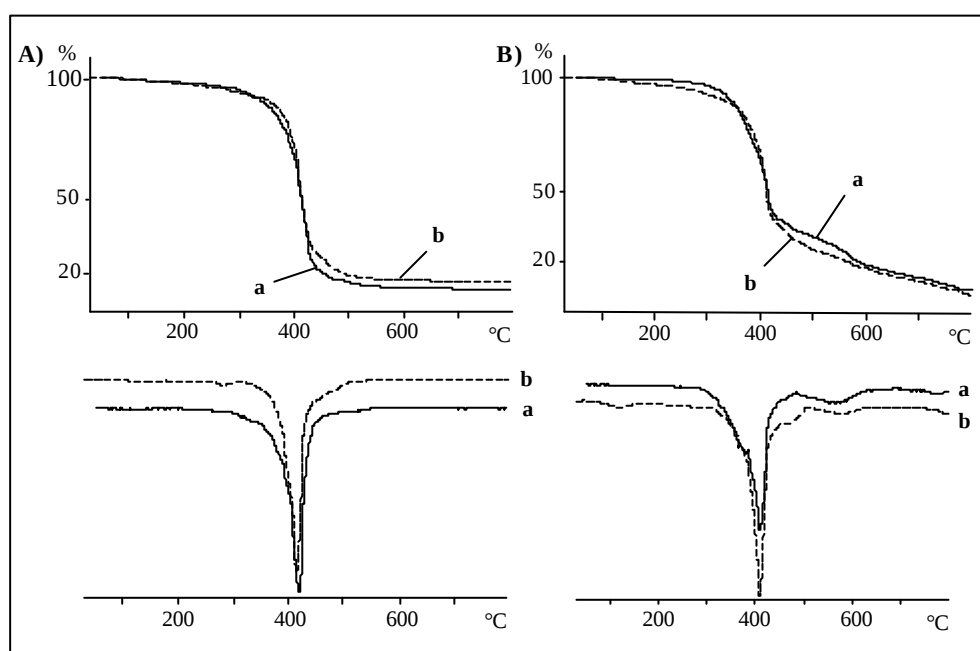
^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^c Residu carbonós que queda als 700°C.

Podem observar que en els dos casos els polímers són més estables en nitrogen que en aire, tot i que les diferències són petites. Cal destacar que tampoc s'observen diferències significatives en els residus obtinguts entre el prepolímer entrecreuat amb el DAT i el que ha estat entrecreuat amb l'amina fosforada (BAMPO), fet que indica que en aquest cas l'augment de la quantitat de fòsfor no influeix en la formació de més quantitat de residu.

La degradació dels polímers en atmosfera d'aire és un procés complex, en el que es poden intuir més d'una etapa de degradació, tal i com es pot veure a la **figura 6.2.4.**, ja que la primera derivada de les corbes de TGA realitzades en atmosfera d'aire, presenta un pic de gran intensitat, i es poden intuir altres pics que indiquen que el procés de degradació en aire és més complex que en nitrogen. També podem destacar que el fet d'introduir més fòsfor en l'agent de curat no influeix en el mecanisme de degradació del prepolímer entrecreuat, ja que no s'observen diferències significatives entre les derivades de les corbes de cada un dels materials,



ni en atmosfera de nitrogen ni en atmosfera d'aire.

Figura 6.2.4. Corbes de TGA i primeres derivades de les mateixes del prepolímer derivat de l'IHPO i DGEBA curat amb DAT(—) i BAMPO (---), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

6.2.3. Sistemes derivats de DGEBA

Com ja hem mencionat en el capítol anterior, l'estudi de la reacció d'entrecreuament del DGEBA amb amines primàries ha estat àmpliament descrit a la literatura¹⁰⁵, i també les propietats dels materials obtinguts. Tot i així es va decidir d'estudiar les propietats tèrmiques de les reines obtingudes del curat del DGEBA amb diferents amines primàries (HMDA, DAT, DDM, BAMPO i 2DOPO-A) per tal de comparar els resultats obtinguts amb els dels sistemes derivats del glicidil fosforilat.

Les corbes de TGA dels materials obtinguts en atmosfera de nitrogen i d'aire es mostren a la **figura 6.2.5**, juntament amb les seves derivades. A la **taula 6.2.2** es recullen les dades més representatives d'aquestes corbes: temperatura corresponent al 10% de pèrdua de pes ($T_{10\%}$), temperatura a la que la velocitat de degradació és màxima (T_{max}) i residu a 700°C. Com es pot observar, en atmosfera de nitrogen tant la $T_{10\%}$ com la T_{max} són més elevades en el cas del curat amb les amines aromàtiques, exceptuant el material obtingut del curat amb 2DOPO-A, que presenta una temperatura d'inici de la degradació menor i dues etapes en la corba derivada, que indiquen una major complexitat en el procés. El residu a elevada temperatura també són més elevats pels materials curats amb amines aromàtiques, sense que s'observi un efecte significatiu provocat per la presència de fòsfor.

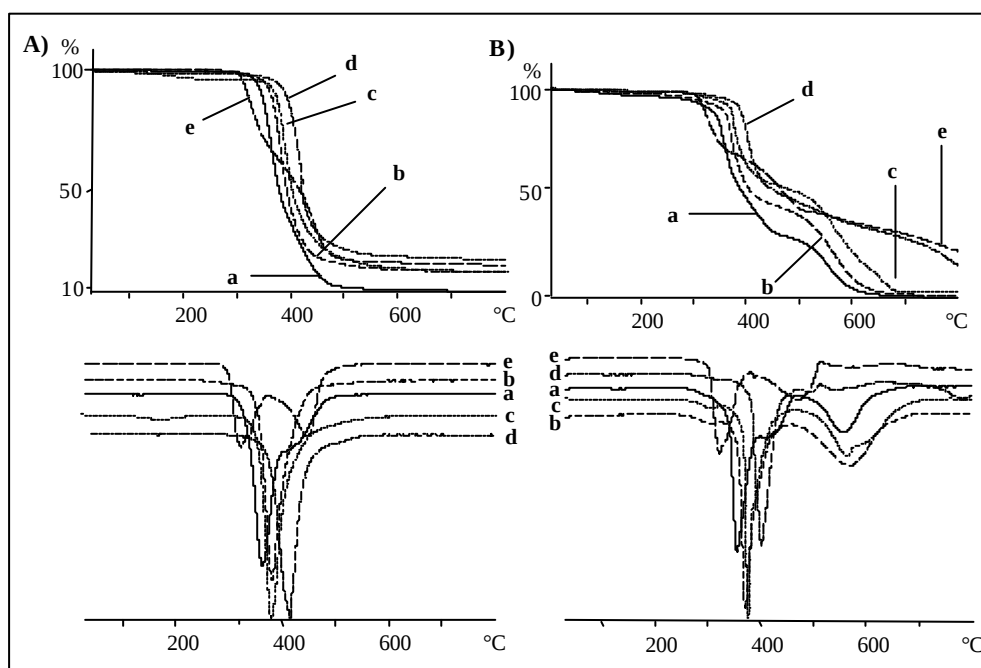


Figura 6.2.5. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes del DGEBA curat amb (a) HMDA (—), (b) DAT (---), (c) DDM (···), (d) BAMPO (-·-·-), i (e) 2DOPO-A (—), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Pel que fa als termogrames enregistrats en atmosfera d'aire, no s'observen variacions importants de les temperatures corresponents al 10% de pèrdua de pes ni de les temperatures corresponents a la velocitat màxima de degradació respecte a les obtingudes en atmosfera de nitrogen. El residu a elevada temperatura, però, sí que mostra que en el cas del curat amb amines fosforilades s'obtenen residus al voltant del 20%, mentre que quan la estructura final no conté aquest element es produeix la degradació total com calia esperar. Un altra diferència important és la forma de les corbes derivades que indica l'existència d'un procés a temperatures entre 500°C i 600°C, que correspon a la degradació oxidant de la resta carbonada i que s'observa només en aquells casos en què el material no conté fòsfor. Sembla ser doncs, que la presència de fòsfor inhibeix aquest procés degradatiu i produeix la formació d'un residu en atmosfera oxidant, comportament que es relaciona amb la millora de les propietats retardants de la flama del material.

Taula 6.2.2. Propietats tèrmiques dels materials derivats del DGEBA.

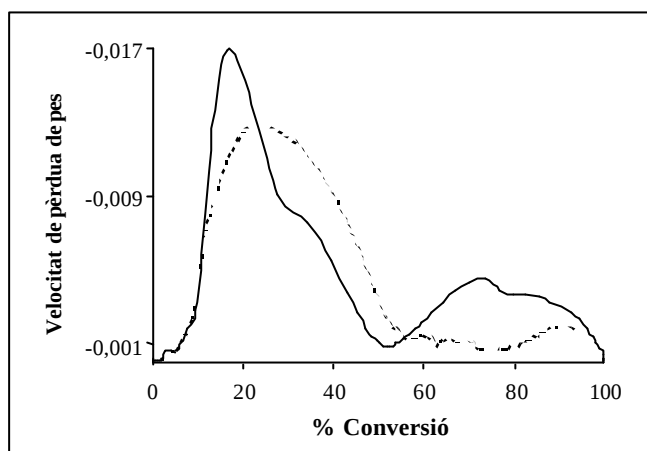
Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%} (°C) ^a	T _{max} (°C) ^b	R _{700°C} ^c	T _{10%} (°C) ^a	T _{max} (°C) ^b	R _{700°C} ^c
HMDA	-	345	362	13	326	353,556	0
DAT	-	363	379	16	349	370,568	0
DDM	-	367	382	18	368	375,566	0
BAMPO	3.3	387	413	22	387	400	21
2DOPO-A	2.4	319	323,445	19	319	320,471	23

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^c Residu carbonós que queda als 700°C.

Per a il·lustrar millor aquesta diferència de comportament en la degradació en atmosfera oxidativa entre un material que conté fòsfor i un que no en conté, s'ha representat la velocitat de pèrdua de pes respecte a la pèrdua de pes (**figura 6.2.6**). Com es pot veure la velocitat de degradació de la mostra que conté fòsfor és significativament inferior a la de la mostra que no en conté per a pèrdues de pes superiors al 60%. Aquest comportament coincideix amb el



mecanisme d'actuació del fòsfor, que promou la formació d'un residu intumescent que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant.

Figura 6.2.6. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera de nitrogen del DGEBA curat amb DDM (—) i BAMPO (---).

6.2.4. Sistemes derivats d'IHPO-Gly

Per tal de caracteritzar el nous sistemes derivats de l'IHPO-Gly en aquest apartat es descriuen en primer lloc els resultats de l'anàlisi termogravimètric dels materials obtinguts del curat catalític amb diferents iniciadors i amb quantitats estequiomètriques de DICY i HPA. En una segona part es comparen els resultats de TGA dels materials derivats del curat amb les amines primàries abans esmentades.

a). Sistemes derivats d'IHPO-Gly i DICY, DMAP, $BF_3 \cdot MEA$ o HPA

A la **taula 6.2.3.** podem observar les dades dels TGA realitzats, tant en atmosfera de N_2 com en atmosfera d'aire, dels polímers obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb catalitzadors catiónics ($BF_3 \cdot MEA$), catalitzadors aniònics (DMAP), i quantitats estequiomètriques d'agents de curat com ara el l'HPA o la DICY. A la taula es mostra la temperatura a la qual es produeix el 10% de la pèrdua de pes, la temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima, i el residu carbonós que queda als 700°C.

Taula 6.2.3. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly.

Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°}	T _{10%}	T _{max}	R _{700°}
		(°C) ^a	(°C) ^b	c ^c	(°C) ^a	(°C) ^b	c ^c
HPA	6.4	344	398	6	283	387	11
BF ₃ ·MEA	8.1	331	380	14	320	372	21
DMAP	8.4	349	396	13	316	377	29
DICY (3:1)	8.6	339	390	10	308	364	30

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.^c Residu carbonós que queda als 700°C.

Si observem la temperatura a la que les reïnes perden el 10% en massa, i la temperatura que correspon a la màxima velocitat de pèrdua de massa, podem dir que tant en un cas com en l'altre, les reïnes són lleugerament menys estables en aire que en nitrogen.

En aquest cas els polímers obtinguts presenten residus elevats a alta temperatura en atmosfera de nitrogen, si es considera la seva estructura alifàtica. En atmosfera oxidant aquest residus augmenten com a conseqüència de la presència de fòsfor. Les corbes de TGA i les seves derivades (**figura 6.2.7.**) tant en aire com en nitrogen semblen indicar l'existència d'un procés de degradació majoritari exceptuant el material curat amb DICY que mostra un comportament més complex. Cal destacar que en atmosfera d'aire no s'observa la degradació oxidant del residu carbonós, a temperatures superiors a 560°C, fet que es justifica per la presència de fòsfor en l'estructura final del material.

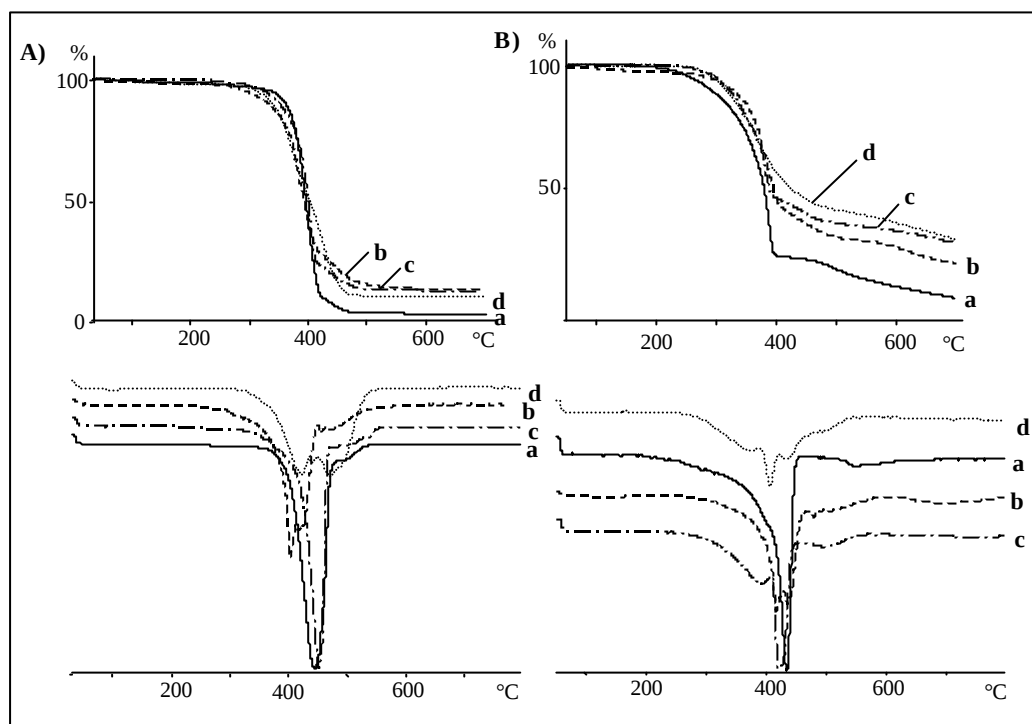


Figura 6.2.7. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes de l'IHPO-Gly curat amb (a) HPA(—), (b) BF₃MEA (---), (c) DMAP (-.-.-), i (d) DICY (···), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

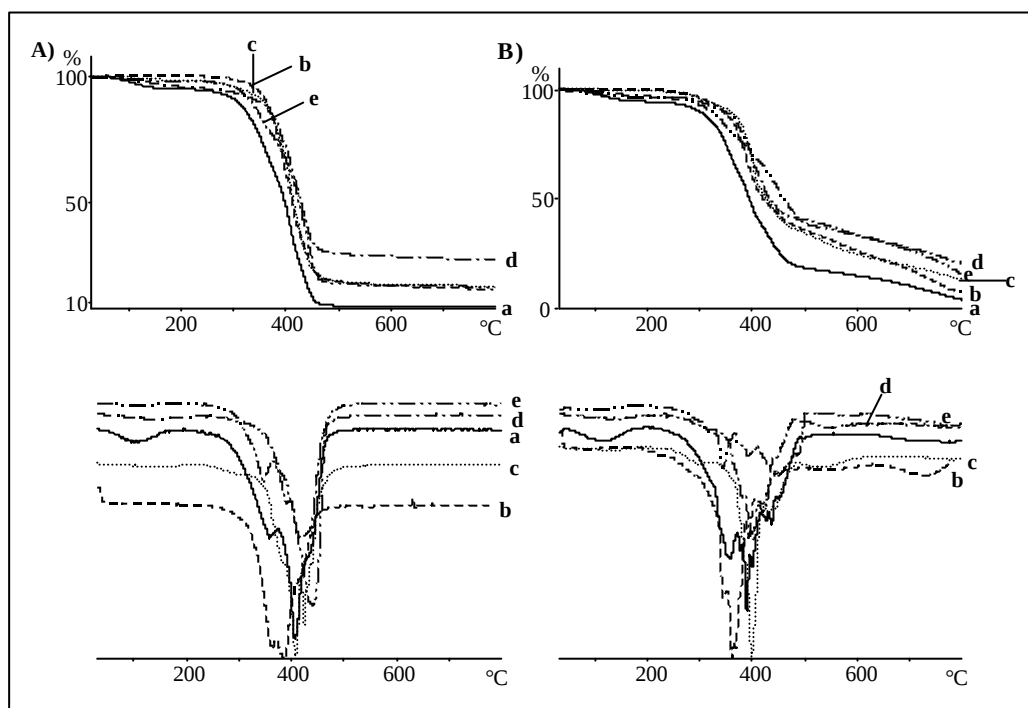
b). Sistemes derivats d'IHPO-Gly i amines primàries

Paral·lelament es va realitzar el curat de l'IHPO-Gly amb les mateixes amines emprades per a curar el DGEBA, per tal de comparar les seves propietats. Així, es van emprar l'HMDA, el DAT, el DDM, el BAMPO i la 2DOPO-A per realitzar l'estudi de les propietats termogravimètriques de les mostres.

Les corbes obtingudes en atmosfera de nitrogen i d'aire es recullen a la **figura 6.2.8**, juntament amb les seves derivades i a la **taula 6.2.4**. podem veure les dades més representatives. Podem observar que el material obtingut del curat amb l'amina alifàtica és el menys estable tèrmicament tant en atmosfera de N₂ com en atmosfera d'aire. Així mateix observem que no hi ha diferències significatives en quant a l'estabilitat tèrmica dels materials obtinguts en el curat de l'IHPO-Gly amb les amines aromàtiques, sigui l'experiment realitzat en atmosfera de nitrogen o d'aire. Sí que observem però, que les temperatures de degradació en atmosfera de nitrogen són lleugerament superiors a les obtingudes en atmosfera d'aire, i que els residus a 700°C són més elevats per les amines aromàtiques en ambdues atmosferes. També es pot

observar que en atmosfera d'aire es mantenen aquests residus com a conseqüència de la presència de fòsfor en totes les mostres.

Figura 6.2.8. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes de l'IHPO-Gly curat amb (a) HMDA (—), (b) DAT (---), (c) DDM (···), (d) BAMPO (-·-·-), i (e) 2DOPO-A (— · — · —), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.



Les corbes derivades indiquen l'existència de més d'una etapa de degradació en tots els casos i no s'observa l'aparició del procés de degradació oxidativa de la resta carbonada, que es produeix a temperatures superiors a 500°C i que s'havia observat en els casos anteriors en què el material no contenia fòsfor en la seva estructura.

Taula 6.2.4. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly.

Agent de curat	% P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c	T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c
		(°C) ^a	(°C) ^b		(°C) ^a	(°C) ^b	

HMDA	7.9	306	405	8	297	389	10
DAT	7.8	357	400	15	344	385	18
DDM	7.1	357	424	17	354	397	19
BAMPO	10.2	349	412	28	346	400	28
2DOPO-A	7.2	333	437	17	321	340,390,450	27

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

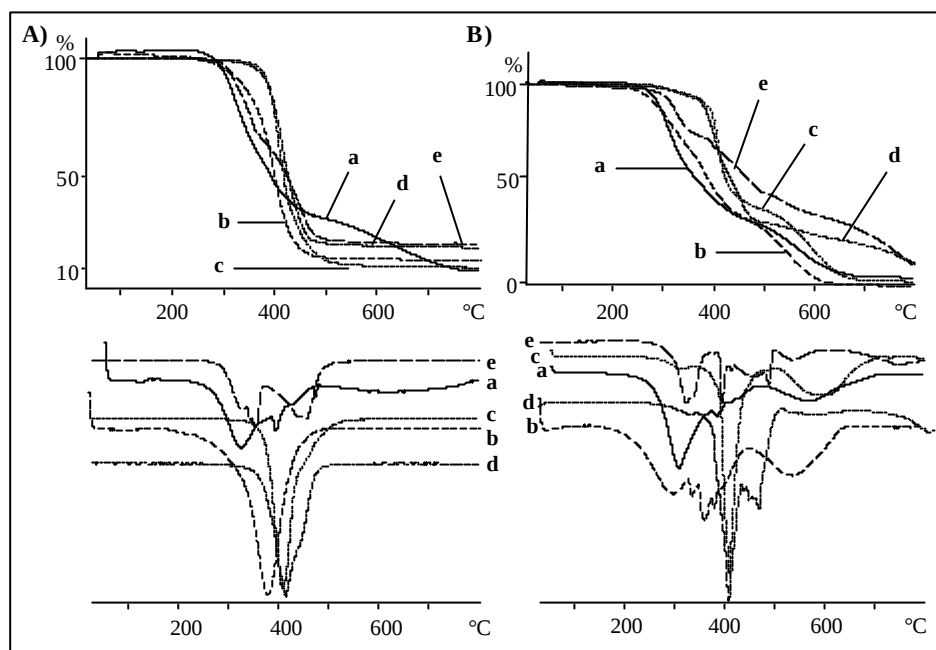
^c Residu carbonós que queda als 700°C.

6.2.5. Sistemes derivats d'HEDGE

Es va dur a terme l'anàlisi de les propietats tèrmogravimètriques de les mostres obtingudes en curar l'HEDGE amb les mateixes diamines emprades per al curat tant del DGEBA com de l'IHPO-Gly (l'HMDA, el DAT, el DDM, el BAMPO i la 2DOPO-A).

A la **taula 6.2.5.** hi ha recollides les dades obtingudes mitjançant l'anàlisi de les corbes de TGA realitzades tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire, corbes que es representen a la **figura 6.2.10.**

Figura 6.2.10. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes de l'HEDGE curat amb (a) HMDA (—), (b) DAT (---), (c) DDM (···), (d) BAMPO (-·-·-), i (e) 2DOPO-A (——), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

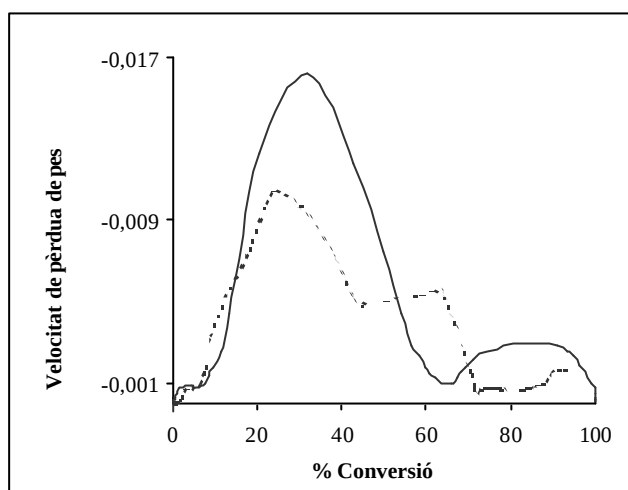


El comportament observat és similar al descrit a l'apartat anterior, essent les temperatures de degradació lleugerament superiors en atmosfera de nitrogen que d'aire. La diferència més significativa és la total degradació en atmosfera oxidant que es produeix quan l'agent de curat no conté fòsfor, així com el fet que no indueix la formació de residus a alta temperatura.

En les corbes de TGA d'aquests processos de degradació queda reflectida una vegada més la complexitat del procés que es produeix ja que s'observa més d'una etapa tant en l'anàlisi fet en atmosfera de nitrogen com en el fet en atmosfera d'aire, tal i com es pot veure a la **figura 6.2.10**. Les corbes derivades mostren una major complexitat en aire, a més de l'aparició de la degradació oxidativa a temperatures superiors a 500°C per les amines no fosforilades.

Taula 6.2.5. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'HEDGE.

Agent de curat	%P	Nitrogen			Aire		
		T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c	T _{10%}	T _{max}	R _{700°C} ^c
		(°C) ^a	(°C) ^b		(°C) ^a	(°C) ^b	
HMDA	-	309	324	8	288	308,568	0
DAT	-	331	399	14	282	377,540	0



DDM	-	390	414	12	385	408,595	0
BAMPO	4.4	383	413	20	376	400	21
2DOPO-A	2.9	322	355,454	20	315	323,394,488	23

^a Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^b Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^c Residu carbonós que queda als 700°C.

En aquest cas, igual que en el cas del DGEBA, també es va realitzar la representació de la velocitat de pèrdua de pes respecte a la pèrdua de pes, per tal de veure la diferència de comportament en la degradació en atmosfera oxidativa, entre una mostra que conté fòsfor i una altra que no en conté (**figura 6.2.11.**).

També en aquest cas podem observar que la velocitat de degradació de la mostra que conté fòsfor és significativament inferior a la de la mostra que no en conté per a pèrdues de pes superiors al 60%. Una vegada més veiem que aquest comportament coincideix amb el mecanisme ja esmentat d'actuació del fòsfor, capaç de promoure la formació d'un residu intumescents que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant.

Figura 6.2.11. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera de nitrogen de l'HEDGE curat amb DDM (—) i BAMPO (---).

6.2.6. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/HEDGE

Les reïnes obtingudes del curat de les mescles d'IHPO-Gly i HEDGE, tant amb DAT com amb DDM, es van caracteritzar també mitjançant una anàlisi termogravimètrica, i les dades obtingudes es recullen a les **taules 6.2.6. i 6.2.7.** Les corbes enregistrades es poden veure a les **figures 6.2.12. i 6.2.13.**

En atmosfera de nitrogen, tant la temperatura corresponent al 10% de pèrdua de pes com la temperatura corresponent a la màxima velocitat de pèrdua de pes no varien en funció de la quantitat de fòsfor present. Això indica que en absència d'oxigen el fòsfor present en les mostres no influeix en la velocitat de pèrdua de massa ni en l'estabilitat tèrmica del polímer final. En canvi, en presència d'aire observem un lleuger augment de l'estabilitat tèrmica dels polímers en augmentar el percentatge de fòsfor, ja que tant la temperatura a la que s'ha perdut el 10% del seu pes com la temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima, augmenten.

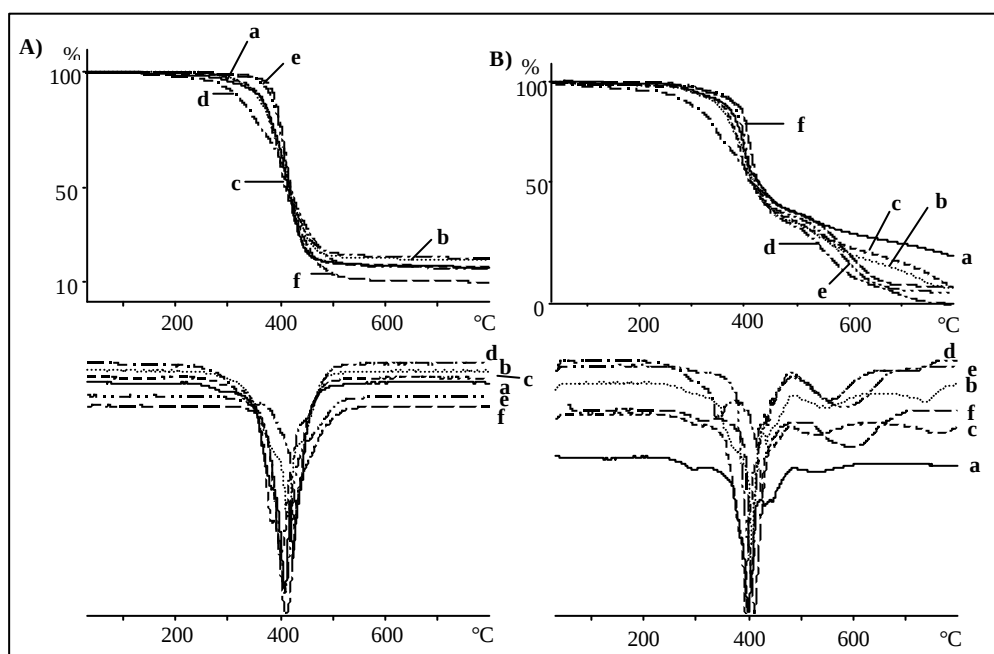


Figura 6.2.12. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IT-7.8 (—),

(b) IHT-7 (···), (c) IHT-5 (---), (d) IHT-3 (- - -), (e) IHT-1 (- · - · -), i (f) HT-0 (—), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Els resultats obtinguts pels residus carbonosos a 700°C en atmosfera de nitrogen no permeten establir una relació entre la proporció de fòsfor i aquest paràmetre, al contrari del que es troba descrit a la literatura¹²⁵. D'altra banda, en atmosfera d'aire, s'observa que la presència de fòsfor induïx la formació d'un residu carbonós, sense que es pugui relacionar el valor d'aquest residu i la quantitat de fòsfor present a l'estructura. En comparar les mesclures curades amb els dos agents de curat no s'observen diferències significatives.

Taula 6.2.6. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/HEDGE i DAT.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IT-7.8	1/0	7.8	357	400	15	344	385	18
IHT-7	0.850/0.150	7.0	368	406	16	338	381	16
IHT-5	0.575/0.425	5.0	364	398	27	288	371	20
IHT-3	0.325/0.675	3.0	363	392	25	285	359,514	14
IHT-1	0.100/0.900	1.0	370	402	14	282	375,525	9
HT-0	0/1	0.0	331	399	14	282	377,540	0

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/HEDGE.

^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

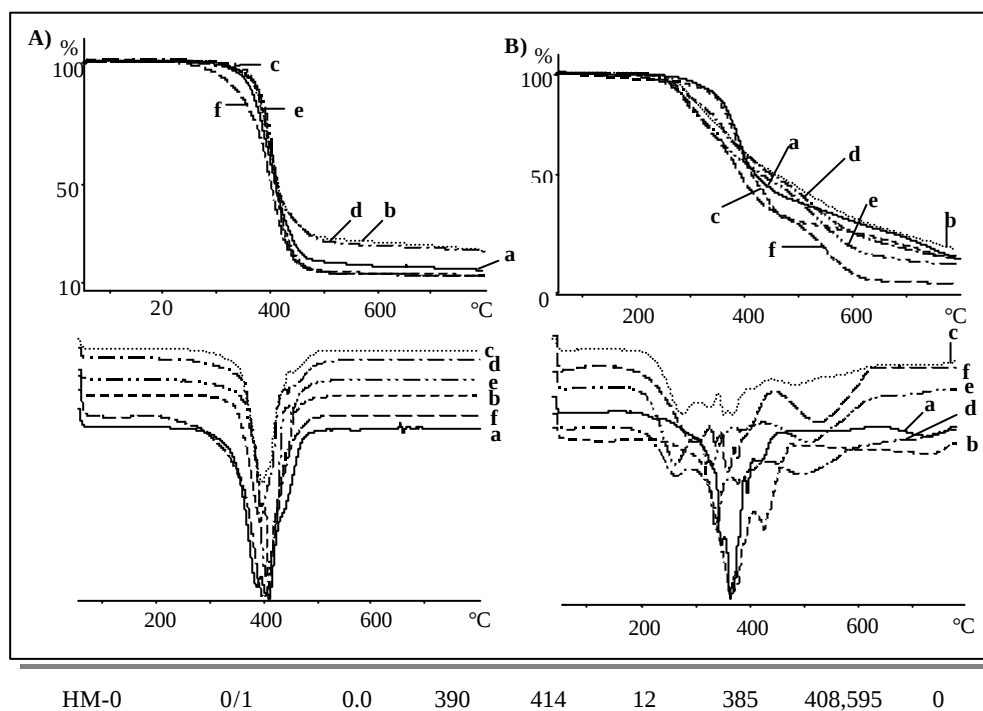
^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

Figura 6.2.13. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IM-7.1 (—), (b) IHM-7 (···), (c) IHM-5 (---), (d) IHM-3 (-·-·-), (e) IHM-1 (-·-·-), i (f) HM-0 (——), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Taula 6.2.7. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/HEDGE i DDM.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IM-7.1	1/0	7.1	357	424	17	354	397	19
IHM-7	0.975/0.025	7.0	360	399	17	348	391	10
IHM-5	0.625/0.375	5.0	353	412	20	341	405	9
IHM-3	0.375/0.625	3.0	387	419	21	285	359,551	14
IHM-1	0.100/0.900	1.0	379	406	16	272	355,583	9



^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/HEDGE.

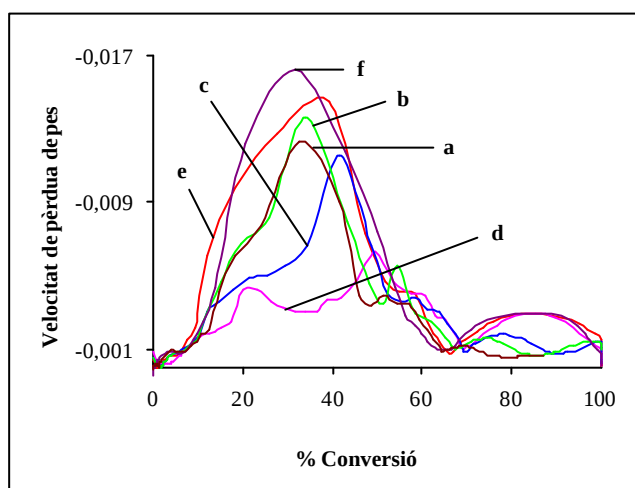
^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

Un cop més, de les primeres derivades de les corbes de TGA realitzades a les mesclures curades amb les dues amines, tant en nitrogen com en aire, podem dir que es tracta de processos de degradació complexes que es produeixen en més d'una etapa. La presència d'una etapa de degradació oxidativa de la resta carbonada s'observa en aquelles mostres que no contenen fòsfor i sembla que en augmentar la proporció de fòsfor la velocitat de degradació en aquesta etapa disminueix.

En la representació de la velocitat de pèrdua de pes davant la pèrdua de pes, podem



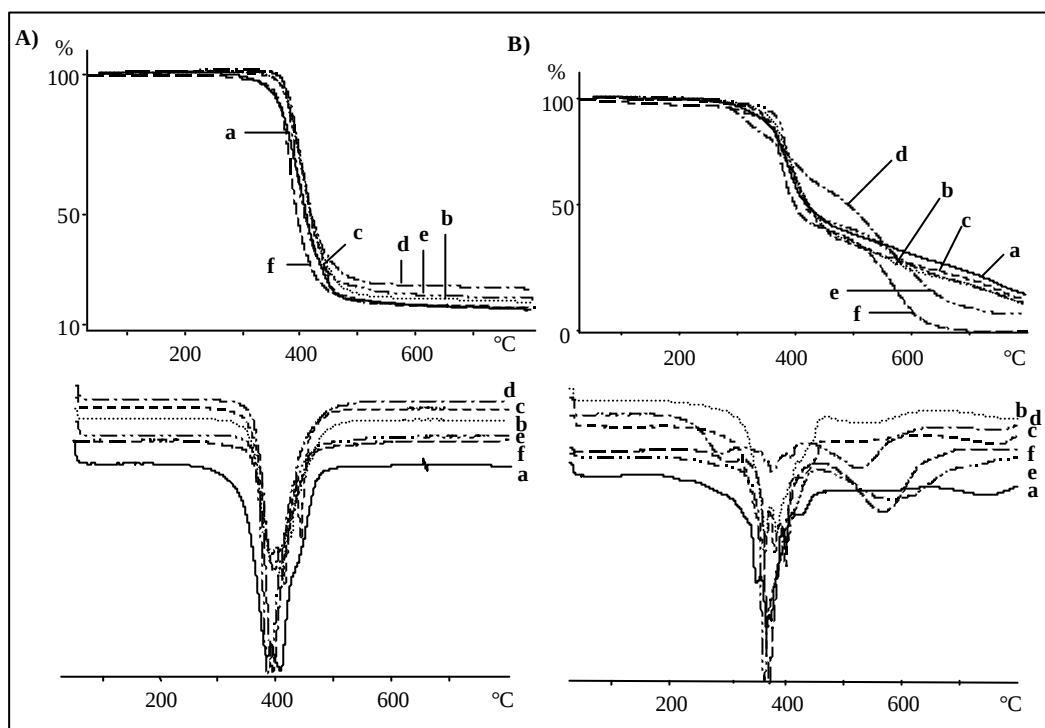
veure que les mostres amb més contingut de fòsfor presenten una velocitat de degradació sensiblement inferior a la de les mostres amb menor contingut de fòsfor, o a la que no en té, per a pèrdues de pes superiors al 60%. Aquest fet ja l'havíem observat en casos anteriors i confirma el mecanisme d'actuació del fòsfor com a promotor de la formació d'un residu intumescent que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant. Com a exemple a la **figura 6.2.14**, es mostra la representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió per als sistemes curats amb DDM.

Figura 6.2.14. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera d'aire dels sistemes (a) IM-7.1, (b) IHM-7, (c) IHM-5, (d) IHM-3, (e) IHM-1 i (f) HM-0.

Aquest comportament coincideix amb el que hem vist fins ara, indicant que el fòsfor interfereix en el mecanisme de degradació per a formar la capa intumescent que protegeix a la

resta del polímer, evitant la degradació oxidativa. Així, a mesura que augmenta la quantitat de fòsfor introduïda en el sistema, la velocitat a la que es produeix aquesta degradació oxidativa es fa cada vegada més petita.

6.2.7. Sistemes derivats d'IHPO-Gly/DGEBA



Igual que en el cas anterior es van caracteritzar les reïnes obtingudes del curat de les mescles d'IHPO-Gly i DGEBA tant amb DAT com amb DDM, mitjançant una anàlisi termogravimètrica i les dades obtingudes es recullen a les **taules 6.2.8. i 6.2.9** i les corbes corresponents a les **figures 6.2.15 i 6.2.16**.

Figura 6.2.15. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IT-7.8 (—), (b) IDT-7 (···), (c) IDT-5 (---), (d) IDT-3 (----), (e) IDT-1 (-----), i (f) DT-0 (——), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Podem observar que tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire, tant la temperatura corresponent al 10% de pèrdua de pes com la temperatura corresponent a la màxima velocitat de pèrdua de pes no varien en funció de la quantitat de fòsfor existent,

presentant un comportament similar al de les mescles d'IHPO-Gly i HEDGE. Tampoc no s'observen diferències significatives entre els dos agents de curat.

Taula 6.2.8. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/DGEBA i DAT.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IT-7.8	1/0	7.8	357	400	15	344	385	18
IDT-7	0.900/0.100	7.0	372	414	17	349	413	17
IDT-5	0.650/0.350	5.0	374	411	20	354	400	13
IDT-3	0.400/0.600	3.0	375	394	24	309	390,533	13
IDT-1	0.125/0.875	1.0	372	384	20	367	378,583	4
DT-0	0/1	0	363	379	16	349	370,568	0

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/DGEBA.

^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

En quant als residus carbonosos obtinguts a 700°C, es poden fer les mateixes observacions que en casos anteriors, a l'igual que pel que fa a les primeres derivades de les corbes de TGA i la importància de la degradació oxidativa en funció de la proporció de fòsfor. Així doncs, també en aquest cas, les primeres derivades de les corbes de TGA realitzades a les mescles curades amb les dues amines, tant en nitrogen com en aire, ens permeten dir que es tracta de processos de degradació complexes que es produeixen en més d'una etapa. La presència d'una etapa de degradació oxidativa de la resta carbonada s'observa en aquelles mostres que no contenen fòsfor i sembla que en augmentar la proporció de fòsfor la velocitat de degradació en aquesta etapa disminueix.

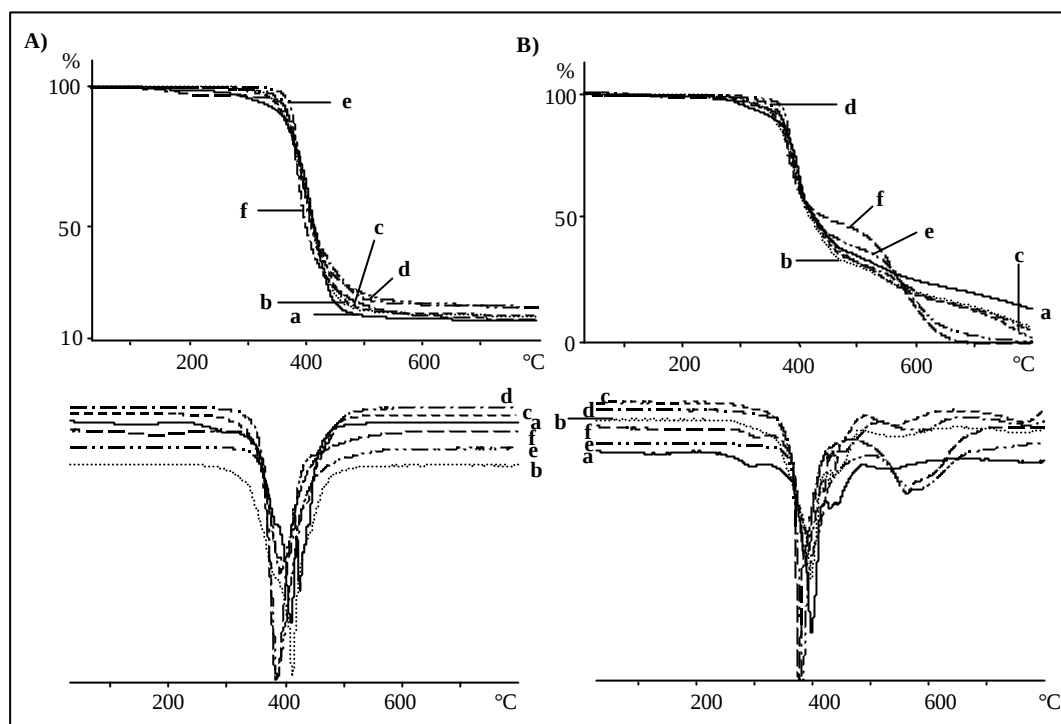


Figura 6.2.16. Corbes de TGA, i primeres derivades de les mateixes dels sistemes: (a) IM-7.1 (—), (b) IDM-7 (···), (c) IDM-5 (---), (d) IDM-3 (----), (e) IDM-1 (-·-·-), i (f) DM-0 (——), realitzades a 10°C/min (A) en N₂, (B) en aire.

Taula 6.2.9. Propietats tèrmiques dels materials derivats d'IHPO-Gly/DGEBA i DDM.

Mostra	Proporció molar ^a	P (%)	Nitrogen			Aire		
			T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	R _{700°C} ^d
IM-7.1	1/0	7.1	357	424	17	354	397	19
IDM-7	0.900/0.100	7.0	360	411	18	355	427	13
IDM-5	0.705/0.295	5.0	360	396	19	359	392,542	12
IDM-3	0.425/0.575	3.0	368	389	22	369	387,577	13
IDM-1	0.140/0.860	1.0	375	384	22	375	382,577	9
DM-0	0/1	0	367	382	18	368	375,566	0

^a Proporció molar entre els glicidils IHPO-Gly/DGEBA.

^b Temperatura a la que es produeix el 10% de pèrdua del pes.

^c Temperatura a la que la velocitat de pèrdua de pes és màxima.

^d Residu carbonós que queda als 700°C.

Igual que en el cas anterior, en la representació de la velocitat de pèrdua de pes davant la pèrdua de pes, podem veure que les mostres amb més contingut de fòsfor presenten una velocitat de degradació sensiblement inferior a la de les mostres amb menor contingut de fòsfor, o a la que no en té, per a pèrdues de pes superiors al 60%. Aquest fet ens torna a confirmar el mecanisme d'actuació del fòsfor com a promotor de la formació d'un residu intumescent que dificulta la degradació a elevades temperatures en atmosfera oxidant. Com a exemple a la **figura 6.2.17**, es mostra la representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió per als sistemes curats amb DAT.

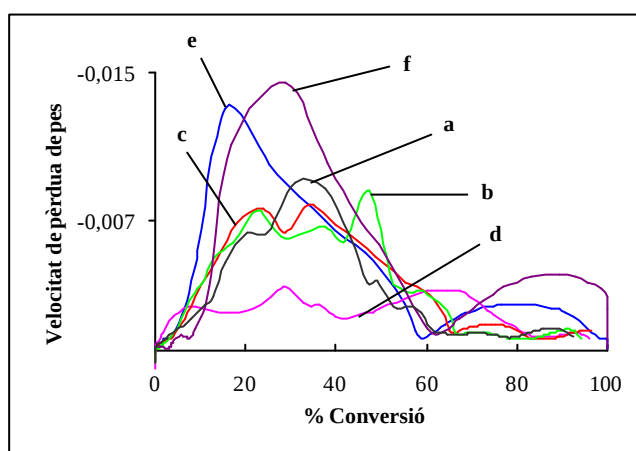


Figura 6.2.17. Representació de la velocitat de pèrdua de pes en funció del grau de conversió en atmosfera d'aire dels sistemes (a) IT-7.8, (b) IHT-7, (c) IHT-5, (d) IHT-3, (e) IHT-1 i (f) HT-0.

Finalment la comparació dels resultats dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE i IHPO-Gly/DGEBA sembla indicar que no existeixen diferències significatives pel que fa al comportament termogravimètric en substituir un diglicidil alifàtic per un diglicidil aromàtic.

6.3. Estudi de les propietats ignífugues

El comportament al foc d'un material polimèric no es pot avaluar totalment per la determinació d'alguns paràmetres al laboratori. El foc i la combustió són processos molt complexes, en els que es poden diferenciar quatre aspectes que estan interrelacionats en el procés global de la combustió. Aquests aspectes són la ignició, la velocitat de propagació de la flama, la velocitat de desprendiment de calor i la formació de fums i gasos, i tots ells contribueixen a la combustió i als perills associats al foc³.

A conseqüència de la naturalesa complexa i de la poca reproductibilitat d'un incendi, existeixen moltes tècniques per estimar la inflamabilitat dels materials polimèrics, cada una de les quals es concentra en certes característiques del procés de combustió. La valoració del retard de la flama generalment es realitza emprant diferents procediments que han estat estandaritzats prèviament per organismes nacionals i internacionals. Així doncs existeixen tres categories diferents de tests a realitzar: a petita escala, en els que una petita quantitat de mostra és cremada i s'observa el comportament de la combustió; a mitjana escala, que inclouen tests en túnels i en panels radiants; a gran escala, són experiments que es duen a terme en habitacions i passadissos. Tot i que els tests a gran escala són els que donen resultats més representatius d'un incendi real, són els més cars, ja que precisen instal·lacions i equips molt específics, i a més són els més difícils de controlar i requereixen llargs períodes de temps, i això fa que els tests més àmpliament utilitzats siguin els de petita i mitjana escala¹.

L'objectiu dels assajos en els que s'utilitzen tests de laboratori consisteix en determinar si el producte o material retardant de la flama compleix certs requeriments per a una determinada aplicació, o bé proporcionar una mesura quantitativa de l'eficàcia del retardant per al desenvolupament de nous materials resistents al foc. Així doncs, els diferents assajos de laboratori es classifiquen en quatre grups, en funció del tipus de material polimèric que estigui en estudi: plàstics, tèxtils, materials de construcció i materials per aplicacions específiques com ara recobriments en electrònica o cables elèctrics.

Així mateix, els tests de retard de la flama es poden classificar segons la resposta del material a un o més dels paràmetres claus de la combustió que hem mencionat abans, com ara la inflamabilitat, el desprendiment de calor, la propagació de la flama, la producció de fums i gasos

tòxics i corrosius, la velocitat de carbonització i les propietats mecàniques a elevades temperatures.

Entre les tècniques que s'utilitzen més àmpliament en el laboratori¹²⁷ es poden citar: L'Índex Limitant d'Oxigen (LOI), mètode ASTM-D-2683, que determina la concentració mínima d'oxigen requerida per a suportar la combustió de les flames; el calorímetre de con, que permet calcular la velocitat màxima de despreniment de calor, fet que controla la velocitat de cremat, de pèrdua de massa i d'ignició; l'anàlisi termogravimètrica (TGA), que determina la quantitat de residu carbonós format pels polímers quan es descomposa tèrmicament en presència de nitrogen o d'aire; i el test UL-94¹²⁸ que s'aplica especialment a materials destinats a la fabricació de components electrònics, i que permet determinar el temps de cremat, la velocitat de propagació de la flama i el degoteig en el cremat del material.

Per tal d'avaluar les propietats com a retardants de la flama dels compostos sintetitzats, se'ls va aplicar el test UL-94 V, test de cremat vertical, en el qual la mostra és suspesa a una distància determinada sobre un tros de cotó fluix, i amb un Bunsen de flux de metà calibrat s'hi aplica una flama durant 10 segons. Després d'aquests 10 segons inicials, es retira la flama i es mesura el temps que triga el polímer en autoextingir el foc. Un cop extingida la flama del polímer, s'hi torna a aplicar la flama del Bunsen durant 10 segons més, i un cop transcorreguts es procedeix a retirar la flama i a mesurar el temps que triga el polímer en tornar a autoextingir el foc. També es controla si el polímer goteja, i si en fer-ho el cotó fluix col·locat just a sota del polímer s'encén. Així, si el polímer extingeix la flama en les dues ignicions en menys de 10 segons i no goteja ni encén el cotó fluix, es considera que el material és V-0, que és un estàndard industrial per al retard de la flama. Si el temps d'autoextinció és igual o inferior a 30 segons el material es classifica com a V-1, i si a més a més, per a aquest temps d'autoextinció es produeix degoteig, la classificació és V-2.

A la **taula 6.3.1.** es mostren els resultats obtinguts del Test UL-94 aplicat a les mostres derivades del curat del DGEBA, l'IHPO-Gly i l'HEDGE amb diferents iniciadors i agents de curat. Podem observar que totes les mostres són materials V-0, independentment del percentatge de fòsfor que continguin.

¹²⁷ C. J. Hilado; *Flammability Handbook for Plastics*; 5th Ed. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster (1998).

¹²⁸ Underwriters Laboratories; *UL 94: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts and Devices and Appliances*; 4th ed.; Underwriters Laboratories: Research Triangle Park; NC (1991).

Finalment s'ha intentat relacionar el grau de retard de la flama d'aquest test amb les restes carbonades obtingudes a elevada temperatura en els anàlisis termogravimètrics, que per alguns autors¹²⁵ són considerats indicatius de la inflamabilitat del polímer. Així es troba descrit que els materials resistents a la flama es caracteritzen per presentar una elevada estabilitat tèrmica en condicions anaeròbies i un residu elevat a alta temperatura.

A la **taula 6.3.1.** podem veure els valors dels residus carbonosos a 700°C tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire, els quals estan compresos majoritàriament entre el 10% i el 25%. Així doncs, tot i la formació de diferents quantitats de residus carbonosos a 700°C, els materials obtinguts no cremen amb facilitat i autoextingeixen el foc ràpidament sense que es pugui establir una relació entre aquests dos paràmetres.

Taula 6.3.1. Resultats del test UL-94 per als materials fosforilats derivats de DGEBA, IHPO-Gly i HEDGE.

Sistema	%P	R _{700°C} (Nitrogen)	R _{700°C} (Aire)	1 ^a ignició ^a (s)	2 ^a ignició ^a (s)	Test UL-94
DGEBA/BAMPO	3.3	22	21	1,0,1	0,6,0	V-0
DGEBA/2DOPO-A	2.4	19	23	1,0,1	0,0,0	V-0
IHPO-Gly/DICY	8.6	10	20	0,0,0	0,5,3	V-0
IHPO-Gly/DMAP	8.4	13	19	0,0,0	0,2,1	V-0
IHPO-Gly/HMDA	7.9	8	10	0,0,1	0,0,1	V-0
IHPO-Gly/DAT	7.8	15	18	0,0,0	1,0,2	V-0
IHPO-Gly/DDM	7.1	17	19	0,0,0	1,0,1	V-0
IHPO-Gly/BAMPO	10.2	28	28	0,0,0	1,0,1	V-0
IHPO-Gly/2DOPO-A	7.2	17	27	1,1,0	0,1,0	V-0

HEDGE/BAMPO	4,4	20	21	1,1,1	0,0,3	V-0
HEDGE/2DOPO-A	2,9	20	23	1,1,1	1,0,1	V-0

^a Temps d'autoextinció després de la ignició. Els tres números són per a tres experiments independents. En cap cas es va produir degoteig.

A la **taula 6.3.2.** s'han recollit els resultats del Test UL-94 aplicat als materials obtinguts del curat dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE i IHPO-Gly/DGEBA en diferents proporcions, curats amb DAT i DDM. Observem que en aquest cas els materials són V-0, independentment de la proporció de fòsfor que contenen, que en alguns casos és menor que en els sistemes de la **taula 6.3.1.**, i independentment també de la naturalesa alifàtica o aromàtica del diglicidil emprat en la mescla amb IHPO-Gly i de l'agent de curat.

Taula 6.3.2. Resultats del test UL-94 dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE i IHPO-Gly/DGEBA entrecreuats.

Sistema	R _{700°C} (Nitrogen)	R _{700°C} (Aire)	1 ^a ignició ^a (s)	2 ^a ignició ^a (s)	Test UL-94
IHT-7	16	16	0,0,0	5,3,4	V-0
IHT-5	27	20	0,2,1	9,7,8	V-0
IHT-3	25	14	4,0,1	5,2,3	V-0
IHM-7	17	10	0,0,1	0,1,0	V-0
IHM-5	20	9	0,1,1	0,2,2	V-0
IHM-3	21	14	2,2,0	0,1,6	V-0
IHM-1	16	9	3,1,2	0,3,1	V-0
IDT-7	17	17	1,1,0	0,2,5	V-0
IDT-5	20	13	1,0,0	5,3,2	V-0
IDT-3	24	13	2,0,1	1,5,2	V-0
IDT-1	20	4	2,2,3	2,5,5	V-0

IDM-7	18	13	4,1,0	0,2,0	V-0
IDM-5	19	12	4,1,0	0,0,1	V-0
IDM-3	22	13	4,2,1	0,0,2	V-0
IDM-1	22	9	4,3,1	1,1,2	V-0

^a Temps d'autoextinció després de la ignició. Els tres números són per a tres experiments independents. En cap cas es va produir degoteig.

Un cop obtinguts els prepolímers derivats d'IHPO i els compostos diglicídics IHPO-Gly i HEDGE, es va dur a terme l'estudi de la reacció d'entrecreuament amb diferents amines com a agents de curat. Es van escollir una diamina alifàtica, l'hexametilendiamina (HMDA) i dues diamines aromàtiques, el 2,4-diaminotoluè, DAT, i el 4,4'-diaminodifenilmetà (DDM), així com les amines i la diamida fosforades sintetitzades prèviament (BAMPO, 2DOPO-A i DAPPO). A més a més, i encara que se'n troben referències, especialment pel que fa a les amines no fosforilades, per tal d'estudiar el comportament de les diferents amines amb una reïna epoxi convencional, es dugué a terme l'entrecreuament del DGEBA amb les sis amines esmentades.

A la literatura es troba descrita la utilització de DAPPO⁸² i altres fosforamides en l'entrecreuament de reïnes epoxi convencionals com el DGEBA. Els resultats descrits demostren que, tot i la menor basicitat i nucleofília d'aquestes espècies comparades amb les amines aromàtiques habitualment emprades com a agents de curat, poden reaccionar amb els anells epoxídics per a donar lloc a xarxes entrecruades. Com a conseqüència d'aquesta menor nucleofília, però, les temperatures de reacció d'aquestes amides són més elevades que les de les amines aromàtiques com el DDM i els graus d'entrecreuament assolits són menors.

En estudiar mitjançant DSC el curat amb DAPPO dels compostos diglicídics sintetitzats, observem l'aparició d'una exoterma a 193°C en el cas de l'IHPO-Gly i a 200°C en el cas del DGEBA que es pot atribuir a la reacció d'entrecreuament. El material així obtingut va resultar parcialment soluble en els dissolvents orgànics convencionals, posant de manifest que el grau de curat assolit era baix. Aquesta observació es repeteix en intentar fer reaccionar el DAPPO amb els altres glicídils (HEDGE i prepolímers de fòsfor), raó per la qual no es va considerar aquesta amina en l'estudi de curat que es presenta a continuació.

5.1. Curat del prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA

Com que el prepolímer sintetitzat té grups finals epòxid, pot reaccionar amb agents de curat com les amines primàries en quantitats estequiomètriques per formar una xarxa entrecruada. En aquest cas s'han utilitzat DAT i BAMPO i s'han obtingut les exotermes

corresponents a la reacció de curat, les dades característiques de les quals es troben a la **taula 5.1.1.**

Taula 5.1.1. Dades de l' entrecreuament del prepolímer derivat d'IHPO i DGEBA.

Agent de curat	Tg (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b
DAT	17	120	143
BAMPO	48	138	182

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecreuament.

^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor es màxima.

A partir de les dades de l'exoterma es pot comprovar que la reacció amb el DAT és més ràpida que amb el BAMPO, ja que s'inicia a temperatures inferiors i la temperatura corresponent a la màxima velocitat de reacció també es inferior. Aquestes diferències es poden explicar considerant que el BAMPO és una amina que està més desactivada que el DAT, a causa de la presència del grup P=O que li retira càrrega dels anells aromàtics i dels grups amino, fent que aquests siguin menys reactius, i per això dona lloc a la reacció d'entrecreuament amb el prepolímer a temperatures més elevades que en el cas del DAT.

Les Tg dels materials curats es van determinar en un segon escalfament, essent de 17°C la del material obtingut del curat del prepolímer amb el DAT, i de 48°C la del curat del prepolímer amb el BAMPO (**taula 5.1.1.**). Així doncs, la introducció de BAMPO porta a un material de temperatura de transició vítria més elevada, fet que es pot explicar per l'existència d'una unitat P=O d'elevada polaritat.

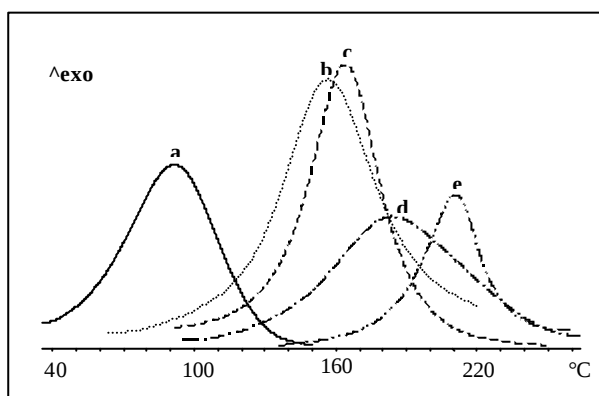
BAMPO porta a un material de temperatura de transició vítria més elevada, fet que es pot explicar per l'existència d'una unitat P=O d'elevada polaritat.

Mitjançant totes aquestes dades obtingudes de l'anàlisi per DSC es van fixar les condicions isotèrmiques de curat de les reïnes, per tal d'obtenir mostres adequades per a mesurar les propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència a la flama.

5.2. Curat del DGEBA

La reacció d'entrecreuament del DGEBA amb amines primàries ha estat àmpliament descrita a la literatura¹⁰³, però en aquest estudi es va considerar dur a terme el curat amb les cinc amines (HMDA, DAT, DDM, BAMPO i 2DOPO-A), per tal de comparar el comportament dels tres glicidils, DGEBA, IHPO-Gly i HEDGE. Les corbes obtingudes mitjançant DSC per aquesta reacció es poden veure a la **figura 5.2.1**.

Figura 5.2.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min del DGEBA curat amb (a) HMDA, (b) DAT,



(c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

En tots els casos s'observa una exoterma que correspon a la reacció d'entrecreuament. Com era d'esperar, l'amina alifàtica és la més reactiva i és la que presenta l'exoterma a temperatures més baixes, centrada al voltant de 100°C (corba a). La resta, en ser amines aromàtiques menys reactives, reaccionen a temperatures més elevades. El DAT i el DDM (corbes **b** i **c**) reaccionen a temperatures semblants, i les amines fosforilades presenten variacions de la reactivitat que es poden associar tant a efectes electrònics com a efectes

¹⁰³ T. F. Mika, R. S. Bauer; *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 465; Editor C. A. May; New York (1988).

estèrics. La presència del grup P=O en el BAMPO (corba **d**) disminueix la nucleofília del grup amino en retirar densitat electrònica de l'anell aromàtic, amb la conseqüent reducció de la reactivitat cap a l'anell oxirànic, retardant la seva obertura. En el cas de l'amina derivada del DOPO (corba **e**), que mostra la menor reactivitat i presenta una exoterma centrada cap a 210°C, no només pot manifestar-se aquest efecte, sinó que també pot influir l'impediment estèric derivat de la presència dels grups laterals voluminosos.

Aquest comportament es pot apreciar també en fer la representació del grau de conversió en front de la temperatura per a una mateixa velocitat d'escalfament, a 10°C/min, i considerant que el màxim grau de curat assolit en cada cas és el curat total (**figura 5.2.2**). Podem observar que la reacció de curat més ràpida es produeix en el cas de l'amina alifàtica, ja que s'inicia a temperatures clarament inferiors a les de la resta de les amines, que reaccionen a temperatures superiors als 100°C. També s'observa que el DAT i el DDM tenen una reactivitat similar, i que reaccionen a temperatures una mica més baixes que les amines fosforilades.

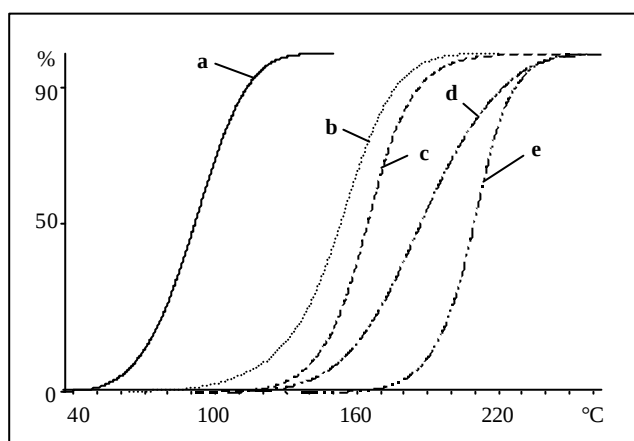


Figura 5.2.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura del DGEBA curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

En el segon escalfament realitzat als productes resultants del curat, es van poder observar les T_g dels diferents materials obtinguts per a cadascun dels agents de curat, i els valors obtinguts van des de 99°C a 193°C (**taula 5.2.1**).

Taula 5.2.1. Dades de l'entrecruament de DGEBA amb amines primàries.

Agent de	T_g	Tonset	T_{max}	ΔH
----------	-------	--------	-----------	------------

curat	(°C)	(°C) ^a	(°C) ^b	(KJ/mol epòxid) ^c
HMDA	99	40	92	160
DAT	159	85	156	101
DDM	160	68	163	177
BAMPO	174	102	179	124
2DOPO-A	193	135	210	99

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecruament.

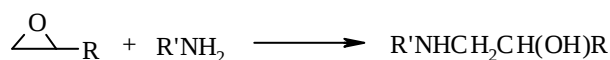
^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor es màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

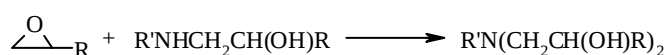
Observem un augment de la T_g en augmentar la rigidesa de l'agent de curat, tal i com era d'esperar. A més a més, es pot observar l'efecte que produeix la presència del grup P=O, d'elevada polaritat que restringirà la mobilitat de les cadenes tant per interaccions dipolars com per la possibilitat de formació d'enllaços per ponts d'hidrogen. A la **taula 5.2.1.** es recullen els valors de la temperatura inicial de l'exoterma de curat (T_{onset}) i de la temperatura corresponent al màxim d'aquesta exoterma (T_{max}), així com els valors de les entalpies de la reacció de curat del DGEBA amb les diferents amines, que són similars als trobats a la literatura^{104,105}.

El curat d'una reïna epoxi amb una amina primària és un procés amb diferents reaccions químiques que es veu complicat a més a més per processos físics com la gelificació i la vitrificació. L'esquema de reacció generalment acceptat inclou tres tipus de reaccions principals de l'anell epoxídic¹⁰⁶:

1.- Addició de l'amina primària



2.- Addició de l'amina secundària



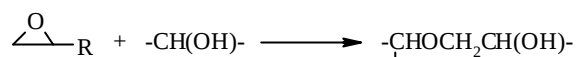
¹⁰⁴ H. Lee, K. Neville; *Handbook of epoxy resins*, Mc Graw-Hill (1982).

¹⁰⁵ R. B. Prime; *Thermal characterization of Polymeric Materials*; E. A. Turi (1997).

¹⁰⁶ Y. Tanaka, R. S. Bauer; *Epoxy Resins. Chemistry and Technology*; 297; Edited by C. A. May; New York (1988).

3.- Eterificació

El procés de curat és autocatalític ja que les molècules que es van formant com a producte de la reacció contenen grups hidroxílics que poden protonar parcialment l'àtom d'oxigen del grup epòxid, facilitant així les reaccions d'obertura de l'anell¹⁰⁷. Es troba descrit



que el procés d'eterificació es produeix a elevades temperatures un cop s'ha exhaurit tota l'amina primària del medi de reacció¹⁰⁸, i que són característiques d'aquests processos les energies d'activació elevades (sobre 170 KJ/mol). En general, la majoria de la calor despresa en les primeres etapes del curat és provocada principalment per les reaccions d'addició amino-epoxi. Els estudis comparatius¹⁰⁸⁻¹¹² de la reactivitat d'amines primàries i secundàries assignen major reactivitat a les amines primàries. La relació entre les constants de velocitat de la reacció d'addició d'una amina primària i de la corresponent amina secundària depèn de les propietats electrodonadores de l'amina i varia amb la temperatura. A l'inici de la reacció de curat l'addició de l'amina secundària no té gaire importància, sinó que en línies generals l'addició de l'amina primària és la responsable del despreniment de la majoria de l'energia a baixes conversions.

En el punt de gelificació les macromolècules en creixement arriben a connectar-se per a formar una única xarxa i el sistema perd la seva capacitat per a fluir, però encara és capaç d'experimentar moviments de llarg abast de la cadena polimèrica. L'entrecruament posterior de la xarxa du a la vitrificació, que s'associa a la pèrdua de la mobilitat de llarg abast. Quan aquests moviments moleculars arriben a ser més restringits, el pas que controla la velocitat de curat passa de ser la reacció química a ser la difusió. Com que aquests dos processos presenten normalment una energia d'activació marcadament diferent, el canvi del règim de control cinètic a control per difusió pot ser detectat com un canvi en l'energia d'activació efectiva amb l'extensió del curat, canvi que es mesura de forma molt convenient emprant un mètode d'anàlisi isoconversional.

¹⁰⁷ L. V. Mc Adams, J. A. Gannon; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, J. I. Kroschwitz, Eds.; Jhon Wiley and Sons: New York; **6**; 322 (1986).

¹⁰⁸ J. Mijovic, J. Wijaya; *Macromolecules*; **27**; 7589 (1994).

¹⁰⁹ D. Verchere, H. Sauterau, J. P. Pascault; *Macromolecules*; **23**; 725 (1990).

¹¹⁰ J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25**; 986 (1992).

¹¹¹ N. A. St. John, G. A. George; *Polymer*; **33**; 2679 (1992).

¹¹² J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya; *Macromolecules*; **25**; 979 (1992).

Per tal d'estudiar les reaccions de curat de les diferents amines i determinar-ne les energies d'activació, es va realitzar l'anàlisi isoconversional del curat del DGEBA amb cada una de les cinc amines. L'anàlisi isoconversional es basa en el mètode desenvolupat per Vyazovkin^{113,114}, segons el qual l'energia d'activació varia a mesura que avança la reacció. La idea bàsica d'aquest tipus d'anàlisi és que la velocitat de reacció a una determinada conversió depèn només de la temperatura. Això permet el càlcul d'una energia d'activació efectiva a una conversió donada. Per a un procés d'una sola etapa de reacció aquesta energia d'activació és independent de la conversió i pot correspondre a l'energia d'activació intrínseca. Els processos en diferents etapes, però, mostren que l'energia d'activació no és una constant, sinó que depèn del grau de conversió. L'anàlisi d'aquesta dependència ajuda no només a deduir la complexitat del procés, sinó també a identificar-ne el seu esquema cinètic. A més a més, també permet la predicció de la dependència del grau de conversió amb el temps a una determinada temperatura, sense conèixer el model cinètic ni el factor preexponencial.

Així doncs, aquest mètode aporta diferents avantatges: el fet que sigui aplicable a reaccions complexes; el fet que en el càlcul de l'energia d'activació no s'incloguin errors provinents de la suposició d'un model determinat; el fet que la variació de l'energia d'activació en funció del grau de conversió permet treure conclusions sobre el mecanisme de la reacció i per últim, el fet que a partir de les dades obtingudes es poden fer prediccions dels perfils de reacció a diferents temperatures.

L'anàlisi isoconversional realitzat en aquest treball es basa en l'estudi de les corbes de curat obtingudes a partir de les anàlisis dinàmiques realitzades a 2, 5, 10 i 15°C/min. Amb les quatre corbes, obtingudes per la reacció del DGEBA amb cadascuna de les amines, es calcula la variació del grau de conversió amb la temperatura per a cada velocitat d'escalfament, i després s'obté la variació de l'energia d'activació respecte al grau de conversió a partir de la equació:

$$d \ln(d\alpha/dt)_\alpha / dT^{-1} = -E_a/R$$

A la **figura 5.2.3.** hi ha representada la variació de l'energia d'activació amb el grau de conversió. Com ja s'ha comentat, l'addició de l'amina primària és la responsable de la calor total alliberada a baixes conversions i per tant el valor de l'energia d'activació per a graus de conversió molt propers a 0 es pot associar a l'addició de l'amina primària. En iniciar-se la

¹¹³ S. Vyazovkin; *Int. J. Chem. Kinet.*; **28**; 95 (1996).

reacció, es formen grups hidroxílics que poden facilitar la reacció d'obertura de l'anell oxirànic i per tant caldria esperar una disminució de l'energia d'activació respecte de la de la reacció no catalitzada. El menor valor obtingut de l'energia d'activació s'ha d'interpretar com un valor mitjà de l'energia d'activació de les reaccions catalitzada i no catalitzada. Aquest comportament és l'observat quan s'utilitza HMDA, DDM i BAMPO (corbes **a**, **c** i **d**), mentre que per DAT i 2DOPO-A (corbes **b** i **e**) el valor de l'energia d'activació es manté pràcticament constant a l'inici de la reacció, cosa que sembla indicar un menor efecte catalític dels grups hidroxílics.

¹¹⁴ S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli; *Macromolecules*, **29**; 1867 (1996).

valor obtingut de l'energia d'activació s'ha d'interpretar com un valor mitjà de l'energia d'activació de les reaccions catalitzada i no catalitzada. Aquest comportament és l'observat quan s'utilitza HMDA, DDM i BAMPO (corbes **a**, **c** i **d**), mentre que per DAT i 2DOPO-A (corbes **b** i **e**) el valor de l'energia d'activació es manté pràcticament constant a l'inici de la reacció, cosa que sembla indicar un menor efecte catalític dels grups hidroxílics.

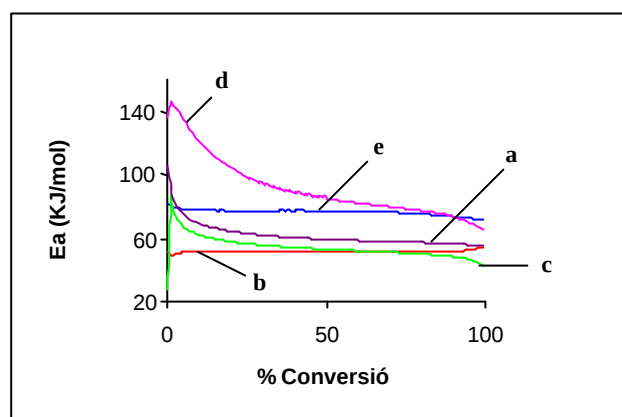


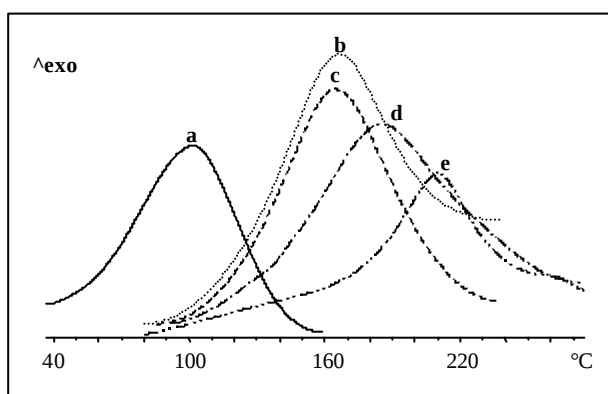
Figura 5.2.3. Representació de l'energia d'activació respecte al grau de conversió del DGEBA curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

Finalment, per a graus de conversió elevats, s'observen valors d'energia d'activació baixos que s'associen a l'energia d'activació del procés de difusió en molècules petites. Cal considerar que la velocitat d'una reacció química que es produeix en un medi diferent del buit ve determinada per la velocitat del procés químic així com per la velocitat de difusió dels reactius. Aquest darrer factor arriba a ser el determinant de la velocitat quan la mobilitat molecular es veu restringida. En sistemes epoxi-amina les cadenes de polímer en creixement limiten la mobilitat de les espècies de baix pes molecular i un cop el sistema arriba al punt de gelificació, aquestes espècies són atrapades a la xarxa polimèrica i només es poden veure involucrades en la reacció química si superen la barrera de la difusió.

5.3. Curat de l'IHPO-Gly

Les reaccions de curat de l'IHPO-Gly amb quantitats estequiomètriques de les diamines esmentades a l'inici del capítol es van estudiar també mitjançant DSC. Les corbes obtingudes per l'entrecreuament de l'IHPO-Gly amb cada una d'aquestes cinc amines es mostren a la **figura 5.3.1**. En tots els casos s'observa una única exoterma que correspon a la reacció d'entrecreuament; la temperatura d'inici (T_{onset}) i la temperatura corresponent al màxim de desprendiment de calor i màxima velocitat de reacció (T_{max}) es recullen a la taula 5.3.1. Com en el cas anterior, l'amina alifàtica resulta ser la més reactiva i presenta una exoterma centrada al voltant de 120°C (corba **a**), mentre que la resta reaccionen a temperatures més elevades.

Figura 5.3.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min de l'IHPO-Gly curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.



La **figura 5.3.2.**, que inclou la representació del grau de conversió en funció de la temperatura, permet observar que les temperatures de reacció de totes les amines amb IHPO-Gly són semblants a les de la reacció de les mateixes amines amb DGEBA, indicant que no existeixen diferències significatives de reactivitat entre aquests dos diglicidils.

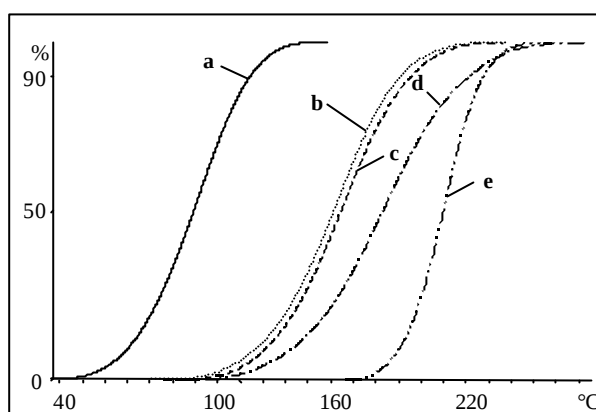


Figura 5.3.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura de l'IHPO-Gly curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

En el segon escalfament dinàmic realitzat als productes resultants del curat, es van poder observar les T_g dels diferents materials obtinguts per a cadascun dels agents de curat, i els valors obtinguts van des de 24°C a 119°C (**taula 5.3.1.**). Observem un augment de la T_g en augmentar la rigidesa de l'agent de curat, tal i com era d'esperar. A més a més, també es pot observar, com ja s'havia esmentat, l'efecte que produeix la presència del grup P=O, d'elevada polaritat que restringirà la mobilitat de les cadenes tant per interaccions dipolars com per la possibilitat de formació d'enllaços per ponts de hidrogen.

Taula 5.3.1. Dades de l'entrecreuament d'IHPO-Gly amb amines primàries.

Agent de curat	T_g (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
HMDA	24	45	100	104
DAT	72	88	165	131
DDM	88	89	164	154
BAMPO	92	98	188	175
2DOPO-A	119	152	211	100

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecreuament.

^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor es màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

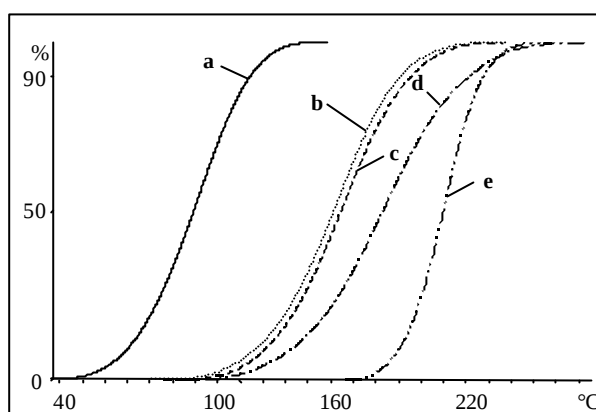


Figura 5.3.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura de l'IHPO-Gly curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

En el segon escalfament realitzat als productes resultants del curat, es van poder observar les Tg dels diferents materials obtinguts per a cadascun dels agents de curat, i els valors obtinguts van des de 24°C a 119°C (**taula 5.3.1.**). Observem un augment de la Tg en augmentar la rigidesa de l'agent de curat, tal i com era d'esperar. A més a més, també es pot observar, com ja s'havia esmentat, l'efecte que produeix la presència del grup P=O, d'elevada polaritat que restringirà la mobilitat de les cadenes tant per interaccions dipolars com per la possibilitat de formació d'enllaços per ponts de hidrogen.

Taula 5.3.1. Entrecreuament d'IHPO-Gly amb amines primàries.

Agent de curat	Tg (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
HMDA	24	45	100	104
DAT	72	88	165	131
DDM	88	89	164	154
BAMPO	92	98	188	175
2DOPO-A	119	152	211	100

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecreuament.

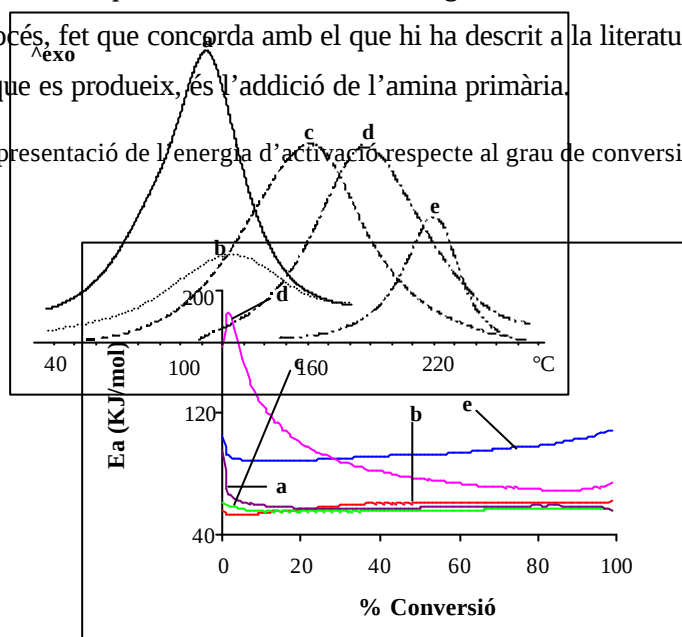
^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor es màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

A la taula 5.3.1. també podem veure els valors de les entalpies de les diferents reaccions de curat que són semblants a les descrites a la literatura per aquest tipus d'agents entrecreuant i semblants a les trobades en el cas del DGEBA.

A la **figura 5.3.3.** hi ha representada l'energia d'activació en funció del grau de conversió per a la reacció de l'HPPO-Gly amb cadascuna de les cinc amines emprades en el seu curat. Podem observar que en tots els casos l'energia d'activació es manté gairebé constant durant tot el procés, fet que concorda amb el que hi ha descrit a la literatura¹⁰⁸⁻¹¹², i que confirma que la reacció que es produeix, és l'addició de l'amina primària.

Figura 5.3.3. Representació de l'energia d'activació respecte al grau de conversió de l'HPPO-Gly



curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

També es pot veure que les corbes que s'obtenen són similars a les que s'obtenien en el cas del curat del DGEBA amb les mateixes amines, i que només varia el valor de l'energia d'activació, essent aquest major en tots els casos.

5.4. Curat de l'HEDGE

El curat de l'HEDGE amb les amines esmentades anteriorment es va estudiar mitjançant DSC (**figura 5.4.1**). A l'igual que en els casos anteriors, amb l'HPPO-Gly i el DGEBA, les diferents exotermes obtingudes per a cada experiment apareixen centrades a una temperatura cada vegada més elevada quan passem d'una amina alifàtica, a una amina aromàtica i a una amina aromàtica que a més conté un o més àtoms de fòsfor. L'única diferència que es pot observar entre els diferents glicidils es troba en el cas en que s'empra el DAT com a agent de

curat, ja que en el cas de l'HEDGE la reacció s'inicia abans que en el cas de l'IHPO-Gly o del DGEBA.

Figura 5.4.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min de l'HEDGE curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

A la **figura 5.4.2.** hi ha representades les corbes de conversió respecte a la temperatura per a cada una de les amines emprades en el curat de l'HEDGE. Podem observar la diferència de reactivitat de la mostra curada amb DAT, que en els casos anteriors presentava un comportament molt similar al del DDM, i que en aquest cas en canvi, el seu comportament s'aproxima més al de l'HMDA.

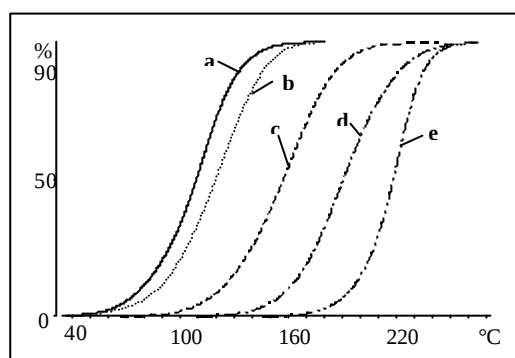


Figura 5.4.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura de l'HEDGE curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

A la **taula 5.4.1.** es recullen les T_g dels materials obtinguts, les quals, com s'havia observat anteriorment, augmenten en passar de l'amina alifàtica a les aromàtiques, i de les aromàtiques a les fosforades. Cal destacar els baixos valors de T_g del material obtingut del curat de l'HEDGE amb HMDA i DAT comparats amb el curat de l'IHPO-Gly amb aquestes mateixes amines, fet que posa de manifest la influència de les unitats d'òxid de fosfina que afavoreix la formació d'enllaços per ponts d'hidrogen, i produeix una major interacció entre cadenes. A la **taula 5.4.1.** també hi podem veure les entalpies de la reacció del curat de l'HEDGE amb les diferents amines, de valors semblants als comentats anteriorment.

Taula 5.4.1. Dades de l' entrecruament de HEDGE i amines primàries.

Agent de curat	T_g (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
----------------	---------------	-----------------------------	---------------------------	--

HMDA	-11	52	115	126
DAT	10	50	124	129
DDM	50	69	160	165
BAMPO	82	123	184	169
2DOPO-A	106	148	220	97

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecruament.

^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor és màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

Igual que en el cas de l'IHPO-Gly, es realitzà l'anàlisi isoconversional del curat de l'HEDGE amb cada una de les amines citades. A partir de les quatre corbes de curat a diferents temperatures (2, 5, 10 i 15°C/min) de l'HEDGE amb cada una de les cinc amines, s'obté la representació de l'energia d'activació en funció del grau de conversió (**figura 5.4.3**).

Podem observar que igual com passava en el cas anterior, en la majoria dels casos l'energia es manté força constant durant tot el procés, fet que confirma que la reacció que es produeix, és l'addició de l'amina primària.

També podem observar que en tots els casos s'obtenen corbes similars a les que s'obtenien en el cas del curat del DGEBA amb les mateixes amines, i que fins i tot els valors de l'energia són similars en tots els casos, i menors als obtinguts en el cas del curat de l'IHPO-Gly.

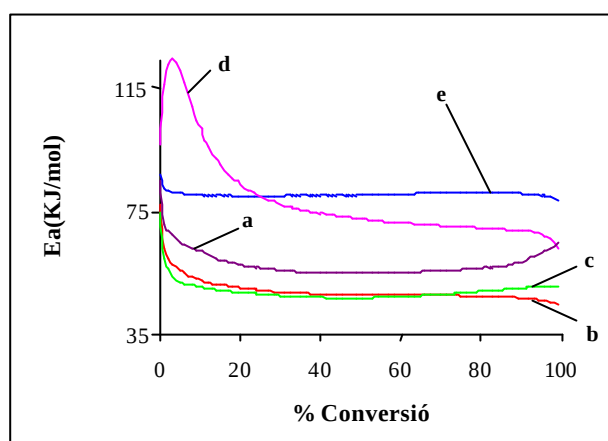


Figura 5.4.3. Representació de l'energia d'activació respecte del grau de conversió de l'HEDGE curat amb (a) HMDA, (b) DAT, (c) DDM, (d) BAMPO, (e) 2DOPO-A.

5.5. Curat dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE

Un cop dut a terme l'estudi de les reaccions de curat dels compostos glicidílics que s'han sintetitzat amb diferents catalitzadors i agents de curat, es va plantejar l'obtenció de polímers amb diferent proporció de fòsfor, per tal d'avaluar l'efecte que pot produir la presència i la quantitat d'aquest element a les propietats finals dels materials.

Així doncs, es va fer un estudi amb IHPO-Gly, en el que el percentatge de fòsfor de la reïna final es va variar afegint dos glicidils no fosforilats, un alifàtic (HEDGE) o bé un altre aromàtic (DGEBA) i es van curar amb dues amines que no continguessin fòsfor com a agents de curat, DAT i DDM. En aquest apartat es discutiran els resultats dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE.

5.5.1. Entrecreuament amb DAT

Es van preparar mescles d'IHPO-Gly i HEDGE en diferents proporcions molars de manera que les reïnes epoxi fosforades finals continguessin un 1, 3, 5 i 7% de fòsfor, es van afegir les quantitats estequiomètriques de DAT i es va estudiar el seu comportament en el curat.

Taula 5.5.1. Propietats tèrmiques dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE entrecruats amb DAT.

Mostra	Mescla inicial	Proporció molar	Tg (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
IT-7.8	IHPO-Gly	1/0	72	88	165	131
IHT-7	IHPO-Gly/HEDGE	0.850/0.150	74	89	168	181
IHT-5	IHPO-Gly/HEDGE	0.575/0.425	72	88	169	162
IHT-3	IHPO-Gly/HEDGE	0.325/0.675	58	72	162	175
IHT-1	IHPO-Gly/HEDGE	0.100/0.900	-13	64	137	160
HT-0	HEDGE	0/1	-10	50	124	129

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecruament.

^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor és màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

A la **taula 5.5.1** es recullen les proporcions molars emprades de cada glicidil així com el tant per cent de fòsfor final, que queda reflectit a la nomenclatura utilitzada, en la que a més a més s'indiquen els glicidils amb les seves inicials i l'agent de curat utilitzat (DAT) amb la lletra T.

A la **figura 5.5.1** podem veure les corbes de DSC de les diferents mostres on s'observa un augment de la temperatura del màxim de l'exoterma en afegir glicidil fosforilat a la mescla, encara que totes les mescles que contenen fòsfor, a excepció de la que conté la quantitat més petita (1%), mostren valors molt similars de temperatura màxima de l'exoterma de curat.

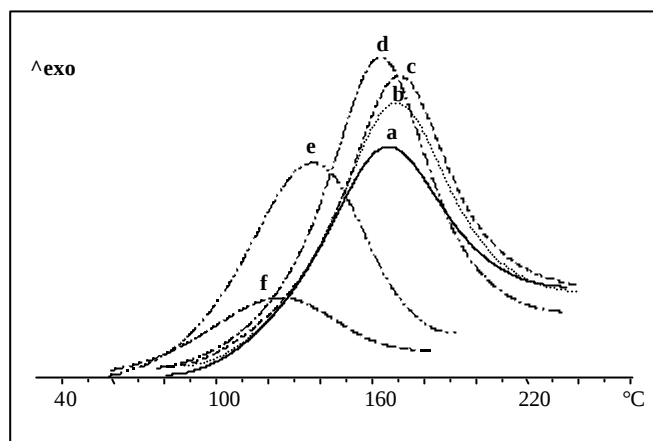


Figura 5.5.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE curats amb DAT. (a) IT-7.8, (b) IHT-7, (c) IHT-5, (d) IHT-3, (e) IHT-1, (f) HT-0.

A la **figura 5.5.2.** hi ha representades les corbes de conversió respecte a la temperatura per a cada un dels termogrames. D'acord amb el comportament que hem observat abans, les mescles amb major proporció d'HEDGE reaccionen a menors temperatures (corbes **e** i **f**), i per a proporcions més elevades d'IHPO-Gly no hi ha diferències significatives ni a l'inici ni durant el desenvolupament de la reacció de curat.

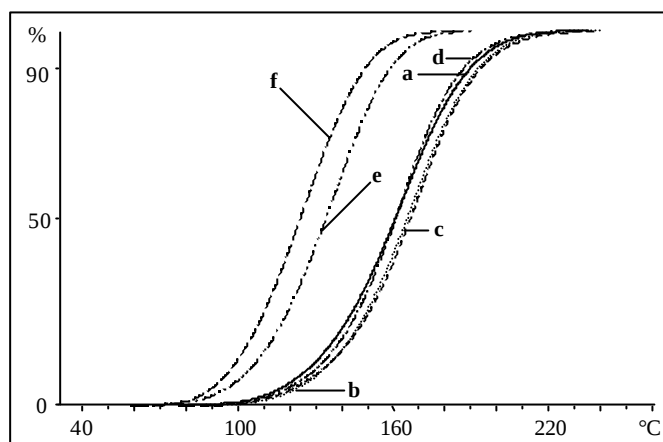


Figura 5.5.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/ HEDGE curats amb DAT. (a) IT-7.8, (b) IHT-7, (c) IHT-5, (d) IHT-3, (e) IHT-1, (f) HT-0.

A la **taula 5.5.1.** també podem observar els valors de Tg dels polímers obtinguts. Per a continguts elevats d'HEDGE, els valors mesurats són baixos a causa de la seva estructura alifàtica, que augmenta la mobilitat de les cadenes i fa que aquest glicidil actui com a plastificant. Els valors de Tg augmenten en augmentar la proporció d'IHPO-Gly, com cal esperar en considerar l'efecte de l'elevada polaritat del grup P=O i la disminució de l'efecte plastificant de l'HEDGE. A partir d'una determinada proporció d'IHPO-Gly (5% de P), la Tg assoleix un valor que es manté per a proporcions superiors, fet que posa de manifest que és la presència d'una proporció mínima d'aquests grups la determinant en la transició vítria. A la **taula 5.5.1.** també hi ha recollides les entalpies de les reaccions de curat, que presenten valors més elevats en el cas dels sistemes IHPO-Gly/HEDGE que en els sistemes derivats d'IHPO-Gly o d'HEDGE.

5.5.2. Entrecreuament amb DDM

Igual que en l'apartat anterior, es van preparar mescles d'IHPO-Gly i HEDGE en diferents proporcions i es van curar amb quantitats estequiomètriques de DDM, de manera que el contingut de fòsfor de la reïna final fos d'1, 3, 5 i 7%. A la **taula 5.5.2** es recullen les proporcions molars de cada glicidil utilitzades, el percentatge de fòsfor final i la nomenclatura emprada, en la que s'indica que l'agent de curat es DDM amb la lletra M.

A la **figura 5.5.3.** podem veure les corbes de DSC de les diferents mescles, sense que es puguin apreciar diferències significatives entre elles, a diferència del que succeïa en el curat amb DAT. Podem observar que les temperatures són lleugerament superiors quan s'utilitza DDM com a diamina.

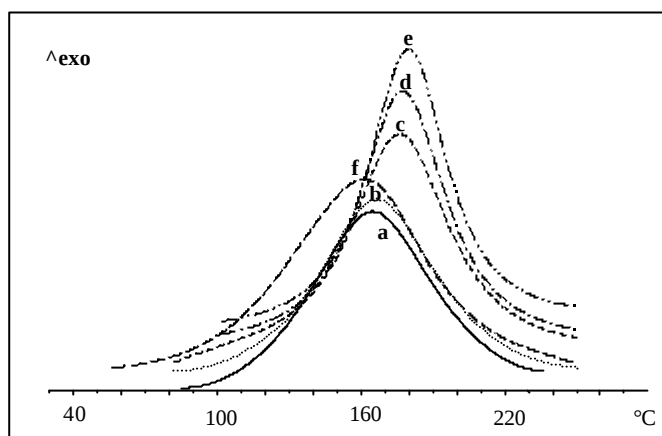


Figura 5.5.3. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE curats amb DDM (a) IM-7.1, (b) IHM-7, (c) IHM-5, (d) IHM-3, (e) IHM-1, (f) HM-0.

A la **figura 5.5.4.** hi ha representades les corbes de conversió respecte a la temperatura per a cada una de les corbes obtingudes per DSC. Podem observar que la reacció de la mescla amb major quantitat de fòsfor es produeix a temperatures menors que la reacció de la resta de mescles, que es produeix a temperatures similars, sense que hi hagi grans diferències entre elles.

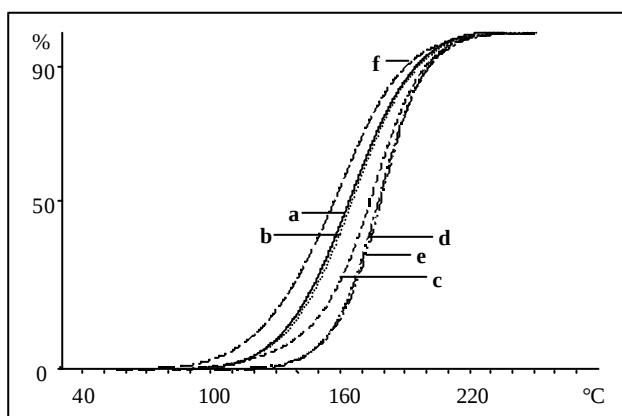


Figura 5.5.4. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE curats amb DDM (a) IM-7.1, (b) IHM-7, (c) IHM-5, (d) IHM-3, (e) IHM-1, (f) HM-0.

A la **taula 5.5.2.** podem observar la Tg dels polímers obtinguts, que augmenta en augmentar la quantitat de fòsfor present en la reïna final, de manera semblant al que succeïa en el cas del DAT.

Taula 5.5.2. Propietats tèrmiques dels sistemes IHPO-Gly, HEDGE i IHPO-Gly/HEDGE entrecreuat amb DDM.

Mostra	Mescla	Proporció molar	Tg (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
IM-7.1	IHPO-Gly	-	88	89	164	154
IHM-7	IHPO-Gly/HEDGE	0.975/0.025	82	81	166	171
IHM-5	IHPO-Gly/HEDGE	0.625/0.375	87	92	173	133
IHM-3	IHPO-Gly/HEDGE	0.375/0.625	83	108	177	130
IHM-1	IHPO-Gly/HEDGE	0.100/0.900	77	115	179	124
HM-0	HEDGE	-	50	69	160	165

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecreuament.

^b Temperatura a la que la velocitat de despreniment de calor és màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

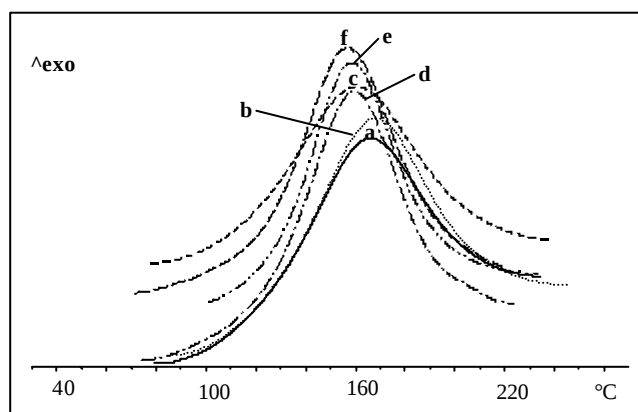
També podem observar que en conjunt, totes les Tg obtingudes són més grans que les obtingudes en curar les mescles corresponents amb DAT, encara que les diferències més importants s'aprecien en les casos en què la mostra no conté fòsfor o el conté en molt petita quantitat, fet que posa de manifest que el DDM com a agent de curat introdueix major rigidesa a la xarxa. A la mateixa taula també hi ha recollides les entalpies de les reaccions de curat.

5.6. Curat dels sistemes IHPO-Gly/DGEBA

5.6.1. Entrecreuament amb DAT

Es van preparar mescles d'IHPO-Gly i DGEBA en diferents proporcions molars de manera que les reïnes epoxi fosforades finals continguessin un 1, 3, 5 i 7% de fòsfor amb les quantitats estequiomètriques de DAT, i es va estudiar el seu comportament de curat. A la **taula 5.6.1** es recullen les proporcions molars de cada glicidil emprades així com la proporció de fòsfor final, que queda reflectida a la nomenclatura utilitzada, en la que a més a més s'indiquen els glicidils amb les seves inicials i l'agent de curat utilitzat amb la lletra T.

Figura 5.6.1. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA curat amb DAT (a) IT-7.8, (b) IDT-7, (c) IDT-5, (d) IDT-3, (e) IDT-1, (f) DT-0.



A la **figura 5.6.1.** podem veure les corbes de DSC de les diferents mescles i a la **figura 5.6.2.** hi ha representades les corbes de conversió respecte a la temperatura, observant-se en ambdós casos que entre aquests sistemes, i a diferència del que succeïa en utilitzar el glicidil alifàtic, no existeixen diferències significatives ni en l'exoterma de curat ni en la representació del progrés de la reacció per a les proporcions molars IHPO-Gly/DGEBA emprades.

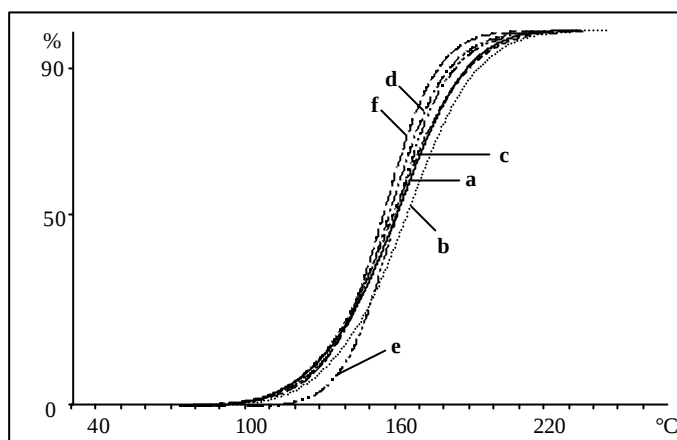


Figura 5.6.2. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA curat amb DAT (a) IT-7.8, (b) IDT-7, (c) IDT-5, (d) IDT-3, (e) IDT-1, (f) DT-0.

A la **taula 5.6.1.** podem veure els valors de T_g dels polímers obtinguts. A diferència del que s'observava amb les mescles fetes amb HEDGE, en augmentar la proporció d'IHPO-Gly disminueix el valor de la T_g , com a conseqüència de la disminució de la proporció d'anells aromàtics incorporats en l'estructura final del polímer, que fa disminuir la rigidesa i augmenta la mobilitat de les cadenes. Així doncs, tot i l'elevada polaritat del grup $P=O$ la influència de l'estructura aromàtica resulta determinant en la variació de la temperatura de transició vítria.

Taula 5.6.1. Propietats tèrmiques dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA entrecuats amb DAT.

Mostra	Mescla	Proporció molar	T_g (°C)	T_{onset} (°C) ^a	T_{max} (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
IT-7.8	IHPO-Gly	-	72	88	165	131
IDT-7	IHPO-Gly/DGEBA	0.90/0.10	86	85	166	170
IDT-5	IHPO-Gly/ DGEBA	0.65/0.35	105	78	160	146
IDT-3	IHPO-Gly/ DGEBA	0.40/0.60	122	79	158	157
IDT-1	IHPO-Gly/ DGEBA	0.125/0.875	128	78	158	161

DT-0	DGEBA	-	159	85	156	101
------	-------	---	-----	----	-----	-----

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecruament.

^b Temperatura a la que la velocitat de desprendiment de calor és màxima.

^c Entalpia de la reacció expresada en KJ per mol d'epòxid.

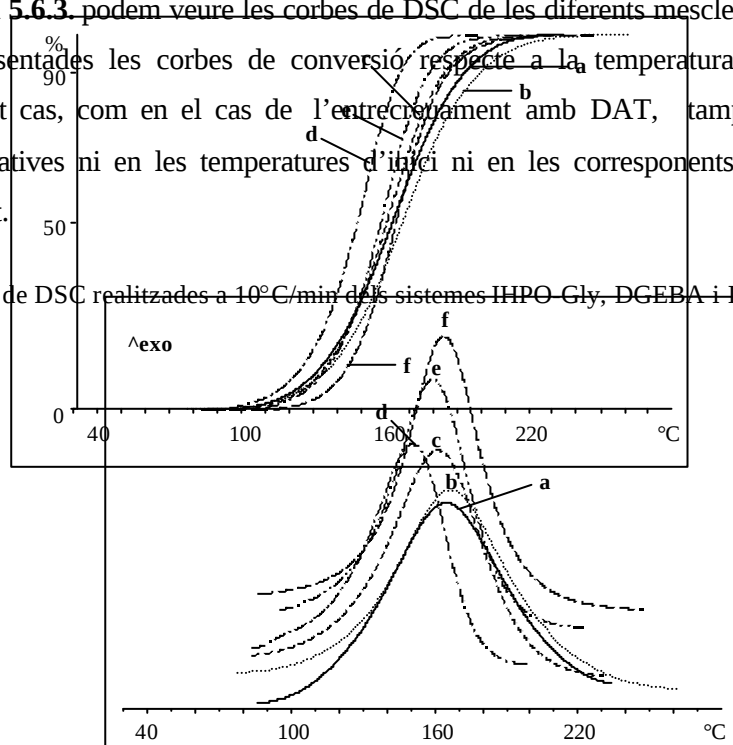
A la **taula 5.6.1.** també hi podem observar els valors de les entalpies de les reaccions de curat, que no varien gaire en canviar la proporció de fòsfor, i que en general són més grans que els valors de les entalpies obtinguts de les reaccions de curat de les mescles fetes amb HEDGE, ja estiguin curades amb DAT o bé amb DDM.

5.6.2. Entrecruament amb DDM

Finalment, es van preparar mescles d'IHPO-Gly i DGEBA en diferents proporcions i es van curar amb quantitats estequiomètriques de DDM, de forma que el contingut de fòsfor de la reïna final fos de l'1, 3, 5 i 7%. A la **taula 5.6.2.** es recullen les proporcions molars de cada glicidil utilitzades, el percentatge de fòsfor final i la nomenclatura emprada.

A la **figura 5.6.3.** podem veure les corbes de DSC de les diferents mescles, i a la **figura 5.6.4.** hi ha representades les corbes de conversió respecte a la temperatura. Com es pot observar, en aquest cas, com en el cas de l'entrecruament amb DAT, tampoc s'aprecien diferències significatives ni en les temperatures d'inici ni en les corresponents al màxim de l'exoterma de curat.

Figura 5.6.3. Corbes de DSC realitzades a 10°C/min dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-



Gly/DGEBA curats amb DDM (a) IM-7.1, (b) IDM-7, (c) IDM-5, (d) IDM-3, (e) IDM-1, (f) DM-0.

Figura 5.6.4. Representació del grau de conversió respecte a la temperatura dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA curats amb DDM (a) IM-7.1, (b) IDM-7, (c) IDM-5, (d) IDM-3, (e) IDM-1, (f) DM-0.

A la **taula 5.6.2.** podem veure les Tg dels polímers obtinguts, que són lleugerament més elevades que les obtingudes amb les mescles fetes amb HEDGE, ja que el DGEBA introdueix anells aromàtics a l'estructura que li donen més rigidesa i menys mobilitat, fent augmentar la Tg.

Taula 5.6.2. Propietats tèrmiques dels sistemes IHPO-Gly, DGEBA i IHPO-Gly/DGEBA entrecruats amb DDM.

Mostra	Mescla	Proporció molar	Tg (°C)	Tonset (°C) ^a	Tmax (°C) ^b	ΔH (KJ/mol epòxid) ^c
IM-7.1	IHPO-Gly	-	88	89	164	154
IDM-7	IHPO-Gly/DGEBA	0.90/0.10	95	79	167	164
IDM-5	IHPO-Gly/ DGEBA	0.705/0.295	88	79	161	161
IDM-3	IHPO-Gly/ DGEBA	0.425/0.575	73	98	152	100
IDM-1	IHPO-Gly/ DGEBA	0.14/0.86	125	96	159	147
DM-0	DGEBA	-	160	68	163	177

^a Temperatura d'inici de l'exoterma d'entrecruament.

^b Temperatura a la que la velocitat de desprendiment de calor és màxima.

^c Entalpia de la reacció expressada en KJ per mol d'epòxid.

A la mateixa taula també hi ha recollides les entalpies de les reaccions de curat, que observem que són molt similars entre sí, i a les obtingudes en el curat amb DAT.

Com a conclusió, cal destacar que a partir d'aquest estudi s'han pogut establir les condicions de curat dels diferents sistemes epoxídics: IHPO-Gly, HEDGE, DGEBA, IHPO-Gly/HEDGE i IHPO-Gly/DGEBA amb diferents diamines que ens han de permetre preparar mostres de diferent estructura química i amb diferents continguts de fòsfor per tal de relacionar aquests paràmetres amb les propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència a la flama.

Síntesi, caracterització i entrecreu de noves reïnes epoxi fosforad retardants de la flama





Departament de Química Analítica i Química Orgànica

Síntesi, caracterització i entrecreuament de noves resines epoxi fosforades retardants de la flama

Memòria presentada per Gemma Ribera i Llonc
per optar al grau de Doctora en Química

Tarragona, Setembre 2004