

Núria Montesó Arasa

**SÍNTESI D'UN MONÒMER EPOXÍDIC D'ORIGEN RENOVABLE AMB GRUPS IMINA PER A
LA PREPARACIÓ DE MATERIALS VITRIMÈRICS**

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit pel Dr. Pere Verdugo

Tutora acadèmica: Dra. Marina Galià

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

eurecat
Centre Tecnològic de Catalunya

Tarragona

Juny 2024

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Núria Montesó Arasa

Títol del TFG: Síntesi d'un monòmer epoxídic d'origen renovable amb grups imina per a la preparació de materials vitrimèrics.

Nom del director/a del treball: Pere Manel Verdugo Fernández

Data: 10/06/2024

Signatura:



Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau): Marina Galià Clua

Data: 06/09/2024

Signatura:

 **Marina Teresa**
Galià Clua - DNI
40921514Y
(TCAT)
2024.06.09
19:28:17
+02'00'

AGRAÏMENTS

El meu agraïment més sincer al Dr. Pere Verdugo, per donar-me la oportunitat de dur a terme aquest treball, pel temps i l'atenció dedicada durant aquest temps. També al Dr. David Santiago per l'ajuda i el treball realitzat.

A tots els companys d'Eurecat per fer-me sentir una més, pels consells, l'ajuda i el recolzament.

A la família, la parella, i les amistats que m'han acompanyat durant aquests anys, que han estat durs però en tot moment m'han donat la força necessària per seguir endavant.

Sense ningú de vosaltres no hagués sigut possible.

ABSTRACT

En aquest treball s'ha investigat sobre la síntesi d'un monòmer epoxídic d'origen renovable que conté grups imina i el seu ús com a vitrímer. L'estudi s'ha dut a terme a EURECAT, amb l'objectiu d'aconseguir un monòmer que pugui substituir al tradicional [REDACTED], per alternatives sostenibles com la [REDACTED]. El procés recull diferents etapes de síntesi, com [REDACTED]. Els materials resultants van ser analitzats mitjançant diferents tècniques de caracterització per determinar propietats tèrmiques i mecàniques. Els resultats han demostrat que hi ha comportament vitrimèric i propietats adients per poder oferir una solució sostenible per substituir [REDACTED].

Research is focused on synthesizing a renewable biobased monomer with [REDACTED] [REDACTED] use as a vitrímer. Conducted at EURECAT, the aim is to develop a sustainable alternative to traditional bisphenol A [REDACTED] as a sustainable alternative. The synthesis process involved multiples steps, including [REDACTED] [REDACTED]. The resulting materials were analyzed with different characteriation techniques to determine thermal and mechanical properties. The results indicated that the material exhibits vitrimeric behavior and suitable properties to offer a sustainable replacement for [REDACTED].

1. OBJECTIUS

Es pretén sintetitzar i caracteritzar un monòmer provinent de fonts renovables que presenti propietats vitrimèriques i que tingui propietats mecàniques similars al [REDACTED]. Es formularan materials vitrimèrics basats en el monòmer obtingut i un agent de curat típic [REDACTED]), i s'avaluaran segons les propietats mecàniques, tèrmiques i el seu caràcter de vitrímer. Es podran comparar els resultats obtinguts amb els derivats del [REDACTED] per determinar si s'ha assolit l'objectiu.

CONFIDENCIALITAT

Els resultats obtinguts en aquest treball són susceptibles de ser patentats i, per aquest motiu, s'ha signat un acord de confidencialitat entre l'empresa (EURECAT) i la universitat (URV). Per tant, en el document públic d'aquest treball han estat censurades les parts sensibles on es mostren les rutes sintètiques dels nous monòmers obtinguts.

2. INTRODUCCIÓ

2.1. Àmbit de desenvolupament

Aquest treball s'ha realitzat a la Fundació EURECAT, a la Unitat de Tecnologies Químiques de Tarragona. S'ha treballat en un projecte intern anomenat 'INTELLIGENT' en el qual l'objectiu principal és la síntesi i desenvolupament de nous materials amb propietats de vitrímers, partint de substrats que provenen de fonts renovables.

2.2. Monòmers renovables

Actualment, els polímers que provinents de fonts renovables estan molt demandats degut que les fonts fòssils s'esgotaran en un futur no molt llunyà, i l'extracció d'aquestes provoca efectes adversos per al medi ambient, agreujant la situació de canvi climàtic, com la elevada emissió de diòxid de carboni. A més, s'estan imposant grans restriccions a les fonts petroquímiques per tal de pal·liar aquesta situació d'emergència del planeta.¹

La major atracció és per materials reciclables provinents de fonts renovables. Els compostos termoestables són materials que no es poden reciclar ja que estan formats per una xarxa entrecreuada. Per tant, es busca substituir aquests, per altres que siguin reciclables i tinguin les mateixes propietats, com poden ser els vitrímers (**veure secció 2.3.2**).

Molts d'aquests materials estan formats per monòmers que contenen anells aromàtics, la qual cosa confereix bones propietats mecàniques i tèrmiques. Una de les substàncies més emprades és el bisfenol A glicidil èter (DGEBA). La DGEBA és el compost químic per excel·lència en la fabricació de resines epoxi, però és un disruptor endocrí, de manera que pot causar greus problemes de salut com trastorns reproductius, mutagènesi o càncer. Així doncs, està vetat en molts sectors com l'alimentari o el sanitari.² Per això, es busca substituir aquest compost per altres monòmers aromàtics d'origen renovable i que no causin efectes adversos sobre la salut.

Els olis vegetals són una de les fonts més importants de monòmers renovables, ja que són altament abundants i econòmics.³ No obstant, l'estructura alifàtica no permet obtenir materials interessants per sintetitzar monòmers epoxídics d'elevat valor. D'altra banda, també derivat de la biomassa, estan la lignina i els tanins, que presenten estructures aromàtiques.

Les tres fonts principals per obtenir compostos aromàtics renovables són el líquid de la closca d'anacard, els polifenols i la lignina (**Figura 1**), sent aquesta última la més abundant.⁴

La lignina és una macromolècula fenòlica tridimensional que constitueix entre el 15 i el 25% de la biomassa vegetal, en la qual s'inclouen residus forestals i agrícoles. A més, és el segon biopolímer més abundant, després de la cel·lulosa.⁵ S'han estudiat diverses rutes per obtenir compostos fenòlics a partir de la lignina, com la oxidació en medi àcid o bàsic, la electro-oxidació o les microones.

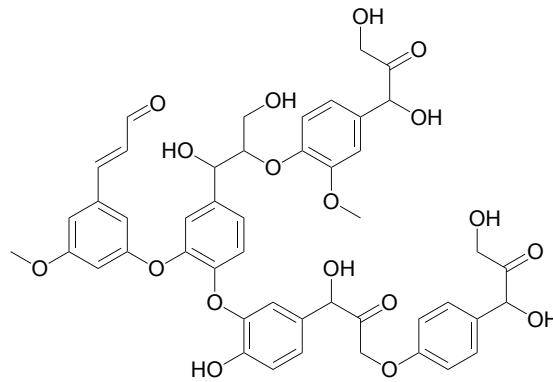


Figura 1. Estructura química de la lignina

[REDACTED] (Figura 2) a partir dels lignosulfonats presents al conegut com 'licor marró', un producte secundari de la indústria del paper de pasta de sulfat.⁴

[REDACTED]

[REDACTED]

Clarament la [REDACTED] és una molècula amb gran potencial per obtenir monòmers *bio-basats*. [REDACTED] li confereix les propietats tèrmiques i mecàniques desitjades, i els diferents substituents aporten una gran versatilitat química.

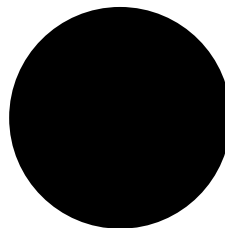


Figura 2. Estructura [REDACTED]

Un altre reactiu emprat per la síntesi del material és la epiclorohidrina (Figura 3), substància que actualment es pot obtenir del glicerol en processos sostenibles en què s'empren catalitzadors que es poden recuperar per continuar fent-los servir.⁸ La epiclorohidrina permet incorporar grups glicidil, mitjançant una reacció de substitució nucleòfila, a diferents tipus de substrats. Es una de les formes més habituals d'obtenir monòmers epoxídics.

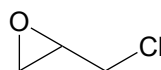


Figura 3. Estructura química de la epiclorohidrina

2.3. Polímers

2.3.1. Termoplàstics i termoestables

D'acord amb la definició de la IUPAC, un polímer és una substància macromolecular formada per la unió de monòmers mitjançant enllaços covalents. Segons el seu comportament davant del calor els podem classificar en dos tipus: termoestables i termoplàstics. La principal diferència recau en el reprocessat un cop obtingut el polímer final: els materials termoestables no es poden remodelar mitjançant l'escalfament després de la conformació inicial, mentre que en els termoplàstics sí que es pot fer sense que es produeixi algun canvi en la composició química del material.

A la **Figura 4** es representa l'estructura que tenen els termoplàstics, elastòmers i termoestables, amb els punts d'entrecreuament que presenten.⁹

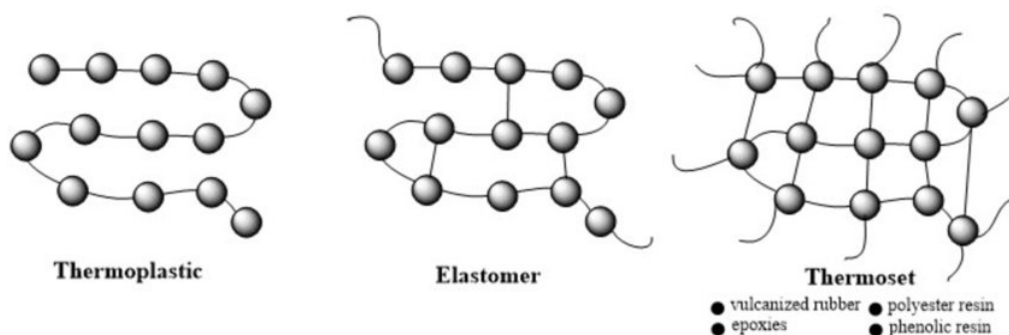


Figura 4. Representació esquemàtica de l'estructura dels polímers.

Els termoplàstics són cadenes lineals o ramificades que arribada una certa temperatura poden fluir. Aquesta temperatura a la que poden fluir s'anomena temperatura de transició vítria (T_g), i també tenen temperatura de fusió (T_m), a la qual el polímer es converteix en un líquid viscos. Per sobre d'aquesta temperatura, el material pot ser processat i remodelat. A més, són solubles en dissolvents, la qual cosa també facilita el processat i reciclat.

D'altra banda, els termoestables són cadenes entrecreuades amb elevada rigidesa i resistència. Són insolubles en dissolvents i no es poden fondre, ja que a elevades temperatures es degraden. Dins d'aquest grup trobem les resines epòxid, amb unes propietats mecàniques excepcionals així com d'adherència i resistència química. Degut a aquestes bones propietats que confereixen, tenen un ampli rang d'aplicació en adhesius, recobriments, matrius en materials compostos, indústria aeroespacial i materials electrònics. No obstant, tenen grans desavantatges en el reciclatge, en les tensions que es formen a la polimerització inicial, i en el reconformat.¹⁰

2.3.2. Vitrímers

Els vitrímers, també conegut com Xarxes Covalentment Adaptables (CANs, per les seves sigles en anglès), són xarxes termoestables amb enllaços covalents dinàmics, que poden dur a terme reaccions d'intercanvi reversibles, i això proporciona un flux macroscòpic i relaxació.¹⁰ Conserven les propietats interessants dels termoestables, i s'afegeix que aquest enllaç dinàmic permet una resposta selectiva als estímuls per alterar l'estructura, propietats i la forma.

El que es pretén és que els enllaços dinàmics que s'incorporen a l'estructura del polímer produeixin respostes macroscòpiques en aplicar un estímul, i que aquesta resposta es tradueixi en un canvi en l'estructura molecular del material. Aquests enllaços dinàmics es poden trencar i

reformar de manera reversible sota determinades condicions. Això confereix mal-leabilitat, adaptabilitat, autoreparació i alhora fa possible el reciclatge i reprocessat, sense perdre les propietats originals del material.¹¹

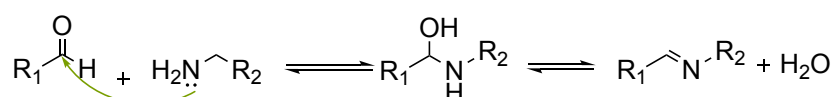
Aquest concepte és conegut des que Leibler *et al.* van demostrar-ho amb la preparació de polímers epoxídics mal-leables a partir de DGEBA i àcids di- i tricarbòxílics que poden ser reprocessats i reciclats a elevades temperatures.¹² Més concretament, feia referència a vitrímers com a CANs associatives, en les que el trencament i la formació de l'enllaç es dona de manera concertada i la densitat d'entrecruament i la integritat de la xarxa es mantenen constants. Durant la reacció d'intercanvi no hi ha una caiguda sobtada de la viscositat, per tant, quan aquesta finalitza, la funcionalitat química no canvia, però les connexions són diferents.

Com s'ha esmentat, els vitrímers tenen propietats úniques que combinen característiques de termoplàstic i de termoestable. D'una banda, es comporten com materials termoestables permanentment entrecruats, ja que la densitat d'entrecruament és constant degut que la xarxa no despolimeritza i es manté robusta i insoluble. D'altra banda, a temperatures elevades deixa de comportar-se com un sòlid viscoelàstic i adopta comportaments de plàstic fluid, cosa que confereix mal-leabilitat, reciclatge i reparació tèrmica.

2.3.2.1. Formació i Intercanvi d'enllaços imina

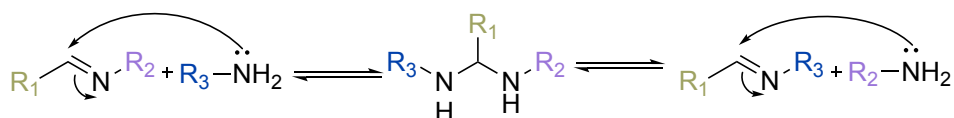
Hi ha diferents tipus d'enllaç dinàmic que donen propietats de vitrímer als materials, un d'ells és el que s'estudia aquí: l'enllaç imina. Les imines s'obtenen per reacció de condensació d'un aldehyd i una amina. El mateix passa en el cas de les oximes, la única diferencia és l'amina que s'utilitza, ja que per obtenir oximes se fa amb hidroxilamina. El producte de reacció pot ser l'isòmer E o Z, tot i que la E serà més estable i, per tant, la majoritària.

Encara hi ha discussió sobre l'intermedi de reacció per a la formació d'imines. Hi ha diferents mecanismes proposats (**Esquema 1, Esquema 2**). Es produeix un atac nucleòfil de l'amina al carboni carbonílic, generant un intermedi tetraèdric, la carbinolamina. Després es produeix la deshidratació de la carbinolamina i s'obté la imina.¹³



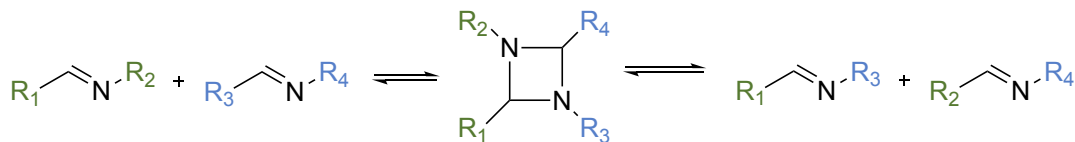
Esquema 1. Mecanisme de formació d'imines

En monòmers que contenen enllaç imina a la seva estructura succeeixen reaccions d'intercanvi entre els enllaços imina. Aquest intercanvi es pot donar per dos mecanismes: transiminació i metàtesi d'imines. A l'**Esquema 2** està representat el mecanisme de transiminació, que consisteix en l'atac nucleòfil d'una amina primària al carboni de la imina, per formar un intermedi tetraèdric (aminal), que descompon per formar una nova imina i amina.¹³



Esquema 2. Mecanisme de transiminació

Referent a la metàtesi d'imes, representat en l'Esquema 3, aquest mecanisme transcorre mitjançant una reacció de cicloaddició $[2\pi + 2\pi]$, i normalment té lloc en presència de catalitzador.¹³ El procés d'intercanvi dinàmic és el que dona la capacitat d'autoreparació i reprocessat.

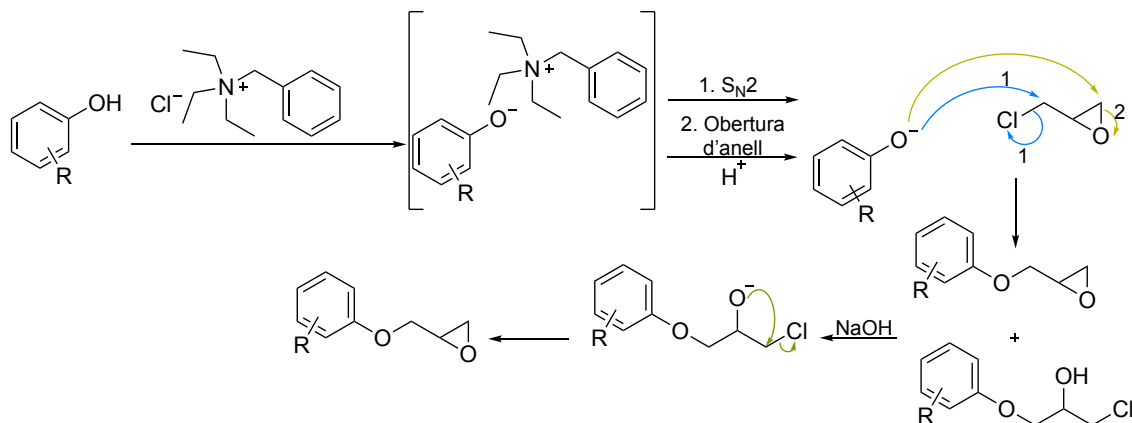


Esquema 3. Mecanisme concertat de la metàtesi d'imes.



2.3.2.2. Glicidilació

Aouf *et al.* van demostrar que els grups hidroxil aromàtics i funcionalitats àcides reaccionen amb epiclorohidrina en absència de solvent.¹⁴ La reacció es duu a terme amb un catalitzador de transferència de fase (clorur de benzil trietilamoni, TEBAC), que permet que l'ió fenolat pugui estar present a la fase orgànica. Aquest ió reacciona amb la epiclorohidrina mitjançant una reacció S_N2 i obertura d'anell, que dona un intermediari clorat. Finalment, l'anell es tanca mitjançant una reacció intramolecular S_N2 en presència d'hidròxid de sodi. Totes aquestes reaccions no necessiten solvent, ja que s'utilitza la epiclorohidrina com a solvent reactiu.¹⁵ A l'Esquema 4 es presenta el mecanisme descrit.



Esquema 4. Mecanisme de glicidilació en absència de solvent

3. Aplicacions

3.1. Adhesius

Els adhesius estructurals són molt importants, sobretot en la indústria aeroespacial: substitueixen les unions mecàniques degut a les excel·lents propietats mecàniques, tèrmiques, i es disminueix el pes de l'estructura, ja que les unions mecàniques tenen un pes més gran que el dels adhesius. Entre ells, els adhesius epoxi representen una de les famílies més importants perquè posseeixen alta resistència específica i una elevada resistència química i mediambiental.^{16,17} El problema principal és que la majoria són derivats del bisfenol A (BPA), una

substància reprotòxica que està fortament regulada. Per això s'està intentant desenvolupar substituïts del diglicidil èter del bisfenol A (DGEBA) que provenguin de fonts renovables.

L'aplicació de vitrímers com adhesius ha començat a despertar interessos, principalment per la possibilitat que tenen d'autoreparació i reenganxat. La velocitat de fusió dels vitrímers té dependència de la temperatura tipus Arrhenius, i això permet l'adhesió o readhesió d'objectes.¹⁷ Pel que fa a la resistència, aquesta augmenta amb la densitat d'entrecruament de manera proporcional.

3.2. Materials compostos (composites)

Els materials compostos, coneguts com *composites*, són formulacions en què s'inclou un material que no reacciona amb el polímer (additiu), i millora les propietats que tenen els dos materials per separat. S'obtenen productes versàtils que tenen diferents camps d'aplicació en aeronàutica, construcció, medicina, etc.

Concretament, els materials compostos de polímers reforçats amb fibra de carboni (CFRCs) són els que s'apliquen en aeronaus, automòbils, trens d'alta velocitat i vaixells, degut a les altes relacions resistència-pes i rigidesa-pes, bona resistència a la fatiga, i un disseny estructural flexible. Les resines epòxid són unes de les més emprades perquè combinen bones propietats tèrmiques, resistència a les condicions ambientals, forta adhesió als reforçaments de fibres i tenen una elevada relació cost-rendiment.¹⁸

No obstant, les resines epoxi tradicionals són materials termoestables que no es poden reprocessar i reciclar degut a l'estructura permanentment entrecruada. Per aquest motiu, el desenvolupament d'aquestes resines amb monòmers que continguin enllaços dinàmics els donaria propietats de vitrímer, i permetria reciclar-les i reprocessar-les. Recentment, Wang *et al.* han reportat un vitrímer que conté enllaços imina i grups epòxid, i han demostrat l'aplicació en CFRCs.^{19,20}

4. Part experimental

4.1. Materials



Tots els processos es van dur a terme amb l'EPI obligatori dins del laboratori: guants, bata i ulleres, i qualsevol síntesi s'ha fet la campana extractora. La epiclorohidrina és una substància amb toxicitat elevada i per manipular-la es van fer servir guants de butil. Els altres productes químics que s'han fet servir no necessiten més protecció a part dels EPIs ja esmentats. A la **Taula A 1** es mostren els pictogrames de seguretat de cadascun d'ells.

4.2. Tècniques de caracterització

4.2.1. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)

Amb la tècnica d'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear es va dur a terme la caracterització dels productes obtinguts. Es va fer amb un espectròmetre de RMN Varian VNMR-S400 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), el qual ha proporcionat espectres de RMN d' ^1H , ^{13}C , HMBC i HSQC.

Com a dissolvents es van fer servir CDCl_3 en el cas de la VGE, i DMSO- d_6 en la resta. Els resultats estan donats en ppm i el pic residual de dissolvent s'ha utilitzat com a referència: RMN ^1H : CDCl_3 = 7.26 ppm, DMSO- d_6 : 2.50 ppm; RMN ^{13}C : CDCl_3 = 77.16 ppm, DMSO- d_6 = 39.52 ppm.

4.2.2. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Per a la caracterització tèrmica s'ha fet servir l'anàlisi de calorimetria diferencial d'escombrat amb l'equip Mettler-Toledo DSC3+ (Figura 5). Per calibrar el flux de calor es van fer servir patrons d'indi i per calibrar la temperatura, patrons de zinc.

Aquesta tècnica ha proporcionat els valors de T_g de mostres d'entre 10 i 12 mg en unes cubetes especials d'alumini i sota atmosfera de nitrogen en un flux de N_2 de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Els valors s'han obtingut a partir d'una gràfica en la qual es representa el flux de calor ($\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$) vers la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

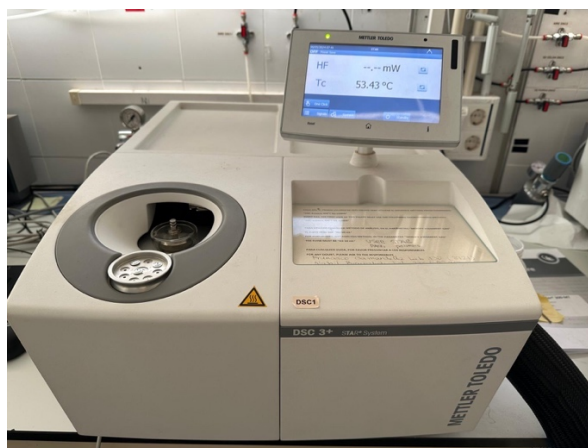


Figura 5. Equip Mettler-Toledo DSC3+

4.2.3. Anàlisi termogravimètric (TGA)

Mitjançant l'anàlisi termogravimètric (TGA) s'ha avaluat l'estabilitat tèrmica dels materials. L'instrument que es va fer servir és una termobalança Mettler Toledo TGA2 (Figura 6). La pèrdua de pes de les mostres es mesura en un rang de temperatura de 30°C a 600°C en una rampa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sota una atmosfera N_2 . També es va avaluar l'estabilitat tèrmica del material mitjançant una anàlisi isoterma, en aquest cas s'ha fet a 200°C durant 3 hores.

Els resultats s'han obtingut mitjançant gràfics que representen el percentatge de massa (%) respecte la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), i la primera derivada corresponent a aquest gràfic.



Figura 6. Termobalança Mettler-Toledo TGA2

4.2.4. Anàlisi dinàmic – mecànic (DMA)

Els anàlisis fets amb DMA (**Figura 7**) han servit per avaluar les propietats dels materials obtinguts. S'han fet amb un equip TA Instruments DMA 850 que conté una mordassa de flexió en tres punts i una longitud útil de 5 mm.

Els materials que s'han analitzat són provetes prismàtiques que tenen unes mesures conegudes d'aproximadament 5 mm d'amplada i 1.5 mm de gruix, una deformació del 0.1% i una freqüència d'1 Hz. La rampa de temperatura que es da servir és de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 0°C a 190°C .

El valor de T_g s'ha determinat al màxim del pic de $\tan \delta$. El mòdul d'emmagatzematge de l'estat vítri (E'_g) i de l'estat gomós (E'_r) es van obtenir a $T_g - 50^{\circ}\text{C}$ i $T_g + 50^{\circ}\text{C}$, respectivament.

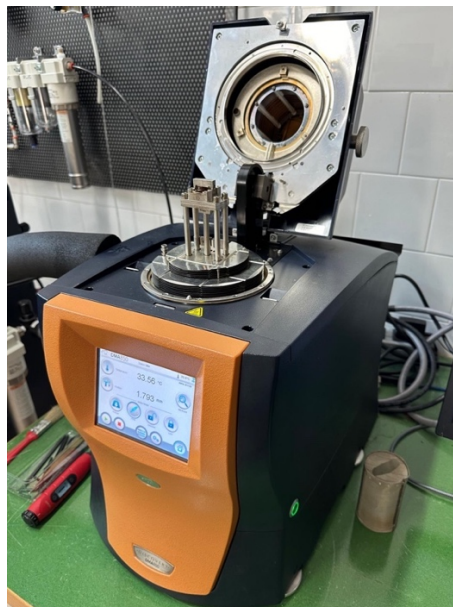


Figura 7. Equip TA Instruments DMA 850

4.2.5. Assaig de relaxació de tensions

Per fer l'assaig de relaxació de tensions s'han utilitzat les mateixes provetes que per al DMA, i el mateix instrument. S'han equilibrat les mostres en un interval de temperatura i s'ha aplicat una

deformació constant de l'1%, amb això vam obtenir els valors de tensió en funció del temps. Com que els vitrímers segueixen la relació d'Arrhenius (**Equació 1**) a partir d'aquesta es pot saber l'energia d'activació del sistema (E_a).

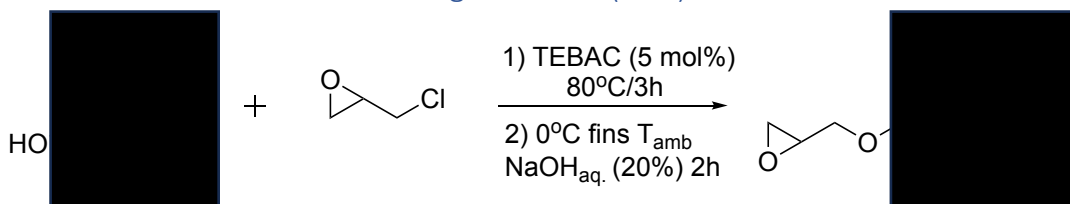
$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (1)$$

τ representa el temps de relaxació característic; temps que triga el material a arribar a una tensió del 36.7% respecte la tensió inicial ($0,37\sigma_0$), E_a és l'energia d'activació, T la temperatura, R la constant dels gasos ideals i $\ln A$ és el factor pre-exponencial.

La T_v (*topology freezing temperature*), que defineix la temperatura a la que el vitrímer té una viscositat de 10^{12} Pa·s. Es pot obtenir per extrapolació de l'equació d'Arrhenius (**Equació 1**) amb un valor de τ obtingut a partir de la relació de Maxwell (**Equació 2**) assumint que el mòdul E'_r és constant a l'estat gomós.

$$\tau = \frac{\eta}{E'_r} \quad (2)$$

4.3. Síntesi de la vanil·lina glicidil èter (VGE)



Esquema 5. [REDACTED]

[REDACTED]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, TMS, δ ppm): [REDACTED]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, TMS, δ ppm): [REDACTED]

4.4. Síntesi de la

[Redacted]

[Redacted]

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS, δ ppm):

[Redacted]

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, TMS, δ ppm):

[Redacted]

4.5. Síntesi de la

[Redacted]

[Redacted]

¹H-NMR (DMSO, 400 MHz, TMS, δ ppm):

[Redacted]

¹³C-NMR (DMSO, 100.6 MHz, TMS, δ ppm):

[Redacted]

4.6. Síntesi de la [redacted]

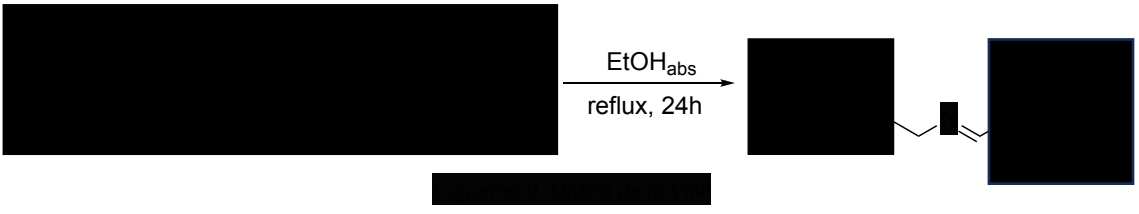
[redacted]

¹H-NMR (VAM-Cl) (DMSO, 400 MHz, TMS, δ ppm): [redacted]

¹H-NMR (VAM) (DMSO, 400 MHz, TMS, δ ppm): [redacted]

¹³C-NMR (VAM) (DMSO, 100.6 MHz, TMS, δ ppm): [redacted]

4.7. Síntesi de la vanililimina (VIM)

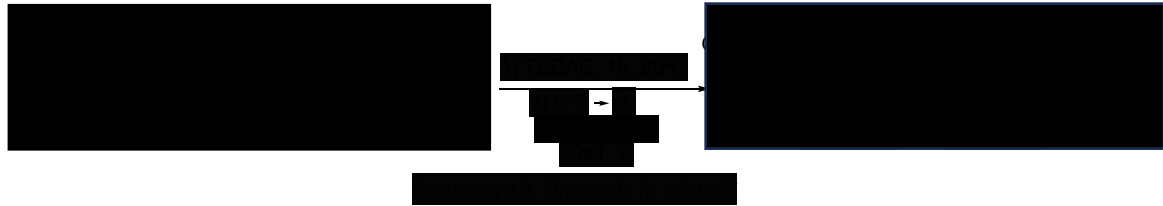


[redacted]

¹H-NMR (DMSO, 400 MHz, TMS, δ ppm): [redacted]

¹³C-NMR (DMSO, 100.6 MHz, TMS, δ ppm):

4.8. Síntesi de

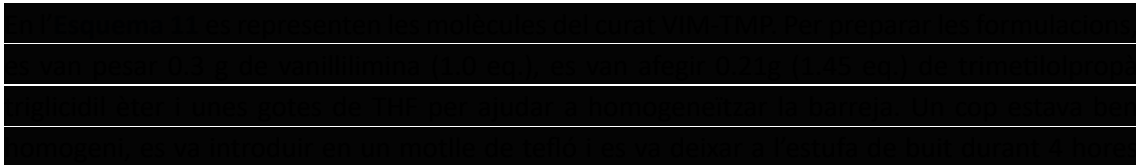


¹H-NMR (DMSO, 400 MHz, TMS, δ ppm):

¹³C-NMR (DMSO, 100.6 MHz, TMS, δ ppm):

4.9. Preparació de formulacions

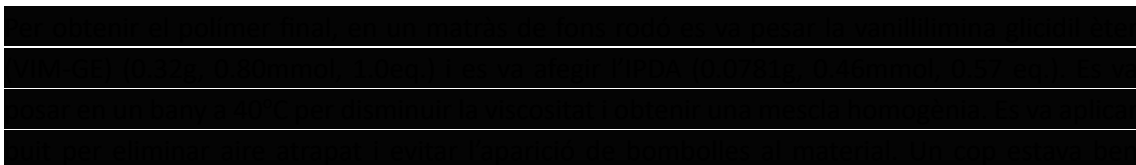
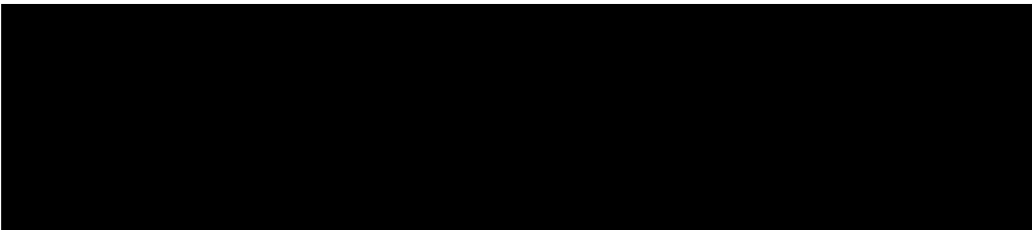
4.9.1. VIM com agent de curat



A continuació es va fer el procés de curat d'acord amb la corba de curat obtinguda amb DSC (**Figura 10 blau**):



4.9.2. VIM-GE amb agent de curat



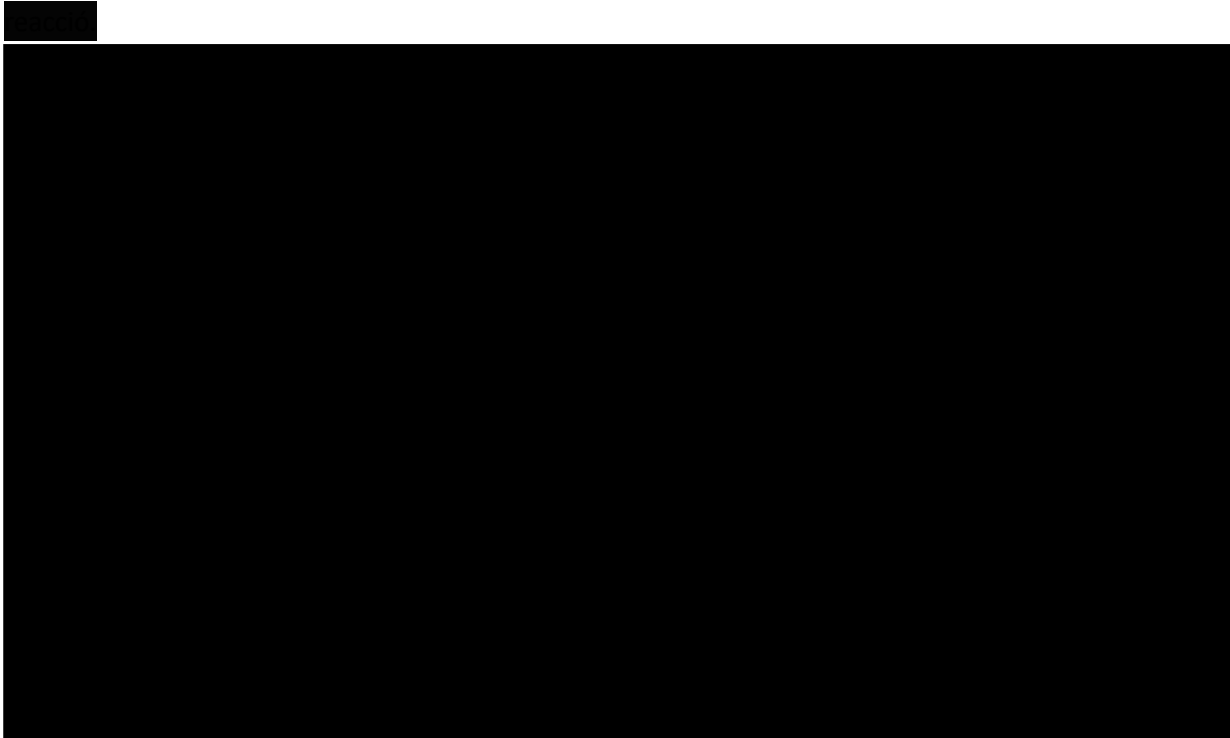
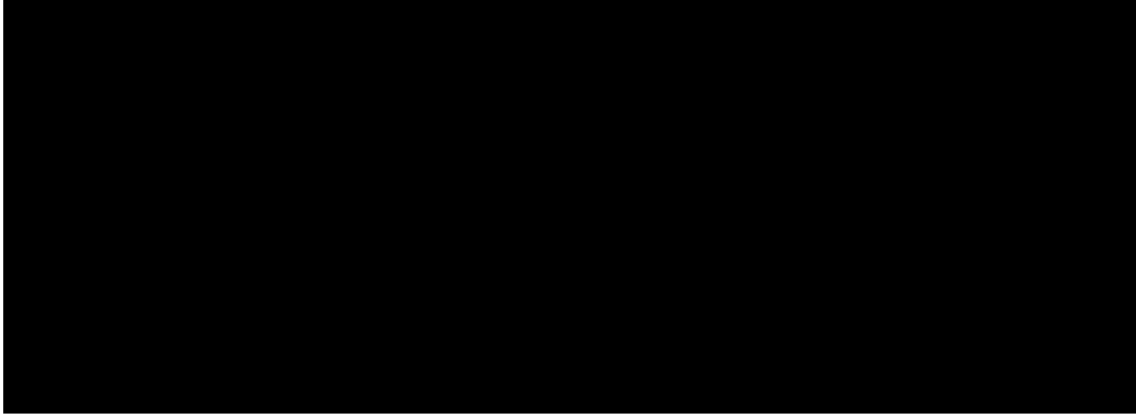
va procedir a fer el procés de curat, segons la corba obtinguda per DSC (**Figura 10 verd**):



5. Resultats i discussió

5.1. Síntesi del monòmer

Per obtenir el monòmer desitjat s'han proposat dues rutes sintètiques (**Esquema 13, Esquema 14**)



[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Large redacted text block]

[Redacted text block]

[REDACTED]

El producte final va ser caracteritzat per RMN ^{13}C ([REDACTED]) i HMBC ([REDACTED]).

[REDACTED]

5.2. Procés de curat

[REDACTED]

Les reaccions de curat van ser estudiades per DSC ([Figura 10](#)), la [Taula 1](#) recull les dades obtingudes.

[REDACTED]

[REDACTED]

Mitjançant DSC també es va determinar la temperatura de transició vítria. [redacted] Es pot veure en la **Taula 2** que en el cas de la VIM/TMP és de 59.30 °C, mentre que la VIM-GE/IPDA té una T_g de 124.06 °C (**Figura 10**). Aquest valor és prou proper a la DGEBA/IPDA, $T_g = 152$ °C.¹⁶ Per tant, amb només 28 °C de diferència de T_g , aquest monòmer podria ser un bon candidat com a substitut de la DGEBA.

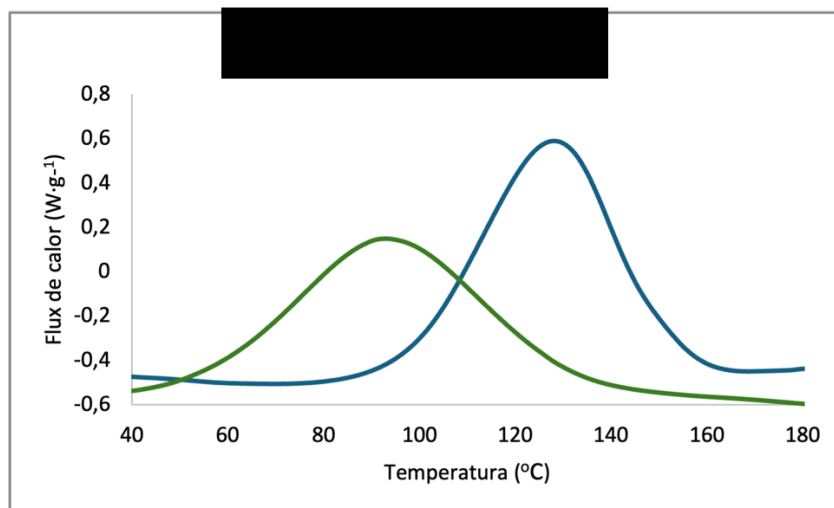


Figura 10. Termogrames de DSC superposats de les formulacions [redacted]

5.3. Caracterització tèrmica

L'estabilitat tèrmica i la degradació de les resines epoxi obtingudes es van estudiar amb anàlisi termogravimètric (TGA). En la **Figura 11a** podem veure les corbes de TGA dels dos materials, i en la **Figura 11b** es representa la primera derivada d'aquesta.

A la **Figura 11b** podem observar un petit pic al voltant dels 260°C. [redacted]. La temperatura de màxima degradació i la temperatura de pèrdua del 2% en pes són notablement diferents en ambdós casos, [redacted]. Comparant entre les dues formulacions, podem veure que també el residu carbonitzat a 600°C també és prou diferent.

Taula 2. Dades calorimètriques del procés de curat i temperatura de la pèrdua del 2% de pes en atmosfera de N₂ de les formulacions estudiades.

formulació	$T_{pic}^{(a)}$ (°C)	$T_g^{(b)}$ (°C)	$T_{2\%}^{(c)}$ (°C)	$T_{màx}^{(d)}$ (°C)	residu carbonitzat (%) ^(e)
[redacted]	382	59	231	315	38
[redacted]	92	124	259	296	30

^aTemperatura màxima de la reacció [redacted]. ^bTemperatura de transició vítria del material curat. ^cTemperatura de pèrdua del 2% del pes en N₂. ^dTemperatura al màxim grau de degradació. ^eResidu carbonitzat a 600°C

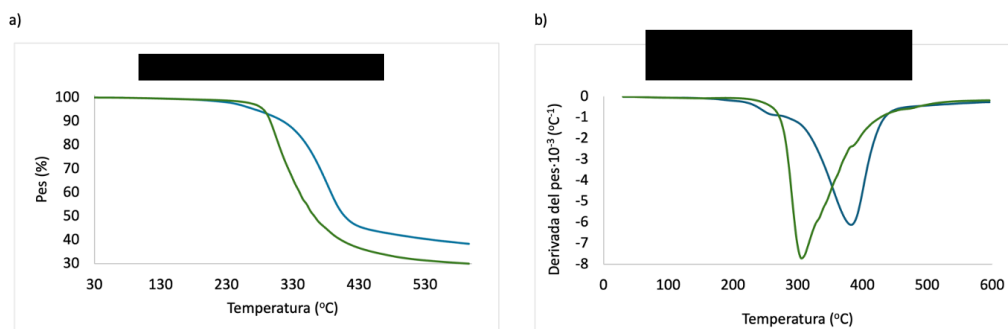


Figura 11. (a) corbes TGA. (b) primera derivada del TGA dels materials curats

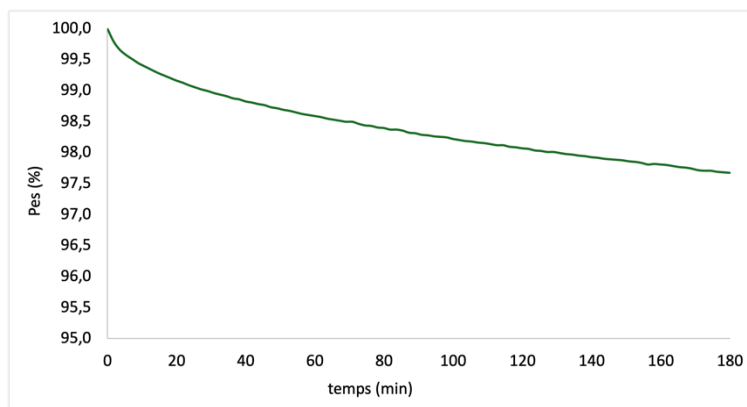


Figura 12. Isotherma de TGA a 200 °C d'una mostra curada [redacted] durant 3h

La **Figura 12** mostra la pèrdua de pes a 200°C isoterma d'una formulació [redacted]. Després de les tres hores, es pot observar que la màxima pèrdua de pes és d'un $\sim 2.2\%$. Per tant, aquesta pèrdua de pes no és significativa i es pot considerar un material estable a aquesta temperatura.

5.4. Caracterització termomecànica

La determinació de propietats termomecàniques es va realitzar amb DMA. La **Figura 13** mostra el mòdul d'emmagatzematge (E') i la corba de $\tan \delta$ en funció de la temperatura per a la formulació [redacted].

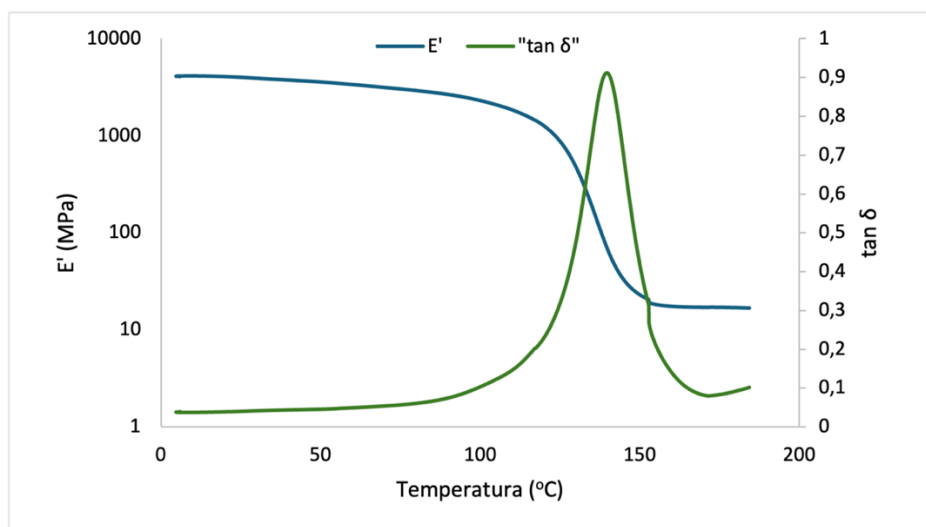


Figura 13. Mòdul E' i $\tan \delta$ en funció de la temperatura per al material [redacted]

Taula 3. Dades termomecàniques de la formulació VIM-GE

Formulació	$T_{\tan \delta}$ (°C) ^(a)	FWHM (°C) ^(b)	E'_g (MPa) ^(c)	E'_r (MPa) ^(d)
	140	20	3600	16

^aTemperatura del màxim de la corba $\tan \delta$. ^bAmplada del pic a la meitat de l'alçada. ^cMòdul d'emmagatzematge mesurat a $T_g - 50^\circ\text{C}$. ^dMòdul d'emmagatzematge mesurat a $T_g + 50^\circ\text{C}$

Es pot observar a la **Taula 3** que el material obtingut té una T_g bastant elevada (140 °C). El [redacted]. A més, l'alta densitat d'entrecruament té efectes importants en el mòdul (E')²¹, fet que el mòdul obtingut en aquest material sigui comparable o inclús superior a la DGEBA.²⁸

Un altre factor que podria afectar al valor de T_g és l'agent de curat. En aquest cas es va fer servir IPDA, una diamina amb estructura cicloalifàtica, que limita la mobilitat de les estructures. Per corroborar això, es podrien fer comparacions amb diferents agents de curat.

Pel que fa al FWHM, el valor que presenta el material és relativament petit, això indica que l'estructura és homogènia i mòbil. L'homogeneïtat de l'estructura és important pels polímers funcionals i, en el cas dels vitrímers, un valor petit d'aquest paràmetre acostuma a estar relacionat amb temps de relaxació curts.

5.5. Comportament de vitrímer

La determinació de comportament vitrimèric del material [redacted] es va fer mitjançant assajos de relaxació de tensions. A la **Figura 14 a** està representada la relaxació del material a 180°C, i la **Figura 14 b** representa l'ajust dels resultats de relaxació segons l'equació d'Arrhenius. Es pretén que els materials mostrin una relaxació ràpida a elevada temperatura. A la **Taula 4** es representen els temps de relaxació característics (τ) a 180°C.

Taula 4. Valors de propietats termomecàniques per a la formulació VIM-GE/IPDA

Formulació	τ 180°C (s) ^(a)	T_v (°C) ^(b)	E_a (kJ·mol ⁻¹) ^(c)	$\ln A$ (s) ^(d)	R^2 ^(e)
	18	122	207.5	52.1	0.9851

^aTemps de relaxació característic a 180°C. ^bTopology freezing temperature. ^cEnergia d'activació. ^{d,e}Paràmetres d'ajust de l'equació d'Arrhenius.

El temps de relaxació característic, definit pel temps necessari per relaxar el 63 % de la tensió, es de 18 segons a 180 °C, el qual és extremadament ràpid i comparable amb altres exemples descrits a la literatura per vitrímers basats en imines. A més, a la **Figura 14a** es pot observar com el material relaxava completament en menys de 5 minuts a aquesta mateixa temperatura. Aquest comportament indica que el material pot ser fàcilment processat a 180 °C. Mitjançant l'ajust matemàtic d'Arrhenius (**Figura 14b**) es va obtenir l'energia d'activació (E_a) del procés de relaxació (**veure secció 4.2.5**). Aquesta energia d'activació es característic de cada grup dinàmic. En aquest cas, la E_a obtinguda (207.5 kJ·mol⁻¹) es superior a la descrita en la literatura (66 kJ·mol⁻¹)²⁹, fet que podria donar-se perquè l'ajust es va fer amb només tres punts.

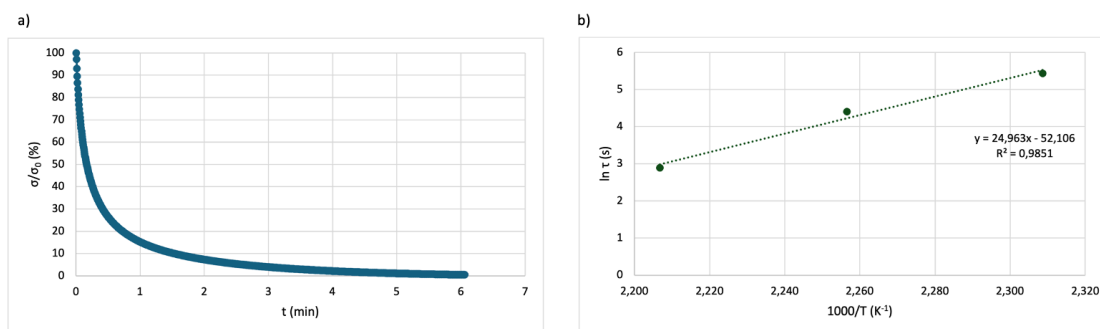


Figura 14. (a) Relaxació de V [redacted] a 180°C. (b) Representació dels resultats de relaxació segons la llei d'Arrhenius.

6. Conclusions

En aquest treball s'ha aconseguit sintetitzar un monòmer epoxídic a partir de [redacted] amb grups [redacted] com a grup dinàmic, que li confereix propietats de vitrímer. Aquest monòmer té un pes molecular molt baix i això li confereix propietats tèrmiques i mecàniques molt semblants a les de la DGEBA, un dels monòmers epoxídics més emprats en resines epoxi.

Durant el procés de síntesi s'ha prioritzat l'ús de processos sostenibles, [redacted]

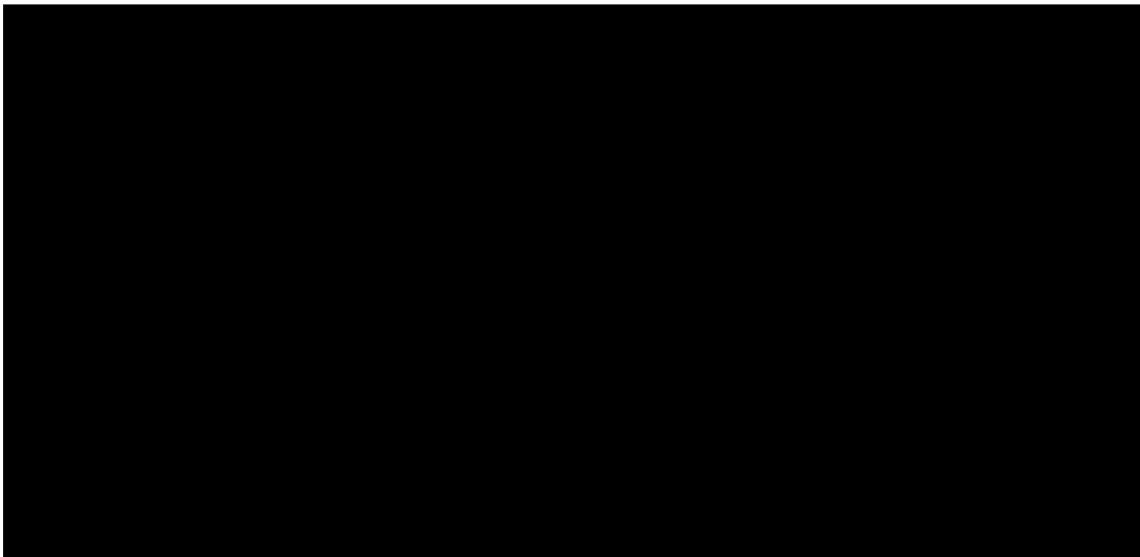
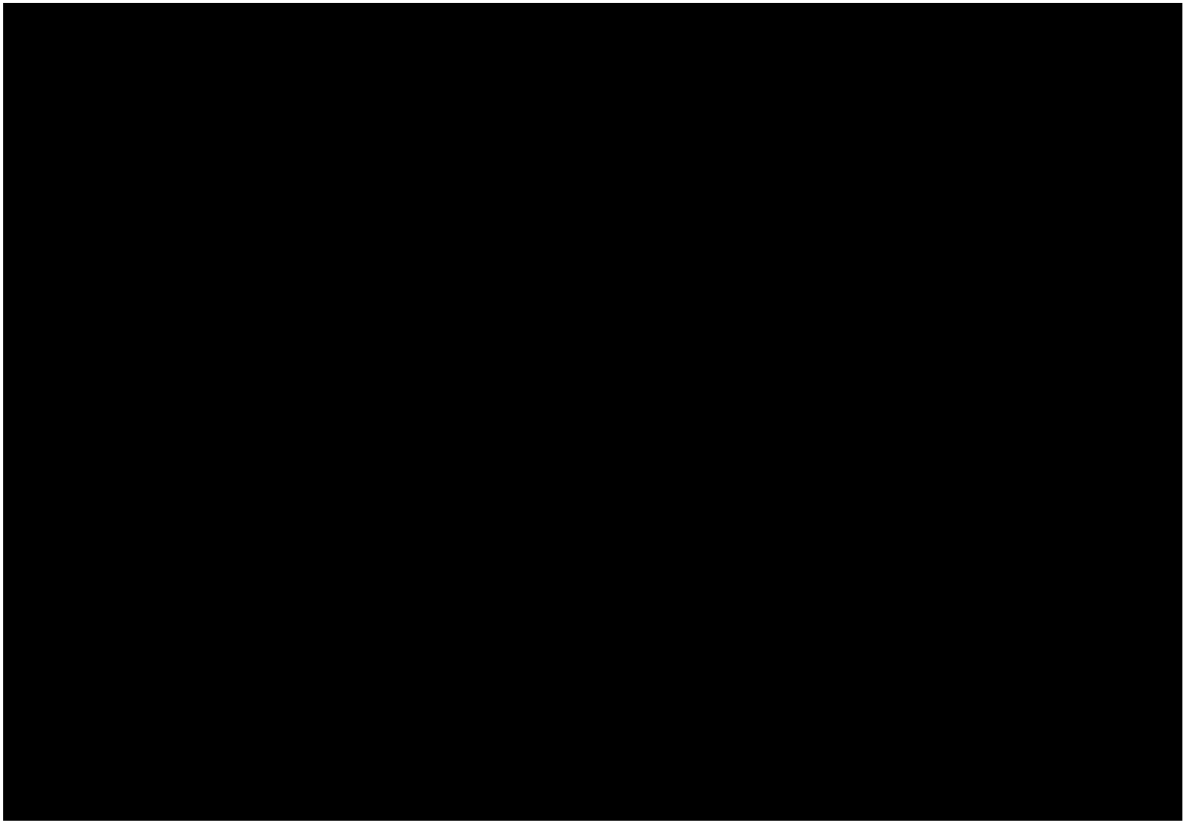
Després de sotmetre el material a anàlisis tèrmiques i mecàniques, aquest ha presentat una relaxació de tensions relativament ràpida, la qual cosa permet el reconformat i el reciclatge. Això fa que sigui un material interessant ja que són propietats que poden ajudar a reduir l'impacte ambiental i pot ser utilitzat en sectors industrials que requereixin materials amb alta resistència i estabilitat tèrmica.

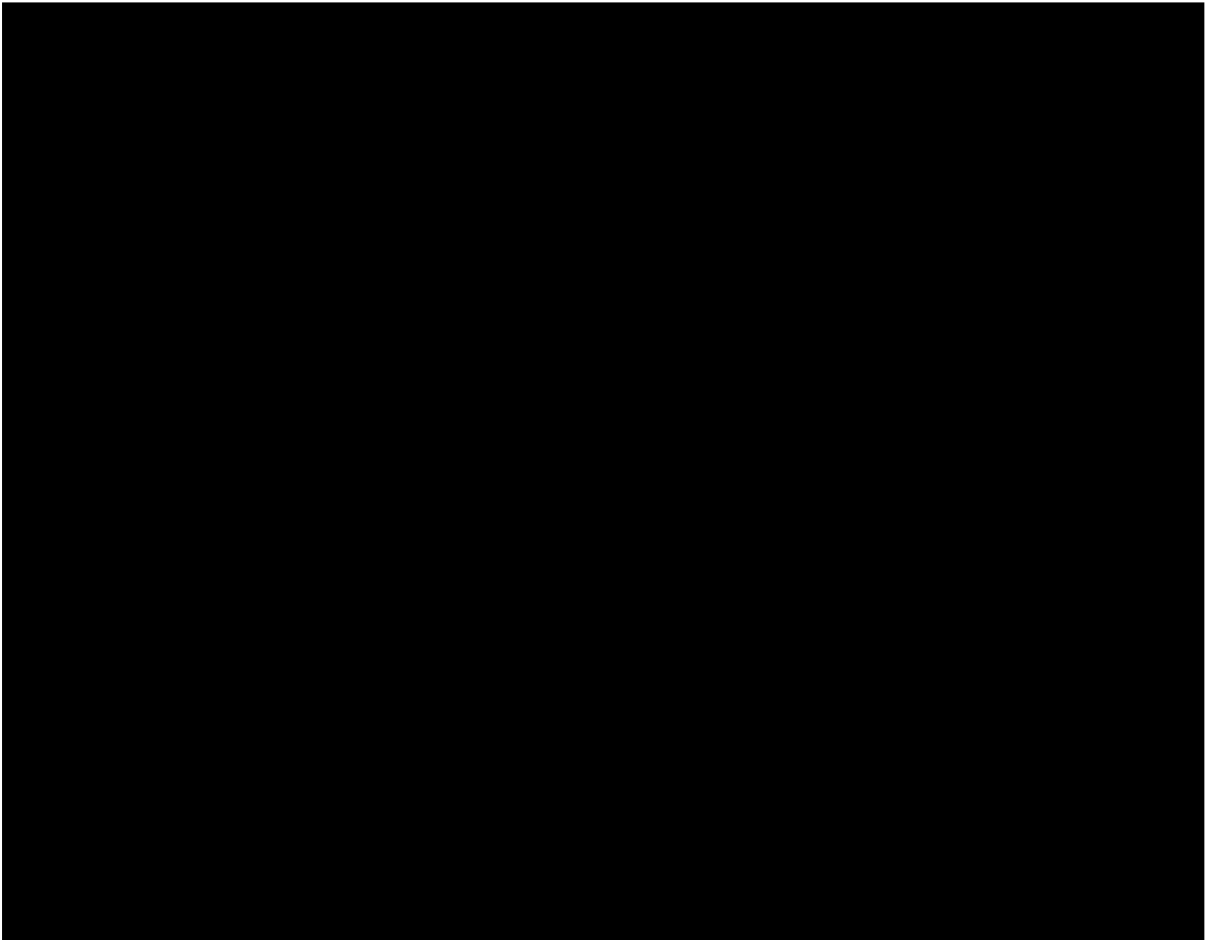
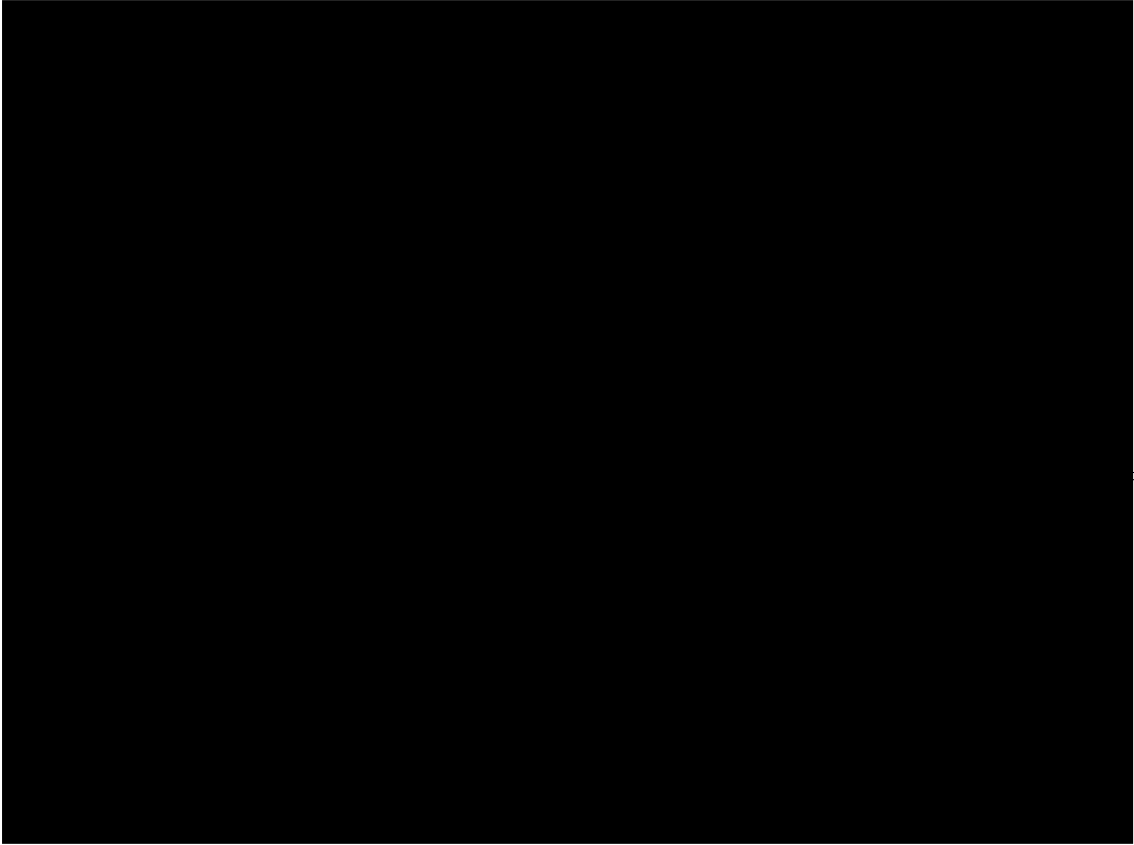
Els resultats obtinguts suposen una contribució important en el camp de materials vitrimèrics sostenibles, demostrant la possibilitat d'obtenir resines epòxid d'alt valor a partir de fonts renovables. Els resultats obtinguts, malgrat la manca de puresa del monòmer són prometedors.

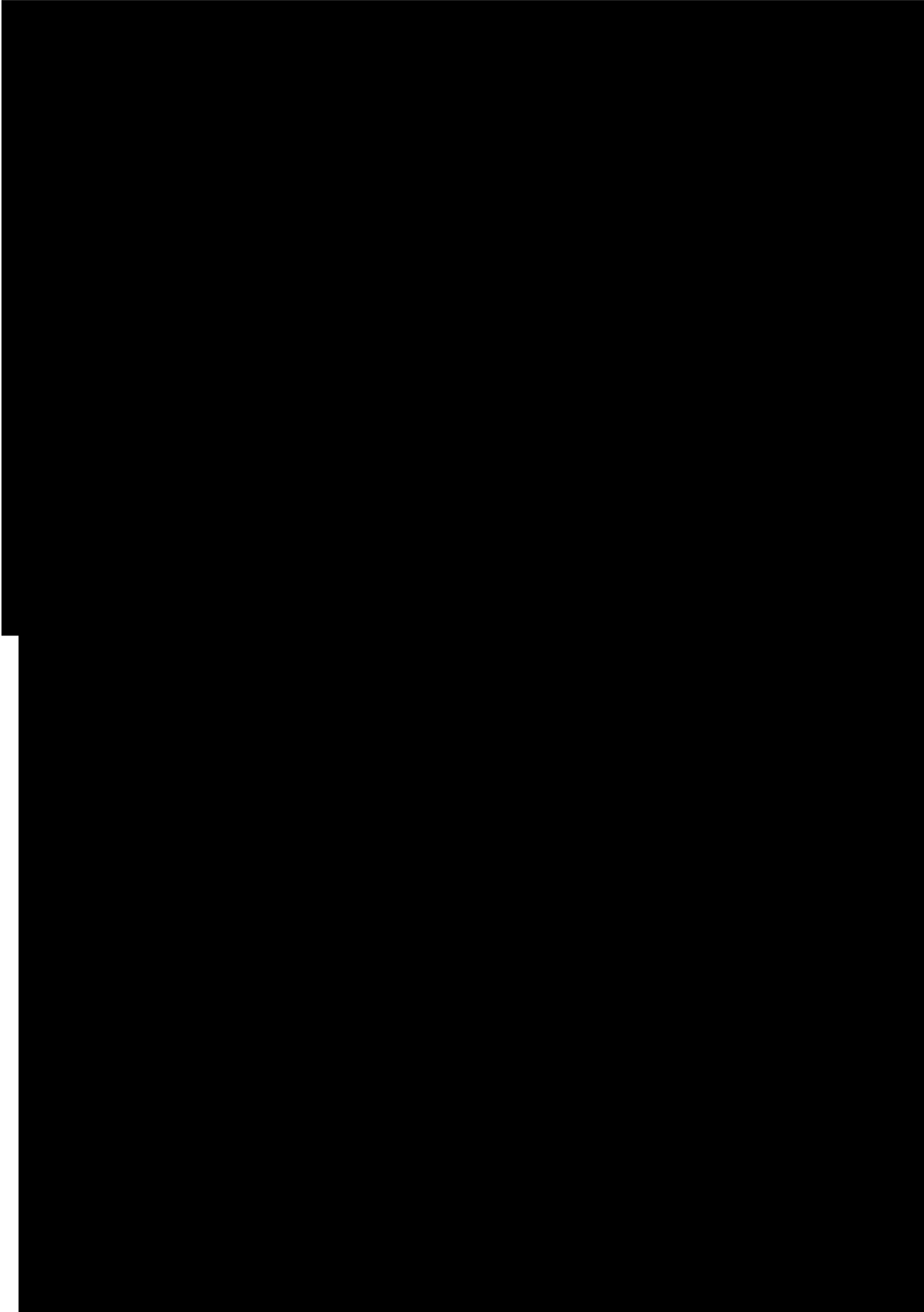
In this study, an epoxy monomer was synthesized [redacted] with [redacted] groups, giving it vitrimer properties. This low molecular weight monomer exhibits thermal and mechanical properties similar to DGEBA, a widely used epoxy resin monomer. The synthesis process emphasized sustainable methods, such as catalytic hydrogenation and the use of green solvents like ethanol and water. Thermal and mechanical analysis showed that the material has rapid stress relaxation, enabling reshaping and recycling, making it valuable for industrial applications requiring high resistance and thermal stability. These results highlight the potential for creating high-value epoxy resins from renewable sources, contributing to the field of sustainable vitrimers, despite the monomer's impurity.

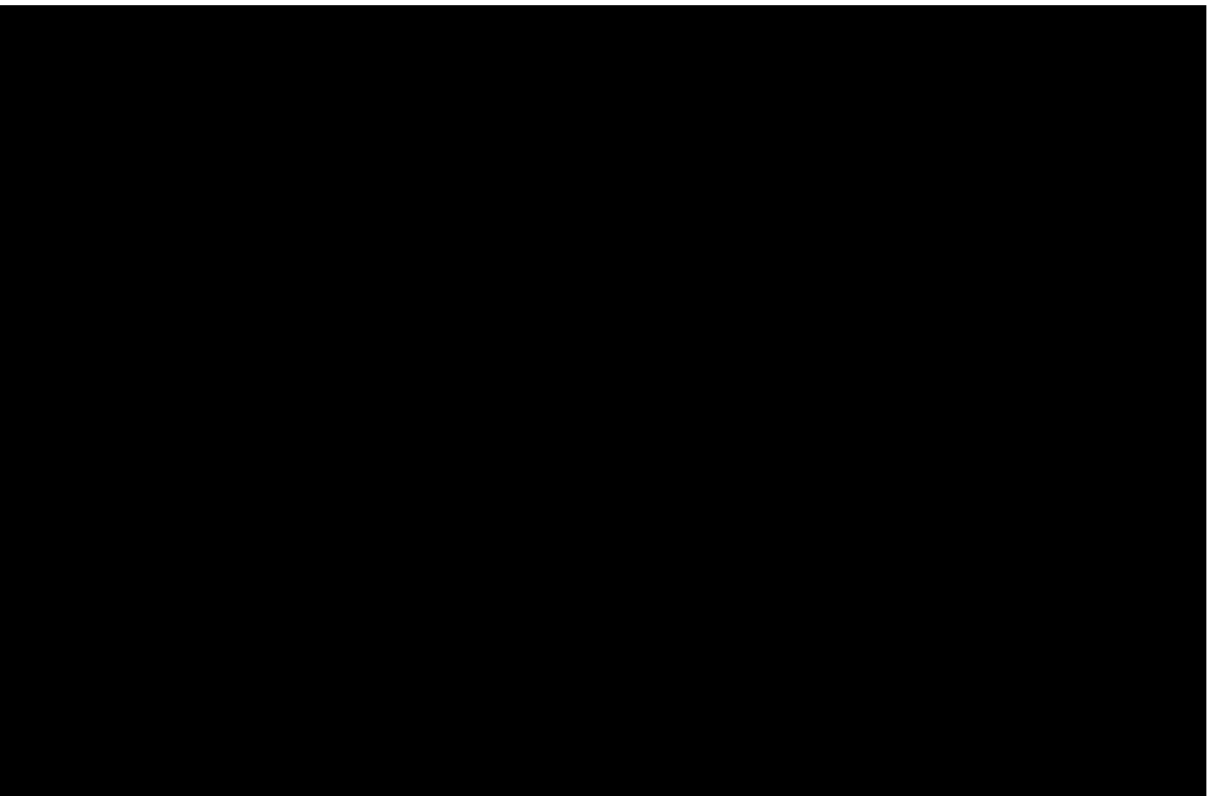
ANNEX

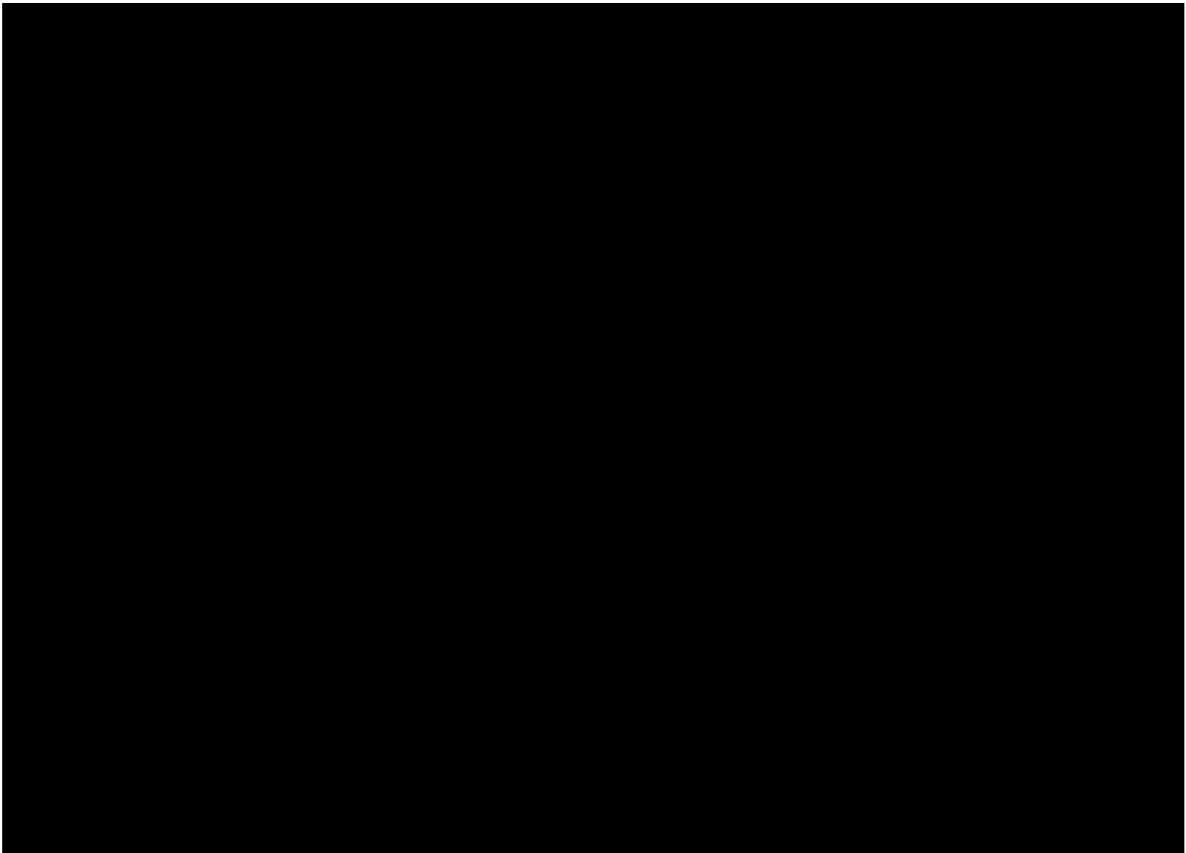
1. RMN dels compostos obtinguts

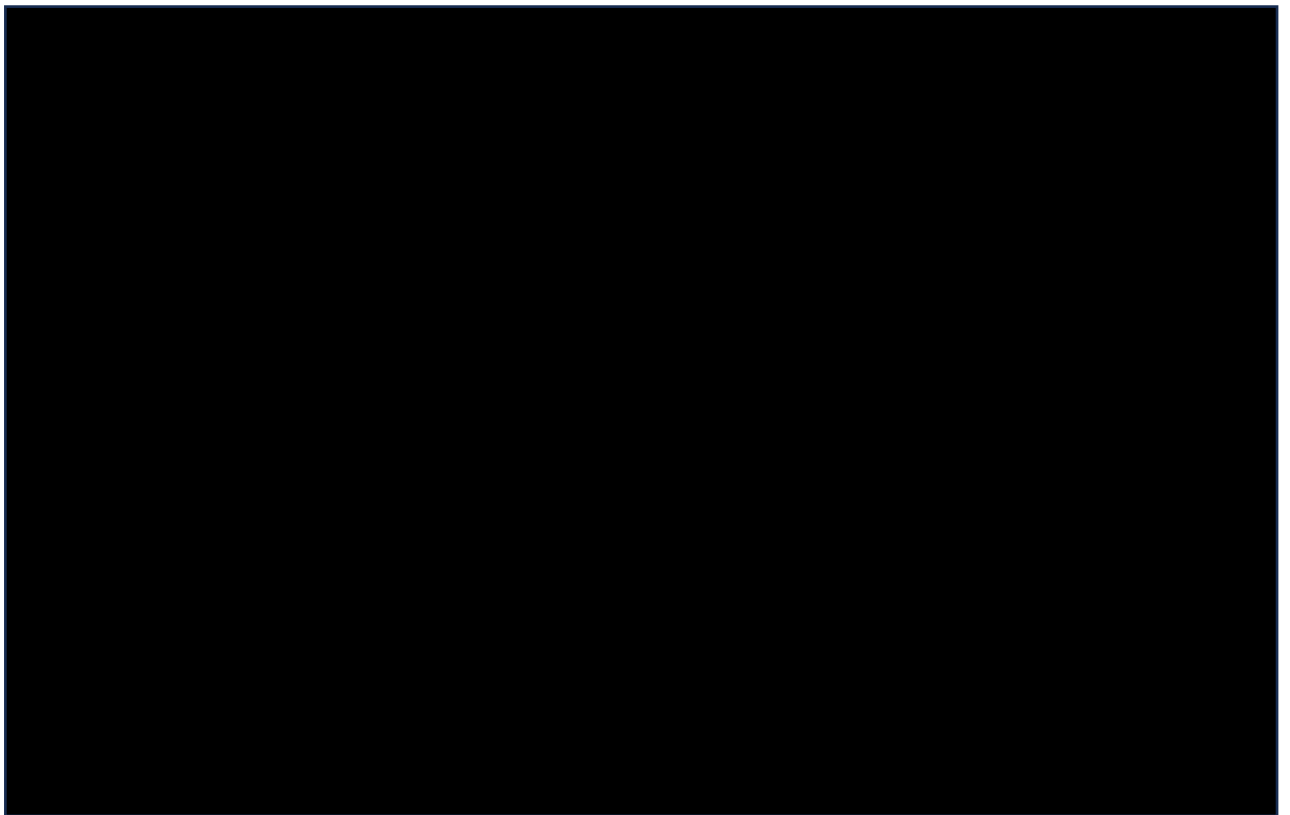
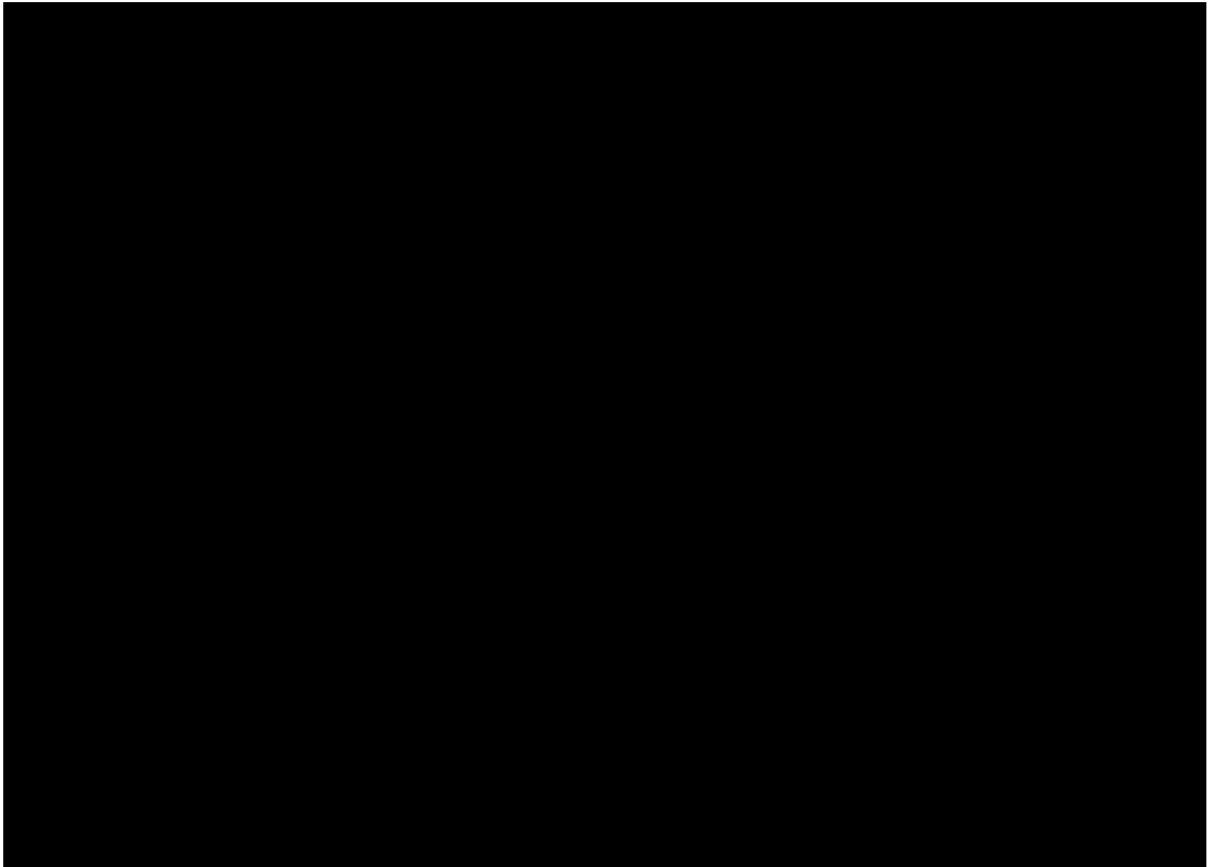


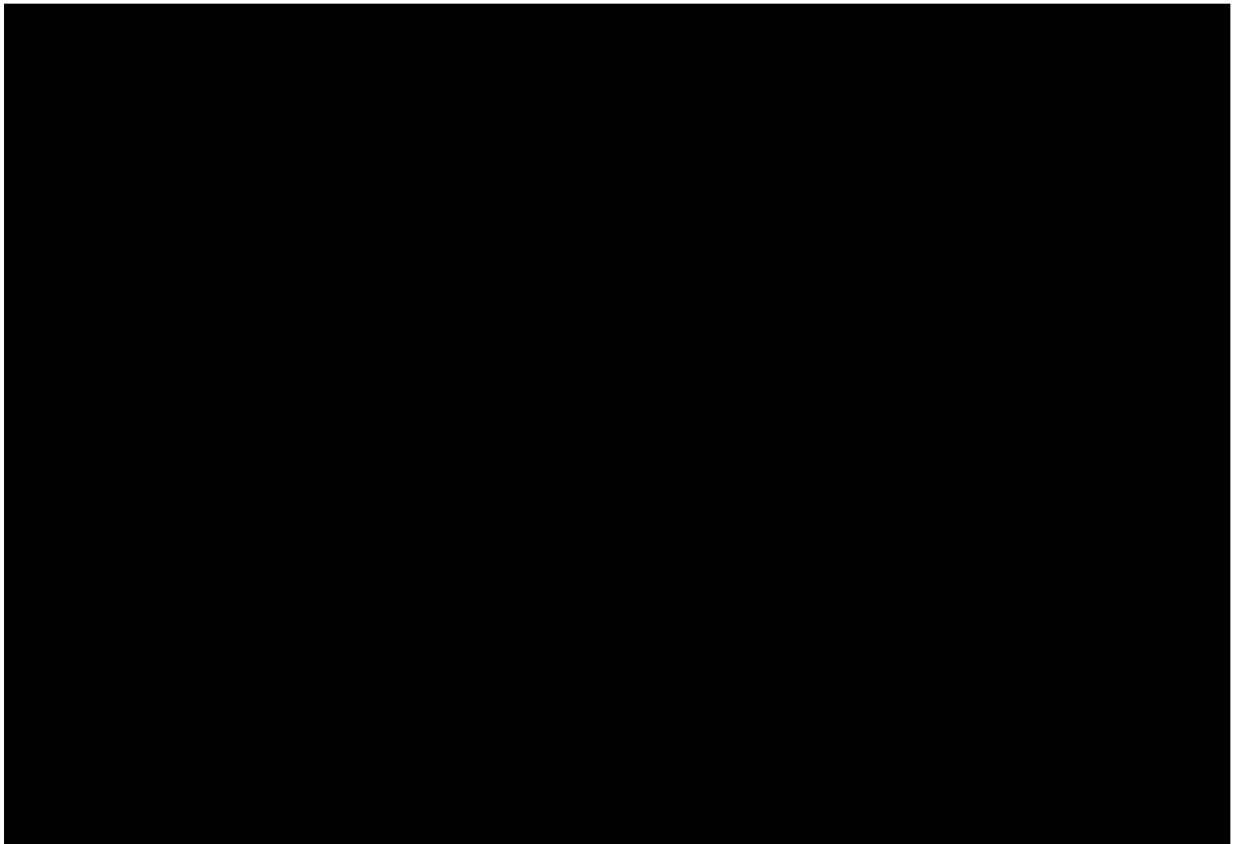
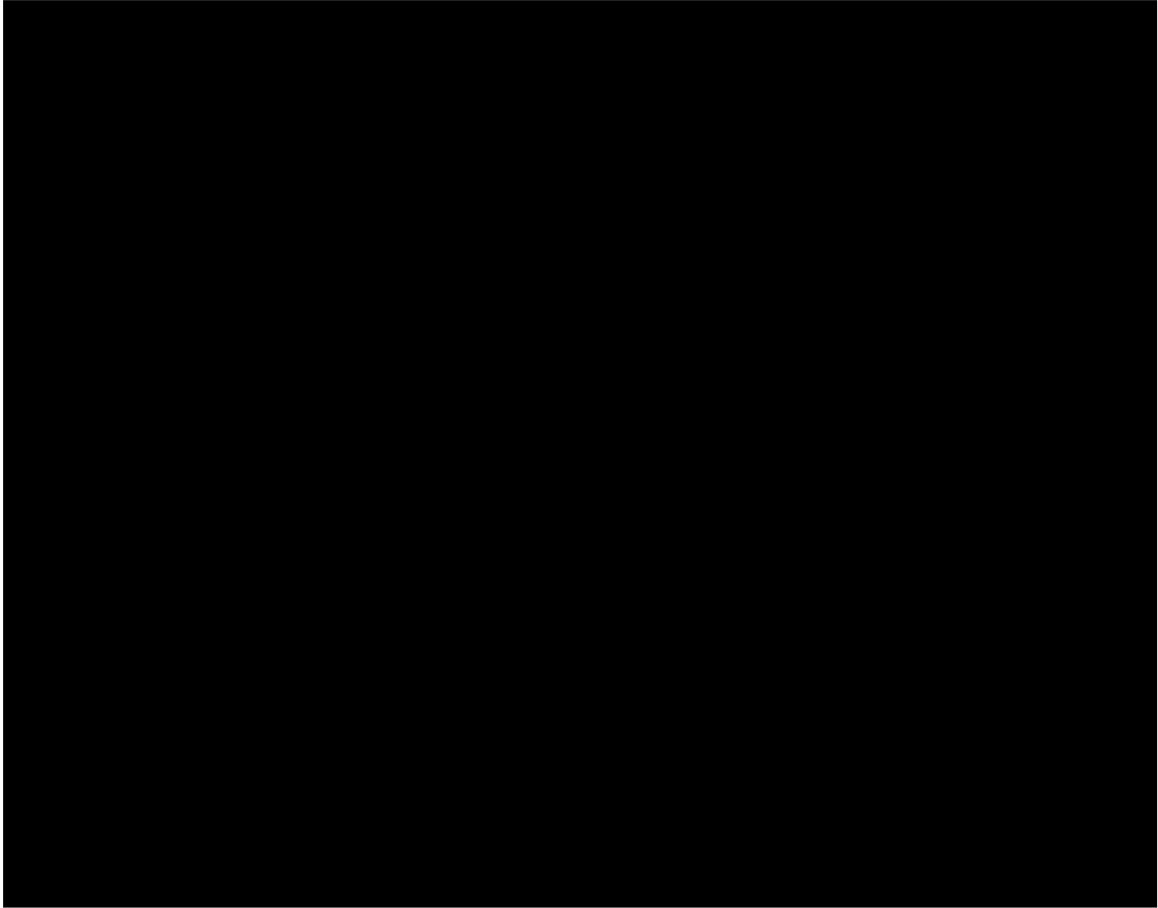


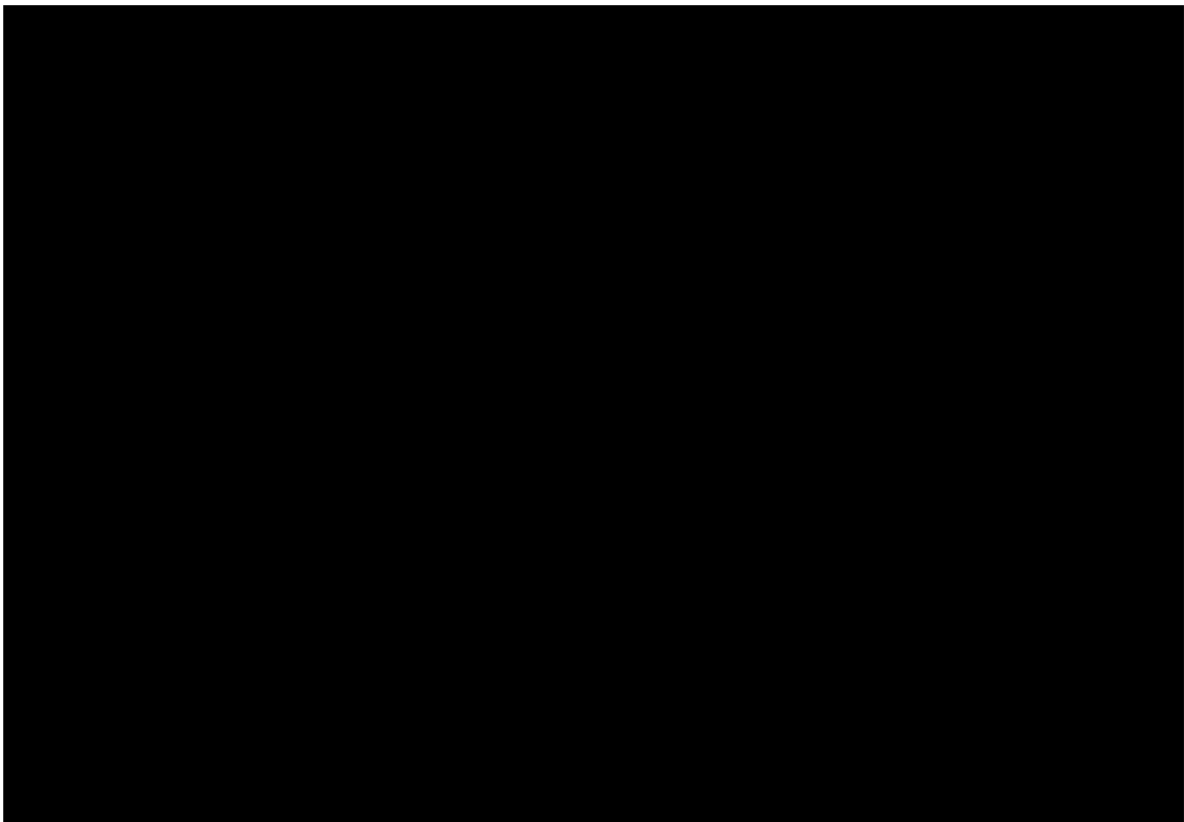


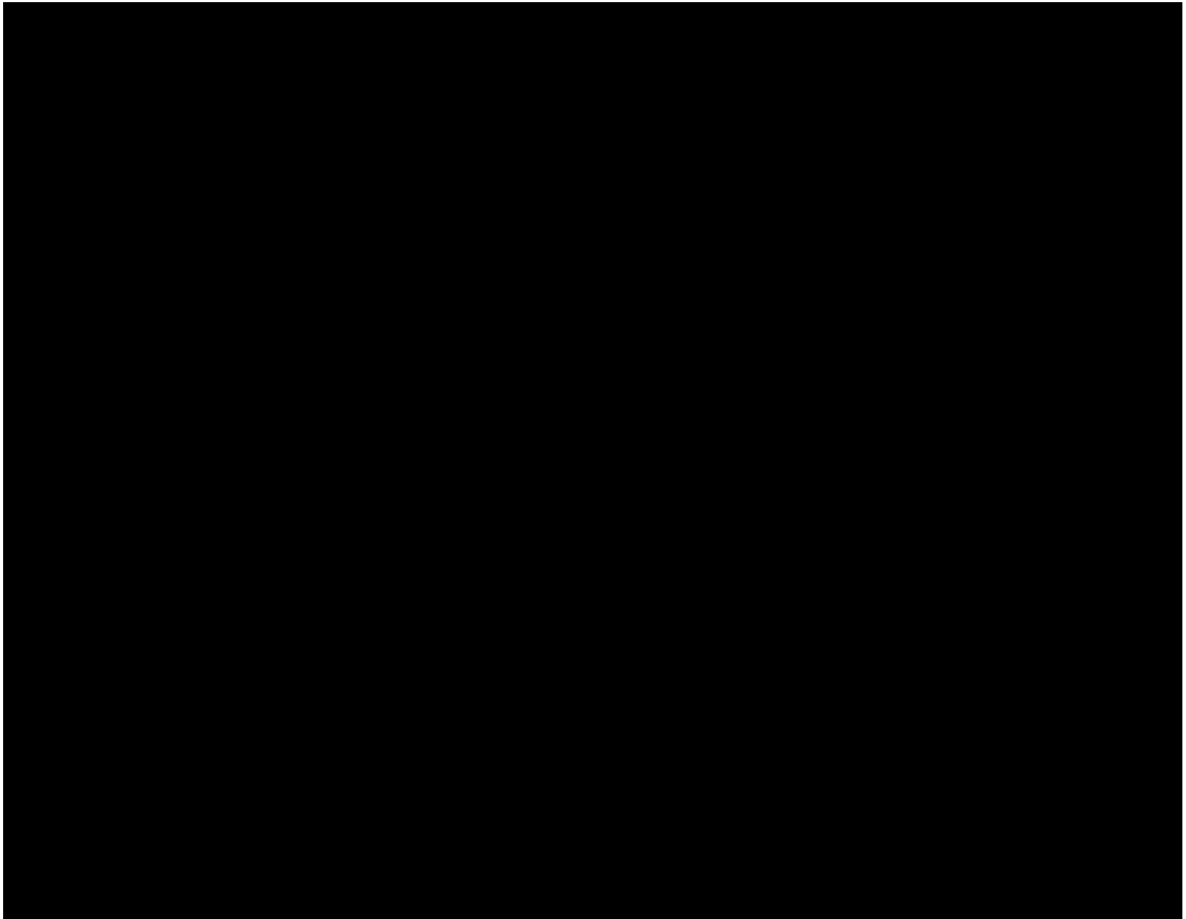


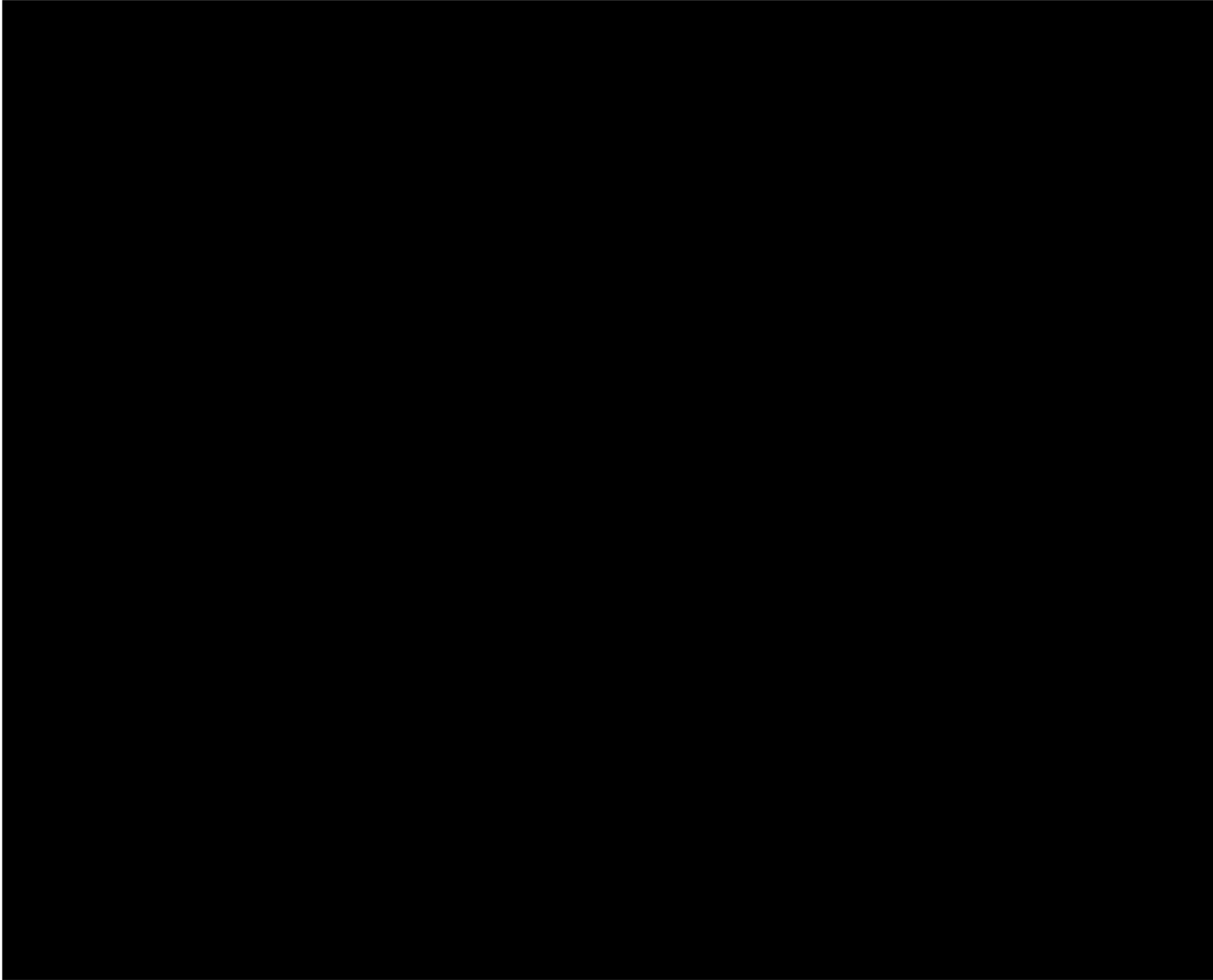





















2. Perillositat dels reactius emprats

Taula A 1. Pictogrames de perillositat dels compostos emprats

REACTIU	TOXICITAT I MANIPULACIÓ ⁱ
	
	
	
	
	
	
	
	
	

ⁱ Significat dels pictogrames: <https://echa.europa.eu/es/regulations/clp/clp-pictograms>

BIBLIOGRAFIA

- (1) Tuck, C. O.; Pérez, E.; Horváth, I. T.; Sheldon, R. A.; Poliakoff, M. Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science (1979)* **2012**, *337* (6095), 695–699. <https://doi.org/10.1126/science.1218930>.
- (2) Monteserin, C.; Blanco, M.; Uranga, N.; Sanchez, J.; Laza, J. M.; Vilas, J. L.; Aranzabe, E. Sustainable Biobased Epoxy Thermosets with Covalent Dynamic Imine Bonds for Green Composite Development. *Polymer (Guildf)* **2023**, *285*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126339>.
- (3) Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Galià, M.; Cádiz, V. Vegetable Oils as Platform Chemicals for Polymer Synthesis. *European Journal of Lipid Science and Technology*. January 2011, pp 46–58. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000103>.
- (4) [REDACTED]
- (5) Baskar, C.; Baskar, S.; Dhillon, R. S. *Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012; Vol. 9783642284182. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28418-2>.
- (6) Liaqat, F.; Xu, L.; Khazi, M. I.; Ali, S.; Rahman, M. U.; Zhu, D. Extraction, Purification, and Applications of Vanillin: A Review of Recent Advances and Challenges. *Ind Crops Prod* **2023**, *204*, 117372. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2023.117372>.
- (7) [REDACTED]
- (8) Lari, G. M.; Pastore, G.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. Towards Sustainable Manufacture of Epichlorohydrin from Glycerol Using Hydrotalcite-Derived Basic Oxides. *Green Chemistry* **2018**, *20* (1), 148–159. <https://doi.org/10.1039/C7GC02610B>.
- (9) Vashchuk, A.; Fainleib, A. M.; Starostenko, O.; Grande, D. Application of Ionic Liquids in Thermosetting Polymers: Epoxy and Cyanate Ester Resins. *Express Polym Lett* **2018**, *12* (10), 898–917. <https://doi.org/10.3144/EXPRESSPOLYMLETT.2018.77>.
- (10) Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. Covalent Adaptable Networks: Smart, Reconfigurable and Responsive Network Systems. *Chem. Soc. Rev* **2013**, *42*, 7161. <https://doi.org/10.1039/c3cs60046g>.
- (11) Khan, A.; Ahmed, N.; Rabnawaz, M. Covalent Adaptable Network and Self-Healing materials: Current Trends and Future Prospects in Sustainability. *Polymers (Basel)* **2020**, *12* (9). <https://doi.org/10.3390/POLYM12092027>.
- (12) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science (1979)* **2011**, *334* (6058), 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.
- (13) Ciaccia, M.; Stefano, S. Di. Organic & Biomolecular Chemistry Mechanisms of Imine Exchange Reactions in Organic Solvents. *Org Biomol Chem* **2014**, *13*, 646. <https://doi.org/10.1039/c4ob02110j>.
- (14) Aouf, C.; Le Guernevé, C.; Caillol, S.; Fulcrand, H. Study of the O-Glycidylation of Natural Phenolic Compounds. The Relationship between the Phenolic Structure and the Reaction Mechanism. *Tetrahedron* **2013**, *69* (4), 1345–1353. <https://doi.org/10.1016/J.TET.2012.11.079>.

- (15) [REDACTED]
- (16) [REDACTED]
- (17) Santiago, D.; Guzmán, D.; Padilla, J.; Verdugo, P.; De la Flor, S.; Serra, À. Recyclable and Reprocessable Epoxy Vitriimer Adhesives. *ACS Appl Polym Mater* **2023**, *5* (3), 2006–2015. https://doi.org/10.1021/ACSAPM.2C02063/SUPPL_FILE/AP2C02063_SI_001.PDF.
- (18) Ma, S.; Webster, D. C. Degradable Thermosets Based on Labile Bonds or Linkages: A Review. *Prog Polym Sci* **2018**, *76*, 65–110. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2017.07.008>.
- (19) Wang, S.; Ma, S.; Li, Q.; Xu, X.; Wang, B.; Yuan, W.; Zhou, S.; You, S.; Zhu, J. Facile in Situ Preparation of High-Performance Epoxy Vitriimer from Renewable Resources and Its Application in Nondestructive Recyclable Carbon Fiber Composite. *Green Chemistry* **2019**, *21* (6), 1484–1497. <https://doi.org/10.1039/C8GC03477J>.
- (20) Memon, H.; Wei, Y.; Zhang, L.; Jiang, Q.; Liu, W. An Imine-Containing Epoxy Vitriimer with Versatile Recyclability and Its Application in Fully Recyclable Carbon Fiber Reinforced Composites. *Compos Sci Technol* **2020**, *199*, 108314. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2020.108314>.

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

