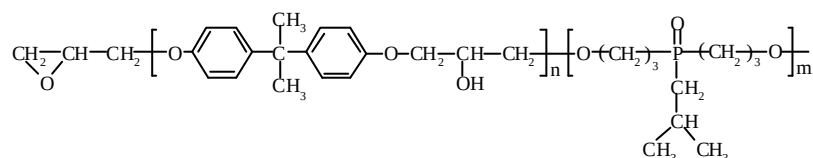


En la nostra recerca per trobar nous compostos glicídics que continguin fòsfor, amb una gran estabilitat química i tèrmica, sense enllaços senzills P-O, hem considerat els òxids de fosfina. La natura d'aquest grup proporciona propietats de retard de la flama en termoestables, i alhora la polaritat de 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-

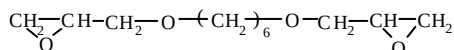
⁵⁷ S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shobha, T. E. Glass, M. Shankarapandian, A. R. Shultz, J. E. McGrath; *Macromolecules*; **34**: 8051 (2001).

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).



hexildiglicidilèter (HEDGE), un compost diglicidílic amb una cadena alifàtica de sis carbonis, l'estructura del qual es pot veure a la **figura 1.2.2**.

Figura 1.2.2. Estructura de l'1,6-hexildiglicidilèter (HEDGE).

De forma anàloga a la síntesi del prepolímer derivat de DGEBA, i per tal de comparar les diferents propietats obtingudes, es farà reaccionar l'IHPO amb l'HEDGE, per tal d'obtenir un prepolímer de fòsfor alifàtic totalment anàleg a l'anterior (**figura 1.2.3**).

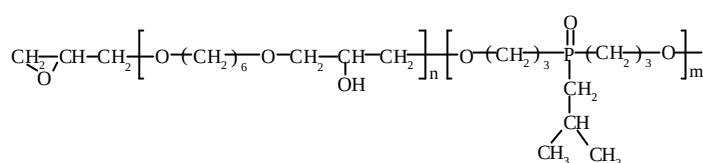
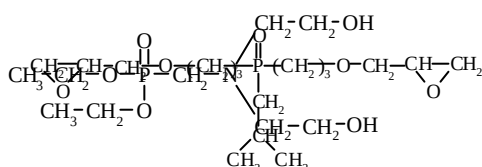


Figura 1.2.3. Estructura del prepolímer derivat d'IHPO i HEDGE.

D'altra banda, per tal d'aconseguir compostos diglicidílics que incorporin el fòsfor en la seva estructura, es farà reaccionar l'IHPO amb epiclorohidrina, per obtenir l'òxid d'isobutyl



bis(glicidilpropilèter) fosfina (IHPO-Gly), (**figura 1.2.4**).

Figura 1.2.4. Estructura de l'òxid d'isobutyl bis(glicidilpropilèter) fosfina (IHPO-Gly).

Per tal de poder estudiar la diferència d'estabilitat tèrmica entre compostos organofosforats que continguin enllaços P-C o P-O-C, es sintetitzarà també el derivat diglicidílic del fosfonat de dietil-N,N-bis(2-hidroxiètil)aminometil (Fyrol 6) (**figura 1.2.5**), mitjançant la seva reacció amb DGEBA de forma anàloga als prepolímers descrits anteriorment. També es sintetitzarà el derivat diglicidílic del Fyrol 6, mitjançant la seva reacció directa amb l'epiclorohidrina .

Figura 1.2.5. Estructura del Fyrol 6.

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.

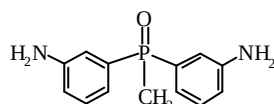


Figura 1.2.6. Estructura de l'òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO).

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).

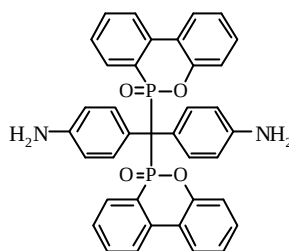


Figura 1.2.7. Estructura de la 2DOPO-A.

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.

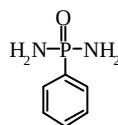


Figura 1.2.8. Estructura de l'òxid P-diamidafenilfosfina (DAPPO).

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).