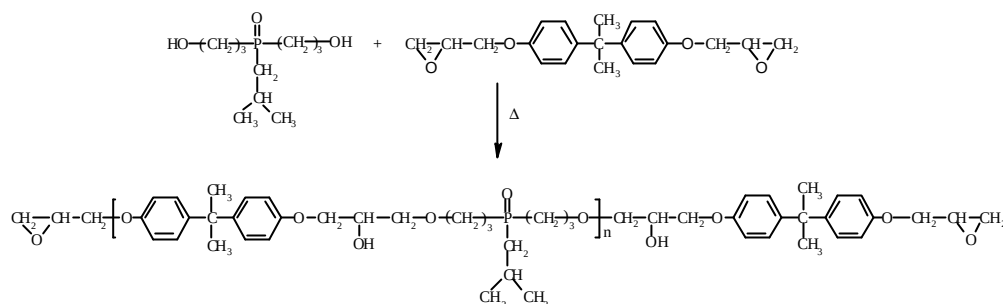




L'extensió de cadenes epoxi mitjançant la seva reacció amb compostos fosforats és un mètode molt utilitzat i descrit en la literatura. Les unitats organofosforades es poden introduir en la reïna epoxi mitjançant la reacció dels grups P-OH d'alquil o arilfosfats amb l'anell oxirànic^{21,34,54,59}. D'altra 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

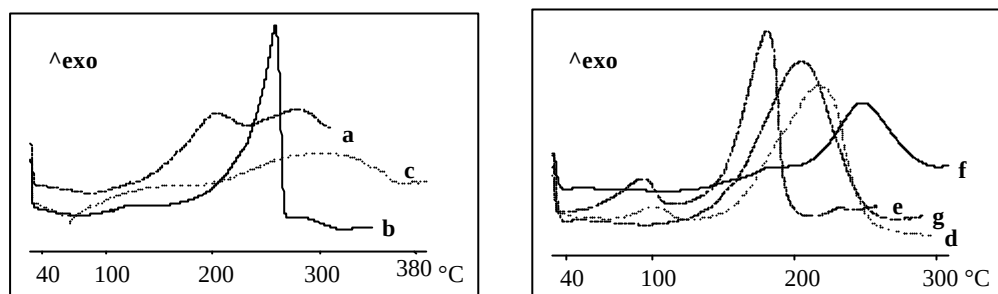
Per tal de determinar les condicions òptimes de reacció (**figura 2.1.1.**) en absència de dissolvent, es va realitzar un estudi mitjançant el calorímetre diferencial de rastreig (DSC).

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.

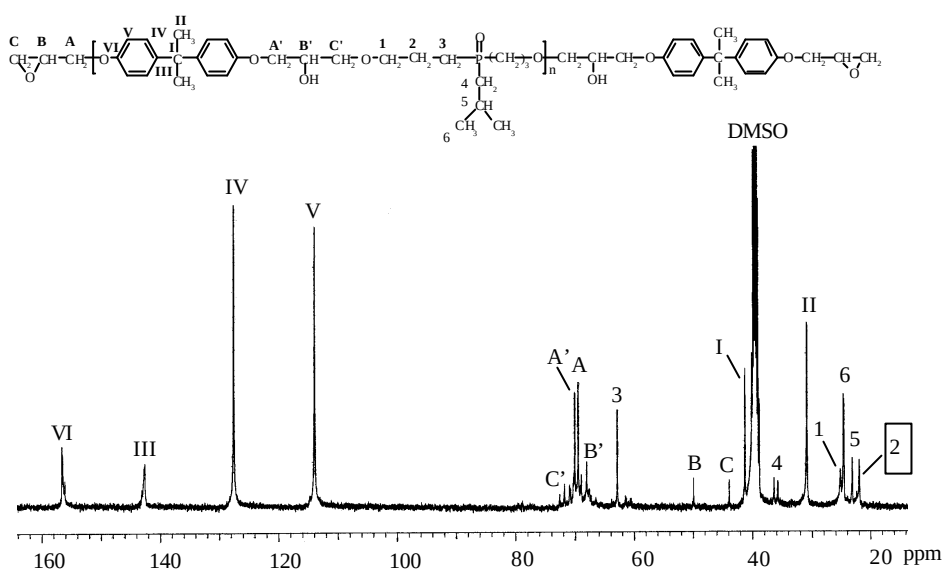
Figura 2.1.2. Corbes de DSC de la mescla d'IHPO/DGEBA en proporcions 1:1 amb: (a) BTMA 10%, (b) H_2SO_4 6%, (c) àcid p-toluensulfònic 1%, (d) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 1%, (e) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 10%, (f) $\text{BF}_3\cdot\text{EtNH}_2$ 1%, (g) $\text{BF}_3\cdot\text{EtNH}_2$ 10%.

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.**).

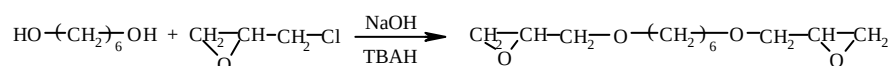
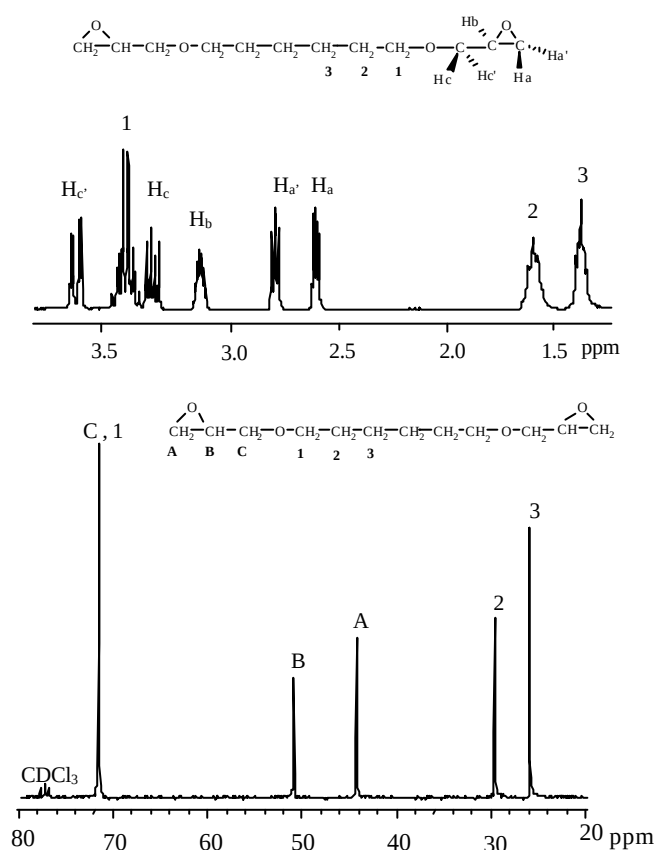


Figura 2.1.4. Esquema de síntesi de l'1,6-hexildiglicidilèter (HEDGE).

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.

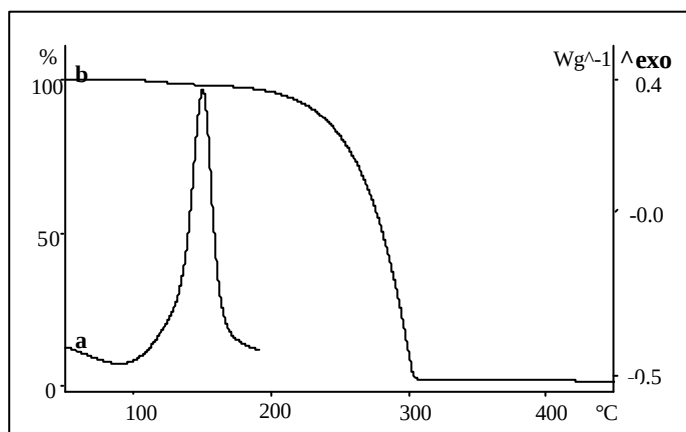
Es va determinar l'equivalent epòxid mitjançant el mètode descrit en l'apartat anterior. En aquest cas, a diferència de l'anterior, el resultat de la valoració s'ajusta força a l'esperat, (Experimental: 120.88 g/eq, Calculat: 115.16 g/eq). Aquests resultats ens confirmen l'estructura del compost obtingut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

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