



Departament de Química Analítica i Química Orgànica

**NUEVOS POLÍMEROS RETARDANTES
A LA LLAMA: SISTEMAS
NOVOLACA-BENZOXAZINA-EPOXI**

**Memoria presentada por Manuel Alejandro Espinosa Fernández
para optar al grado de Doctor en Química**

Tarragona, diciembre de 2003

Acrónimos:

BF₃·Et₂O: trifluoruro de boro dietiletearato

BF₃·MEA: trifluoruro de boro monoetilamina

BTMA: cloruro de benziltrimetilamonio

CDCl₃: cloroformo deuterado

DEPT: Distortionless Enhancement via Polarization Transfer

DMAP: 4-(N,N-dimetilamino)piridina

DMSO-d₆: dimetilsulfóxido deuterado

DOPO: 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno

DOPOalilo: 10-óxido de 10 (2-propenil)-9,10-dihidro-oxa-10-fosfafenantreno

DOPOGly: 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno

ECH: 3-cloro-1,2-epoxipropano (epiclorhidrina)

gHMQC: Correlación heteronuclear por detección inversa con gradiente

HEDGE: 1,6-hexametilendiglicidiléter

HMBC: Correlación heteronuclear a larga distancia por detección inversa

IHPOGly: isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina

mCPBA: ácido m-cloroperbenzoico

NB: Novolaca-benzoxazina

PPh₃: trifenilfosfina

p-TSOH: ácido p-toluensulfónico 1-hidrato

TBAH: hidrogenosulfato de tetrabutilamonio

Triazina: 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Sistemas novolaca-benzoxazina.....	13
Introducción y antecedentes.....	15
Resultados y discusión.....	19
2.1. Síntesis de benzoxazinas.....	19
2.2. Modificación de resinas novolaca.....	27
2.3. Polimerización de benzoxazinas.....	30
2.4. Entrecruzamiento de sistemas novolaca-benzoxazina.....	37
3. Sistemas novolaca-benzoxazina-epoxi.....	41
Introducción y antecedentes.....	43
Resultados y discusión.....	47
3.1. Sistemas novolaca-benzoxazina-DOPOGly.....	47
3.1.1. Síntesis de 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)- 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPOGly).....	47
3.1.2. Polimerización de DOPOGly.....	56
3.1.3. Entrecruzamiento de sistemas novolaca-benzoxazina-DOPOGly.....	58
3.2. Sistemas novolaca-benzoxazina-IHPOGly.....	70
3.2.1. Síntesis del óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina (IHPOGly).....	70
3.2.2. Síntesis de hexilendiglicidiléter (HEDGE).....	74
3.2.3. Entrecruzamiento de IHPOGly y HEDGE con resina novolaca.....	75
3.2.4. Entrecruzamiento de IHPOGly y HEDGE con sistemas novolaca- benzoxazina.....	83

4. Evaluación de propiedades	93
Introducción	95
4.1. Estabilidad térmica.....	97
4.1.1. Sistemas novolaca-benzoxazina.....	98
4.1.2. Sistemas NB3-DOPOGly.....	102
4.1.3. Sistemas novolaca-IHPOGly-HEDGE.....	104
4.1.4. Sistemas NB2-IHPOGly-HEDGE.....	109
4.2. Propiedades dinamomecánicas.....	116
4.2.1. Sistemas novolaca-benzoxazina.....	121
4.2.2. Sistemas NB3-DOPOGly.....	127
4.2.3. Sistemas novolaca-IHPOGly.....	131
4.2.4. Sistemas NB2-IHPOGly-HEDGE.....	133
4.3. Propiedades de retardancia a la llama.....	136
5. Parte experimental	141
5.1. Reactivos y disolventes.....	143
5.2. Técnicas de caracterización.....	144
5.3. Síntesis de productos de partida.....	150
6. Conclusiones	161
7. Bibliografía	165
8. Anexos	175



1. Introducción y objetivos

Los polímeros orgánicos, tanto naturales como sintéticos, son inherentemente combustibles y en presencia de una fuente de calor y de oxígeno se queman fácil y rápidamente¹. Evidentemente, el problema que se plantea no es únicamente la pérdida de propiedades del material, sino que el humo y los gases tóxicos que se desprenden son los principales responsables del peligro que supone un incendio. Por todo ello, existe una legislación cada vez más estricta concerniente a los ensayos de inflamabilidad específicos regulados por la administración y la industria de materiales plásticos, y el mercado de materiales resistentes al fuego está experimentando un desarrollo continuo.

Aunque en un sentido amplio, conseguir un material retardante al fuego implica mucho más que la simple incorporación de sustancias resistentes al fuego, esta estrategia es la más comúnmente utilizada. Un retardante al fuego puede definirse como una sustancia incorporada en, o tratamiento aplicado a, un material, que suprime o retrasa la combustión del mismo bajo condiciones específicas². Esta definición abarca todas las características de la combustión, es decir: ignición, combustión lenta y propagación de la llama, liberación de calor, de humo y de gases tóxicos y en consecuencia incluye acepciones más limitadas como retardante a la llama o supresor de humos. Ahora bien, la mayoría de retardantes al fuego son únicamente retardantes a la llama que en la práctica reducen la facilidad de ignición y de propagación de la llama.

Los primeros intentos para dotar a los materiales de propiedades retardantes a la llama datan del siglo V a.c., en el que los egipcios impregnaban los materiales de construcción con sulfato de aluminio y potasio para reducir su inflamabilidad³. Todos los intentos posteriores se basaron en estrategias similares de impregnación o

¹ J. R. Ebdon, M. S. Jones, *Flame Retardants*. Vol 3. p. 2397. *Polymeric Materials Science Encyclopedia*. J.C. Salamone, Ed., CRC Press, Boca Raton (1996).

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

³ R. R. Hindersinn, *Fire and Polymers: Hazards, Identification and Prevention*, ACS Symposium Series 425, G. L. Nelson, ed. (1990)

recubrimiento de materiales naturales. Así, por ejemplo, a finales del siglo XVIII y principios del XIX, Gay-Lussac llevó a cabo un extenso estudio de retardantes a la llama para materiales textiles utilizando fosfato de amonio, cloruro de amonio y borax, productos que aún hoy en día se aplican a materiales celulósicos⁴.

A pesar de que los mecanismos de retardancia a la llama fueron establecidos a principios del siglo XX por Perkin⁴, fue el desarrollo de los polímeros sintéticos durante la Segunda Guerra Mundial lo que estimuló el desarrollo de la amplia variedad de retardantes a la llama y la diversidad de estrategias de las que se dispone actualmente.

Mientras que en el caso de los materiales celulósicos se pueden utilizar sales inorgánicas solubles en agua, éstas no resultan adecuadas para materiales hidrofóbicos como son la mayoría de los polímeros sintéticos, en cualquier caso de difícil impregnación en agua. En una primera etapa se utilizaron aditivos retardantes a la llama, como mezclas de parafinas cloradas y óxido de antimonio en polímeros de reciente desarrollo como policloruro de vinilo o poliésteres. Esta mezcla fue el primer ejemplo de la existencia de sinergismo en retardancia a la llama. Los problemas asociados con la pérdida de los aditivos llevaron al desarrollo de los retardantes a la llama reactivos en los años 50. Sin embargo, ninguna de estas aproximaciones resultó válida para termoplásticos, ya sea por su efecto en las propiedades físicas del polímero o por la descomposición del retardante en el procesado. Esto llevó en los años 60 a explorar la utilización de cargas retardantes a la llama que actuaban, al menos parcialmente, absorbiendo calor y que presentaban alta estabilidad térmica. La utilización de la alúmina hidratada deriva de estas investigaciones⁵.

Otra aproximación se basó en la utilización de mezclas intumescentes que generalmente están formadas por un compuesto orgánico, un catalizador ácido y un compuesto generador de gas, que al ser calentadas forman un resto carbonado poroso que protege el sustrato⁶.

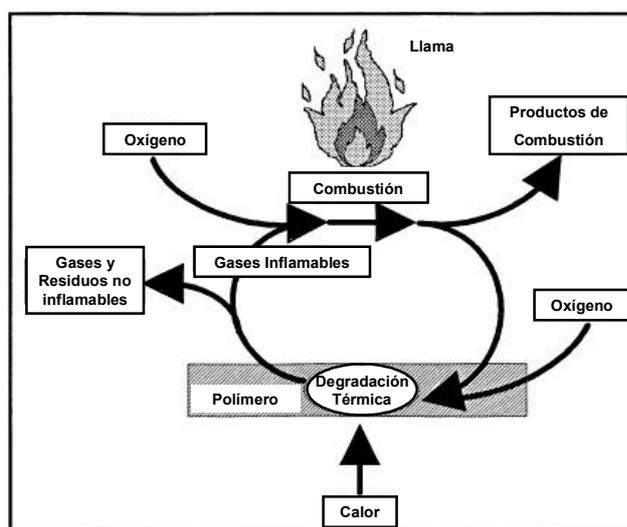
⁴ J. H. Troitzsch, *International Plastics Flammability Handbook*, 2ª ed., Hanser, Munich (1990)

⁵ W. J. Connolly, A. M. Thornton, *Mod. Plastics*, **43**, 154 (1965)

⁶ A. Ballistreri, G. Montaudo, E. Scamporrino, C. Puglisi, D. Vitalini, S. Cucinella, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2113 (1988)

Una última estrategia que no requiere recubrimientos, aditivos retardantes a la llama reactivos, cargas o aditivos intumescentes fue conseguir una estructura polimérica que presente en sí misma una elevada estabilidad térmica y una alta resistencia al fuego⁷. El desarrollo de estos polímeros fue instigado por la necesidad de materiales de alta estabilidad térmica para la industria aeroespacial, en los años 60. Se trataba pues de polímeros como poliimidas, poliésteres, poliéteres o polifenilenos, con un alto contenido aromático, materiales de uso limitado tanto por su elevado coste como por la carencia de algunas propiedades deseables.

El proceso de combustión a la llama (esquema 1) de materiales sólidos incluye diferentes etapas siendo cada una de ellas susceptible de eliminación por medio de retardantes al fuego. En la primera, el calor, proveniente de una fuente externa o de la combustión del propio material, provoca su descomposición dando lugar a fragmentos volátiles e inflamables. En una segunda etapa, estos volátiles se oxidan en fase gas por efecto del oxígeno y del calor y forman los productos de combustión: humo, gases y calor. También puede producirse una combustión lenta cuando la segunda etapa supone una oxidación en estado sólido del resto carbonado producido en la descomposición.



Esquema 1. Proceso de combustión de un material

⁷ H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, *New Linear Polymers*, Mc Graw Hill, New York (1965)

Los retardantes a la llama interfieren el proceso de combustión actuando física o químicamente en las fases sólida o gaseosa durante una o más etapas de la combustión⁸. Un retardante puede presentar más de un modo de actuación y estos pueden variar de acuerdo a la naturaleza química del material, por lo que es difícil asegurar su forma de operar. La combustión de los materiales poliméricos es una combinación compleja de fenómenos que tienen lugar tanto en la fase condensada como en la fase gaseosa. Además, los fenómenos en cada fase son a su vez, una combinación de reacciones químicas que implican procesos de transferencia de masa y de calor. El papel de la fase condensada es suministrar los productos combustibles a la fase gaseosa, en la cual se genera calor por las reacciones de oxidación, que se transmite a la superficie del material produciendo la descomposición de la fase condensada.

Como ya se ha comentado, una forma general que se muestra como muy prometedora para aumentar la resistencia a la llama de un material, es la formación de restos carbonados durante el proceso de combustión. Así, se forma una capa carbonada que actúa como una barrera física capaz no sólo de disminuir la masa de volátiles formados, sino también de obstruir el flujo de gases combustibles e impedir el acceso del oxígeno a la superficie del polímero. Además, su baja conductividad térmica hace que actúe como aislante térmico, absorbiendo el calor generado y protegiendo al polímero de la degradación térmica. La conveniencia de la utilización de este sistema incluye la supresión de la emisión de humos tóxicos y corrosivos que aumenta el peligro en un escenario de fuego real. El desarrollo más significativo para este tipo de sistemas se refiere a los sistemas intumescentes que al ser calentados forman un resto carbonado espumoso de una mayor eficiencia como aislante térmico⁹.

En las diferentes aproximaciones descritas para conseguir materiales resistentes a la llama que incluyen desde la aplicación de recubrimientos, la incorporación de cargas o retardantes a la llama hasta la modificación de la estructura química, se utilizan

⁸ A. R. Horrocks, D. Price, *Fire Retardants Materials*, CRC Press, Boca Raton (2001)

⁹ G. Camino, R. Delobel, *Intumescence. Fire Retardancy of Polymeric Materials*. A. F. Grand, C.A. Wilkie Eds. Marcel Dekker, New York (2000)

compuestos químicos que se pueden agrupar en dos grandes categorías: aditivos y reactivos. Mientras que los primeros se encuentran mezclados con el sustrato polimérico, los segundos están químicamente enlazados al polímero ya sea por copolimerización o por modificación del polímero de partida. Entre los primeros, los materiales inorgánicos incorporados como cargas, además de actuar como retardantes a la llama suprimen la formación de humos y gases tóxicos y en este sentido en los últimos tiempos se ha trabajado en la modificación de estas cargas, para aumentar su eficiencia y disminuir su impacto sobre las propiedades físicas del sustrato¹⁰. Otros aditivos retardantes a la llama como sales metálicas, óxidos e hidróxidos o compuestos orgánicos que contienen fósforo o halógenos, resultan muy versátiles, ya que son efectivos para una amplia variedad de materiales y pueden ser añadidos en cualquier etapa de la producción y el procesado. Por otro lado su utilización presenta algunos inconvenientes tales como que pueden ser extraídos con agua, detergentes o disolventes, pueden migrar o pueden disminuir las propiedades físicas y químicas del material. A pesar de esto, son de utilización generalizada puesto que resultan baratos y de amplia aplicación. Recientemente, está despertando especial interés el sinergismo obtenido al aplicar mezclas de aditivos retardantes a la llama, que con frecuencia presentan distintos mecanismos de actuación¹¹. El caso más clásico es la utilización de mezclas de óxido de antimonio y compuestos halogenados, aunque existen otros ejemplos como los compuestos de fósforo y nitrógeno, halógenos y peróxidos, halógenos y fósforo, óxido de antimonio y borato de cinc, etc.

La modificación química del material para conferirle propiedades ignífugas puede llevarse a cabo también en diferentes etapas de su síntesis o procesado. En algunos casos la mejora puede obtenerse polimerizando monómeros que contengan el grupo funcional¹² o el átomo responsable de la resistencia al fuego, o bien la modificación puede realizarse después de la polimerización.

¹⁰ R. M. Aseeva, G. E. Zaikov, *Combustion of Polymeric Materials*, Hanser, Munich (1981)

¹¹ E. D. Weil, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, vol. 3, W. C. Kuryla, A. J. Papa Eds., Marcel Dekker, New York (1975)

¹² Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. I. Ieng, L. H. Perng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 613 (1996)

La incorporación de estos retardantes a la llama reactivos es un método para solventar algunos de los problemas antes mencionados, inherentes a los aditivos. Además, bajos niveles de modificación química pueden tener efectos comparables a los conseguidos con cargas relativamente altas de aditivos retardantes. La extensión de esta metodología lleva a la síntesis de polímeros cuya resistencia a la llama se consigue por medio del diseño previo de su estructura.

Aunque en los últimos años ha habido un incremento en el número de heteroelementos utilizados en compuestos retardantes a la llama, el mercado está todavía dominado por compuestos que contienen halógenos, especialmente cloro y bromo. Estos compuestos son excepcionalmente efectivos ya sea como aditivos o como reactivos. En general, los compuestos bromados son más efectivos que sus análogos clorados, pero mucho más caros y menos estables térmica y fotoquímicamente, como resultado del enlace C-Br más débil. La utilización de compuestos halogenados presenta un inconveniente importante: incrementan las cantidades de humos y productos de descomposición tóxicos que se desprenden durante la combustión del polímero, especialmente dibenzofuranos y dibenzodioxinas polihalogenadas. En consecuencia, representan un peligro de contaminación ambiental que últimamente está siendo ampliamente cuestionado. Por otra parte, el uso de materiales halogenados da lugar también a la liberación de gases fuertemente ácidos como HCl y HBr, que pueden causar problemas en los pulmones. Es por ello que la percepción pública del impacto medioambiental del reciclado y la combustión de los retardantes a la llama halogenados se ha convertido en un tema de gran interés y un futuro reto consiste en encontrar nuevos sistemas resistentes al fuego no halogenados¹³ en los que el polímero sea difícil de quemar a la temperatura de la degradación pero resulte fácilmente combustible en un proceso de incineración.

Entre los principales mercados en los que se requieren materiales resistentes a la llama, las industrias relacionadas con las áreas de la construcción, el transporte y los

¹³ S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661 (2002)

componentes eléctricos y electrónicos son las más importantes¹⁴. En general, para la fabricación de laminados de aplicación en electrónica se usan dos tipos de polímeros termoestables retardantes a la llama: resinas epoxi bromadas y resinas fenólicas, aunque ambos tipos presentan importantes desventajas. Las propiedades mecánicas y eléctricas de las resinas epoxi bromadas son excelentes pero en caso de incendio pueden desprender gases altamente tóxicos y corrosivos a pesar de su naturaleza autoextinguible. Las resinas fenólicas son menos inflamables y no necesitan grandes cantidades de aditivos retardantes a la llama pero sus propiedades son inferiores a las de las resinas epoxi y, con frecuencia, insuficientes para usos en electrónica. Además, el hecho de que en el proceso de curado se produzca agua como subproducto genera un problema adicional.

Existe una nueva clase de resinas termoestables, que combina las ventajas de estos dos tipos y que no presenta sus inconvenientes, basada químicamente en 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazinas¹⁵. Su síntesis es de gran simplicidad y se lleva a cabo, como en el caso de las resinas fenólicas, por condensación de formaldehído con fenoles en presencia de aminas aromáticas en una relación molar determinada. En esta reacción el único subproducto que se forma es agua, que contiene pequeñas cantidades de fenol y formaldehído, siendo posible recuperar estas especies monoméricas y reutilizarlas en un nuevo proceso, es decir, se trata de un proceso ecológicamente compatible. Contrariamente a las resinas fenólicas, la reacción de curado de las benzoxazinas no es una policondensación sino una polimerización por apertura de anillo que no genera subproductos.

Otra de las aproximaciones utilizadas recientemente ha sido el uso de compuestos organofosforados¹⁶ que han demostrado buena capacidad como retardantes a la llama para resinas epoxi a la vez que generan menos gases tóxicos y humos que los compuestos halogenados¹⁷.

¹⁴ J. D. Innes, *Flame Retardant and their market materials. Flame retardants-101: basis dynamics, past efforts create future opportunities*. p. 61. Baltimore, Fire Retardant Chemicals Association (1996)

¹⁵ H. Schreiber, W. Saur, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **74**, 165 (1993)

¹⁶ W. Von Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler, *J. Vinyl & Additive Technology*, **3**, 175 (1997)

¹⁷ C. -S. Wang, J. -Y. Shieh, *Polymer*, **39**, 5819 (1998)

Mientras que los retardantes a la llama que contienen halógenos actúan en fase gaseosa, los compuestos con fósforo actúan principalmente en la fase condensada y se descomponen para producir ácido fosfórico polimérico que reacciona con grupos hidroxilo del material produciendo deshidratación¹⁸. Los materiales insaturados que se forman generan restos carbonados relativamente incombustibles, que funcionan como una barrera que inhibe la degradación y protege al material de la pirólisis. También, se ha encontrado un efecto sinérgico en algunos compuestos conteniendo fósforo y nitrógeno, ya que los compuestos con nitrógeno pueden catalizar la formación de ácidos fosfóricos poliméricos.

En el futuro la utilización de retardantes a la llama estará gobernada por las demandas tanto de consumidores como legislativas, por un lado, de productos con una mayor resistencia al fuego, y por otro lado, de procesos y materiales con un menor impacto medioambiental y potencial toxicidad. Es decir, cualquier nuevo producto o sistema resistente a la llama será analizado para asegurar que no se sustituye un peligro, el fuego, por otros relacionados con el medio ambiente o la salud.

Con todos estos antecedentes se ha planteado como objetivo general de este trabajo el desarrollo de nuevos sistemas poliméricos termoestables resistentes al fuego, sin detrimento de las propiedades del material y no agresivos medioambientalmente. Se pretende mejorar las buenas propiedades de algunos materiales estándar actualmente empleados, resinas fenólicas y resinas epoxi, pero introduciendo la condición de no inflamabilidad mediante nuevos sistemas de ignifugación alternativos a los sistemas halogenados clásicos. Para ello se propone la síntesis y caracterización de dos nuevos tipos de sistemas: novolaca-benzoxazina y novolaca-benzoxazina-epoxifosforada, y la evaluación de sus propiedades.

La presente memoria consta de las siguientes secciones: esta introducción, en la que se intenta enmarcar el trabajo y señalar el interés del estudio así como de los objetivos marcados, cuatro capítulos en los que se desarrollan las diferentes partes del estudio, y los apartados dedicados a las conclusiones, la bibliografía y los anexos.

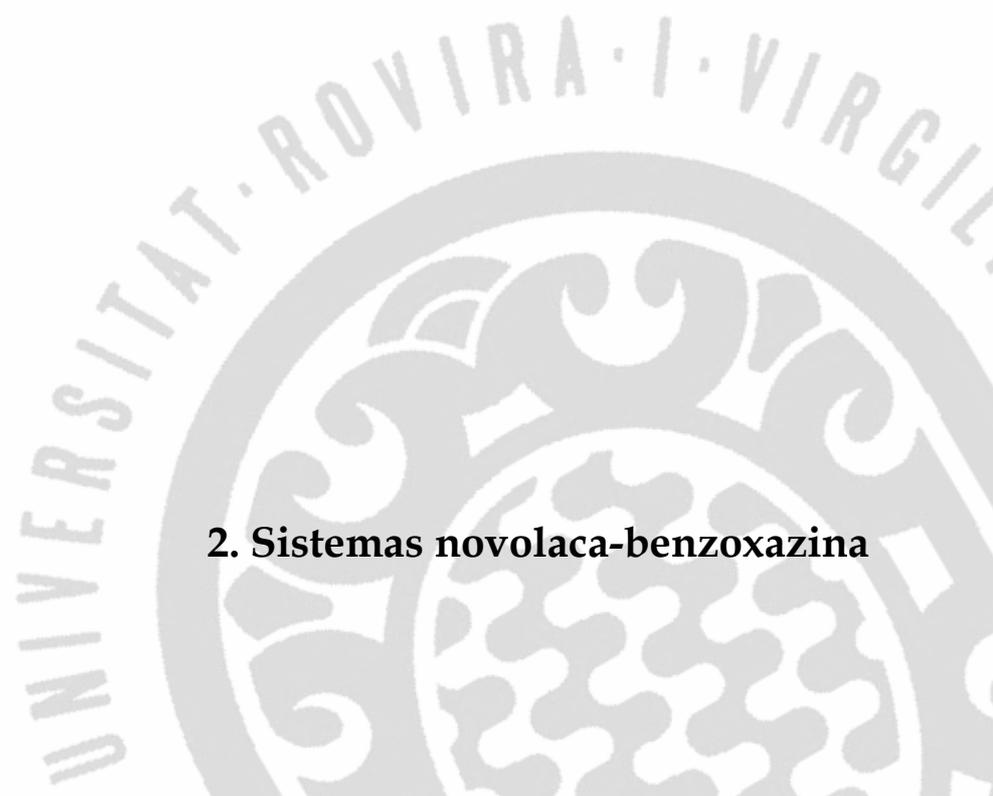
¹⁸ S. Hörold, *Polym. Deg. Stab.*, **64**, 427 (1999)

En el segundo capítulo se describe la síntesis de sistemas novolaca-benzoxazina por modificación química de resinas novolaca comerciales, su caracterización estructural y se estudia la reacción de curado de estos materiales. El capítulo se inicia con una breve introducción en la que se exponen los antecedentes y características de las resinas objeto del estudio.

En el capítulo tercero se presentan y discuten los resultados de la síntesis de los sistemas novolaca-benzoxazina-epoxifosforada, obtenidos por la copolimerización con glicidilos fosforados de los sistemas descritos en el capítulo anterior, de su caracterización estructural y de su reacción de entrecruzamiento. De forma similar al segundo capítulo, éste también se inicia con la descripción de los antecedentes y peculiaridades de estos sistemas.

Las propiedades térmicas, mecánicas y de resistencia a la llama de los termoestables anteriormente descritos se discuten en el capítulo cuarto, intentando correlacionar la influencia de la estructura química sobre el comportamiento último del material.

Finalmente, en el capítulo quinto se recogen las técnicas instrumentales utilizadas en la caracterización estructural y evaluación de las propiedades, así como la descripción de los procedimientos experimentales utilizados en las diferentes síntesis.



2. Sistemas novolaca-benzoxazina

Introducción y antecedentes

Las resinas fenólicas son conocidas desde hace muchos años y se vienen utilizando en la industria en un amplio campo de aplicaciones, desde aeroespaciales a electrónicas. Fue Baekeland quien patentó la primera técnica de procesado para la producción de resinas fenol formaldehído en 1907¹⁹.

La síntesis de las resinas fenólicas tiene lugar por condensación de un fenol o una mezcla de fenoles y aldehídos. Entre los fenoles, los más utilizados son el fenol y los cresoles y entre los aldehídos, el formaldehído y en mucha menor extensión, el furfural. La estructura química de estas resinas es muy compleja y depende de la relación fenol/formaldehído, del pH de la mezcla de reacción y de la temperatura. En función de la relación fenol/formaldehído utilizada, se distinguen dos tipos de resinas fenólicas: las novolacas y los resoles.

Las novolacas se preparan por reacción del fenol con defecto de formaldehído en condiciones ácidas, mientras que los resoles son el producto de la reacción del fenol con aldehído en exceso en condiciones básicas. Las diferencias en sus estructuras se pueden ver en la figura 2.1.

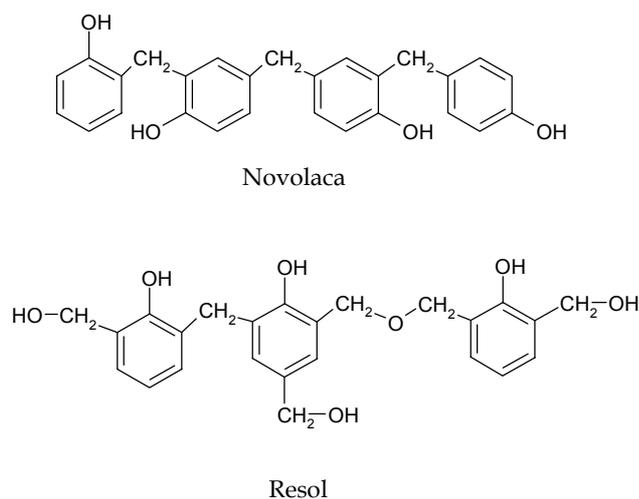


Figura 2. 1. Estructura de resinas fenol formaldehído

¹⁹ L. H. Baekeland, *US Patent* 942, 699 (1907)

La obtención de materiales termoestables por entrecruzamiento de los resoles, a través de los grupos metilol (CH_2OH), se produce térmicamente mientras que en el caso de las novolacas se necesita utilizar agentes entrecruzantes como hexametilentetramina (HMTA) o paraformaldehído, capaces de formar nuevos puentes metilenos²⁰⁻²³.

Las resinas fenol-formaldehído tienen buena resistencia térmica, son excelentes aislantes eléctricos, presentan estabilidad dimensional, baja inflamabilidad y generan pocos humos tóxicos en su combustión. Sin embargo, son materiales quebradizos, que pueden corroer los equipos utilizados en su síntesis debido a la presencia de ácidos o bases fuertes y que liberan durante su entrecruzamiento subproductos tales como agua, formaldehído, amoníaco y aminas²⁰ producidos en las reacciones de policondensación. Estos volátiles son un inconveniente ya que producen microporos en su estructura reduciendo las propiedades finales de las resinas fenólicas curadas.

Una alternativa a los materiales fenólicos son las polibenzoxazinas obtenidas por apertura de anillo de 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazinas. Estas benzoxazinas están constituidas por un anillo bencénico condensado con otro anillo heterocíclico que contiene un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno^{24,25} y se obtienen a partir de fenoles, formaldehído y una amina primaria en una relación molar 1:2:1, en una reacción que puede ser considerada como una variante de la reacción de Mannich (figura 2.2):

²⁰ A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins, Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*, Springer-Verlag, Berlin (2000)

²¹ P. W. Kopf, *Phenol-formaldehyde Resins*. Vol. 11, p. 45. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc. New York (1988)

²² A. Knop, V. Böhmer, L. A. Pilato, *Phenol-Formaldehyde Resins*. Vol. 5, 35, p. 611. *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon Press, Great Britain (1989)

²³ A. Fukuda, *Phenolic Resin*, Vol. 7. p. 5035. *Polymeric Materials Science Encyclopedia*. J.C. Salamone, Ed. CRC Press, Boca Raton (1996)

²⁴ Katritzky, Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Ed. Pergamon Press, vol. 3. p. 995 (1984)

²⁵ T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Ed. Longman, 3er Ed. (1997)

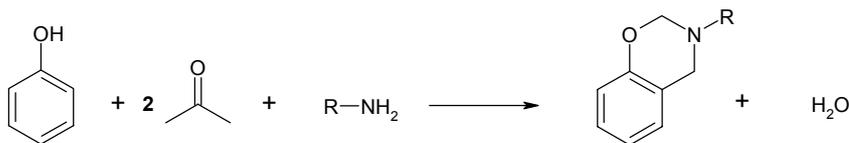


Figura 2. 2. Síntesis de benzoxazinas

Estas benzoxazinas fueron descritas por primera vez por Holly y Cope²⁶ en 1944 y entre los años 50 y 60, se sintetizaron un gran número de nuevas estructuras derivadas de fenoles y naftoles²⁷. Por otra parte, en los últimos años, se ha descrito que las benzoxazinas son uno de los intermedios más importantes en las primeras etapas del entrecruzamiento de resinas novolaca con hexametilentetramina²⁸⁻³⁰.

La polimerización térmica por apertura de anillo de las benzoxazinas que da lugar a polibenzoxazinas fue llevada a cabo por Schreiber en 1973³¹. Posteriormente, Riess et al. investigaron la polimerización de benzoxazinas monofuncionales con y sin iniciadores, obteniendo polímeros lineales de bajo peso molecular³². Más recientemente, Ishida et al.^{28,33-35} han sintetizado y polimerizado numerosas benzoxazinas mono y polifuncionales a partir de diferentes sustratos fenólicos, formaldehído y aminas primarias alifáticas o aromáticas, utilizando distintas condiciones de reacción.

²⁶ F. W. Holly, J. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1875 (1944)

²⁷ W. J. Burke, K. C. Nurdock, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1677 (1954)

W. J. Burke, E. L. Mortenson Glennie, C. Weatherbee, *J. Org. Chem.*, **29**, 909 (1964)

W. J. Burke, W. A. Nasutovicus, C. Weatherbee, *J. Org. Chem.*, **29**, 407 (1964)

W. J. Burke, R. J. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1291 (1954)

²⁸ X. Ning, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1121 (1994)

²⁹ X. Zhang, D. Solomon, *Polymer*, **39**, 2, 405 (1998)

³⁰ X. Zhang, A. C. Potter, D. Solomon, *Polymer*, **39**, 2, 399 (1998)

³¹ H. Schreiber, *German Patent* 2 255 504 (1973)

H. Schreiber, W. Saur, *European Patent* EP 356 379 (1990); *Chem. Abst.*, 113, 41934c, (1990)

H. Schreiber, *U. S. Patent* 3 274 5 (1988)

³² G. Riess, J. M. Schwob, G. Guth, M. Roche, B. Lande, *Advances in Polymer Synthesis*, B. M. Culbertson, J. E. McGrath Eds., Plenum. New York (1985)

³³ H. Ishida, D. Allen, *ACS Polym. Mat. Sci. Eng.*, **73**, 496 (1995)

³⁴ X. Ning, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **32**, 921 (1994)

³⁵ J. Dunkers, H. Ishida, *Spectrochim. Acta, Part A*, **51**, 855 (1995)

Una ventaja importante de las resinas obtenidas, que como ya se ha comentado constituyen una alternativa a las resinas fenólicas tradicionales, es que eliminan el problema de la liberación de subproductos de condensación reduciendo los inconvenientes que producen los microporos en las propiedades finales de los materiales sintetizados.

Además, ofrecen una mayor flexibilidad en el diseño estructural al poder utilizar fenoles y aminas de diferente estructura química. Por otra parte, dada su baja viscosidad permiten una mayor facilidad de procesado³⁶, y entre otras ventajas se pueden citar las bajas absorción de agua y constante dieléctrica, excelentes propiedades mecánicas^{37,38}, elevada estabilidad térmica³⁸ y encogimiento/expansión cercano a cero en el proceso de polimerización³⁹.

Ante las buenas propiedades de todos estos materiales el primer objetivo planteado en este trabajo es la obtención de nuevas polibenzoxazinas. Para ello se ha llevado a cabo la síntesis de nuevas resinas de benzoxazina por modificación química de resinas fenólicas comerciales con formaldehído y anilina (figura 2.3) y su caracterización estructural.

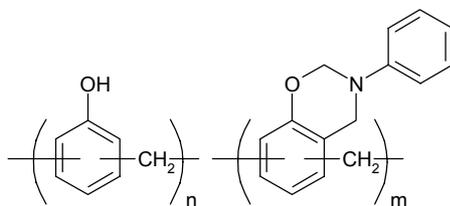


Figura 2. 3. Sistemas novolaca-benzoxazina

Se ha estudiado la reacción de entrecruzamiento de estos sistemas novolaca-benzoxazina y se han evaluado las propiedades térmicas y mecánicas de dichas resinas entrecruzadas, así como su resistencia a la llama, con el fin de establecer una relación

³⁶ H. Ishida, Y. Rodriguez, *Polymer*, **36**, 16, 3151 (1995)

³⁷ H. Ishida, D. J. Allen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **34**, 1019 (1996)

³⁸ S. B. Shen, H. Ishida, *Polymer Comp*, **17**, 710 (1996)

³⁹ H. Y. Low, H. Ishida, *Macromolecules*, **30**, 1099 (1997)

entre estas propiedades y el diferente contenido de anillos benzoxazínicos introducidos en las resinas novolaca.

Resultados y discusión

2. 1. Síntesis de benzoxazinas

Para la síntesis de 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazinas^{28,40} se utilizan como reactivos de partida un compuesto fenólico, un aldehído y una amina primaria en una relación molar 1:2:1, respectivamente. La síntesis de estos compuestos (figura 2.4) es una variante de la reacción de Mannich en la que en un primer paso la amina primaria condensa con el formaldehído para formar la N,N-dimetilolamina [1], que reacciona posteriormente con el fenol para dar la benzoxazina. Alternativamente, cuando el fenol p-sustituido, formaldehído y la amina primaria reaccionan en una relación 1:1:1 tiene lugar la formación de una base de Mannich [2], que condensa con otra molécula de formaldehído en presencia de una base para generar 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazinas.

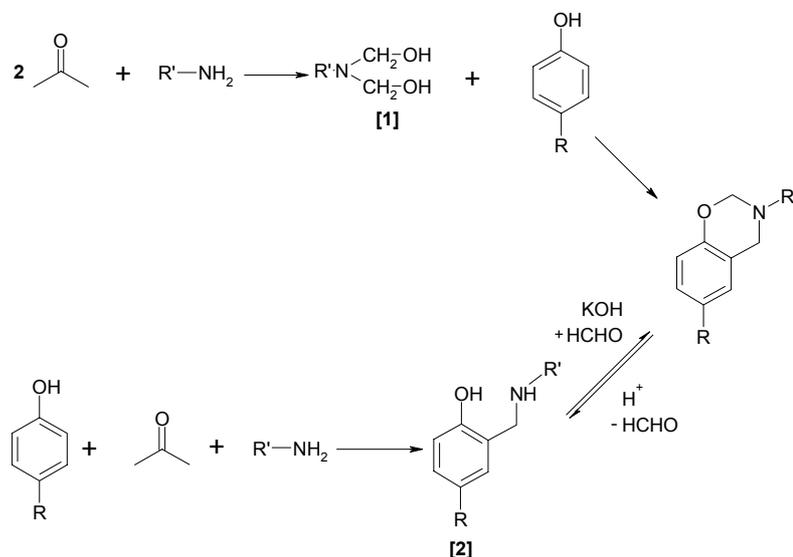


Figura 2. 4. Mecanismos de síntesis de benzoxazinas

⁴⁰ J. Liu, H. Ishida, *Benzoxazine Monomers and Polymers (New Phenolic Resins by Ring Opening Polymerization)*. Vol. 2. p. 484. *Polymeric Materials Science Encyclopedia*. J. C. Salamone, Ed. CRC Press. Boca Raton (1996)

En esta reacción se genera una mezcla de monómeros y oligómeros. La oligomerización se debe a la apertura del anillo de benzoxazina a través de un proceso autocatalítico que es acelerado por la presencia de estructuras fenólicas^{28,36} que poseen posiciones orto vacantes, y son susceptibles de actuar como precursoras de la reacción de polimerización o entrecruzamiento⁴¹ (Figura 2.5):

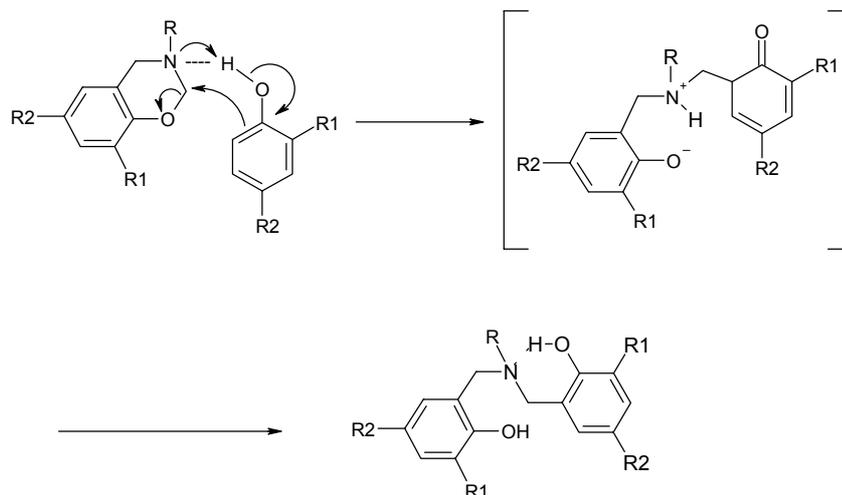


Figura 2. 5. Apertura del anillo de benzoxazina en presencia de fenol

Parece que en la formación de estos oligómeros juega un papel importante la basicidad de la amina usada en la síntesis, aunque otros factores como los efectos estéricos también pueden tener influencia⁴¹. Así pues, las benzoxazinas derivadas de metilamina son mucho más reactivas que las derivadas de benzilamina o anilina, mientras que las derivadas de la ciclohexilamina tienen reactividad intermedia.

Existen diferentes métodos descritos en la literatura para la síntesis de 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazinas-3-sustituidas^{28,40} en los cuales se utiliza como disolvente dioxano, tetrahidrofurano o metanol. En otra aproximación, la reacción tiene lugar en ausencia de disolvente⁴² y en lugar de utilizar formaldehído en solución acuosa se parte de paraformaldehído.

⁴¹ W. J. Burke, J. L. Bishop, E. L. Mortenson Glennie, W. N. Bauer, Jr, *J. Org. Chem*, **30**, 3423 (1965)

⁴² H. Ishida, *U. S. Pat.*, 5,543,516 (1996)

El disolvente y las condiciones de reacción también tienen influencia en la relación final entre monómeros y oligómeros. Mientras que en dioxano se obtienen mayoritariamente benzoxazinas y entre el 30 y el 40% de sustancias oligoméricas, en tetrahidrofurano y metanol los porcentajes de oligómeros son mayores hasta el punto de obtenerse sistemas parcialmente entrecruzados. Se observó pues que un aumento en la polaridad de los disolventes hace más fácil la reacción entre las benzoxazinas y las estructuras fenólicas, disminuyendo la proporción final de anillos de oxazina frente a las estructuras oligoméricas²⁸.

Inicialmente, se estudió la síntesis de benzoxazinas derivadas de fenol y de p-cresol utilizando metilamina como amina primaria y dioxano como disolvente, obteniéndose una mezcla de benzoxazina y oligómeros fácilmente separables por extracción en medio básico. Una vez aislada la benzoxazina, pudo observarse su polimerización con el tiempo a temperatura ambiente, de acuerdo con la elevada basicidad de la amina utilizada.

Por esta razón se consideró más conveniente la utilización de una amina aromática que daría lugar a benzoxazinas de menor reactividad. Al utilizar p-cresol, formaldehído y anilina en solución de dioxano durante 6 horas, se observó que además de la formación de la benzoxazina el compuesto mayoritario obtenido era la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina, tal como se pudo comprobar por el espectro de RMN de ¹H (figura 2.6):

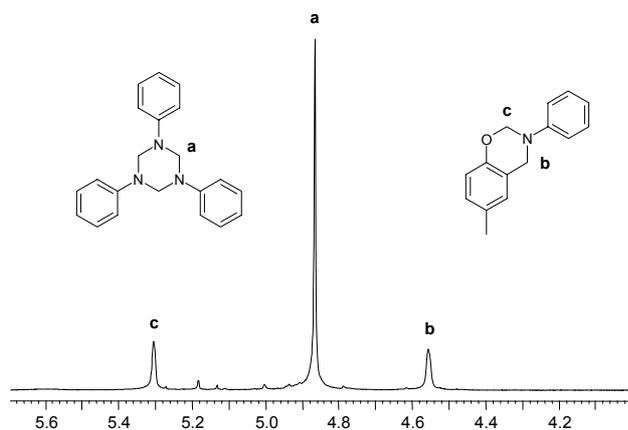


Figura 2. 6. Espectro de RMN de ¹H (entre 5.7 y 4 ppm) de la reacción entre p-cresol, triazina y formaldehído (CDCl₃, δ(ppm))

En la figura se observan las señales características de la triazina (singlete asignado a los protones metilénicos **a**) y la formación del anillo de benzoxazina (singletes correspondientes a los metilenos **c** y **b**).

Cuando se utiliza bisfenol-A, formaldehído y anilina en dioxano se obtienen igualmente mezclas de oxazina y de triazina, además de oligómeros, variando sus porcentajes en función del tiempo de reacción (figura 2.7).

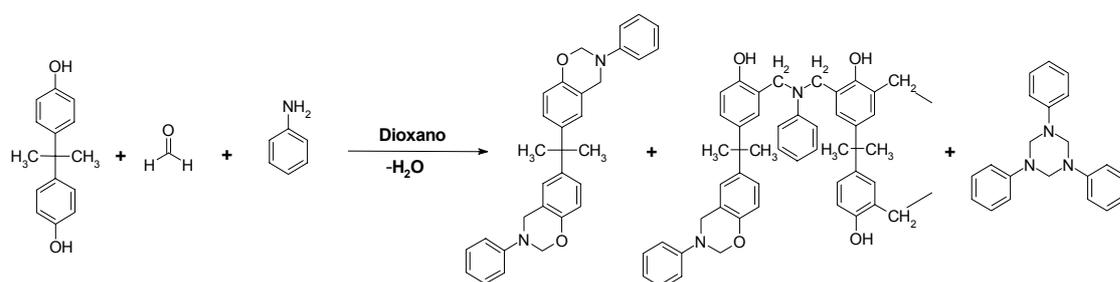


Figura 2. 7. Mezcla de productos de reacción utilizando dioxano como disolvente

La obtención de benzoxazinas también se llevó a cabo en fundido utilizando p-cresol, fenol y anilina como amina primaria en ausencia de disolvente, llegando a resultados similares a los obtenidos en solución. Sin embargo, cuando se utilizó bisfenol-A como sustrato fenólico, la elevada viscosidad del fundido impidió la correcta homogeneización de la mezcla de reacción quedando paraformaldehído y anilina sin reaccionar. Es decir, este comportamiento es importante siempre que se quieran llevar a cabo reacciones con compuestos fenólicos de elevado peso molecular, cuya alta viscosidad dificultará la reacción.

Recientemente, Ishida et al. han descrito un método alternativo usando como intermedio la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina⁴³, que previamente se había detectado como producto mayoritario en la síntesis de estructuras benzoxazínicas basadas en aminas aromáticas. Esta triazina intermedia se sintetiza en un primer paso a partir de anilina y formaldehído para posteriormente reaccionar con bisfenol-A y paraformaldehído. De esta forma se obtienen dibenzoxazinas (figura 2.8) con un

⁴³ Z. Brunovska, J. P. Liu, H. Ishida, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1745 (1999)

elevado rendimiento, tiempos cortos de reacción y ausencia de disolvente, eliminando así la toxicidad que siempre conlleva su uso y disminuyendo el coste de los procesos de recuperación y reciclado.

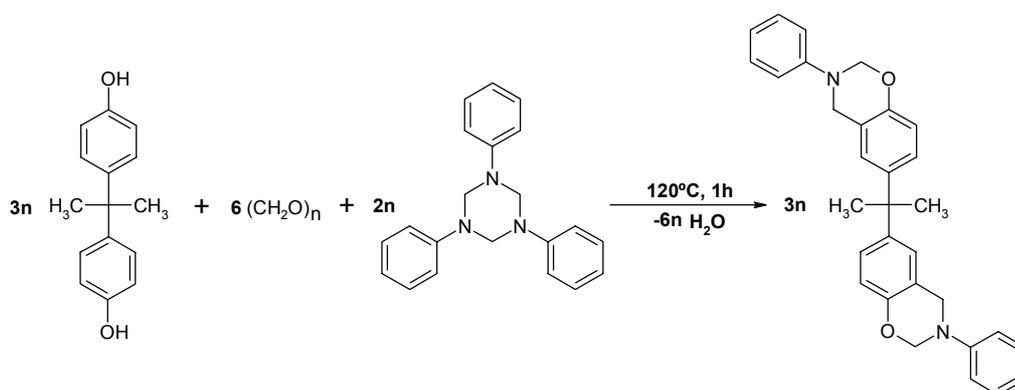


Figura 2. 8. Síntesis de dibenzoxazinas a partir de 1, 3, 5-trifenilhexahidro-1, 3, 5-triazina

En nuestro trabajo se llevó a cabo la síntesis de la triazina a partir de anilina y paraformaldehído (figura 2.9), obteniendo un sólido blanco, estable y de punto de fusión elevado, 146-147°C, que se caracterizó por RMN ^{13}C y cuyo espectro muestra señales a 68 ppm, asignada a los carbonos metilénicos del anillo de la triazina, y a 150, 130, 122 y 119 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos de acuerdo con la estructura propuesta (anexo 1).

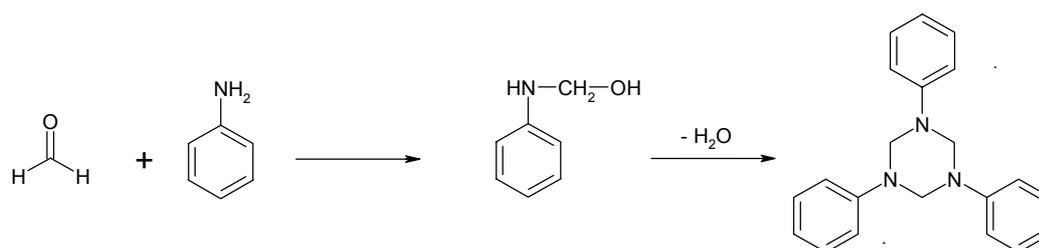


Figura 2. 9. Síntesis de 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina

Cuando se hace reaccionar posteriormente esta triazina con el compuesto fenólico, p-cresol o bisfenol-A, es necesario añadir formaldehído en cantidades estequiométricas, para evitar la formación de sustancias oligoméricas y así obtener el máximo rendimiento de anillos benzoxazínicos.

El mecanismo de reacción supone la fragmentación de la triazina en presencia del sustrato fenólico, generando especies activas $\text{CH}_2=\text{NR}$ al romperse el enlace C-N. Este grupo metileno es altamente reactivo y puede atacar a la posición orto libre del compuesto fenólico en una reacción de sustitución electrófila aromática. La ciclación del anillo de benzoxazina tiene lugar en el siguiente paso en presencia de formaldehído mediante una reacción de condensación (figura 2.10):

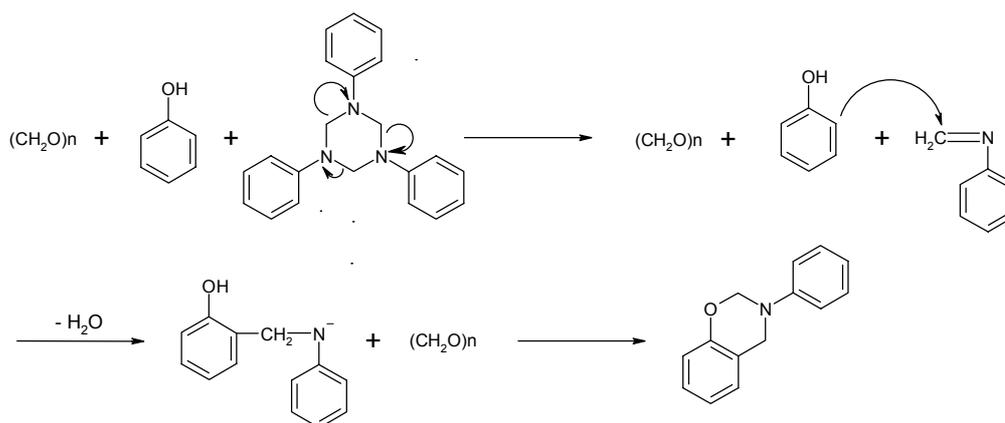


Figura 2. 10. Síntesis de benzoxazinas a partir de triazina

Mediante este método se minimizó la formación de sustancias oligoméricas y se obtuvieron benzoxazinas de elevada pureza, que se caracterizaron por FT-IR y RMN de ^1H y ^{13}C .

En la figura 2.11 se muestra el espectro de FT-IR de la 3,4-dihidro-3-fenil-2H-1,3-benzoxazina derivada del p-cresol donde se observa la ausencia de la banda de OH a 3300 cm^{-1} que correspondería a las posibles sustancias oligoméricas. Además, se pueden observar las bandas que identifican el anillo de oxazina: a 1493 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión del anillo aromático trisustituído, a 1226 cm^{-1} que normalmente es asignada a la vibración de tensión asimétrica del enlace C-O-C y a 945 cm^{-1} asociada a la vibración C-H fuera del plano del anillo de benzoxazina³⁵.

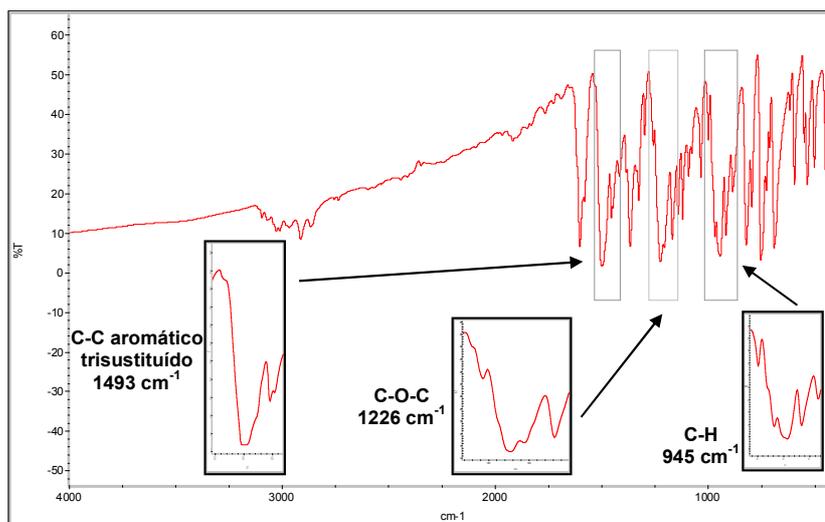


Fig. 2. 11. Espectro de FT-IR de la benzoxazina derivada del p-cresol

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C de las benzoxazinas derivadas del p-cresol y del bisfenol-A se recogen en el anexo (ver anexo 2 y 3, respectivamente). Los espectros de RMN de ^1H muestran singletes a 4.6 y 5.4 ppm para la benzoxazina derivada del p-cresol y a 4.6 y 5.3 ppm para la benzoxazina del bisfenol-A, debidos a los metilenos del anillo heterocíclico. En ninguno de los dos casos se observan protones fenólicos que corresponderían a la formación de oligómeros.

Por RMN de ^{13}C se confirmó la formación de las 3,4-dihidro-3-fenil-2H-1,3-benzoxazinas por la aparición de dos señales a 50.3 y 79.4 ppm para la benzoxazina del p-cresol y a 50.7 y 78.9 ppm para la benzoxazina de bisfenol-A que corresponden, en ambos casos, a los metilenos del anillo heterocíclico.

Se llevó a cabo el seguimiento de la reacción de formación de la benzoxazina de bisfenol-A utilizando triazina y formaldehido mediante RMN de ^1H . Se analizaron muestras del crudo de reacción a diferentes tiempos (figura 2.12), constatándose que a los cinco minutos ya se observaban las señales de los metilenos correspondientes al anillo heterocíclico (**a** y **b**). La señal asignada al metileno de la triazina a 4.9 ppm disminuyó rápidamente respecto a las señales de los metilenos de la benzoxazina a tiempos cortos de reacción, siendo completa su desaparición a los 60 minutos.

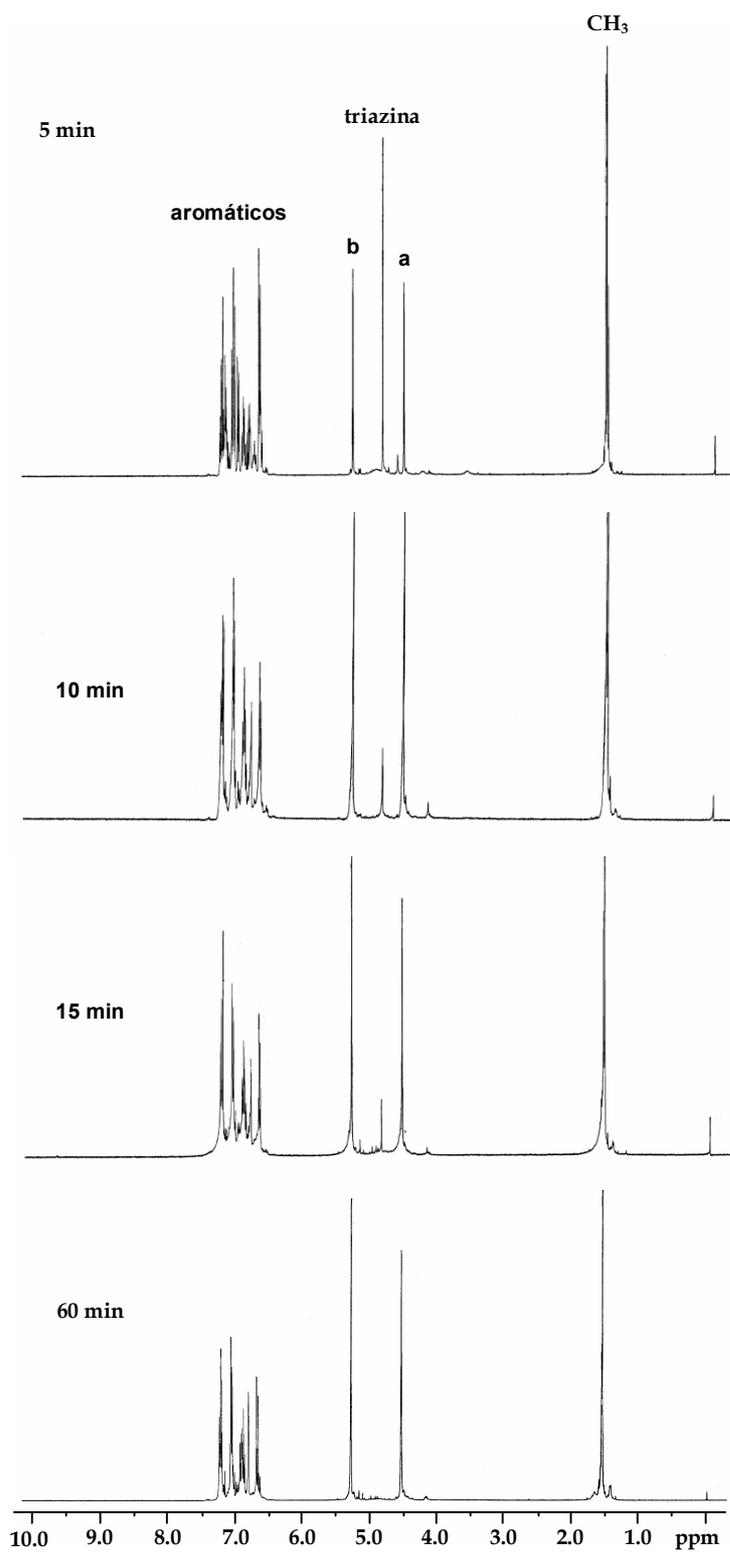


Figura 2. 12. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de la reacción de triazina, formaldehído y bisfenol-A a diferentes tiempos

2. 2. Modificación de resinas novolaca

A la vista de los buenos resultados obtenidos utilizando la triazina, sintetizada en una primera etapa, se aplicó este método sintético a la modificación química de las resinas novolacas comerciales, partiendo de diferentes cantidades de triazina y formaldehído acuoso para obtener así sistemas novolaca-benzoxazina con distinto grado de modificación (figura 2.13):

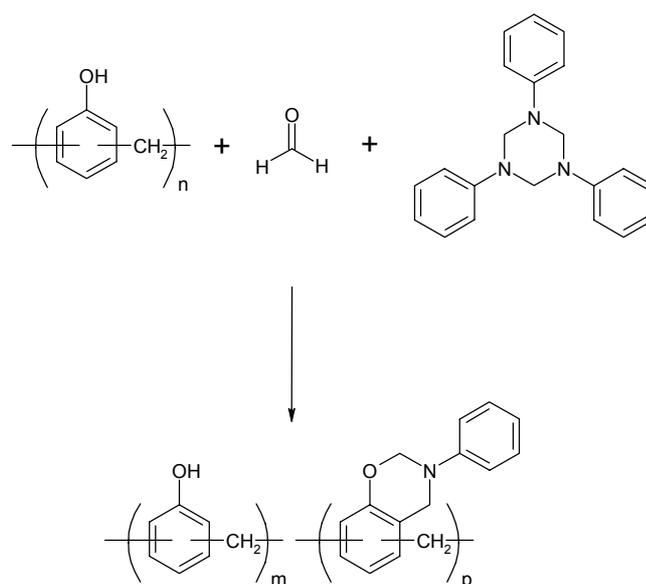


Figura 2. 13. Sistemas novolaca-benzoxazina

En la tabla 2.1 se resumen los sistemas novolaca-benzoxazina obtenidos y su grado de modificación, calculado a partir de sus análisis elementales de nitrógeno. Al utilizar una relación estequiométrica de triazina se observó que aún a tiempos largos de reacción ésta quedaba sin reaccionar, a la vez que se detectaba oligomerización. Estos resultados nos indican la dificultad de conseguir una modificación total, lo que podría explicarse considerando la estructura química de una resina novolaca comercial al azar, cuya relación entre uniones o,o' , o,p' y p,p' es del orden de 20, 50 y 30% respectivamente²⁰. Teniendo en cuenta que las uniones o,o' no son susceptibles de ser modificadas químicamente con anillos de oxazina al no estar libre la posición o - del anillo fenólico, los porcentajes máximos de modificación química que se pueden obtener son del 70-80%.

Tabla 2. 1. Modificación de resina novolaca

Tiempo de reacción (h)	Relación molar OH/triazina	Grado de modificación
NB2	72	1 / 0.8
NB3	48	1 / 0.6
NB4	2	1 / 0.4
NB5	2	1 / 0.2

Estas nuevas resinas novolaca-benzoxazina han sido caracterizadas por espectroscopía FT-IR y de RMN de ^1H y ^{13}C (anexo 5). En la figura 2.14 se representan los espectros FT-IR de la resina novolaca de partida y de la resina novolaca-benzoxazina modificada al 60% (NB3). En ambos espectros se pueden observar bandas anchas centradas a 3300 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión de los grupos OH. En el caso de la resina modificada aparece una nueva banda a 1033 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión del enlace C-O-C en éteres aromáticos, así como una banda a 938 cm^{-1} asociada a la vibración C-H fuera del plano del anillo de benzoxazina. Las intensidades de estas bandas aumentan con el grado de modificación.

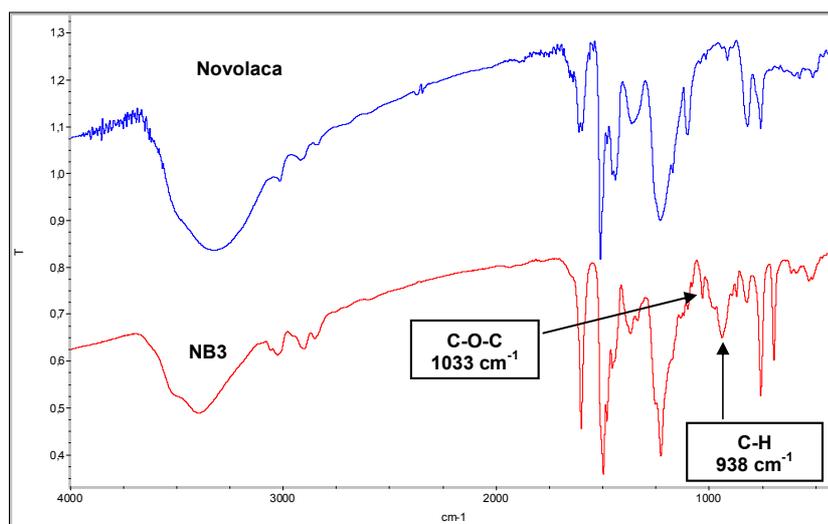


Figura 2. 14. Espectro FT-IR de la resina novolaca de partida y de NB3

En la figura 2.15 se muestran los espectros de RMN de ^{13}C de las resinas novolacas comercial y modificada. En el primero se observan las señales correspondientes a los carbonos metilénicos de la sustitución o,o' , o,p' y p,p' a 30, 35 y 40 ppm respectivamente⁴⁴. También se observan señales entre 110 y 135 ppm debidas a los carbonos aromáticos no unidos a oxígeno, mientras que las señales entre 150 y 160 ppm corresponden a los carbonos aromáticos unidos a oxígeno. Estas zonas presentan gran solapamiento de señales debido a la complejidad de la estructura de las resinas novolaca.

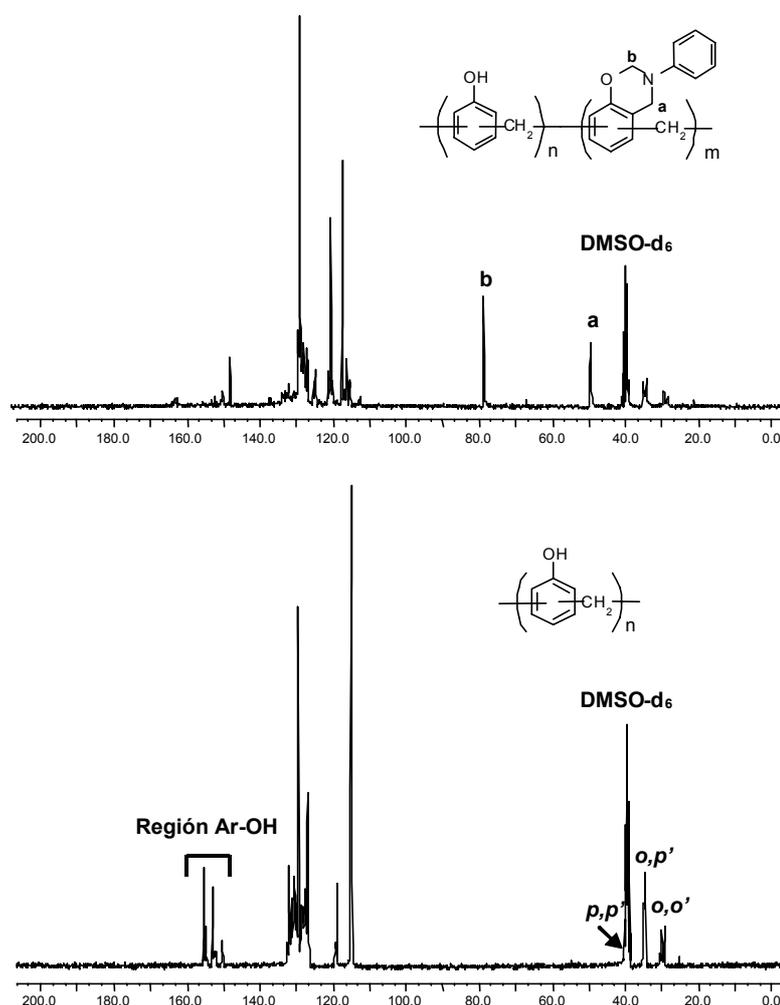


Figura 2.15. Espectros de RMN de ^{13}C de la resina novolaca de partida y de NB3

⁴⁴ B. T. Ottenbours, P. J. Adriaensens, B. J. Reekmans, R. A. Carleer, D. J. Vanderzande, J. M. Gelan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1364 (1995)

En el espectro de la novolaca-benzoxazina se pueden observar dos nuevas señales a 50 y 80 ppm que corresponden a los dos carbonos metileno de los anillos de oxazina, confirmándose así la formación del anillo heterocíclico. No se observan variaciones significativas en las zonas correspondientes a los carbonos aromáticos, que siguen presentando una gran complejidad.

2. 3. Polimerización de benzoxazinas

Las polibenzoxazinas se obtienen generalmente por polimerización térmica de los correspondientes monómeros a elevadas temperaturas sin catalizador, siendo estas temperaturas dependientes de la existencia de sustancias fenólicas en el medio. Sin embargo, en la literatura también se pueden encontrar diferentes ejemplos de catálisis de la reacción de apertura del anillo de oxazina. La reactividad de las benzoxazinas derivadas de Bisfenol-A ha sido ampliamente estudiada usando diferentes tipos de ácidos como catalizadores^{36,45-50}, pudiéndose demostrar que la polimerización por apertura de anillo de la benzoxazina sigue un mecanismo catiónico.

Mediante espectroscopía de difracción de rayos X se ha comprobado que la conformación preferida de una benzoxazina es una forma de silla distorsionada⁴⁸ en la que el átomo de nitrógeno y el átomo de carbono enlazado a oxígeno y nitrógeno están por encima y por debajo, respectivamente, del plano del anillo de benceno. La tensión resultante de este tipo de conformación molecular hace posible que este anillo de seis miembros experimente apertura en ciertas condiciones. Además, tanto el átomo de oxígeno como el de nitrógeno son potenciales puntos de iniciación de una polimerización catiónica, dado su carácter de bases de Lewis.

⁴⁵ Y. X. Wang, H. Ishida, *Polymer*, **40**,4563 (1999)

⁴⁶ J. Dunkers, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **37**,1913 (1999)

⁴⁷ H. Ishida, Y. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1751 (1995)

⁴⁸ Y.-X. Wang, H. Ishida, *Macromolecules*, **33**, 2839 (2000)

⁴⁹ P. Chutayothin, H. Ishida, S. Rowan, *Polymer Preprints*, **42(2)**, 599 (2001)

⁵⁰ Y.-X. Wang, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2953 (2002)

Las distribuciones de carga calculadas sugieren que el oxígeno es el punto preferido de reacción, debido a su mayor carga negativa (O -0.311; N -0.270). En este sentido puede proponerse un mecanismo en el que éste átomo actúa como punto de iniciación tras el ataque de un iniciador catiónico, formando un ión oxonio cíclico. La polimerización procederá entonces por inserción de los monómeros dando lugar a una polibenzoxazina con una estructura tipo fenóxido (figura 2.16).

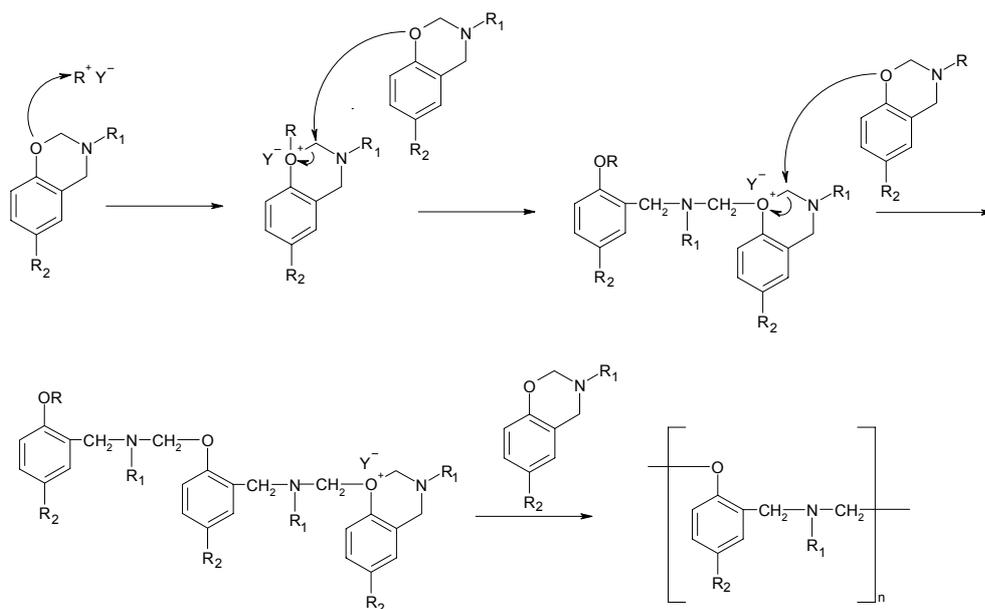


Figura 2. 16. Mecanismo de obtención de polibenzoxazinas tipo fenóxido iniciado en el oxígeno

Se puede proponer otro mecanismo de polimerización alternativo, similar al mecanismo anteriormente descrito, en el que los puntos de iniciación y propagación sean los átomos de nitrógeno, mecanismo que daría lugar al mismo tipo de estructura polibenzoxazínica tipo fenóxido (figura 2.17).

En una molécula de benzoxazina, además de nitrógeno y oxígeno ricos en densidad electrónica, la posición orto del anillo de benceno respecto al grupo fenóxido posee también una alta reactividad en la polimerización térmica con o sin catalizador. Así, se puede asumir que tras la iniciación catiónica, la propagación tiene lugar por inserción de los monómeros a través de la reacción en la posición orto, dando una polibenzoxazina de tipo fenólico. En este último caso las especies responsables de la

propagación son también iones oxonio pero especialmente estabilizados por la posible existencia de puentes de hidrógeno (figura 2.18).

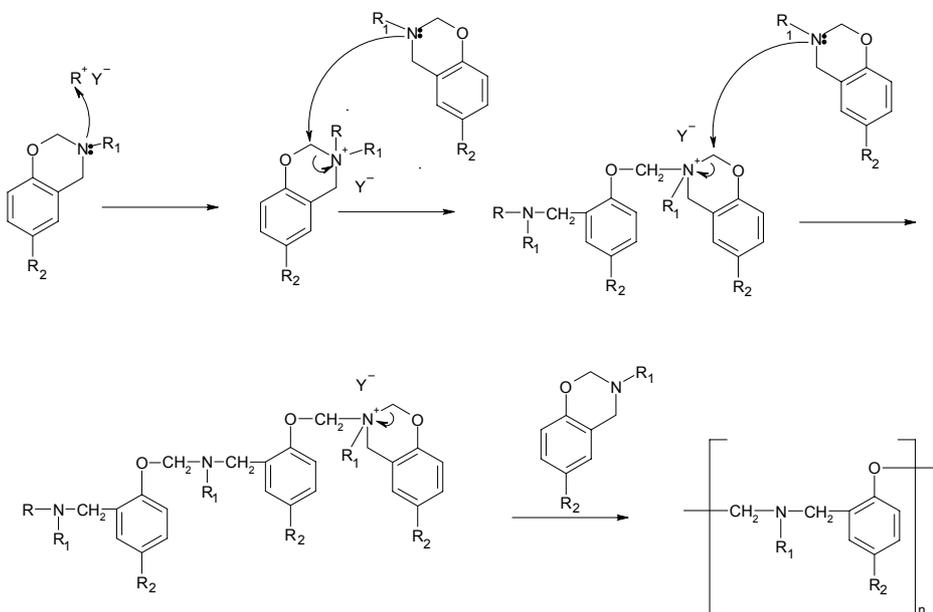


Figura 2. 17. Mecanismo de obtención de polibenzoxazinas tipo fenóxido iniciado en el nitrógeno

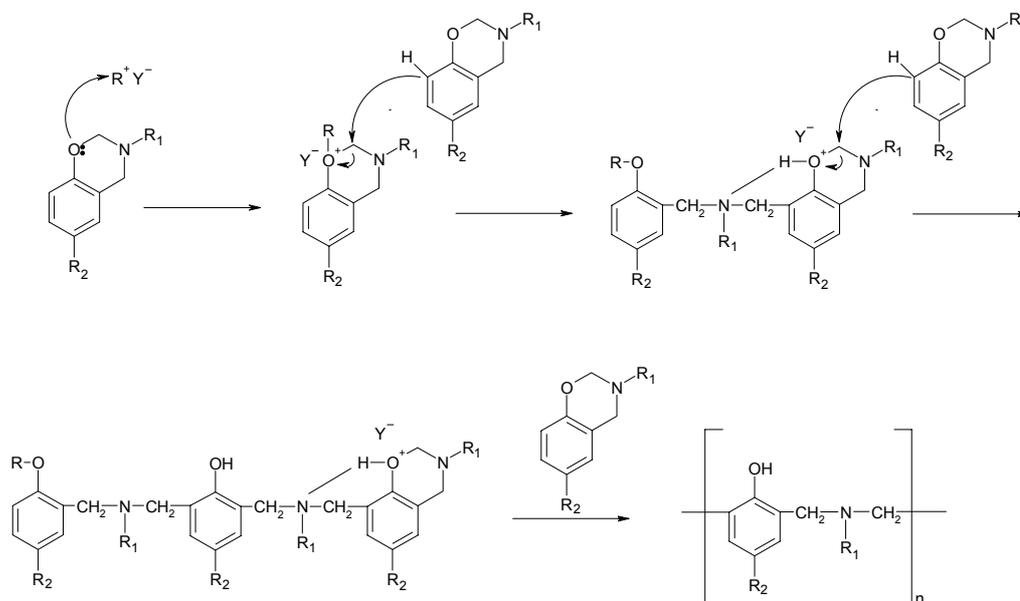


Figura 2. 18. Mecanismo de obtención de polibenzoxazinas tipo fenólico

Estos mecanismos diferentes dan lugar a estructuras de tipo fenóxido o fenólico. Se ha comprobado que la reacción de eterificación sólo se da en una extensión importante cuando las posiciones orto y para del anillo bencénico de la oxazina están sustituidas. En los demás casos, la reacción predominante es la formación de estructuras tipo fenólico.

Los sistemas novolaca-benzoxazina obtenidos, con distinto grado de modificación, presentan diferente cantidad de grupos hidroxilo en su estructura, cuya acidez debe influir en la reacción de apertura del anillo de benzoxazina. Para estudiar dicho comportamiento se llevó a cabo la reacción de polimerización con un compuesto modelo, la benzoxazina derivada del p-cresol, y diferentes proporciones de compuestos fenólicos, con grupos electroattractores y electrodonadores, y por tanto de distinta acidez. El proceso se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido.

En la figura 2.19 se muestran las curvas dinámicas registradas por calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno y en la tabla 2.2 se recogen los resultados obtenidos cuando se utilizó el compuesto modelo y como catalizador un 10% molar de fenol, nitrofenol o metoxifenol. Se incluye en la figura, a efectos comparativos, la curva de DSC de la benzoxazina de p-cresol pura. Como se puede ver, esta última muestra una exoterma centrada a 272°C con una entalpía de 55 KJ/mol correspondiente a la apertura térmica, no catalizada, del ciclo. Cuando esta reacción se lleva a cabo en presencia de p-metoxifenol y de fenol, la temperatura máxima de la exoterma es similar y la entalpía es de 39 KJ/mol o 46 KJ/mol, respectivamente. Sin embargo, cuando se utiliza p-nitrofenol, la temperatura máxima de la exoterma decrece considerablemente y hay un importante incremento de la entalpía (86 KJ/mol). Estos resultados ponen de manifiesto que el aumento de la acidez del fenol facilita la reacción de apertura del ciclo.

Tabla 2. 2. Polimerización catalizada de la benzoxazina de p-cresol

Catalizador	Relación Molar (%)	T _{max} (°C)	ΔH (KJ/mol)
-	-	272	55
fenol	10	267	46
	50	257	72
p-metoxifenol	10	266	39
p-nitrofenol	10	220	86
	20	194	87
	30	170	81
	40	159	78
	50	148	81
ácido 1,12-dodecanodicarboxílico	5	243	39
	10	238	69
	15	231	49
	20	219	82
	30	200	91
	40	193	87
	50	196	99
BF ₃ MEA	1	250	50
	5	222	66
	10	204	57

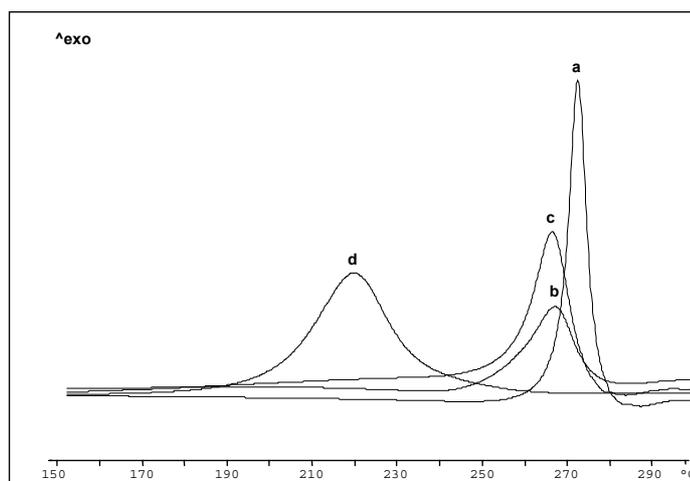


Figura 2. 19. Curvas de DSC (10°C/min) de a) benzoxazina de p-cresol; mezclas de este compuesto con b) fenol, c) p-metoxifenol, d) p-nitrofenol (10% molar)

La influencia de la concentración de catalizador fue estudiada utilizando diferentes proporciones molares de p-nitrofenol, tal como se muestra en la figura 2.20:

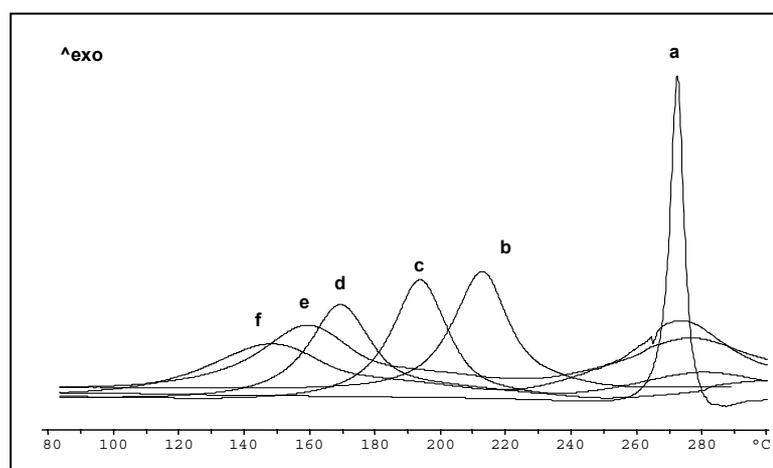


Figura 2. 20. Curvas de DSC (10°C/min) de a) benzoxazina de p-cresol; mezclas de este compuesto con diferentes cantidades molares de p-nitrofenol b) 10% c) 20% d) 30% e) 40% y f) 50%.

En las curvas de DSC dinámicas se puede observar que la temperatura máxima de las exotermas de polimerización disminuye al aumentar la cantidad de catalizador utilizado desde el 10% al 50% molar. No existen diferencias significativas en la entalpía del proceso tal y como se indica en la tabla 2.2.

Para ampliar el estudio de la catálisis ácida en la polimerización de las benzoxazinas, se ha utilizado también un ácido carboxílico alifático, el ácido 1,12-dodecanodicarboxílico. La figura 2.21 muestra que las exotermas de polimerización se desplazan a menores temperaturas cuando la cantidad de catalizador aumenta de un 10% a un 50% molar.

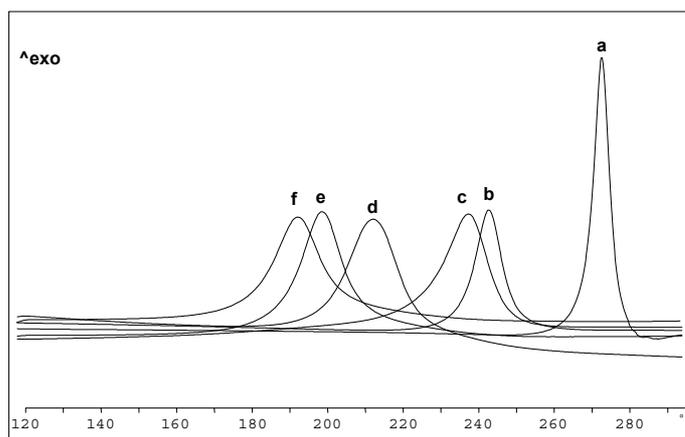


Figura 2. 21. Curvas de DSC (10°C/min) de a) benzoxazina de p-cresol; mezclas de este compuesto con diferentes cantidades molares de ácido 1,12-dodecanodicarboxílico b) 10% c) 20% d) 30% e) 40% y f) 50%.

Finalmente, se ha utilizado un catalizador ácido de Lewis, $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$, tal y como se muestra en la figura 2.22. La temperatura máxima de las exotermas de polimerización disminuye cuando la cantidad de catalizador aumenta de un 1% a un 10% molar.

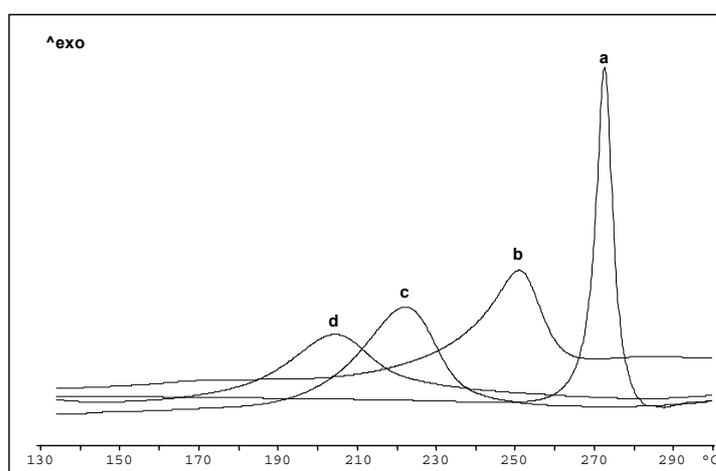


Figura 2. 22. Curvas de DSC (10°C/min) de a) benzoxazina de p-cresol; mezclas de este compuesto con diferentes cantidades molares de $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ b) 1% c) 5% d) 10%

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que un aumento de la acidez del catalizador lleva a reacciones de apertura del anillo de la benzoxazina a menores temperaturas.

2. 4. Entrecruzamiento de sistemas novolaca-benzoxazina

El entrecruzamiento térmico de los sistemas novolaca-benzoxazina con diferente grado de modificación da lugar a redes entrecruzadas, como se muestra en el siguiente esquema (figura 2.23):

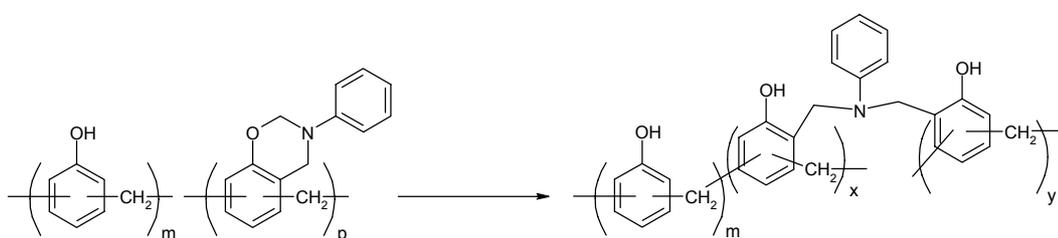


Figura 2. 23. Estructura de los sistemas novolaca-benzoxazina entrecruzados

Como cabía esperar de los resultados obtenidos en el estudio previo con compuestos modelo, se manifiesta el efecto catalítico de los grupos fenoles libres. La figura 2.24 muestra las curvas de DSC de las resinas novolaca-benzoxazina con diferente contenido de oxazina, pudiéndose observar como a grados de modificación menores, la temperatura máxima de la exoterma disminuye debido a la mayor fracción de grupos fenólicos libres que catalizan la reacción de entrecruzamiento.

La Tabla 2.3 muestra las temperaturas máximas de la exoterma de entrecruzamiento de las resinas novolaca con diferente contenido de benzoxazina. La Tg de los materiales entrecruzados fue determinada en un segundo barrido de DSC. Como es de esperar, un mayor grado de modificación conlleva el aumento del número de unidades reactivas, dando lugar a sustancias con una mayor densidad de

entrecruzamiento, lo que supone un notable incremento de la temperatura de transición vítrea.

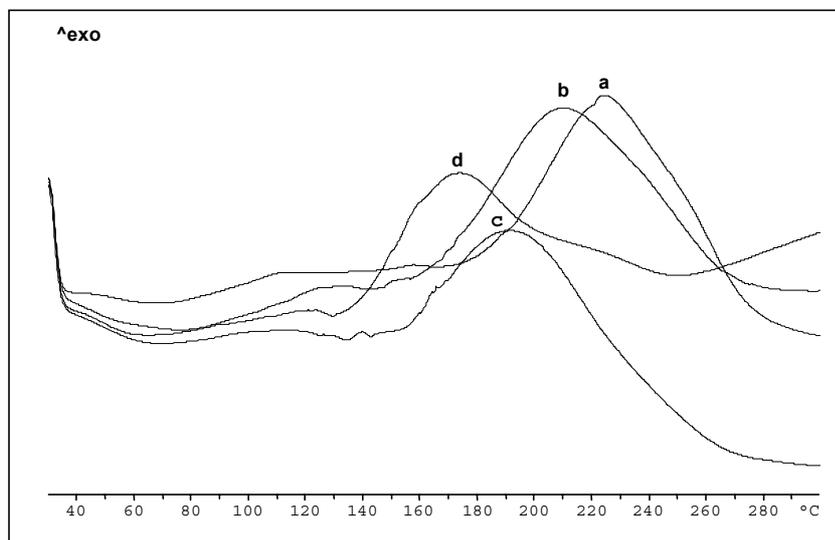


Figura 2. 24. Curvas de DSC (10°C/min) de las resinas novolaca-benzoxazina con diferente grado de modificación a) 80% (NB2) b) 60% (NB3) c) 34% (NB4) y d) 18% (NB5).

Tabla 2. 3. Entrecruzamiento de los sistemas novolaca-benzoxazina

Sistema	Grado Modificación	T _{max} (°C)	Tg 1/2 ΔCp (°C)
NB2	80	224	220
NB3	60	209	180
NB4	34	192	184
NB5	18	174	148

Dada la influencia que otros catalizadores ácidos pueden tener en la reacción de apertura del ciclo de benzoxazina, se estudió la polimerización del sistema novolaca-benzoxazina más modificado (NB2) con ácido 1,12-dodecanodicarboxílico y BF₃-MEA como catalizadores.

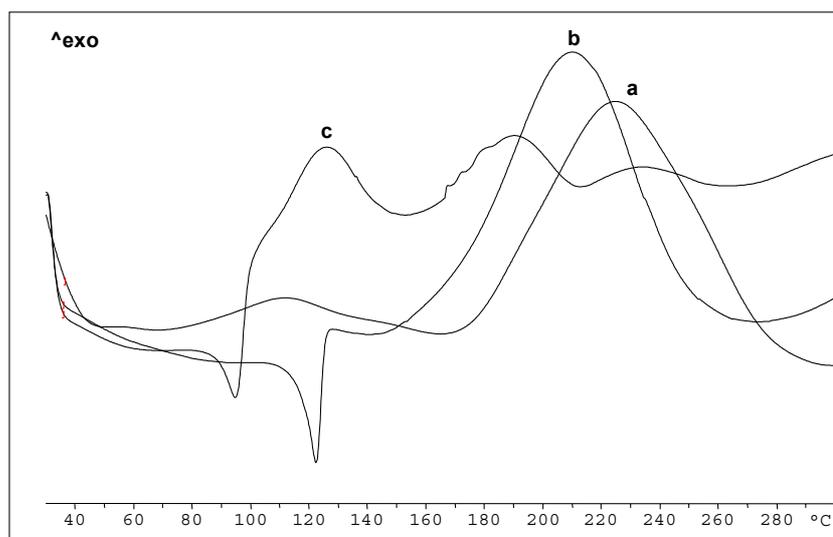
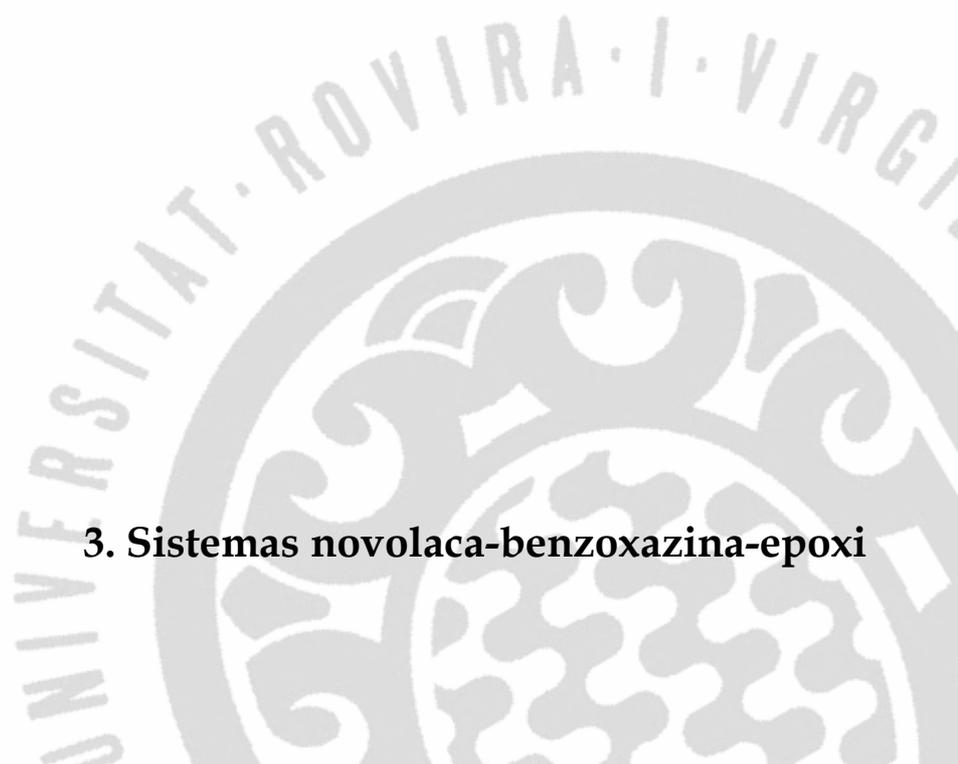


Fig. 2.25. Curvas de DSC (10°C/min) de a) NB2 con b) 10% mol de ácido 1,12-dodecanodicarboxílico y c) 10% mol de BF₃·MEA.

Como se puede observar en la figura 2.25, el efecto de la catálisis del ácido carboxílico desplaza la exoterma de entrecruzamiento de la resina novolaca-benzoxazina a temperaturas ligeramente inferiores ($T_{\max}=210^{\circ}\text{C}$). Cuando se utilizó BF₃·MEA, se observaron dos exotermas, la centrada a 120°C, que es atribuida a la descomposición del complejo BF₃·MEA⁵¹, y una segunda centrada a 190°C atribuida a la apertura catalizada del anillo de oxazina.

⁵¹ R. E. Smith, F. N. Larsen, C. L. Long, *J. Appl. Polym. Sci*, **54**, 175 (1961)



3. Sistemas novolaca-benzoxazina-epoxi

Introducción y antecedentes

La copolimerización de resinas de benzoxazina y resinas epoxi ha sido descrita para obtener materiales con mejoras en las propiedades mecánicas, con mayor densidad de entrecruzamiento y temperatura de transición vítrea más elevada que el homopolímero de benzoxazina⁵². Se han publicado en los últimos años otros estudios similares con estos sistemas binarios, en los que también se utiliza la resina de benzoxazina como entrecruzante de la resina epoxi⁵³, obteniendo materiales curados con mejoras en la resistencia al calor y al agua, en el aislamiento eléctrico y en las propiedades mecánicas, comparados con las resinas epoxi curadas con resinas tipo novolaca. Además, la presencia de resinas epoxi, que actúan como diluyentes reactivos, produce ventajas significativas en la procesabilidad de las polibenzoxazinas. Sin embargo, estas mezclas binarias requieren elevadas temperaturas de curado comparadas con las benzoxazinas puras, por lo que su uso no resulta adecuado en muchas aplicaciones. Por otra parte, las resinas fenólicas, que como se ha visto pueden actuar como catalizadores en la reacción de apertura del anillo de oxazina, son también agentes entrecruzantes de las resinas epoxi. Así pues, la adición de una cantidad apropiada de resina fenólica a la mezcla binaria puede suponer un beneficio doble al facilitar la apertura del anillo de oxazina y su reacción con el anillo epóxido^{54,55}.

Como es bien sabido las resinas epoxi presentan interesantes propiedades: buena estabilidad dimensional, facilidad de curado y procesado, elevada resistencia química, baja absorción de disolventes y humedad, buenas propiedades eléctricas, mecánicas y adhesivas.

Además, la versatilidad en su formulación hace que sean de amplia utilización industrial en recubrimientos, adhesivos, composites y laminados, encapsulantes para

⁵² H. Ishida, D. J. Allen, *Polymer*, **37**, 4487 (1996)

⁵³ H. Kimura, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1903 (1998)

⁵⁴ S. Rimdusit, H. Ishida, *Polymer*, **41**, 7941 (2000)

⁵⁵ S. Rimdusit, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1687 (2000)

semiconductores y materiales aislantes en dispositivos electrónicos⁵⁶⁻⁵⁹. Sin embargo, la inflamabilidad de estas resinas constituye una de sus principales limitaciones. En la literatura se encuentran numerosos ejemplos en los que para alcanzar los niveles deseados de resistencia a la llama es necesaria la utilización de retardantes a la llama reactivos, que permanecen unidos covalentemente a la cadena polimérica con una influencia pequeña sobre las propiedades físicas y mecánicas del polímero.

Aunque actualmente el uso de resinas epoxi bromadas es predominante, estas presentan el inconveniente de que en la combustión desprenden gases halogenados que son tóxicos medioambientalmente y para la salud humana, además de ser muy corrosivos. Por ello, para evitar estos problemas, la tendencia actual es la utilización de retardantes a la llama libres de halógenos^{60,61}.

Dentro del interés que existe en la modificación de la estructura química de las resinas epoxi para aumentar su resistencia a la llama, los sistemas organofosforados se revelan como eficientes retardantes a la llama para materiales poliméricos⁶². Como ya se ha comentado, algunos de estos sistemas son intumescentes, por lo que al ser calentados forman una capa de residuo carbonado poroso que protege la superficie del polímero del fuego^{63,64}. Esta capa actúa como una barrera física que impide la difusión de los gases combustibles, inhibiendo el proceso de combustión y la transferencia de calor de la llama al material¹. Cuando los compuestos de fósforo están unidos químicamente a la red polimérica, no se produce su difusión hacia la superficie del material y por lo tanto ésta resiste más tiempo a la combustión, siendo menor el efecto sobre las propiedades físicas y mecánicas del polímero.

⁵⁶ C. A. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2on Ed, Marcel Dekker, Inc. New York (1988)

⁵⁷ B. Ellis, Ed, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 2on edition, Chapman & Hall, New York (1994)

⁵⁸ H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, Inc., New York (1967)

⁵⁹ M. S. Bhatnagar, *Epoxy Resins (overview)*, vol 3. p. 2233. *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salomone, Ed., CRC Press, Boca Raton (1996)

⁶⁰ J. Green, *J. Fire Sci.*, **10**, 470 (1992)

⁶¹ G. Camino, *Intumescent Fire Retardant Epoxy Resins*, 7, p. 108. S. Al-Malaika, A. Golovoy, C. A. Wilkie Eds., *Chemistry and technology of polymer additives*. Backwell Science, London (1999)

⁶² S. Maiti, S. Banerjee, S. K. Palit, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 227 (1993)

⁶³ M. Banks, J. R. Ebdon, M. Johnson, *Polymer*, **35**, 3470 (1994)

⁶⁴ C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, 5th Ed., Technomic Publishing Company, Inc, U.S.A. (1998)

Grupos fosforados, tales como fosfatos⁶⁵, fosfonatos¹², fosfinatos^{66,67} y óxidos de fosfina^{68,69} han sido introducidos en la cadena polimérica de las resinas epoxi para mejorar su retardancia a la llama. Además, la incorporación de grupos polares como los enlaces P=O produce aumentos significativos en las temperaturas de transición vítrea a la vez que aumenta la adhesividad del termoestable final.

También es importante la existencia de enlaces P-C dada su estabilidad, ya que un enlace P-C de un fosfonato es más estable a la hidrólisis que un enlace P-O-C de un fosfato o un P-H de un fosfito. Por otro lado, el enlace P-C se rompe a temperaturas ligeramente inferiores a las del enlace C-C⁷⁰. Por estas razones se planteó la obtención de compuestos glicidílicos con enlaces P=O y ausencia de enlaces hidrolíticamente inestables.

Entre los derivados fosforados que se encuentran descritos en la literatura en los últimos años destacan los obtenidos a partir del 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) (figura 3.1) cuya incorporación supone una mejora importante de las propiedades retardantes a la llama de las resinas epoxi^{17,71,72}.

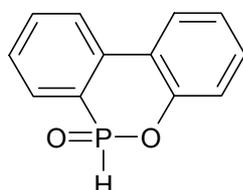


Figura 3. 1. Estructura del 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO)

A pesar de contener un enlace P-O, esta estructura cíclica posee una inusual estabilidad térmica al formar parte del grupo O=P-O de una estructura rígida tipo fenantreno, en la que este grupo queda protegido por los grupos fenílicos.

⁶⁵ D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1855 (1996)

⁶⁶ C. -S. Cho, L. -W. Chen, S. -C. Fu, T. -R. Wu, *J. Polym. Res.*, **5**, 59 (1998)

⁶⁷ C. -S. Wang, J. -Y. Shieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 353 (1999)

⁶⁸ M. D. Shau, T. S. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **34**, 387 (1996)

⁶⁹ C. -F. Yeh, T. -S. Wang, J. -Y. Cherng, J. -H. Steven Kuo, M. -D. Shau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 141 (2002)

⁷⁰ U. Quittmann, L. Lecamp, W. El Khabit, B. Youssef, C. Brunel, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 628 (2001)

⁷¹ C. S. Wang, C. H. Lin, *Polymer*, **42**, 1869 (2001)

⁷² C. S. Wang, C. H. Lin, *Polymer*, **41**, 8579 (2000)

Algunos estudios^{66,67,73} describen la síntesis, caracterización y propiedades retardantes a la llama de fosfinatos diglicídicos obtenidos a partir de distintos derivados de DOPO en los cuales la unidad glicídica está unida a un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

Los objetivos planteados en este trabajo contemplan la síntesis de un nuevo glicidilfosfinato, DOPOGly, derivado del 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO), en el que la unidad glicídica está unida directamente al átomo de fósforo, (figura 3.2).

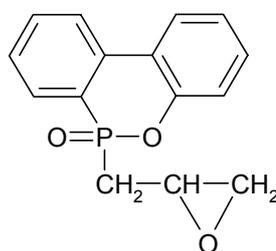


Figura 3. 2. Estructura del 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPOGly)

Entre otros compuestos glicídicos con fósforo y sin enlaces P-O se consideraron aquellos que contienen óxidos de fosfina. La naturaleza de este grupo, tal como se ha comentado anteriormente, mejora las propiedades de resistencia a la llama en termoestables y la polaridad del enlace aumenta la capacidad de formación de puentes de hidrógeno de la resina epoxi resultante, mejorando su adhesividad a distintos tipos de sustratos^{74,75}. Así, se han descrito glicidiléteres a partir de fenoles con óxido de fosfina en su estructura⁷⁶. Algunos dioles con óxidos de fosfina se han utilizado como aditivos retardantes a la llama⁷⁷ pero no han sido descritos hasta la fecha derivados glicídicos de estos compuestos. En esta línea, en el presente trabajo se ha sintetizado

⁷³ Y. L. Liu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **40**, 359 (2002)

⁷⁴ S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shobha, T. E. Glass, M. Shankarapandian, A. R. Shultz, J. E. McGrath, *Macromolecules*, **34**, 8051 (2001)

⁷⁵ H. K. Shobha, H. Johnson, M. Shankarapandian, Y. S. Kim, P. Rangarajan, D. G. Baird, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 2904 (2001)

⁷⁶ M. A. Hickner, A. Banthia, J. E. McGrath, *Polymer Preprints*, **41** (2), 1372 (2000)

⁷⁷ E. R. Fretz, J. Green, *US Patent* 4,345,059 (1982), E. R. Fretz, J. Green, *US Patent* 4,380,571 (1983)

el diglicidilo derivado del óxido de isobutilbis(hidroxiopropil)fosfina IHPOGly (figura 3.3).

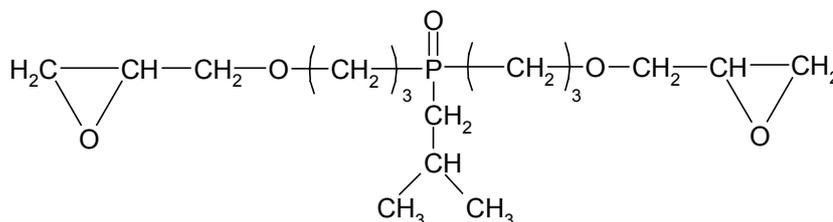


Figura 3. 3. Estructura del óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina (IHPOGly)

Se ha estudiado la reacción de estos nuevos compuestos epoxídicos que contienen fósforo con los sistemas novolaca-benzoxazina descritos anteriormente. Asimismo, se ha sintetizado un diglicidilo alifático, que no contiene fósforo, el 1,6-hexametilendiglicidiléter, HEDGE, y se ha estudiado su reacción con el sistema novolaca-benzoxazina. De esta manera se han obtenido sistemas con distinto contenido de fósforo para estudiar su influencia en la retardancia a la llama. Las condiciones de reacción fueron establecidas mediante estudios previos con compuestos modelo y los productos fueron analizados por espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P y una vez determinadas las condiciones de curado, se estudió la reacción de entrecruzamiento por DSC.

Resultados y Discusión

3. 1. Sistemas novolaca-benzoxazina-DOPOGly

3. 1. 1. Síntesis de 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPOGly)

El 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno tiene un átomo de hidrógeno activo y puede reaccionar con compuestos electrófilos, como

benzoquinona⁷⁸ o ácido maleico⁷⁹, lo que sugiere que también debería reaccionar con los carbonos electrófilos del anillo oxiránico. Recientemente, una patente japonesa⁸⁰ describe la reacción del DOPO con óxido de etileno para formar un producto de adición al abrirse el anillo oxiránico.

Un método de síntesis de glicidilderivados, ampliamente desarrollado en nuestro laboratorio, utiliza un exceso de epiclorhidrina (ECH) y BTMA como catalizador⁸¹. Este método ha dado muy buenos resultados en la síntesis de glicidiléteres, glicidilésteres y glicidilimidaz, por lo que fue ensayado inicialmente para la síntesis del glicidilfosfinato. La reacción se llevó a cabo a 70°C durante 4 horas y pudo ser seguida mediante resonancia magnética nuclear. La figura 3.4 muestra el espectro de RMN de ³¹P de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de reacción. Después de 10 minutos (figura 3.4a) aparecen las señales correspondientes al material de partida (DOPO), la halohidrina intermedia y el glicidilfosfinato a 17.0, 34.0 y 38.0 ppm respectivamente. A los 20 minutos (figura 3.4b) el espectro muestra las mismas señales. La elevada intensidad relativa de la señal correspondiente a la halohidrina indica que el ataque nucleófilo del DOPO al anillo oxiránico tiene lugar con relativa facilidad. Después de 40 minutos de reacción (figura 3.4c) la intensidad de la señal correspondiente al glicidil derivado aumenta y se insinúa una nueva señal a 25 ppm, que indica claramente la formación de un nuevo compuesto. La señal asignada al DOPO prácticamente desaparece y después de 4 horas, el espectro de RMN de ³¹P muestra únicamente la señal del nuevo compuesto formado.

⁷⁸ C. S. Wang, C. Lin, *Polymer*, **40**, 747 (1999)

⁷⁹ C. S. Wang, C. Lin, *Polymer*, **78**, 228 (2000)

⁸⁰ JP 10-7766, invs.: T. Takahashi, T. Uchida, A. Fujioka. *Chem. Abstr.*, 128, 115781 (1998)

⁸¹ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P. A. Martínez, *Tetrahedron*, **41**, 763 (1985)

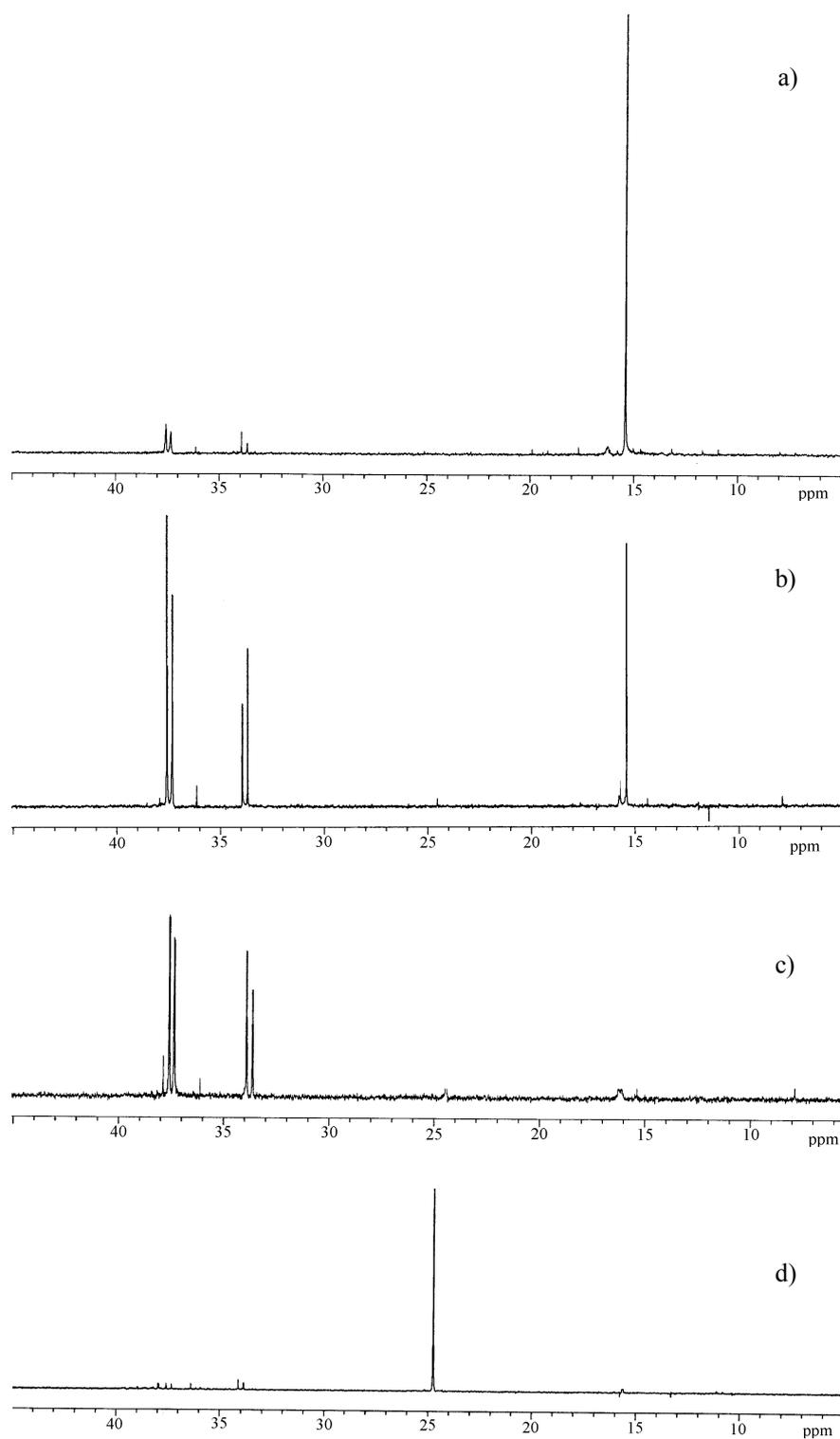


Figura 3. 4. Espectro de RMN de ^{31}P de la reacción DOPO-ECH utilizando BMTA como catalizador a diferentes tiempos: (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 40 min, y (d) 4 h.

Este compuesto fue caracterizado por RMN de ^1H y ^{13}C e identificado como 10-óxido de 10-(3-hidroxi-1-propenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno. El espectro de RMN de ^1H se muestra en la figura 3.5 donde se pueden observar las señales entre 8.0 y 7.2 ppm (8H), atribuidas a los protones aromáticos y las señales complejas a 7.1 ppm (1H) y 6.3 ppm (1H) que indican la presencia de protones vinílicos. Además, aparecen una señal a 4.3 ppm (2H) y otra señal ancha a 1.8 ppm (1H) que sugieren la presencia del grupo CH_2OH .

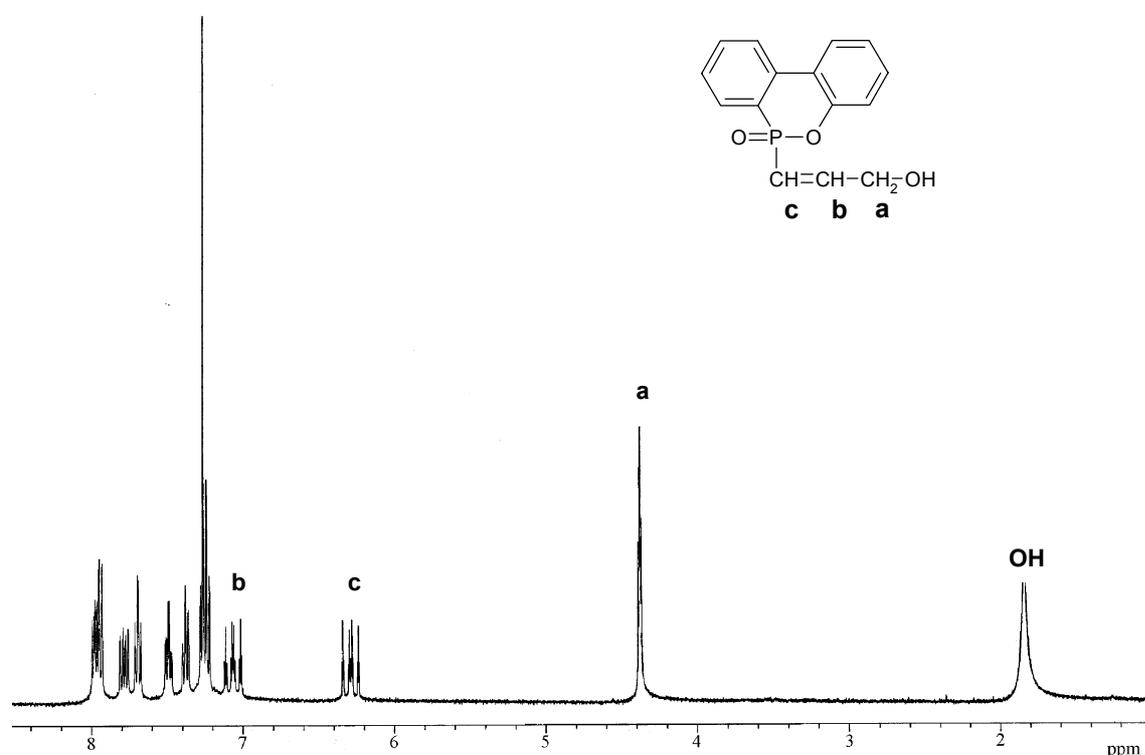


Figura 3. 5. Espectro de RMN de ^1H de 10-óxido de 10-(3-hidroxi-1-propenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno

Este compuesto α,β -insaturado (anexo 6) se forma por apertura del anillo oxiránico a través de un proceso de isomerización, que tiene lugar tal y como se muestra en la figura 3.6.

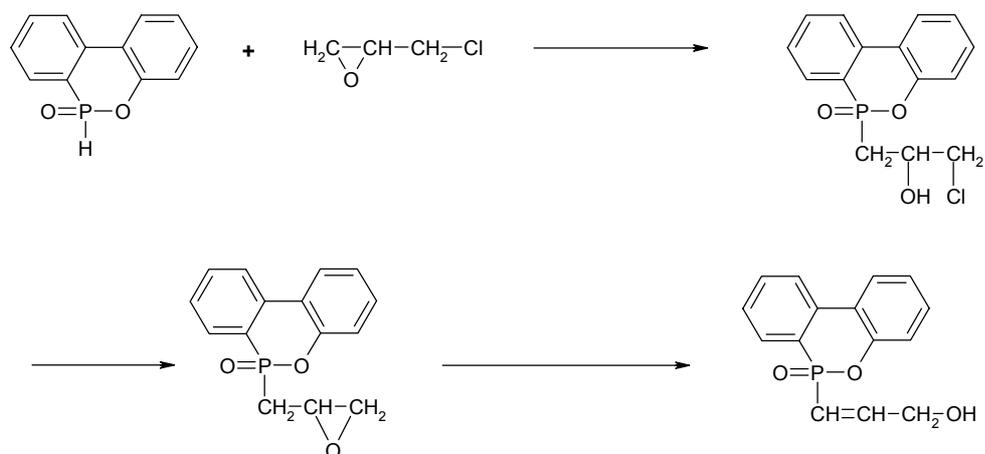


Figura 3. 6. Formación del derivado del alcohol alílico por isomerización del glicidilfosfinato

Ante la dificultad de aislar el glicidilfosfinato utilizando este método sintético, se replanteó entonces su obtención mediante una síntesis en dos pasos que utiliza DOPO y bromuro de alilo como reactivos de partida. El primer paso supone una reacción de sustitución nucleófila utilizando BTMA como catalizador de transferencia de fase (figura 3.7a).

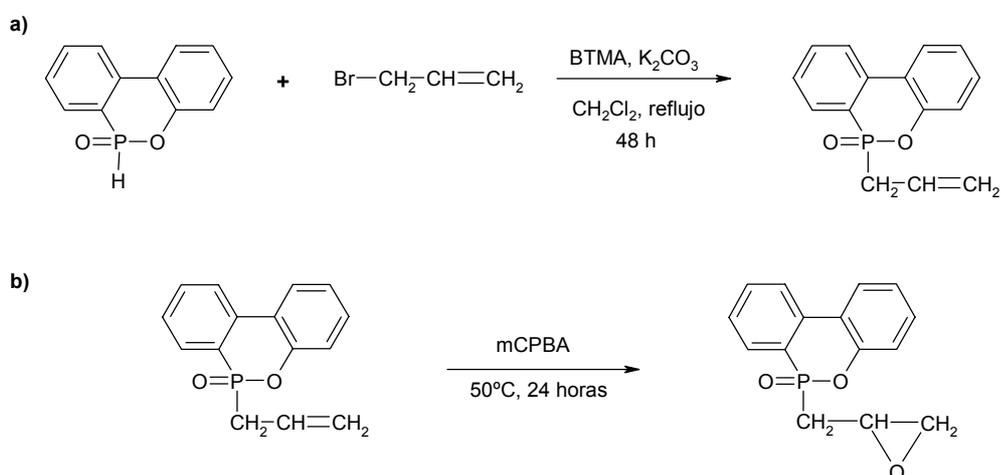


Figura 3. 7. Síntesis de DOPOGly

En estas condiciones se obtuvo el 10-óxido de 10-(2-propenil)-9,10-dihidro-oxa-10-fosfafenantreno (alilfosfinato) con un buen rendimiento y elevada pureza que fue caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas habituales (anexo 7). En el

espectro de RMN de ^1H se pueden observar las señales correspondientes a los protones del doble enlace a 5.7 (1H), 5.1 ppm (2H) y los del metileno unido directamente al fósforo a 2.9 ppm (2H). Estas señales aparecen como multipletes debido al acoplamiento fósforo-protón. En espectro de RMN de ^{13}C se observan las señales de los carbonos del doble enlace a 126.1 ppm y 122.2 ppm, y a 34.8 ppm la del carbono del metileno unido directamente al fósforo. En todos los casos las señales aparecen desdobladas por el acoplamiento con el fósforo. Finalmente, en el espectro de RMN de ^{31}P se observa una única señal a 34.9 ppm y el espectro FT-IR presenta las absorciones correspondientes al doble enlace, a 1634 cm^{-1} , así como la debida al grupo $\text{P}=\text{O}$ a 1222 cm^{-1} .

La segunda etapa de la reacción consistió en la epoxidación del doble enlace del alilfosfinato utilizando ácido *m*-cloroperbenzoico (mCPBA) a 50°C durante 24 horas en diclorometano obteniéndose el glicidilfosfinato (DOPOGly) con un 90% de rendimiento (figura 3.7b). Este DOPOGly fue caracterizado mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , tal y como se puede observar en la figura 3.8.

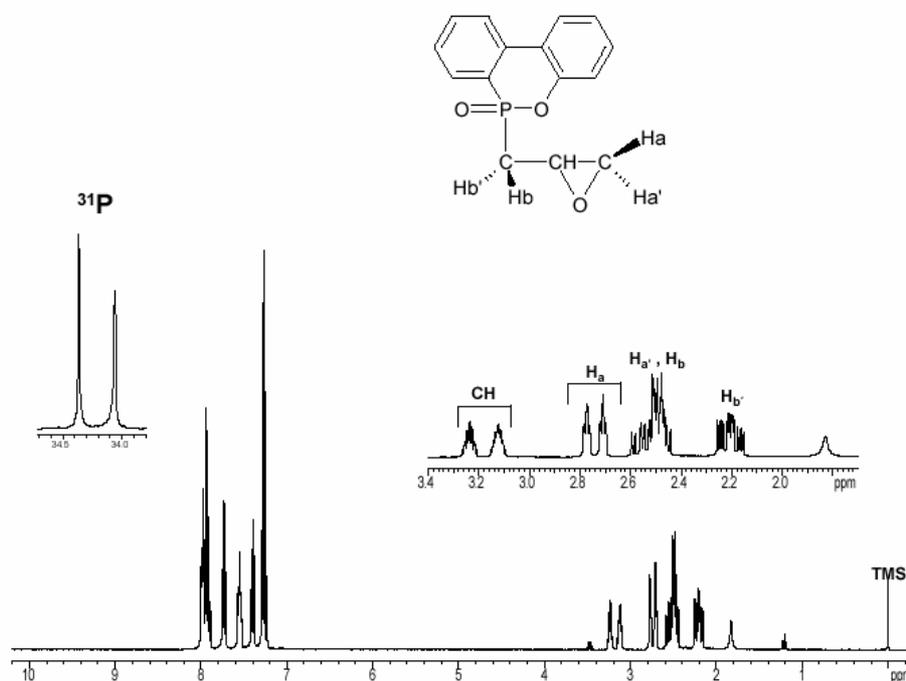


Figura 3. 8a. Espectro de RMN de ^1H y de ^{31}P del 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)-9,10-dihidro-oxa-10-fosfafenantreno

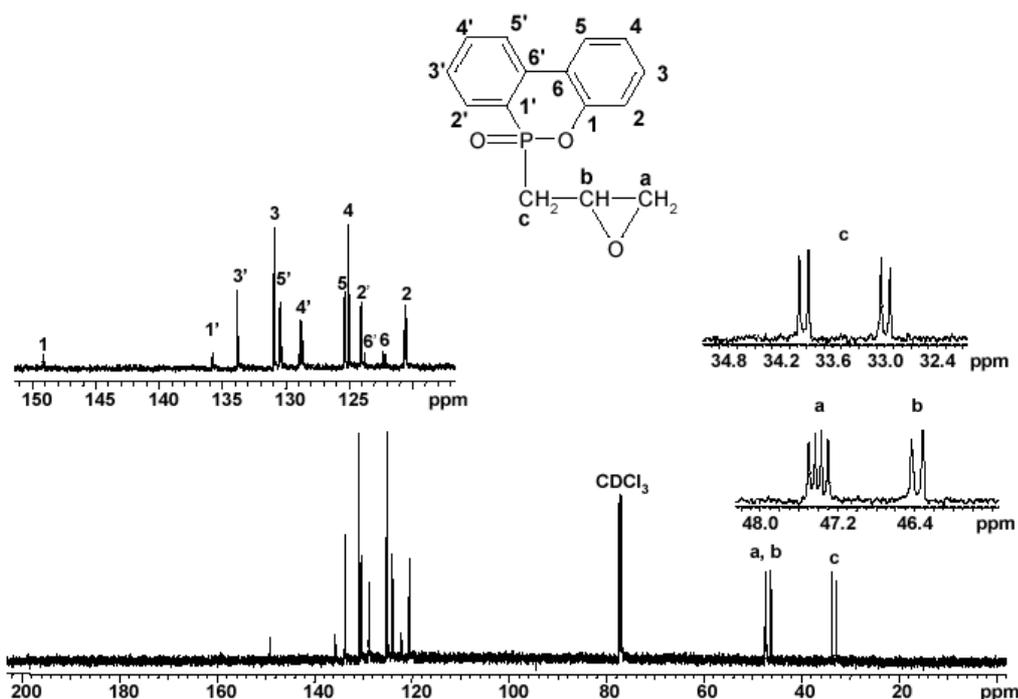


Figura 3. 8b. Espectro de RMN de ^{13}C del 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)-9,10-dihidro-oxa-10-fosfafenantreno

Como puede verse en el espectro de RMN de ^1H de la figura 3.8 se detecta la presencia de dos diastereoisómeros como consecuencia de la quiralidad de los átomos de fósforo y carbono. Así, las dos señales correspondientes a cada protón del grupo glicidilo aparecen en la zona entre 3.3 y 2.1 ppm según las asignaciones de la figura. En la ampliación del espectro de RMN de ^{13}C las señales del grupo glicidilo aparecen igualmente duplicadas y además se puede apreciar el acoplamiento C-P. La asignación inequívoca de los carbonos aromáticos y del grupo glicidilo, que se muestra en la figura, ha podido ser realizada mediante experimentos DEPT, HMBC y gHMQC. En RMN de ^{31}P se observan las dos señales correspondientes a los dos diastereoisómeros a 34.4 ppm y 34.0 ppm respectivamente, y mediante espectroscopía de FT-IR se comprueba la desaparición de la banda de doble enlace y la aparición de la banda correspondiente al epóxido a 910 cm^{-1} .

El comportamiento térmico de DOPOGly fue estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El calentamiento a 10°C/min (figura 3.9) mostró una endoterma de fusión a 99°C y una amplia exoterma a 171°C.

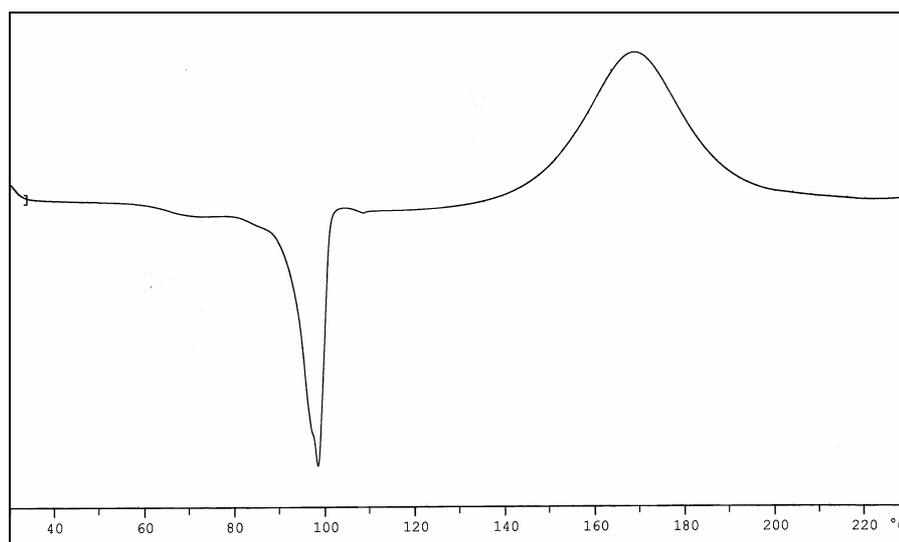


Figura 3. 9. Curva de DSC de DOPOGly (10°C/min)

El análisis por RMN del producto obtenido después de este calentamiento permitió identificar el alcohol alílico, confirmando que el proceso exotérmico que tenía lugar era la isomerización del glicidilfosfinato. Dado que la isomerización parecía ser un proceso promovido térmicamente, se intentó de nuevo la síntesis llevando a cabo la reacción del DOPO con ECH y BTMA a temperaturas más bajas. El resultado fue, en todos los casos, la formación del alcohol alílico, incluso a temperatura ambiente. Para determinar las condiciones en que tenía lugar la isomerización se realizaron distintos experimentos partiendo del DOPOGly sintetizado por epoxidación. Cuando el DOPOGly fue tratado con ECH 12 horas a temperatura ambiente no hubo ningún tipo de reacción, recuperándose el producto inalterado. El tratamiento con BTMA en cloruro de metileno en las mismas condiciones de reacción llevó al mismo resultado. Sin embargo, cuando se trató el DOPOGly con ECH y BTMA también a temperatura

ambiente y durante 12 horas la isomerización tuvo lugar formándose el alcohol alílico. Esto sugiere que el alcóxido intermedio formado en la reacción de ECH y BTMA es el responsable de la isomerización. Los protones del metileno unido directamente al fósforo son ácidos y por tanto lábiles en medio básico, lo que da lugar a la isomerización del glicidilfosfinato para formar el compuesto alílico por apertura del anillo. (Figura 3.10):

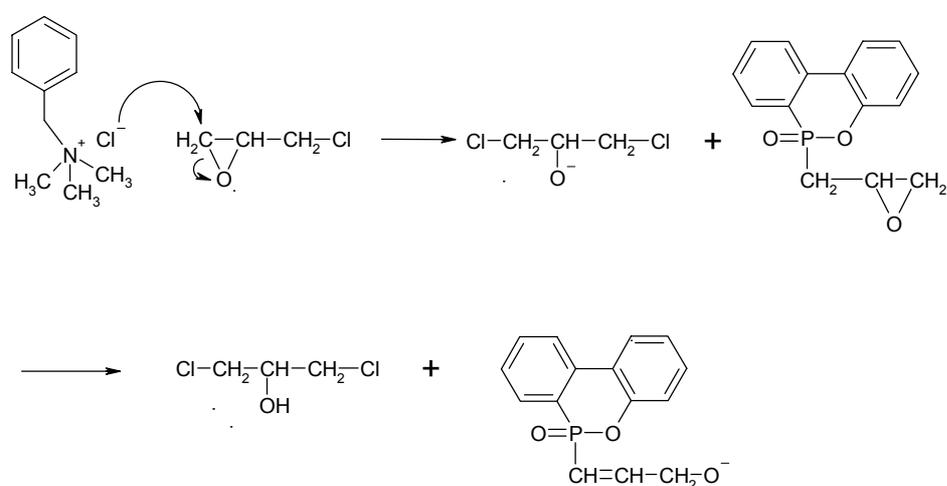


Figura 3. 10. Formación del compuesto alílico por ataque del alcóxido al DOPOGly

A la vista de estos resultados, pareció interesante estudiar el comportamiento del glicidilfosfinato en distintas condiciones de reacción. Como es sabido, el anillo oxiránico muestra una reactividad muy versátil y la apertura del ciclo tiene lugar con facilidad, pudiendo polimerizar los epóxidos tanto por vía catiónica en presencia de ácidos próticos o de ácidos de Lewis, como por vía aniónica. Así, la reactividad de este nuevo glicidilfosfinato ha sido estudiada utilizando un catalizador catiónico, como el $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ⁸² y otro aniónico, como la dimetilaminopiridina (DMAP)⁸³.

⁸² R. E. Smith, C. H. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 929 (1986)

⁸³ M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 193 (1995)

3.1.2. Polimerización del DOPOGly

La polimerización de DOPOGly iniciada por $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5 phr) fue seguida por DSC en un experimento dinámico a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, mostrando una exoterma centrada a 90°C (figura 3.11a) que se pudo atribuir al proceso de homopolimerización del glicidilo.

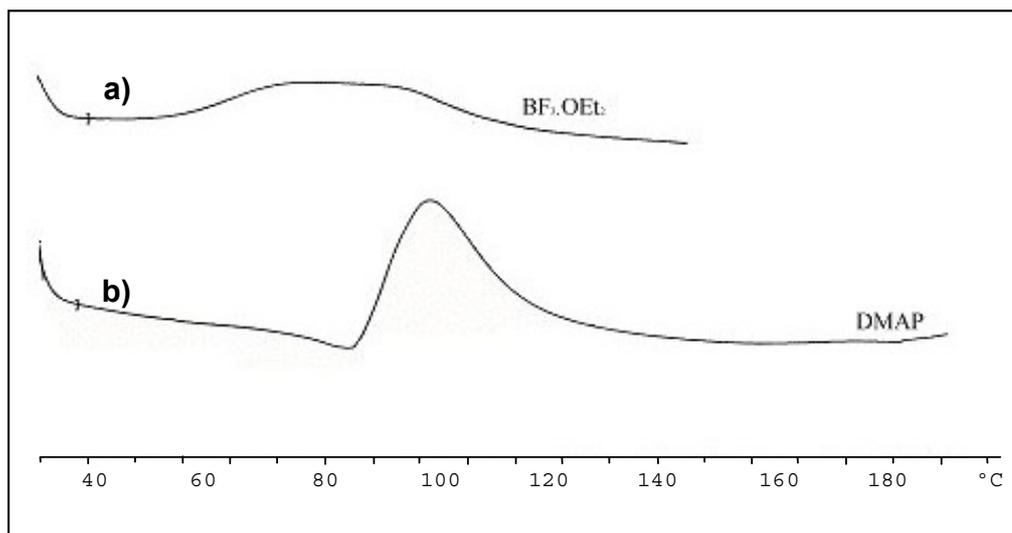


Figura 3. 11. Curvas de DSC de DOPOGly con (a) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5 phr) y (b) DMAP (5 phr)

Se llevó a cabo, también, la reacción isotérmica a 90°C durante 12 horas, obteniéndose el mismo polímero que mediante el experimento dinámico tal como se pudo comprobar por RMN. En la figura 3.12 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de este polímero. En el espectro de RMN de ^1H se observan diferentes señales anchas a 1.8-2.4 ppm (2H), 3.2-3.8 ppm (2H), y 4.0-4.4 ppm (1H) que corresponden respectivamente a los protones metilénicos contiguos al fósforo y al metileno y metino de la cadena principal del poliéter. Además, aparecen las señales de los anillos aromáticos entre 7.0 y 8.0 ppm (8H). Esta estructura polimérica fue confirmada mediante el espectro de RMN de ^{13}C que muestra las señales de los carbonos aromáticos, las señales del metileno y metino de la cadena principal de poliéter (centradas a 70.0 y 65.0 ppm), y la señal del grupo metileno unido directamente al átomo de fósforo entre 33.0 y 21.0 ppm. La complejidad de las señales alifáticas se atribuye a la tacticidad y al acoplamiento fósforo-carbono.

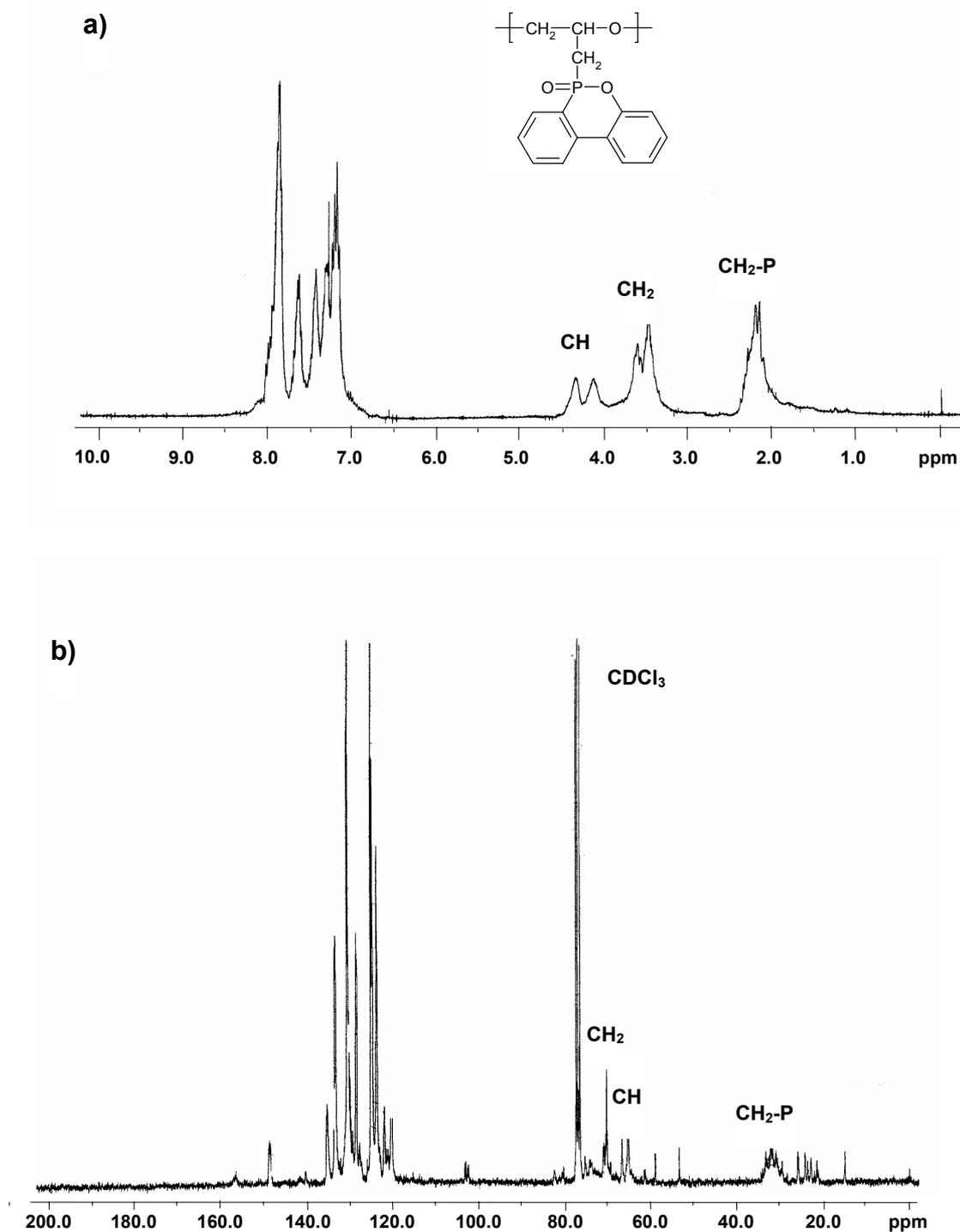


Figura 3. 12. RMN de ¹H y de ¹³C del polímero obtenido a partir de DOPOGly utilizando BF₃·Et₂O como iniciador

Cuando se polimerizó el DOPOGly vía aniónica con DMAP (5 phr) y se registró el termograma de DSC se observó una exoterma centrada a 100°C (figura 3.11b). El análisis posterior por RMN del producto tratado en estas condiciones, mostró la presencia del alcohol alílico, poniendo de manifiesto que el proceso que había tenido lugar era la isomerización del DOPOGly. Así, los iniciadores básicos no parecen ser adecuados para la polimerización del DOPOGly, ya que favorecen la reacción competitiva de isomerización.

Estos resultados claramente impiden la utilización de aminas como iniciadores o agentes de curado de grupos glicidilo directamente unidos a un grupo P=O. Sin embargo, los catalizadores catiónicos parecen adecuados para la obtención de resinas epoxi a partir de glicidilfosfinatos.

3. 1. 3. Entrecruzamiento de sistemas novolaca-benzoxazina-DOPOGly

Una vez caracterizado y determinada la reactividad del glicidilfosfinato se llevó a cabo su reacción con los sistemas novolaca-benzoxazina descritos anteriormente. Agag et al.⁸⁴ han descrito la reacción de curado entre una resina epoxi y una benzoxazina. Según estos autores, los anillos epoxídicos se abren por reacción con el grupo hidroxilo generado en la apertura del anillo de benzoxazina, produciéndose una estructura entrecruzada. Para mezclas equimoleculares de oxirano y oxazina, las curvas de DSC muestran una única exoterma a temperaturas alrededor de 240°C, debida a la apertura del anillo de oxazina junto con la reacción del epóxido con los grupos hidroxilo. Cuando se estudiaron mezclas que contenían una relación molar mayor de glicidilo, se observó que aparecía una segunda exoterma de polimerización hacia 300°C, atribuida a la homopolimerización de los grupos epoxi residuales⁸⁵.

La reacción de curado en mezclas binarias de benzoxazinas y resinas epoxi también ha sido estudiada por Ishida et al⁵⁴. En este caso, en las curvas de DSC se

⁸⁴ T. Agag, T. Takeichi, *High Performance Polym*, **14**, 115 (2002)

⁸⁵ T. Agag, T. Takeichi, *Polymer*, **40**, 6557 (1999)

observaron dos exotermas atribuibles a la existencia de al menos dos procesos. La primera exoterma, en un intervalo de temperatura entre 240 y 250°C es debida a la reacción de homopolimerización de los monómeros de benzoxazina mientras que la segunda, que tiene lugar entre 290 y 300°C, fue relacionada con la reacción entre los grupos hidroxilo de la benzoxazina y las resinas epoxi ²⁰.

Estos mismos autores⁵⁵ también han descrito sistemas ternarios basados en benzoxazina, resina fenólica y resina epoxi. La reacción de curado de estos sistemas muestra dos exotermas en las curvas registradas por DSC: la primera, centrada a 200°C, corresponde a la homopolimerización de la benzoxazina, y la segunda, a temperaturas superiores, se asigna a la reacción entre los grupos hidroxilo y de la resina de benzoxazina y la resina epoxi. La presencia de resinas fenólicas parece catalizar ambos procesos de reacción, tanto entre los monómeros de benzoxazina como entre la benzoxazina y el epóxido.

Inicialmente, en nuestro estudio se utilizaron mezclas de resinas novolaca-benzoxazina con el glicidilfosfinato (DOPOGly) anteriormente sintetizado, sistema que presenta la misma funcionalidad que el anterior sistema ternario y por tanto cabe esperar un comportamiento similar. Así, y como se ha descrito en el segundo capítulo, la presencia de grupos fenólicos disminuye la temperatura de curado de las resinas de benzoxazina⁸⁶. Ahora bien, en este caso es necesario considerar la especial reactividad del DOPOGly que, como se ha visto, experimenta un proceso de isomerización generando un alcohol α,β -insaturado bajo ciertas condiciones de reacción⁸⁷.

Es difícil investigar en detalle la reactividad de un compuesto glicídico con una resina novolaca-benzoxazínica dado que, además de la reacción del fenol no modificado, la benzoxazina experimenta apertura de anillo al calentar y gelifica rápidamente. Así, el producto de reacción es parcialmente insoluble lo que dificulta su caracterización por resonancia magnética nuclear. Por ese motivo, se ensayaron reacciones con compuestos modelo para estudiar los procesos que tienen lugar.

⁸⁶ M. A. Espinosa, V. Cádiz, M. Galià, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 470 (2003)

⁸⁷ M. Alcón, M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1265 (2001)

En una primera aproximación se utilizaron como compuestos modelo la benzoxazina de p-cresol y bifenilglicidiléter para estudiar la reacción entre la benzoxazina y el anillo oxiránico. Al ser compuestos monofuncionales, la gelificación no tuvo lugar y se pudo caracterizar el producto formado. La reacción se llevó a cabo a 200°C durante 4 horas comprobándose que tienen lugar tanto la polimerización de la benzoxazina como el ataque del grupo hidroxilo al anillo oxiránico, tal y como se muestra en la figura 3.13:

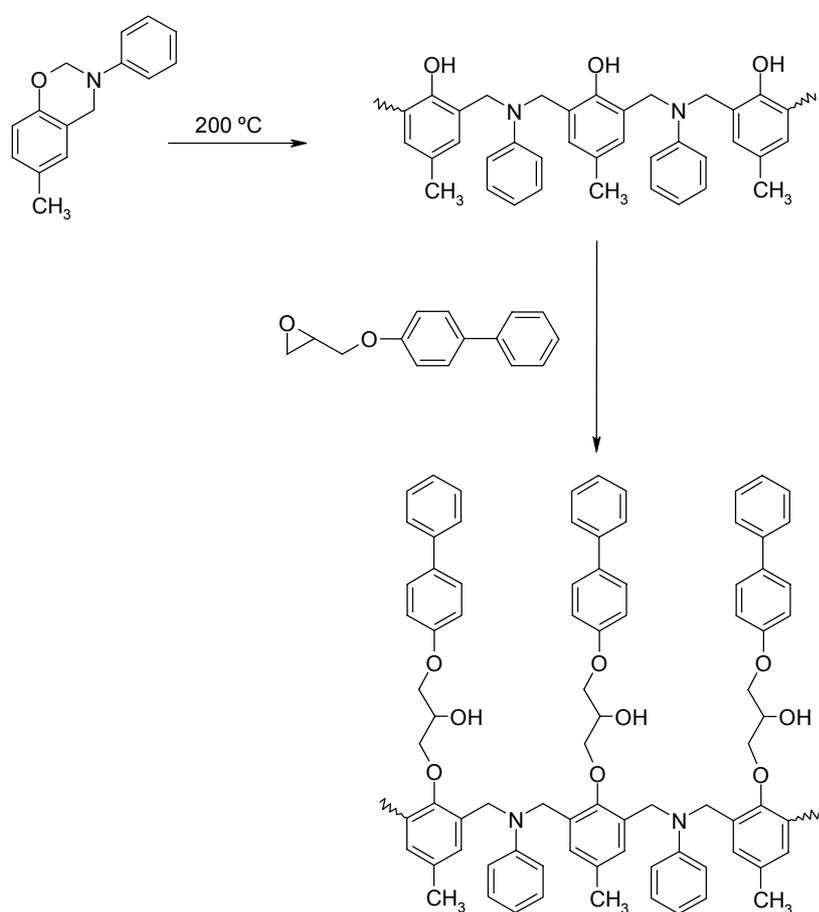


Figura 3. 13. Polimerización de la oxazina y reacción con el glicidilo

Los espectros de los productos de partida y del producto final resultado de la polimerización se muestran en la figura 3.14:

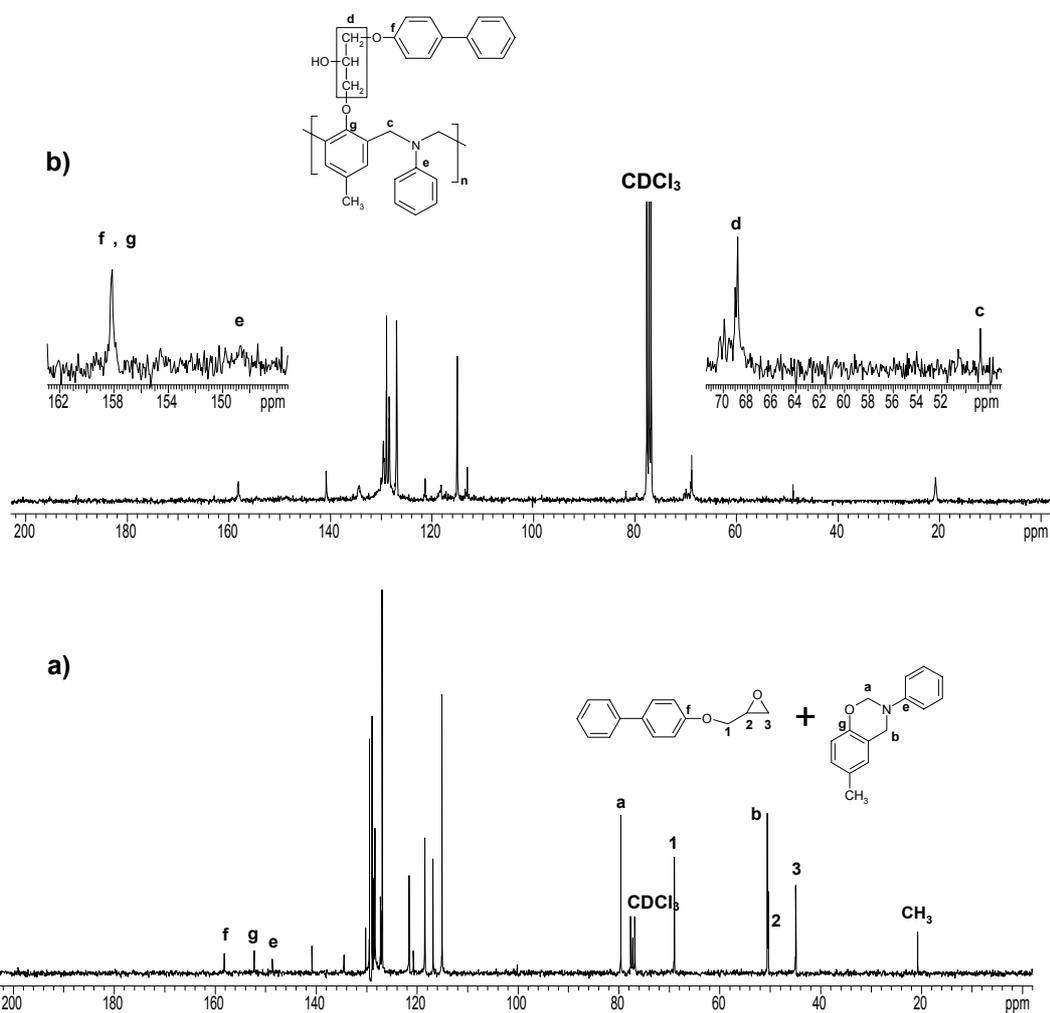


Figura 3. 14. RMN de ^{13}C en CDCl_3 de la mezcla de reacción de la benzoxazina del p-cresol y bifenilglicidiléter. (a) mezcla inicial, (b) 4 horas a 200°C

Se ha descrito⁸⁸ que cuando la reacción entre la poli(benzoxazina) y el epóxido no es completa puede tener lugar la eliminación de anilina a través de una quinona intermedia²⁰, según el esquema que se puede ver en la figura 3.15.

⁸⁸ H. Kimura, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1903 (1998)

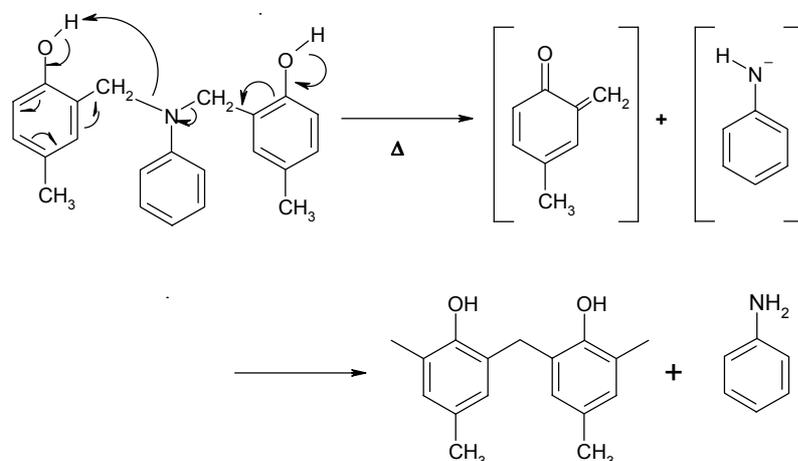


Figura 3. 15. Formación de resinas novolaca a partir de poli(benzoxazina)

Si esta reacción tuviera lugar deberían observarse señales entre 35.0 y 30.0 ppm debido a la aparición de puentes metileno de resinas novolaca. Sin embargo, en nuestro caso, no se detectaron estas señales tal y como se puede observar en el espectro de la figura 3.14, lo que parece indicar que el grupo hidroxilo generado al abrirse el anillo de benzoxazina reacciona rápidamente con el grupo epóxido, no produciéndose esta eliminación.

La reacción de la benzoxazina de p-cresol con DOPOGly se llevó a cabo en condiciones similares y se estudió mediante DSC, RMN y FT-IR. La figura 3.16 muestra el termograma de DSC de la benzoxazina pura (a), en el que se puede observar la exoterma asociada a la apertura del anillo centrada a 270°C. En la misma figura se puede ver también la curva correspondiente a la mezcla equimolecular de benzoxazina de p-cresol y DOPOGly (b), que muestra una exoterma a 250°C atribuible a la apertura del anillo de benzoxazina y al ataque del grupo hidroxilo al anillo oxiránico del glicidilfosfinato. Además, aparece una pequeña exoterma centrada a 160°C, que corresponde a la ya mencionada isomerización térmica del DOPOGly, que lleva a la formación del alcohol α,β -insaturado ⁸⁷.

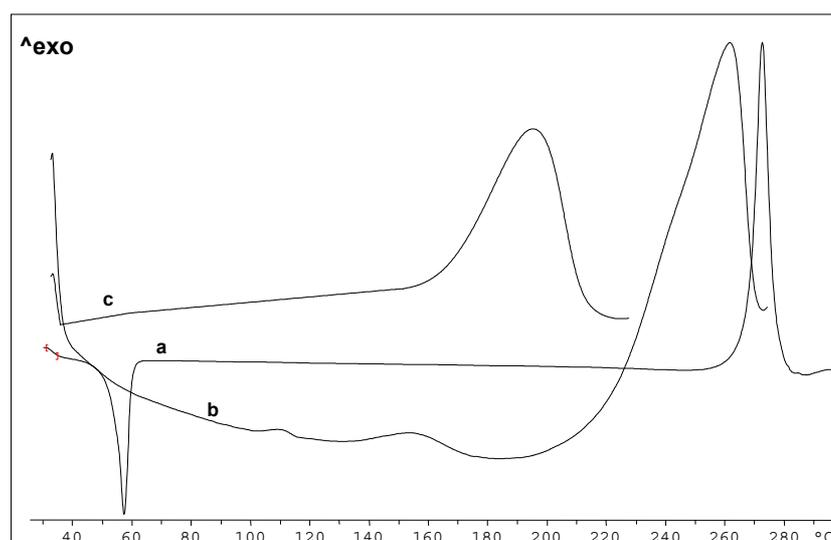


Figura 3. 16. Curvas de DSC (10°C/min) de (a): benzoxazina de p-cresol;
 (b) benzoxazina de p-cresol/DOPOGly 1:1;
 (c) benzoxazina de p-cresol/DOPOGly 1:1 y 10% molar de p-TSOH

En la figura 3.17 se presenta el espectro de ^{31}P de los productos de partida (A) y de la mezcla al final de la reacción (B). Como se puede observar, la intensidad de las señales a 34.4 y 34.0 ppm, correspondientes al DOPOGly, disminuye, mientras que aparecen nuevas señales debidas al alcohol alílico, a 24.7 ppm, y a la apertura del anillo oxiránico del glicidilfosfinato entre 38.0 y 36.0 ppm. Por otro lado, el espectro FT-IR muestra la aparición de una nueva banda de absorción a 1620 cm^{-1} asignada al doble enlace del alcohol alílico. Estos resultados confirman que, además de la reacción esperada entre la benzoxazina y el epóxido, se produce la isomerización del DOPOGly. Para evitar este proceso de isomerización, que parece estar promovido térmicamente, serían deseables temperaturas de reacción más bajas. Sin embargo, puesto que el método usual de apertura de anillos de benzoxazina sin catalizadores precisa temperaturas superiores a 200°C , se propuso utilizar ácido p-toluensulfónico como catalizador para disminuir la temperatura de reacción^{86,45}. Así, en la figura 3.16 (c) donde se representa la curva de DSC obtenida en este caso, se observa el desplazamiento de la exoterma a temperaturas menores ($T_{\text{max}}=190^\circ\text{C}$), indicando una aceleración de la reacción. Los espectros de FT-IR del producto final mostraron la ausencia de bandas de doble enlace y en el espectro de RMN de ^{31}P (figura 3.17C) se

detecta únicamente la presencia de productos de apertura de anillo, no existiendo ninguna evidencia de que el proceso de isomerización tenga lugar.

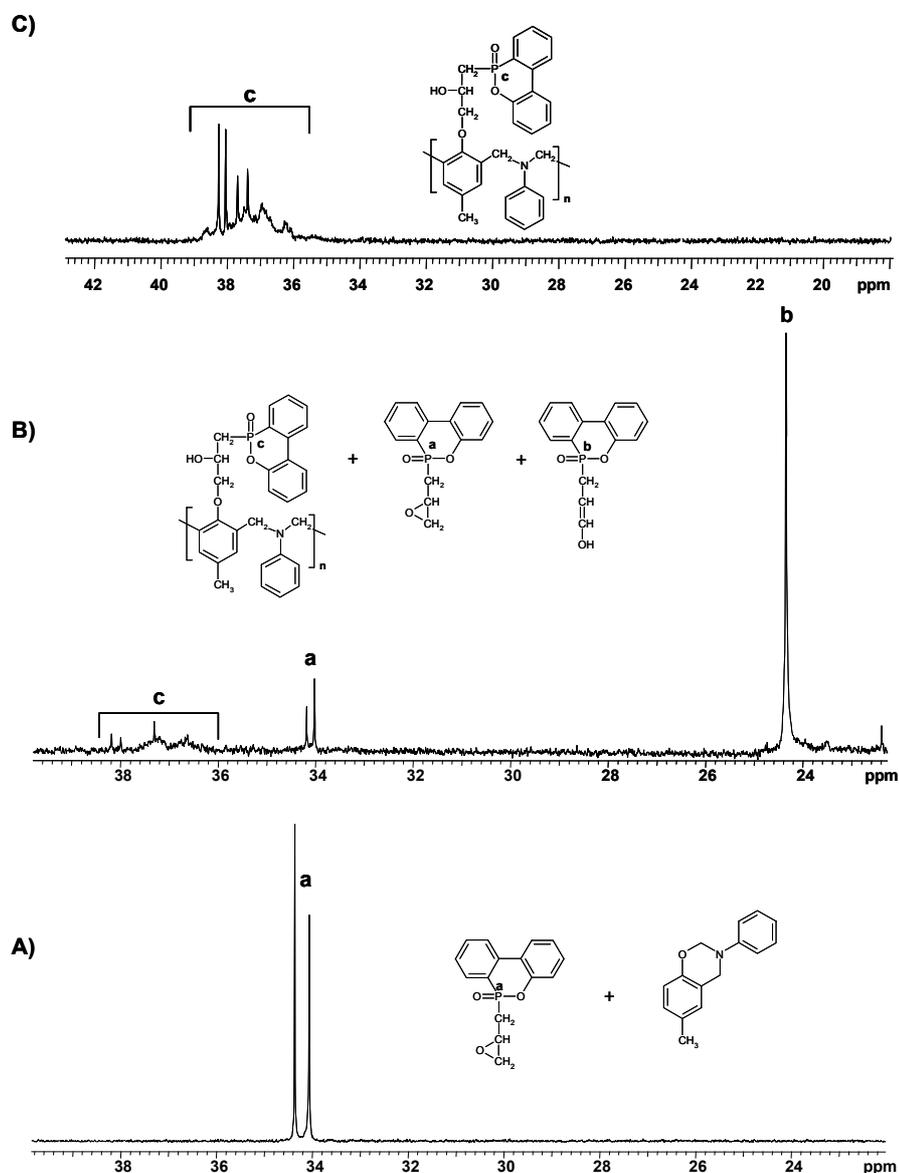


Figura 3. 17. RMN de ^{31}P en CDCl_3 de la mezcla de reacción de la benzoxazinas de p-cresol y DOPOgly (A): materiales de partida; (B): 3 horas a 200°C; (C): 4 horas a 150°C y 10% de p-TSOH

Considerando que los grupos hidroxilo son los otros grupos funcionales que existen en los sistemas novolaca-benzoxazina, se estudió la reacción de la resina novolaca comercial con DOPOgly. Como es sabido, los compuestos fenólicos son

agentes de curado habituales para resinas epoxi y pueden ser utilizados como endurecedores de resinas epoxi novolacas en aplicaciones para la industria electrónica. En nuestro caso, las curvas de DSC de la mezcla de resina novolaca y DOPOGly muestra una amplia exoterma centrada a 215°C tal y como se puede ver en la figura 3.18 (a).

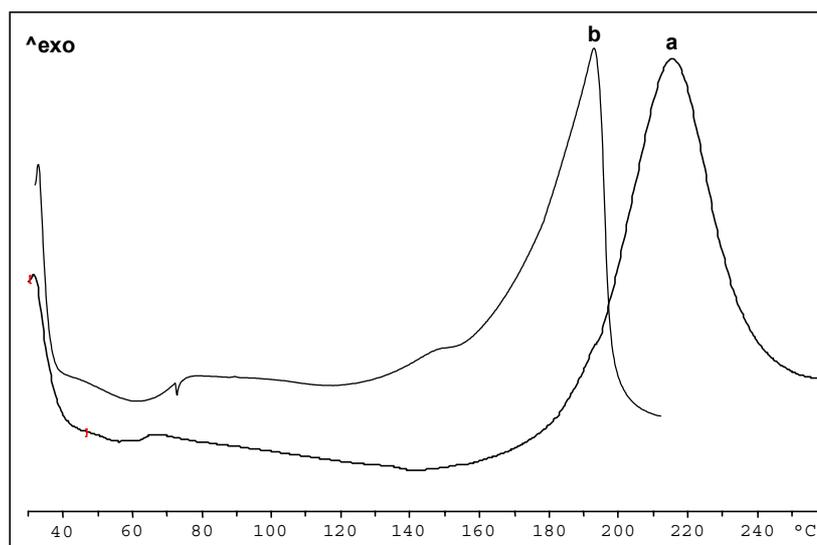


Figura 3. 18. Curvas de DSC (10°C/min) de la mezcla de la resina novolaca y DOPOGly (a): sin catalizador; (b): con 10% p-TSOH

Después de este tratamiento térmico se observó por RMN que había tenido lugar el proceso de isomerización. La adición de ácido p-toluensulfónico, al igual que en el caso anterior, desplazó a temperaturas menores la exoterma de polimerización tal y como se puede ver en la figura 3.18 (b). En este caso el espectro de RMN del producto resultante, puso de manifiesto que tenía lugar la reacción deseada entre los grupos hidroxilo y los anillos epoxídicos, obteniéndose el producto de apertura del anillo sin que el proceso de isomerización del DOPOGly se detectara. Así pues, la presencia de un catalizador ácido favorece la apertura del anillo oxiránico frente a la isomerización permitiendo incorporar el resto epoxídico a la resina novolaca.

Como se ha descrito en el segundo capítulo, los sistemas novolaca-benzoxazina pueden ser entrecruzados térmicamente y la temperatura del máximo de la exoterma de polimerización disminuye conforme lo hace el grado de modificación química, debido a la existencia de un mayor contenido de grupos fenólicos libres que catalizan

el entrecruzamiento por apertura de anillo. Estos resultados están de acuerdo con los descritos anteriormente por Riess et al.⁸⁹ e Ishida et al.³⁴.

En este trabajo se han estudiado la reacción de resinas novolaca-benzoxazina, con distinto contenido de anillos de benzoxazina: 80% (NB2), 60% (NB3) y 20% (NB5), y DOPOGly en relación molar hidroxilo/epóxido 1:1. (Figura 3.19)

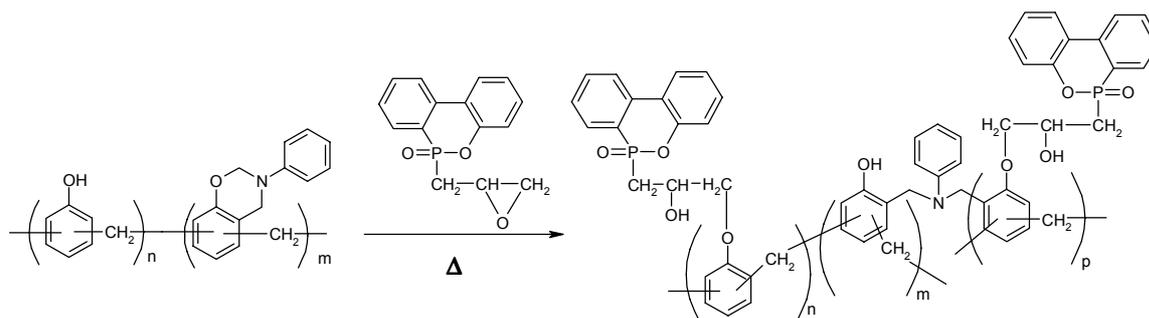


Figura 3. 19. Formación del sistema novolaca-benzoxazina-DOPOGly

Esta reacción de entrecruzamiento pudo estudiarse por DSC y en la figura 3.20 se recogen las curvas obtenidas para los distintos sistemas. Como se puede observar cuando el contenido de benzoxazinas es del 20%, NB5 (curva a) aparece una única exoterma hacia 180°C que puede ser debida tanto a la apertura del anillo de benzoxazina como a la reacción parcial de los grupos hidroxilo con la resina epoxi y al proceso de isomerización del DOPOGly, como se ha discutido en el apartado anterior. Sin embargo, cuando el contenido de benzoxazina es del 60% (curva b) o del 80% (curva c) se observan dos exotermas. En ambos casos, la primera hacia 200°C puede ser atribuida a la isomerización del DOPOGly, lo que se constató mediante FT-IR al comprobar en el espectro la presencia de una banda de absorción de doble enlace a 1625 cm⁻¹.

La segunda exoterma, también en ambos casos, aparece centrada a 250°C y puede ser asignada a la reacción entre la benzoxazina y el epóxido. Al aumentar el porcentaje de benzoxazina aumenta la viscosidad de las muestras, dificultando la reacción entre el

⁸⁹ G. Riess, J. M. Schwo, G. Guth, M. Roche, B. Lande. *Advances in polymer synthesis*, p. 27, B. M. Culbertson, J. E. McGrath Ed. New York: Plenum (1985)

sistema novolaca-benzoxazina y el glicidilfosfinato. Como consecuencia, la reacción tiene lugar a mayor temperatura pudiéndose solapar con la homopolimerización de los grupos epóxido que no han reaccionado. Para corroborar este comportamiento se estudiaron mezclas de NB3 (60% de anillos benzoxazínicos) y DOPOGly en relaciones molares 1:0.4 y 1:2. Como se puede observar en la figura 3.20 (d), la segunda exoterma no se detecta cuando se utiliza una menor cantidad de resina epoxi mientras que, cuando esta cantidad de resina aumenta, no sólo aparece esta segunda exoterma (figura 3.20e) sino que además aumenta su intensidad, de acuerdo con el comportamiento anteriormente mencionado.

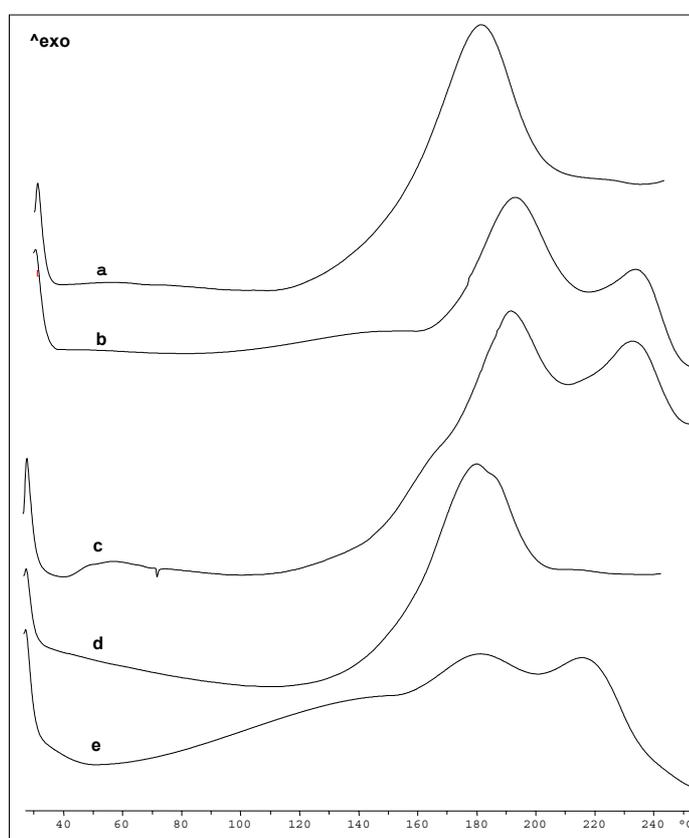


Figura 3. 20. Curvas de DSC (10°C/min) de mezclas 1:1 molares de DOPOGly con resinas novolaca con diferente contenido de benzoxazina (a) NB5; (b) NB3; (c) NB2. Mezcla de resina novolaca-benzoxazina NB3 y DOPOGly en relaciones molares: (d) 1:0.4; (e) 1:2

Para disminuir la temperatura de reacción y evitar la isomerización que puede tener lugar al calentar DOPOGly, se usó ácido p-toluensulfónico como catalizador. En la figura 3.21 se representan las curvas de DSC de los distintos experimentos.

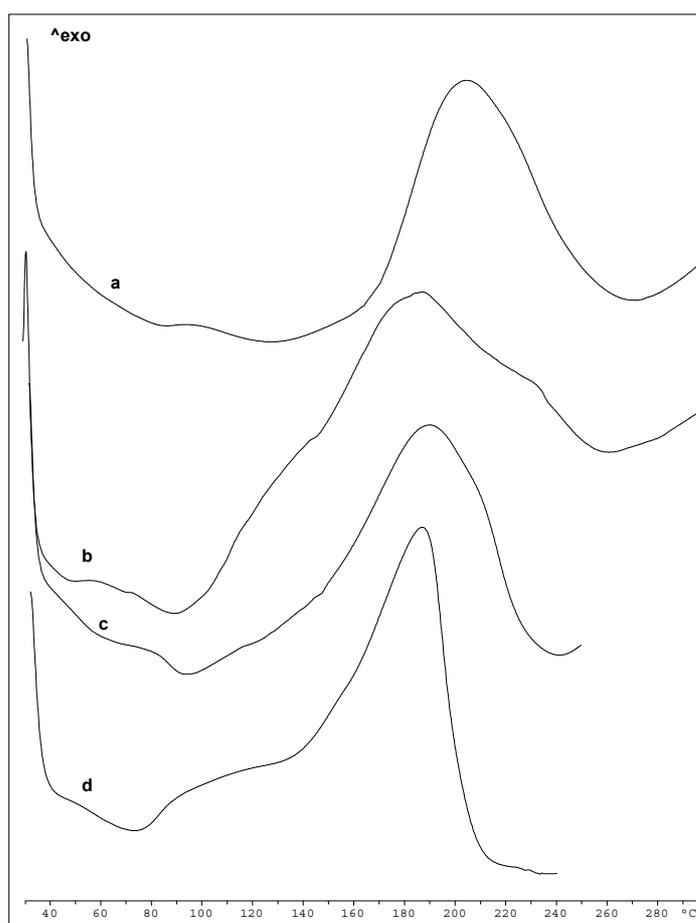


Figura 3. 21. Curvas de DSC (10°C/min) de (a) NB3; (b) NB3 + 10% molar p-TSOH; (c) NB3: DOPOGly (1:0.2) + 10% molar p-TSOH; (d) NB3: DOPOGly (1:0.4) + 10% molar p-TSOH

Al comparar la reacción de NB3 sin catalizador (a) con la de NB3 cuando se ha añadido ácido p-toluensulfónico (b) se observa una disminución de alrededor de 20°C en el máximo de la temperatura de reacción. También se comprobó el efecto del ácido p-toluensulfónico en las mezclas de NB3 y DOPOGly en las relaciones molares 1:0.2 (c) y 1:0.4 (d). La reacción de curado de estos sistemas muestra una única exoterma centrada a 180°C, siendo independiente la temperatura del máximo de la exoterma de la cantidad de resina epoxi. Esto parece indicar que cuando se añade ácido p-toluensulfónico, no sólo tiene lugar más rápidamente la reacción de apertura de anillo de la oxazina, sino también la reacción entre los grupos hidroxilo (novolaca y benzoxazina) y el epóxido. Mediante espectroscopía de FT-IR se pudo constatar que el

proceso de isomerización no tiene lugar ya que se comprueba la ausencia de la banda de absorción del doble enlace a 1626 cm^{-1} .

Estos resultados nos indican que se han podido obtener copolímeros basados en resinas novolaca-benzoxazina y resinas epoxi fosforiladas. En la tabla 3.1 se resume la composición de los sistemas derivados de NB3-DOPOGly y los resultados obtenidos.

Tabla 3. 1. Sistemas NB3-DOPOGly

Sistema	DOPOGly ¹	NB3/epoxi (% peso)	% P en peso	T _{max} (°C) ²	Tg (°C)
NB _i	0	0	0	181	172
NBD1	0.20	77/23	2.6	185	173
NBD2	0.40	63/37	4.2	182	165

¹ % molar de glicidilo respecto a la resina

² Temperatura del máximo de la exoterma de entrecruzamiento

Como puede observarse la temperatura máxima de la exoterma de entrecruzamiento no experimenta variaciones significativas con la proporción de DOPOGly mientras que los valores de las temperaturas de transición vítrea, determinadas en un segundo barrido, muestran una ligera disminución conforme mayor es la proporción del DOPOGly, muy voluminoso.

3. 2. Sistemas novolaca-benzoxazina-IHPOGly

3. 2. 1. Síntesis del óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina (IHPOGly)⁹⁰

En la literatura se encuentran descritos diferentes procedimientos para transformar 1-alcanoles a los correspondientes alquiglicidiléteres pero para la síntesis del IHPOGly tienen que tenerse en consideración algunas restricciones debido a la presencia del enlace fosforilo. Así, estos compuestos glicídicos pueden ser preparados en una síntesis en dos pasos por reacción del alcohol y epiclorhidrina (ECH) con un catalizador ácido de Lewis, y la posterior deshidrohalogenación del intermedio halohidrina formado⁹¹. En este caso la coordinación del ácido de Lewis al oxígeno del óxido de fosfina elimina la actividad catalítica y se obtiene una mezcla de productos no deseados. Otro método ya comentado, ampliamente utilizado en nuestro laboratorio con éxito, para la obtención de glicidilderivados utiliza un gran exceso de ECH y cloruro de benziltrimetilamonio (BTMA) como catalizador⁸¹. Este método que ha dado excelentes resultados en la síntesis de glicidilésteres, glicidilimidaz y glicidiléteres a partir de fenol no resultó apropiado para alcoholes a causa de su menor acidez. Aquí, el método utilizado para la síntesis del diglicidilo es la reacción del óxido de isobutilbis(hidroxi-propil)fosfina con ECH e hidróxido de sodio utilizando hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (TBAH) como agente de transferencia de fase^{92,93} (figura 3.22):

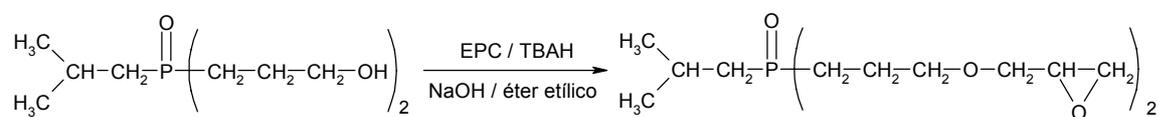


Figura 3. 22. Síntesis de óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina

⁹⁰ M. J. Alcón, G. Ribera, M. Galià, V. Cádiz, *Polymer*, **44**, 7291 (2003)

⁹¹ J. M. Montornès, J. A. Reina, J. C. Ronda, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 917 (2001)

⁹² G. Mouzin, H. Cousse, J. P. Rieu; A. Duflos, *Synthesis*, 117 (1983)

⁹³ L. Najem, M. E. Borredon, *Synth. Commun.*, **24**, 3021 (1994)

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 5 horas, y se siguió mediante RMN de ^{31}P . La señal del compuesto de partida aparece a 52.9 ppm y a los 20 minutos de reacción se observa una nueva señal a 51.2 ppm correspondiente al compuesto monoglicídico. A los 30 minutos de reacción se observa una nueva señal atribuible al compuesto diglicídico a 48.6 ppm. Al final de la reacción, después de 5 horas, sólo se observa esta última señal en el espectro de RMN de ^{31}P . En la figura 3.23 se muestran los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de IHPOGly. Como puede verse, los protones diastereotópicos del anillo oxiránico dan lugar a las señales esperadas en RMN de ^1H . El espectro de RMN de ^{13}C presenta los acoplamientos debidos a la presencia del grupo fosforilo que han permitido calcular las constantes de acoplamiento C-P obteniéndose valores acordes con los descritos en la literatura⁹⁴, que se recogen en la parte experimental.

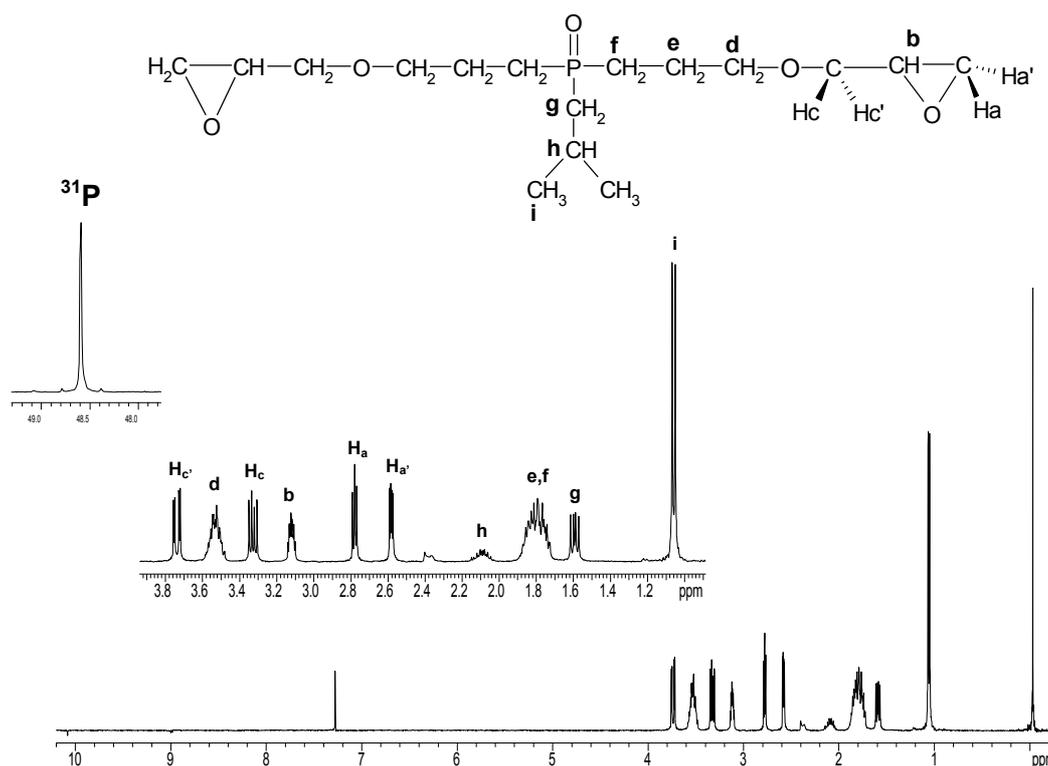


Figura 3. 23a. Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P de IHPOGly

⁹⁴ D. P. Prestsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*. Berlin. Springer Verlag (2000)

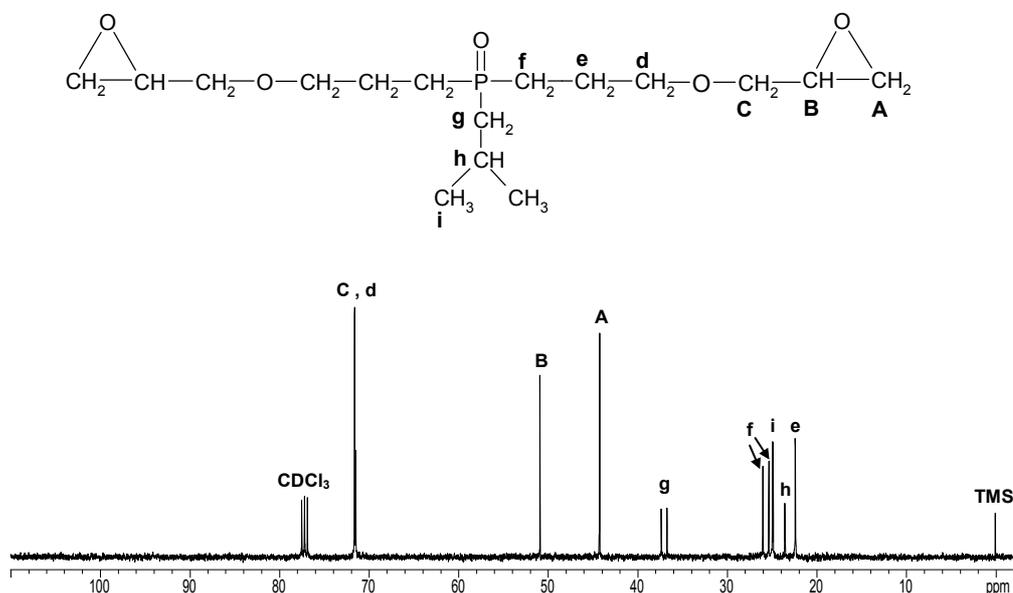


Figura 3. 23b. Espectro de RMN ^{13}C de IHPOGly

El comportamiento térmico de este compuesto se estudió por DSC y TGA y los termogramas obtenidos se representan en la figura 3.24. La curva de DSC obtenida en condiciones dinámicas muestra una exoterma centrada a 315°C y la curva de TGA indica que no se produce una degradación significativa por debajo de esta temperatura. El material obtenido después de este tratamiento térmico resultó soluble en los disolventes orgánicos convencionales y su espectro FT-IR mostró absorciones a 3384 , 1720 y 1636 cm^{-1} que sugieren la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y dobles enlaces C-C. La espectroscopía de RMN de ^1H puso de manifiesto la desaparición de las señales atribuidas a los protones glicídicos y la aparición de nuevas señales debidas a protones vinílicos. Por RMN de ^{13}C se confirmaron estas observaciones y además se detectaron señales alrededor de 70 ppm atribuibles a la cadena principal de poliéter.

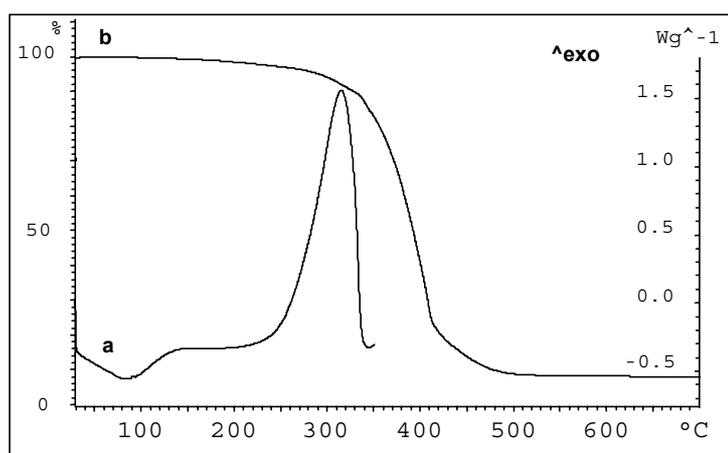


Figura 3. 24. Curvas de DSC (a) y TGA en N₂ (b) de IHPOGly (10°C/min)

Todos estos resultados llevan a concluir que, junto a la reacción de homopolimerización térmica, tienen lugar procesos de isomerización y descomposición, que se esquematizan en la figura 3.25.

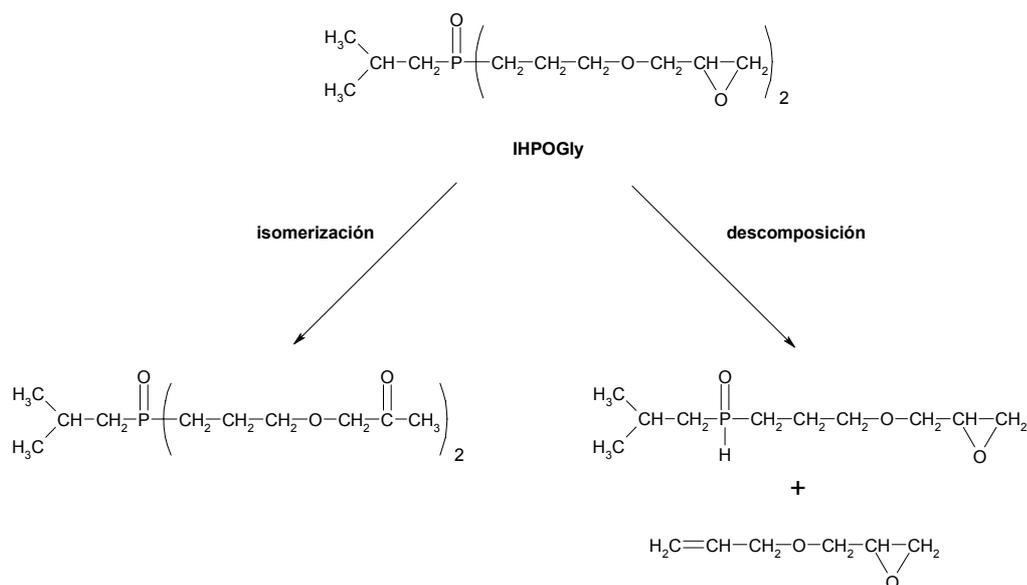


Figura 3. 25. Isomerización y descomposición de IHPOGly

Como es sabido el grupo fosforilo de los óxidos de fosfina terciarios puede actuar como nucleófilo y verse involucrado en la isomerización de epóxidos a compuestos carbonílicos. Además, los óxidos de fosfina terciarios alifáticos que contienen H en α descomponen al calentar para dar el correspondiente alqueno y el óxido de fosfina

secundario como se propone en la figura 3.25⁹⁵. Así, se observa el entrecruzamiento térmico de IHPOGly y la existencia de estas reacciones secundarias.

La homopolimerización catiónica y aniónica de IHPOGly con $\text{BF}_3\cdot\text{MEA}$ y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) respectivamente, así como la reacción con agentes de condensación como 2,4-diaminotolueno (DAT), anhídrido ftálico y hexahidroftálico o dicianidamida (DICY) ha sido descrita en nuestro grupo de investigación⁹⁰ demostrando que tiene lugar la reacción de entrecruzamiento en todos los casos.

3. 2. 2. Síntesis de 1,6-hexametilendiglicidiléter (HEDGE)

Este compuesto se sintetizó por reacción del diol con epiclorhidrina utilizando un catalizador de transferencia de fase siguiendo un proceso similar al de la síntesis de IHPOGly, como se describe en la parte experimental. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran las señales esperadas confirmando su estructura química (figura 3.26).

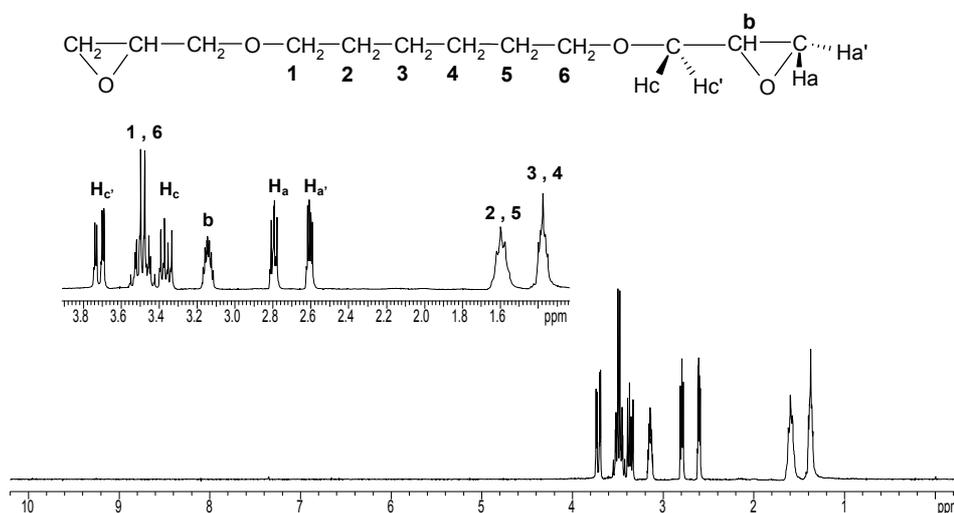


Figura 3. 26a. Espectro de RMN de ^1H de 1,6-hexametilendiglicidiléter en CDCl_3

⁹⁵ G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*. Vol. 3. Wiley-Interscience, New York (1972)

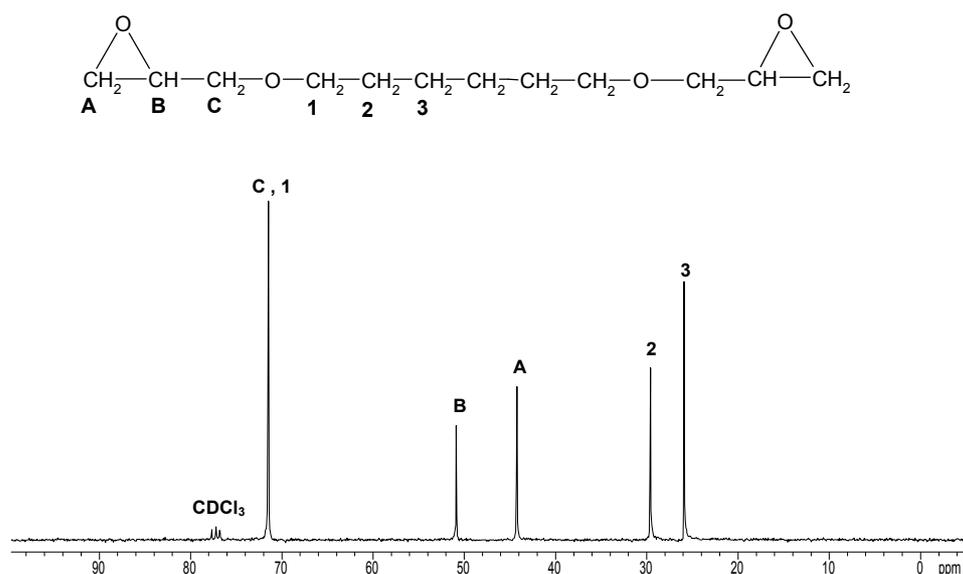


Figura 3. 26b. Espectro de RMN de ^{13}C de 1,6-hexametilendiglicidiléter en CDCl_3

3. 2. 3. Entrecruzamiento de IHPOGly y HEDGE con resina novolaca

Las resinas fenólicas, novolacas y resoles, son ampliamente utilizadas dadas sus excelentes propiedades de retardancia a la llama y su bajo coste. Normalmente, las resinas novolaca son curadas con fuentes de formaldehído como hexametilentetramina (HMTA), dando redes de elevada densidad de entrecruzamiento. Sin embargo, en el curado con HMTA se forman subproductos volátiles como formaldehído y amoníaco que generan poros en la estructura, causando fragilidad en los materiales finales y limitando sus aplicaciones a aquellas que no requieran elevada resistencia mecánica.

Una alternativa al curado con HMTA es el entrecruzamiento de la resina novolaca con un compuesto diepoxídico⁵⁶, reacción en la cual no se generan los volátiles causantes de la fragilidad estructural. Sin embargo, estos materiales no resultan resistentes a la llama debido a que generalmente se utiliza un exceso de resina epoxi que presenta el inconveniente de ser un material de alta inflamabilidad⁹⁶. Para preparar materiales de alta resistencia mecánica y con buenas propiedades retardantes

⁹⁶ C. S. Tyberg, P. Shih, K. N. E. Verghese, A. C. Loos, J. J. Lesko, J. S. Riffle, *Polymer*, **41**, 9033 (2000)

a la llama se ha descrito la utilización de resinas novolaca en exceso, dada la naturaleza multifuncional del agente de curado que permite controlar la densidad de entrecruzamiento. Se trata de utilizar resinas novolaca que tienen un alto contenido fenólico, de forma que sus buenas propiedades retardantes a la llama sean retenidas mientras se modulan las propiedades mecánicas. De esta manera, con relaciones equivalentes fenol/epóxido 3:1 (80% en peso de novolaca) se ha conseguido incluso mejorar las propiedades mecánicas y de retardancia a la llama simultáneamente⁹⁷.

En general, es de esperar que la dureza de la red entrecruzada aumente con el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento, es decir, al aumentar la relación novolaca/epoxi, hasta el punto en que las propiedades del material vengán determinadas por la cantidad de cadenas fenólicas libres. De la misma forma, la temperatura de transición vítrea de la red entrecruzada debería disminuir al aumentar la distancia entre puntos de entrecruzamiento. Sin embargo, en el caso de estos sistemas la densidad de entrecruzamiento no es el único factor que determina las propiedades físicas del material. Ha sido descrito que al aumentar la relación novolaca-epóxido, la densidad de entrecruzamiento disminuye a la vez que las interacciones entre cadenas aumentan debido al mayor número de unidades fenólicas libres que presentan la posibilidad de formar enlaces por puente de hidrógeno^{96,97}.

La alternativa propuesta en este trabajo es la utilización de un compuesto diepoxídico fosforado de elevada resistencia a la llama para el entrecruzamiento de la resina novolaca comercial con el fin de obtener materiales que aúnen las buenas propiedades de las resinas epoxi y las resinas novolacas. Para estudiar el efecto del contenido de fósforo en el material final, se ha utilizado también un diglicidilo alifático, el diglicidiléter derivado del 1,6-hexanodiol (HEDGE) en el proceso de entrecruzamiento. Así, se han preparado mezclas de IHPOGly, HEDGE y novolaca comercial variando las cantidades de los glicidilos y manteniendo la relación molar novolaca/epóxido constante (1:0.5). En la figura 3.27 se esquematiza la estructura de la red obtenida por reacción de la resina novolaca comercial con IHPOGly y HEGDE.

⁹⁷ C. S. Tyberg, K. Bergeron, M. Sankarapandian, P. Shih, A. C. Loos, D. A. Dillard, J. E. McGrath, J. S. Riffle, U. Sorathia, *Polymer*, **41**, 5053 (2000)

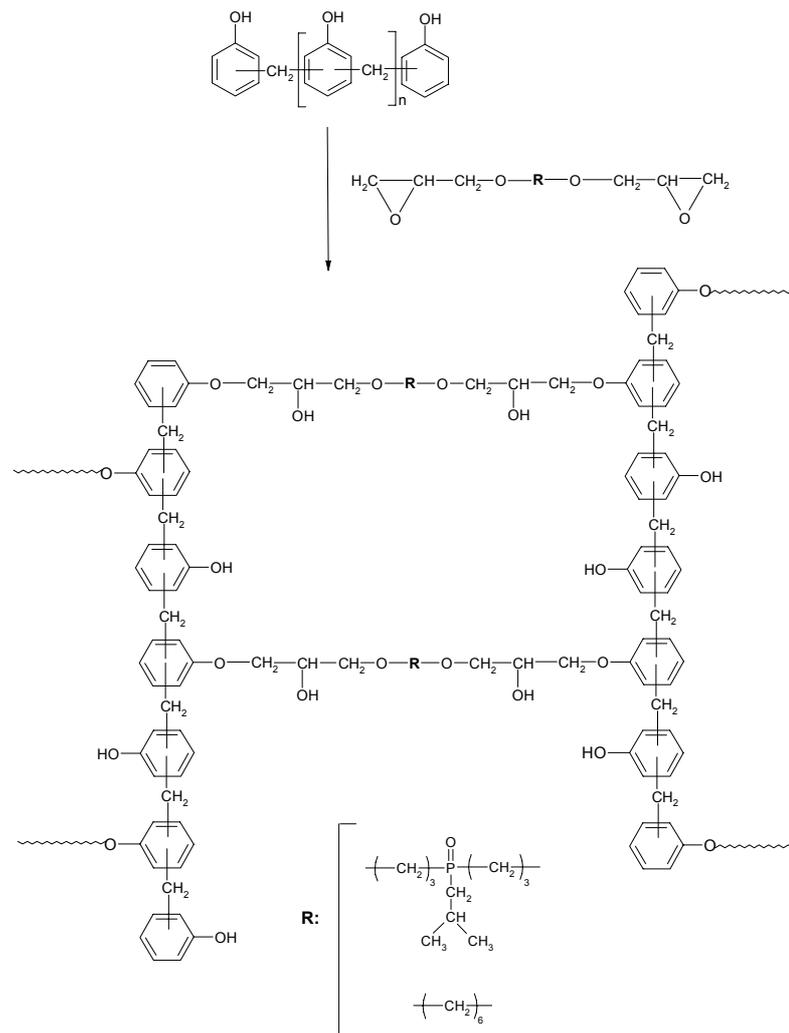


Figura 3. 27. Reacción de entrecruzamiento de IHPOGly y/o HEDGE y novolaca comercial

Se han descrito distintos iniciadores para disminuir la temperatura de entrecruzamiento y permitir el curado de estos sistemas en condiciones más suaves⁹⁶. Así, la trifenilfosfina (PPh_3) es un iniciador de la reacción de resina novolaca con resina epoxi en fusión, de forma que puede abrir el anillo oxiránico generando un zwitterion (figura 3.28). En presencia de grupos fenólicos tiene lugar la transferencia rápida de un protón del fenol al grupo hidroxilo secundario, generando un ión fenolato que puede reaccionar con el carbono electrófilo para regenerar la trifenilfosfina (mecanismo 1) o bien con otro grupo epóxido (mecanismo 2).

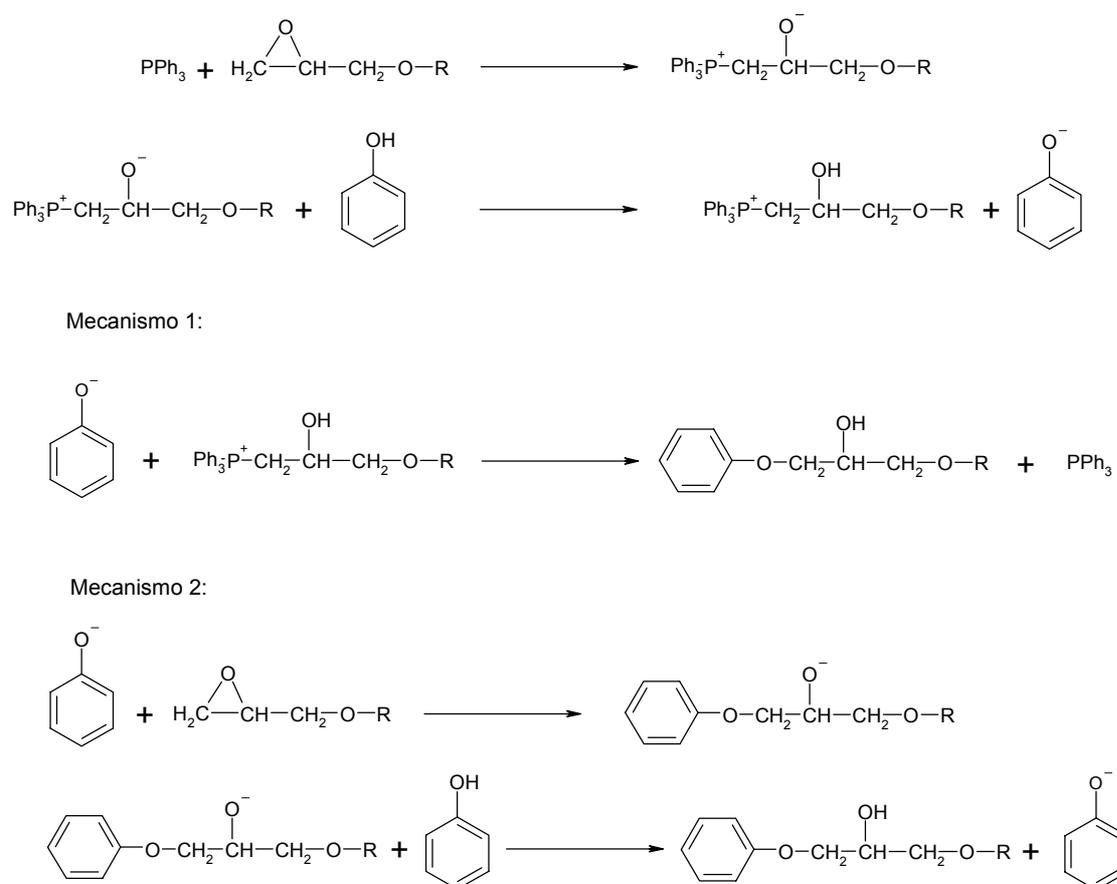


Figura 3. 28. Reacción de glicidilo y resina novolaca con PPh₃ como catalizador

Considerando que la etapa inicial de este mecanismo supone la apertura del anillo epóxido por el ataque de la PPh₃, de elevada nucleofilia, podría pensarse en la posterior homopolimerización del epóxido iniciada por la especie zwitteriónica. Así, inicialmente se llevo a cabo el estudio de la reacción de la PPh₃ tanto con IHPOGly como con HEDGE para comprobar si efectivamente esta reacción tenía lugar. En la figura 3.29 se muestran las curvas DSC de IHPOGly (a), de IHPOGly con un 1% molar de PPh₃ (b) y de IHPOGly con un 10% molar de PPh₃ (c). En los tres casos se observa la exoterma atribuida a las reacciones de isomerización y descomposición comentadas anteriormente, sin que la presencia de PPh₃ modifique el comportamiento descrito.

En cuanto al comportamiento del segundo diglicidilo, en la misma figura 3.29 se muestran también las curvas DSC de HEDGE (d) y del HEDGE con un 1% de PPh₃ (e). En este caso, la exoterma alrededor de 230°C se atribuye a la homopolimerización del

diglicidilo y como puede observarse, la presencia de la fosfina no parece influir en esta reacción. Es decir, la PPh_3 parece no catalizar la homopolimerización del epóxido, aún siendo una base de Lewis, lo que puede explicarse por su reacción con compuestos oxigenados, como los epóxidos, para generar la especie zwitteriónica que evoluciona a óxido de trifenilfosfina y alqueno, dada la estabilidad de los enlaces $\text{P}=\text{O}$ que se forman⁹⁸.

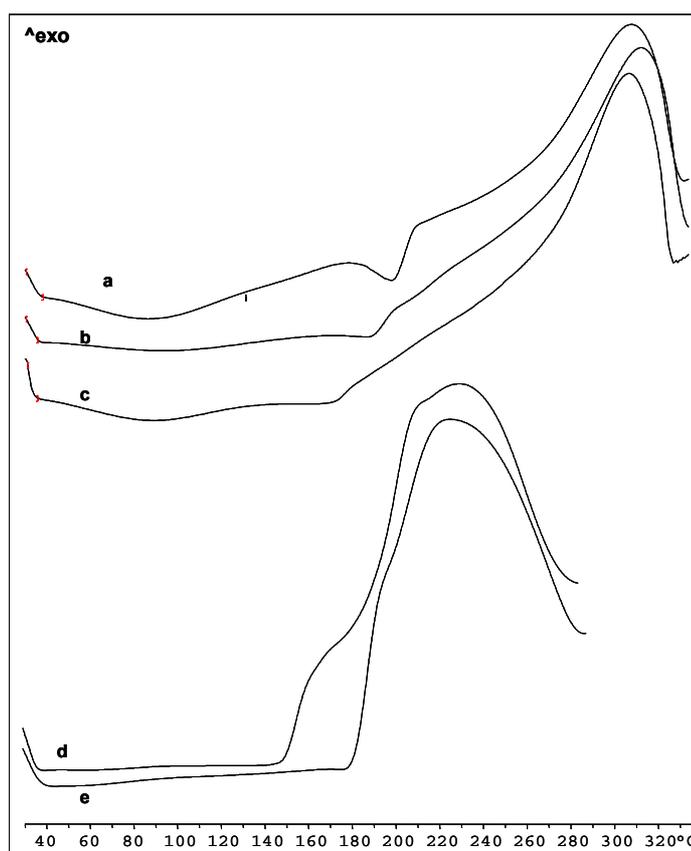


Figura 3. 29. Curvas de DSC (10°C/min) de (a) IHPOGly; (b) IHPOGly + 1% molar PPh_3 ; (c) IHPOGly + 10% molar PPh_3 ; (d) HEDGE; (e) HEDGE + 1% PPh_3

En la figura 3.30 se representan las curvas de DSC para los sistemas novolaca/epóxido 1:0.5. En el caso de utilizar IHPOGly como resina epoxi, puede observarse que la exoterma de entrecruzamiento se desplaza a menores temperaturas al aumentar la cantidad de trifenilfosfina. Este mismo efecto se aprecia cuando se trata de HEDGE siendo, en este caso, mucho mayor el efecto catalítico de la fosfina y

⁹⁸ D. E. C. Corbridge, *Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and technology*. p. 159, New York, (1978)

demostrando que la PPh_3 cataliza la reacción entre la resina epoxi y la resina novolaca. Es decir, en presencia de fenol la especie zwitteriónica experimenta la transferencia rápida del protón del fenol al grupo hidroxilo secundario, de forma preferente a la eliminación para formar el óxido de fosfina y el alqueno.

Así pues se demuestra que la trifenilfosfina tiene un efecto catalítico en la apertura del anillo oxiránico por el fenol pero este efecto es nulo en la reacción de homopolimerización de la resina epoxi.

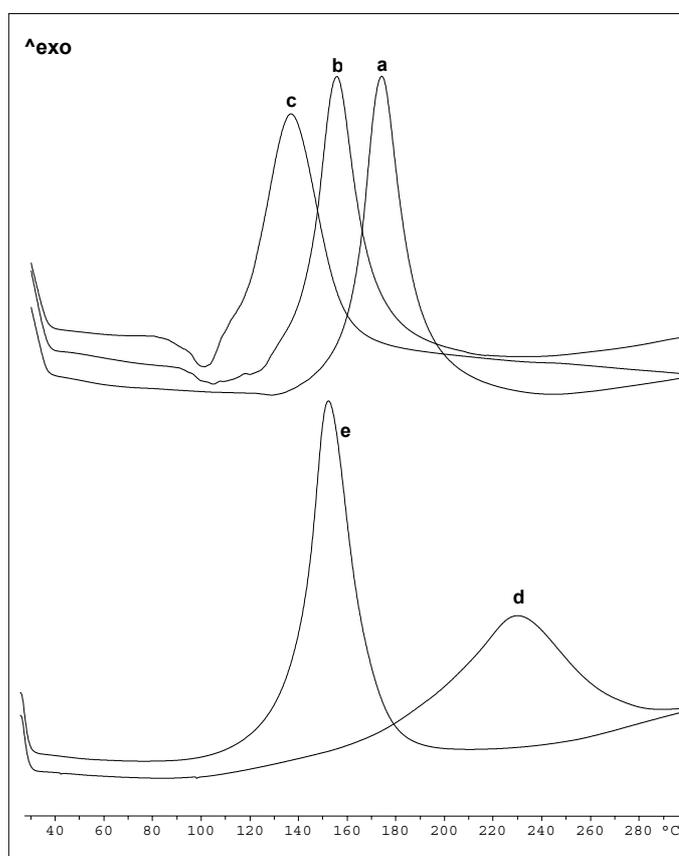


Figura 3. 30. Curvas de DSC ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para los sistemas novolaca/epoxi 1:0.5: (a) Novolaca/IHPOGly; (b) Novolaca/IHPOGly + 1% PPh_3 ; (c) Novolaca/IHPOGly + 10% PPh_3 ; (d) Novolaca/HEDGE; (e) Novolaca/HEDGE + 1% PPh_3 .

Una vez estudiada la reactividad del sistema y el efecto catalítico de la trifenilfosfina se prepararon mezclas de resina novolaca/IHPOGly de distinta relación molar fenol/epoxi, para estudiar el efecto de la variación de la densidad de entrecruzamiento en las propiedades finales del termoestable, obteniéndose materiales con distinto contenido de fósforo. Se utilizó como catalizador un 1% molar PPh_3

respecto a la resina epoxi, considerándose despreciable el aporte final de éste al tanto por ciento de fósforo de las mezclas.

En la figura 3.31 se muestran las curvas de DSC de los sistemas novolaca/IHPOGly en relación molar 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4 y 1:0.5. En la Tabla 3.2 se resume la nomenclatura y la composición de las mezclas así como los datos característicos del proceso. Como puede comprobarse la temperatura máxima de la exoterma de entrecruzamiento experimenta un ligero descenso al aumentar la cantidad de epóxido utilizada, mientras que los valores de la entalpía de reacción resultan algo mayores. Las temperaturas de transición vítrea aumentan al disminuir la cantidad de IHPOGly utilizada. En el capítulo de evaluación de propiedades se discutirá la variación de este parámetro, determinado además por análisis termodinamomecánico.

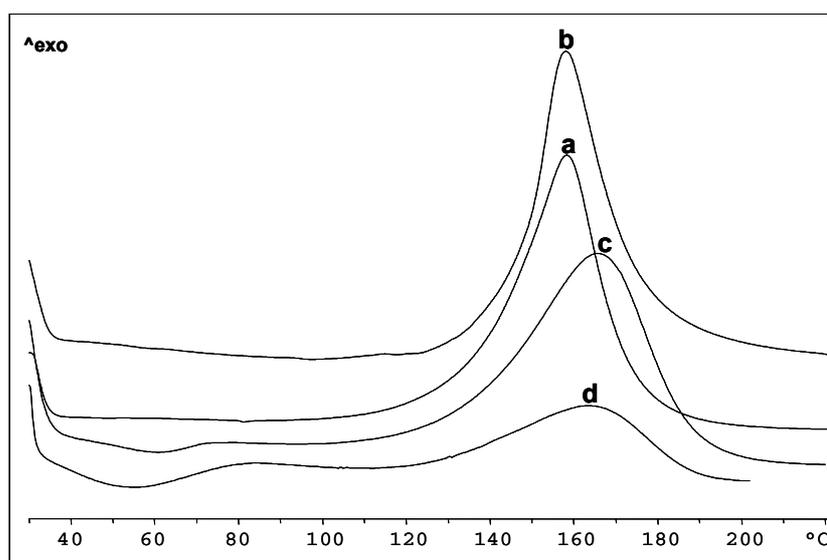


Figura 3. 31. Curvas de DSC (10°C/min) de (a) NI1; (b) NI2; (c) NI3; (d) NI4

Además, se prepararon mezclas que contenían desde un 0 a un 5,6 % de fósforo final en peso variando las cantidades de IHPOGly y HEDGE pero manteniendo la misma relación molar fenol/epoxi (1:0.5). En la figura 3.32 se muestran las curvas de DSC de las mezclas preparadas. Como puede observarse todas ellas polimerizan en un intervalo de temperatura entre 120 y 180°C.

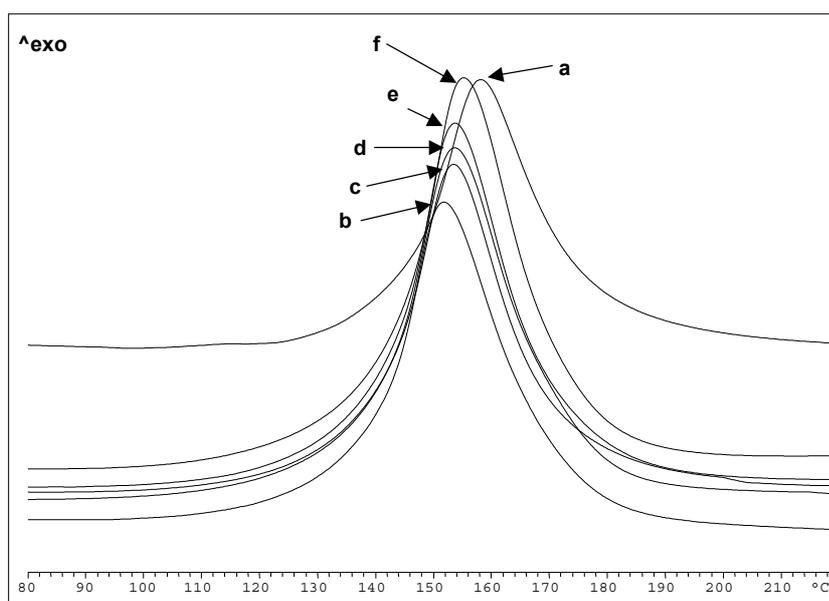


Figura 3. 32. Curvas de DSC (10°C/min) de (a) NI; (b) NIH1; (c) NIH2; (d) NIH3; (e) NIH4; (f) NH

En la tabla 3.2 se resumen la nomenclatura y composiciones de los distintos sistemas, así como los contenidos en fósforo y la temperatura máxima de la exoterma de entrecruzamiento. Como puede observarse, tampoco en este caso, se observan variaciones significativas de esta temperatura que resulta semejante a la de los casos anteriores. La temperatura de transición vítrea es inferior en todos los casos a la de los sistemas que sólo contienen IHPOGly, y disminuye con la proporción de éste glicidilo en la mezcla. Este comportamiento, relacionado con la existencia en estas estructuras de un grupo P=O fuertemente polar, será discutido en el capítulo siguiente. La entalpía de reacción, que varía entre 130 y 137 KJ por mol de diglicidilo, se mantiene prácticamente constante y es muy similar a la obtenida cuando se utiliza únicamente IHPOGly en relación estequiométrica. Es decir, este parámetro resulta más dependiente de la relación novolaca/epóxido que de la naturaleza del epóxido utilizado. La mayor entalpía de reacción en el caso de utilizar la mayor cantidad de epóxido, 1:0.5, podría ser indicativo de que, además de la reacción de la novolaca y el epóxido, tiene lugar algún otro proceso de forma simultánea. Por otra parte, también se puede considerar que una mayor proporción de epóxido produce una disminución en la viscosidad de la mezcla, lo que debería facilitar la reacción y se traduciría en un aumento de la entalpía de reacción.

Tabla 3. 2. Sistemas novolaca-epoxi

Sistema	IHPOGly ¹	HEDGE ¹	Novolaca/epoxi (% peso)	% P en peso	T _{max} (°C) ²	T _g (°C)	Entalpía KJ/mol ³
NI1	0.50	-	40/60	5.6	158	81	137
NI2	0.30	-	51/49	4.5	158	90	127
NI3	0.20	-	61/39	3.6	166	92	116
NI4	0.10	-	76/24	2.2	164	98	114
NIH1	0.33	0.17	43/57	4.0	157	72	134
NIH2	0.17	0.33	45/55	2.2	154	66	132
NIH3	0.12	0.38	46/54	1.6	152	65	130
NIH4	0.04	0.46	48/52	0.5	154	59	134
NH	-	0.50	49/51	0	156	58	137

¹ % molar de glicidilo respecto a la resina

² Temperatura del máximo de la exoterma de entrecruzamiento

³ Entalpía de reacción por mol de diglicidilo

3. 2. 4. Entrecruzamiento de IHPOGly y HEDGE con sistemas novolaca-benzoxazina

Una vez estudiada la reactividad de los sistemas novolaca-IHPOGly-HEDGE se llevó a cabo la reacción de los sistemas novolaca-benzoxazina descritos en el primer capítulo con estos compuestos diglicidílicos (figura 3.33). Como ya se ha comentado, la mezcla de este sistema es comparable a un sistema ternario de resina novolaca, benzoxazina y resina epoxi en el que la resina novolaca se presenta como un endurecedor de la resina epoxi a la vez que como un iniciador de la apertura del anillo de benzoxazina. La incorporación de una resina epoxi de baja viscosidad como el IHPOGly o el HEDGE conduce a un sistema menos viscoso que contiene o no fósforo, haciendo que la eliminación de aire o volátiles sea mucho más fácil. Por otra parte, una

resina con menor viscosidad permite la adición de una mayor cantidad de cargas, manteniendo su procesabilidad, factor importante a tener en cuenta para un uso futuro de este tipo de resinas.

Como se ha mencionado anteriormente, los anillos de benzoxazina homopolimerizan térmicamente generando estructuras fenólicas capaces de reaccionar con los grupos epóxido. Por otro lado, los grupos fenólicos libres del sistema novolaca-benzoxazina son también capaces de abrir el anillo epóxido para dar lugar a la red entrecruzada. Ahora bien, puesto que la reacción de los grupos fenólicos libres tiene lugar a temperaturas entre 120°C y 180°C en presencia de PPh_3 , y que la apertura del sistema novolaca-benzoxazina se produce a temperaturas superiores a 160°C, podría pensarse en una reacción selectiva de los OH libres del sistema novolaca-benzoxazina.

Para estudiar la reacción de entrecruzamiento del sistema novolaca-benzoxazina/IHPOGly se escogieron las resinas NB5 y NB2, de menor y mayor grado de modificación, es decir con un 18% y un 80% de anillos benzoxazínicos respectivamente, y se modificaron las relaciones molares fenol/epóxido, llevando a cabo la reacción en presencia y ausencia de PPh_3 como catalizador.

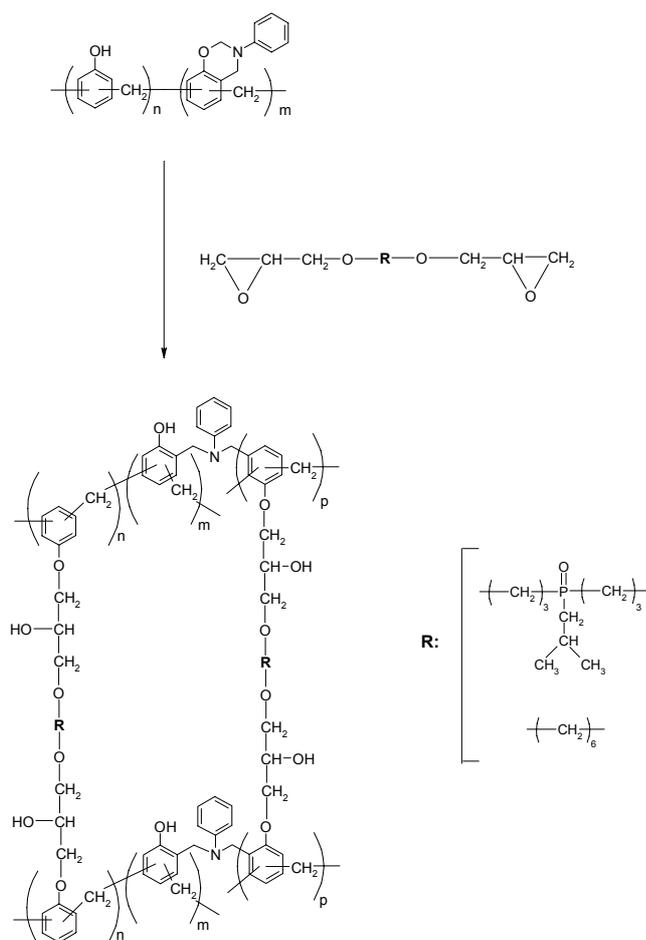


Figura 3. 33. Reacción de entrecruzamiento de IHPOGly y/o HEDGE y novolaca-benzoxazina

Cuando se utilizó la novolaca-benzoxazina modificada al 18% (NB5) con IHPOGly en una relación molar 1:0.5 (figura 3. 34, curva a) se observa por DSC una amplia exoterma entre 100 y 180°C correspondiente a la reacción de los hidroxilos libres, o no modificados, del sistema novolaca-benzoxazina con el anillo oxiránico y a la reacción de apertura del anillo de benzoxazina. Esta asignación se pudo hacer por comparación con la curva correspondiente de NB5 (curva c) y con la del sistema novolaca/IHPOGly 1:0.5 con PPh₃ (curva d). Al utilizar una relación molar fenol/epóxido 1:0.4, se observan pocas variaciones en la curva de DSC (curva b) apareciendo una única exoterma centrada a 141°C atribuida a los mismos procesos mencionados. Por tanto, podemos decir que se observa un comportamiento semejante, tanto cuando se lleva a cabo el entrecruzamiento del sistema que contiene la cantidad

de resina epoxi suficiente para que se produzca la reacción de todos los grupos fenólicos, los iniciales y los generados cuando se abre el anillo de benzoxazina, como cuando se utiliza la cantidad de epóxido necesaria sólo para que reaccionen los grupos fenólicos libres iniciales. Este resultado se puede explicar considerando el alto porcentaje de grupos fenólicos iniciales, dado el bajo grado de modificación, y de resina epoxi utilizada, que reaccionan con facilidad en presencia del catalizador.

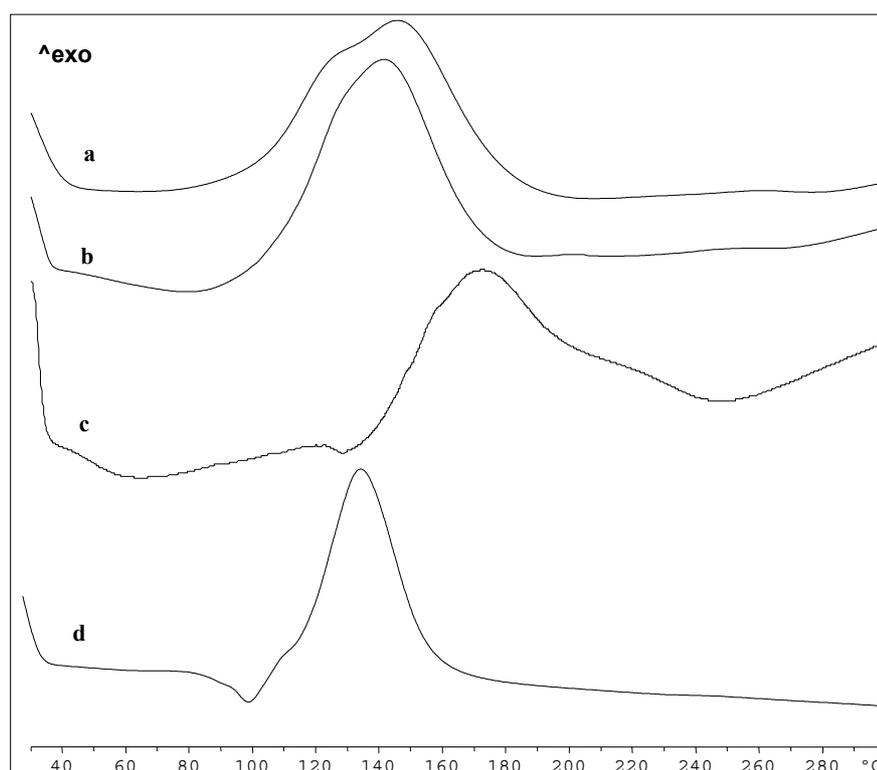


Figura 3. 34. Curvas de DSC (10°C/min) de (a) NB5/IHPOGly 1:0.5 + 10 % PPh₃; (b) NB5/IHPOGly 1:0.4 + 10 % PPh₃; (c) NB5; (d) novolaca/IHPOGly 1:0.5 + 10 % PPh₃

Cuando la resina utilizada fue la NB2, con un alto contenido de anillos de benzoxazina, se obtuvieron curvas calorimétricas que se recogen en la figura 3.35. En la curva a) correspondiente al sistema NB2/IHPOGly en relación molar fenol/epóxido 1:0.5 empleando PPh₃ como catalizador puede observarse la aparición de tres exotermas con $T_{\max} = 170^{\circ}\text{C}$, 252°C y 272°C . Estas exotermas por comparación con los sistemas anteriormente estudiados (curvas g y h, correspondientes a NB2 y al sistema novolaca/IHPOGly, 1:0.5 con PPh₃) pueden asociarse, la de menor temperatura, a la reacción de los grupos fenólicos libres con los grupos epóxido y la de $T_{\max} = 250^{\circ}\text{C}$ a la

homopolimerización de la benzoxazina y a la reacción de los OH generados en este proceso con el anillo oxiránico. Finalmente, la exoterma a 272°C debe corresponder al proceso de isomerización y descomposición del compuesto diglicídico IHPOGly. Es decir, el entrecruzamiento del sistema que contiene la cantidad de resina epoxi suficiente para que se produzca la reacción de todos los grupos fenólicos, los iniciales y los generados cuando se abre el anillo de benzoxazina, tiene lugar a diferente temperatura. Además, no todos los grupos oxiránicos reaccionan en este proceso dado que se observa a elevada temperatura su isomerización y descomposición.

Se estudió también el sistema NB2/IHPOGly en relación molar 1:0.2 y 1:0.1 utilizando también PPh₃ como catalizador (curvas b y c). En estos casos, en que la cantidad de epóxido es menor se observan dos exotermas correspondientes a los dos procesos, la reacción de los OH libres con el epóxido y la apertura de la benzoxazina. Como cabía esperar no se observa la exoterma asociada a la isomerización y descomposición del epóxido, comprobándose la total desaparición del mismo en los procesos anteriores. Las temperaturas de curado de estos sistemas son elevadas observándose que cuanto mayor es la cantidad de epóxido utilizada más se retrasa la apertura de la benzoxazina, lo que podría explicarse teniendo en cuenta que la primera reacción, la reacción de los OH libres con el anillo oxiránico, disminuye el efecto catalítico de los fenoles en la apertura de la benzoxazina. Es por ello que se realizaron estas mismas experiencias sin PPh₃ para comprobar el comportamiento del sistema sin catalizador.

Así, se llevó a cabo un nuevo ensayo con el mismo sistema, NB2/IHPOGly 1:0.5, en ausencia de PPh₃ (curva d) observándose una amplia exoterma a temperaturas intermedias entre los dos procesos comentados anteriormente (curva a) además de la exoterma a elevada temperatura debida a la isomerización y descomposición del IHPOGly. Los ensayos realizados con NB2/IHPOGly 1:0.2 y 1:0.1 (curvas e y f) muestran una única exoterma con una T_{max} similar entre ellos y que puede asociarse con la segunda exoterma de la curvas b y c (el mismo sistema con catalizador). Por tanto, podemos concluir que en ausencia de catalizador no es posible distinguir la

reacción de los distintos grupos fenólicos con el anillo oxiránico aunque las temperaturas de reacción son similares y la reacción del epóxido ha sido completa.

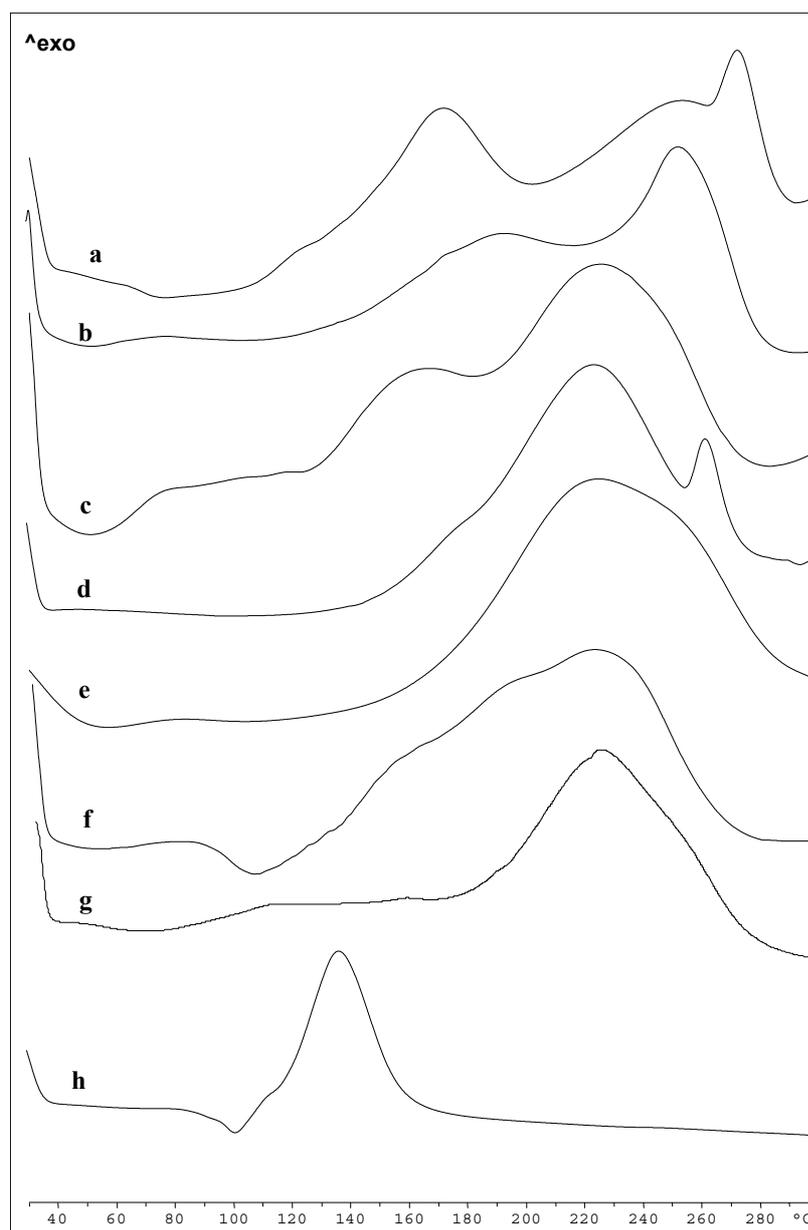


Figura 3. 35. Curvas de DSC (10°C/min) de NB2/IHPOGly + 10% de PPh₃: (a) 1:0.5, (b) 1:0.2 y (c) 1:0.1; NB2/IHPOGly: (d) 1:0.5, (e) 1:0.2 y (f) 1:0.1; (g) NB2; (h) Novolaca/IHPOGly 1:0.5 + 10% PPh₃

Para estudiar la reacción de entrecruzamiento del sistema novolaca-benzoxazina/HEDGE se escogió la resina NB2, de mayor grado de modificación utilizando diferentes relaciones molares. En la figura 3.36 se pueden observar tres curvas de DSC correspondientes a las composiciones 1:0.5, 1:0.2 y 1:0.1 (curvas a, b y c respectivamente) que muestran una amplia exoterma en todos los casos, que por comparación con la exoterma de la curva 3.32f, correspondiente al sistema novolaca/HEDGE 1:0.5, permite comprobar que la reacción entre el glicidilo y el hidroxilo y el proceso de apertura del anillo benzoxazínico tienen lugar simultáneamente. Además, a estas temperaturas también tiene lugar la homopolimerización del HEDGE según se ha comprobado anteriormente (ver figura 3.29).

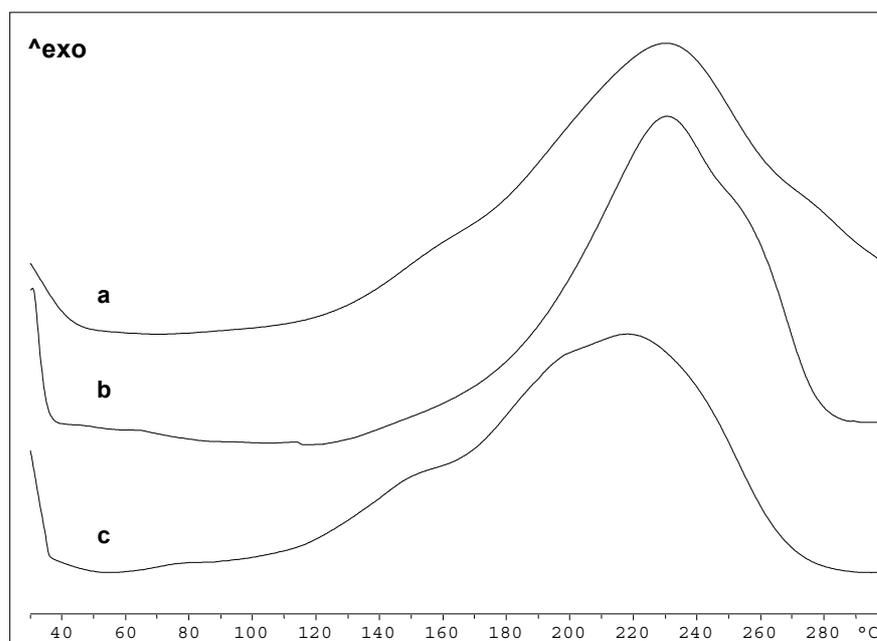


Figura 3. 36. Curvas de DSC (10°C/min) de (a) NBH1; (b) NBH2; (c) NBH3

A continuación, se prepararon muestras que contenían la misma relación molar entre el sistema novolaca-benzoxazina y diglicidilo (1:0.5), variando la relación de HEDGE y IHPOGly para así obtener copolímeros con distinta proporción de fósforo (entre 0 y 4%).

Como se puede observar en la figura 3.37 la reacción de entrecruzamiento tiene lugar a temperaturas similares para todas las muestras. La exoterma, tal y como se ha comentado anteriormente, debe corresponder a la reacción entre el hidroxilo y el anillo oxiránico y a la homopolimerización de la benzoxazina y posterior reacción con la resina epoxi.

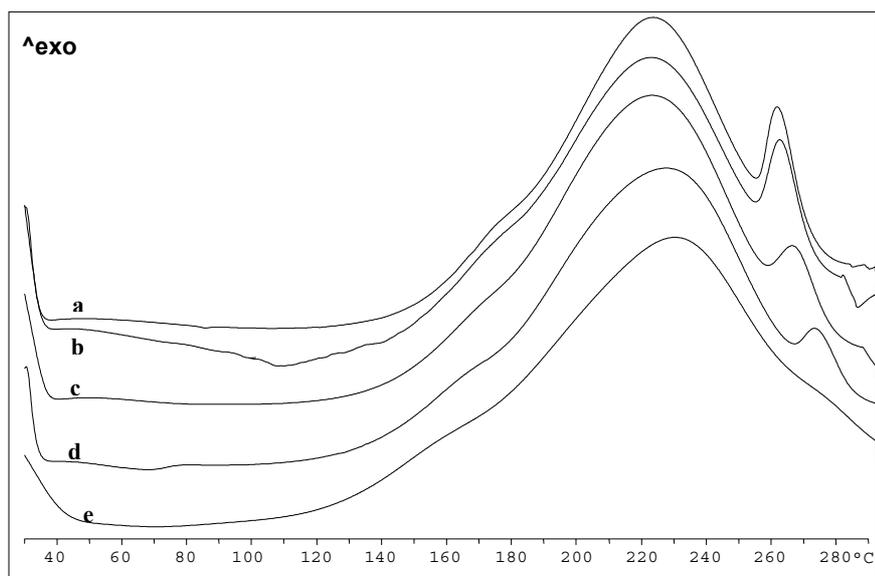


Figura 3. 37. Curvas de DSC (10°C/min) de los sistemas (a) NBI1; (b) NBIH1; (c) NBIH2; (d) NBIH3; (e) NBH1

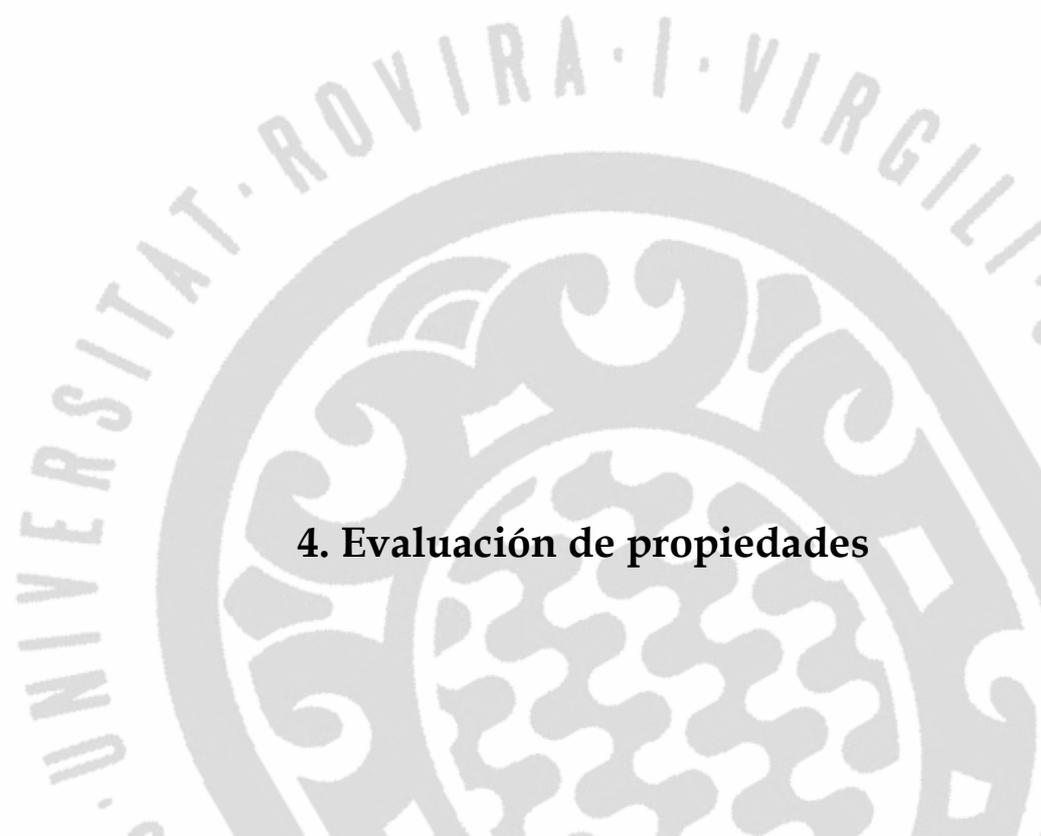
En la Tabla 3.3 se resumen la nomenclatura, composición, porcentaje de fósforo y resultados de la reacción de entrecruzamiento. Como puede observarse cuando la relación NB2/epoxi es 0.5 y hay IHPOGly aparece una segunda exoterma de reacción a temperatura más elevada que correspondería a la ya mencionada isomerización y descomposición de este glicidilo. La presencia de las dos exotermas dificulta un cálculo preciso de las entalpías de reacción. A diferencia de los casos anteriores no se pudo detectar la temperatura de transición vítrea mediante DSC.

Tabla 3. 3. Sistemas novolaca-benzoxazina-epoxi

Sistema	IHPOGly ¹	HEDGE ¹	NB2/epoxi (% peso)	% P en peso	T _{max} (°C) ²
NBI1	0.50	-	56/44	4.1	225; 262
NBI2	0.20	-	76/24	2.2	220
NBI3	0.10	-	86/14	1.3	239
NBIH1	0.38	0.12	58/42	3.1	222; 263
NBIH2	0.25	0.25	60/40	2.2	222; 267
NBIH3	0.12	0.38	63/37	1.1	226; 272
NBH1	-	0.50	65/35	0	231
NBH2	-	0.20	82/18	0	231
NBH3	-	0.10	90/10	0	219

¹ %molar de glicidilo

² Temperatura máxima de la exoterma de entrecruzamiento



4. Evaluación de propiedades

Introducción

La última parte de este trabajo ha consistido en la evaluación de las propiedades térmicas, dinamomecánicas y de retardancia a la llama de los sistemas poliméricos sintetizados. Así, se ha estudiado la estabilidad térmica de los sistemas novolaca-benzoxazina y novolaca-benzoxazina-epoxi relacionando la estructura química y la presencia de fósforo con el proceso de degradación y el resto carbonado a alta temperatura. Las propiedades mecánicas han sido estudiadas por análisis dinamomecánico y se han podido establecer relaciones entre los distintos parámetros y la estructura química y la densidad de entrecruzamiento. Finalmente, la retardancia a la llama se ha evaluado aplicando un test de inflamabilidad indicado para dar una información preliminar sobre la inflamabilidad de un material y su utilización en una aplicación determinada. Este método es utilizado para materiales de uso en electrónica para comprobar su comportamiento al fuego en lo que se refiere al tiempo de quemado, de propagación de la llama, así como el goteo del material cuando arde.

En todos los casos se ha seguido la misma metodología estudiando en una primera etapa las propiedades de los sistemas novolaca-benzoxazina y a continuación la influencia que tiene la copolimerización de estos sistemas con los glicidilos fosforados, evaluándose el efecto que tiene la introducción de fósforo en diferentes porcentajes en la estructura del polímero entrecruzado final, tanto utilizando el mono glicidilfosfinato basado en DOPO como el diglicidilo IHPOGly.

En la tabla 4.1 se resume la composición de las mezclas y las condiciones de curado aplicadas para cada una de las muestras estudiadas junto con la nomenclatura utilizada.

4. Evaluación de propiedades

Tabla 4. 1. Composición y condiciones de curado de los distintos sistemas

Sistema	Mezcla	Resina de partida	Catalizador	Grado de Modificación ¹	DOPOGly ²	IHPOGly ²	HEDGE ²	% P	T(°C) ³ curado	T(°C), t (h) postcurado
NB2c	-	NB2	-	80	-	-	-	0	200	220, 2
NB3c	-	NB3	-	60	-	-	-	0	190	220, 2
NB4c	-	NB4	-	34	-	-	-	0	170	220, 2
NB5c	-	NB5	-	18	-	-	-	0	160	220, 2
NB _i c	NB _i	NB3	p-TSOH	60	-	-	-	0	180	220, 2
NBD1c	NBD1	NB3	p-TSOH	60	0.20	-	-	2.6	180	220, 2
NBD2c	NBD2	NB3	p-TSOH	60	0.40	-	-	4.2	180	220, 2
NI1c	NI1	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.50	-	5.6	150	180, 5
NI2c	NI2	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.30	-	4.5	150	180, 5
NI3c	NI3	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.20	-	3.6	150	180, 5
NI4c	NI4	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.10	-	2.2	150	180, 5
NIH1c	NIH1	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.33	0.17	4.0	150	180, 5
NIH2c	NIH2	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.17	0.33	2.2	150	180, 5
NIH3c	NIH3	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.12	0.38	1.6	150	180, 5
NIH4c	NIH4	Novolaca	PPh ₃	-	-	0.04	0.46	0.5	150	180, 5
NHc	NH	Novolaca	PPh ₃	-	-	-	0.50	0	150	180, 5
NBI1c	NBI1	NB2	-	80	-	0.50	-	4.1	180	220, 5
NBI2c	NBI2	NB2	-	80	-	0.20	-	2.2	180	220, 5
NBI3c	NBI3	NB2	-	80	-	0.10	-	1.3	180	220, 5
NBIH1c	NBIH1	NB2	-	80	-	0.38	0.12	3.1	180	220, 5
NBIH2c	NBIH2	NB2	-	80	-	0.25	0.25	2	180	220, 5
NBIH3c	NBIH3	NB2	-	80	-	0.12	0.38	1.8	180	220, 5
NBH1c	NBH1	NB2	-	80	-	-	0.50	0	180	220, 5
NBH2c	NBH2	NB2	-	80	-	-	0.20	0	180	220, 5
NBH3c	NBH3	NB2	-	80	-	-	0.10	0	180	220, 5

¹ grado de modificación de la resina novolaca-benzoxazina

² moles de glicidilo por mol de resina

³ tiempo de curado 2 horas

4.1. Estabilidad térmica

La susceptibilidad a la degradación térmica de un polímero viene determinada por su peso molecular, grado de entrecruzamiento, estructura de la cadena principal y de los sustituyentes, y grupos finales que posee. Además, también influye la presencia de cargas, pigmentos, estabilizantes, plastificantes y retardantes a la llama. Cuando se supera una determinada temperatura límite, comienzan a producirse los cambios químicos que en la mayoría de los casos conducen a una pérdida de sus propiedades. Existen numerosos métodos que permiten el estudio de esta degradación térmica, que incluyen la medida y seguimiento de las propiedades físicas del material, la detección de cambios químicos o la evaluación de la velocidad de degradación en función del tiempo o la temperatura. Entre las distintas técnicas utilizadas⁹⁹ se encuentran la espectroscopía de infrarrojo (IR), la quimioluminiscencia, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y las técnicas de análisis térmico¹⁰⁰. Entre estas últimas destaca el análisis termogravimétrico (TGA) y la termogravimetría acoplada a diferentes detectores, aunque también se pueden utilizar técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termomecánico (TMA) o el análisis dinámomecánico (DMA). Todas estas técnicas resultan muy ventajosas dadas sus características de rapidez, reproducibilidad, sensibilidad y versatilidad.

La termogravimetría (TGA) se basa en la medida de la variación de masa del material frente al tiempo y/o a la temperatura y permite obtener información tanto sobre la composición de la muestra (volátiles, monómeros, aditivos, cargas, etc.) como sobre su estabilidad térmica y su proceso de degradación. La medida puede llevarse a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno o argón) o bien en atmósfera oxidante (oxígeno o aire) pudiéndose determinar el residuo final, el cual puede ser relacionado con la inflamabilidad de un polímero¹⁰¹. Así, los materiales resistentes a la llama se caracterizan por presentar una elevada estabilidad térmica en condiciones anaeróbicas y un residuo elevado a alta temperatura.

⁹⁹ T. Zaharescu, *Polymer Testing*, **20**, 3 (2001)

¹⁰⁰ E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Vol. 1. Academic Press (1997)

¹⁰¹ D. W. Van Krevelen, *Polymer*, **16**, 615 (1975)

Este residuo forma una capa protectora que limita la producción de gases combustibles y/o humos tóxicos, disminuye el calor de reacción y la conductividad térmica y aumenta de esta forma la inflamabilidad del material.

4. 1. 1. Sistemas novolaca-benzoxazina

Los numerosos estudios llevados a cabo sobre la degradación térmica de las resinas fenólicas^{102,20} prueban que se trata de una degradación oxidativa tanto si la atmósfera es inerte como oxidante, debido al elevado contenido en oxígeno de la propia resina. Estos estudios también identifican los puentes metileno y los grupos hidroxilo como las unidades más susceptibles de experimentar esta degradación oxidante.

En atmósfera de nitrógeno tienen lugar una serie de reacciones de fragmentación y deshidratación, con una posterior oxidación, en la que se forman especies carbonílicas y ácidos carboxílicos debido a los radicales ·OH generados. En presencia de aire, las reacciones tienen lugar mediante la formación de peróxidos, oxidándose el polímero a menores temperaturas y en mayor extensión que cuando es degradado en atmósfera inerte.

La degradación térmica de polibenzoxazinas ha sido ampliamente estudiada por Ishida et al.¹⁰³⁻¹⁰⁶. Los procesos de descomposición térmica se han podido elucidar a partir de la estructura de los productos de descomposición que se recogen en la figura 4.1. Estos productos se pueden agrupar en ocho tipos diferentes de compuestos que a su vez se pueden clasificar en dos categorías. La primera reúne los productos de descomposición primaria tales como derivados bencénicos, aminas, compuestos fenólicos y bases de Mannich que se obtienen directamente de la propia degradación del polímero. El mecanismo propuesto supone escisiones tales como roturas de enlaces C-C-, C-O y C-N de la cadena entrecruzada del polímero. Una segunda categoría

¹⁰² Marcel Dekker, *Thermal Stability of polymers*. Conley RT Ed., New York (1970)

¹⁰³ K. Hemvichian, H. Ishida, *Polymer*, **43**, 4391 (2002)

¹⁰⁴ K. Hemvichian, A. Laobuthee, S. Chiranchanchai, H. Ishida, *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 1 (2002)

¹⁰⁵ H. Y. Low, H. Ishida, *Polymer*, **40**, 4365 (1999)

¹⁰⁶ H. Y. Low, H. Ishida, *J. Polym. Sci: Part B: Polymer Physics*, **36**, 1935 (1998)

agrupa los productos de descomposición secundaria como son derivados benzofuránicos, de isoquinolina, compuestos bifenílicos y fenantridinas. Al contrario de los compuestos de la primera categoría estos cuatro tipos de productos de la descomposición secundaria no están presentes en la estructura inicial del polímero pero su presencia es muy importante para la formación del residuo a elevada temperatura. Es decir, son capaces de experimentar sucesivas deshidrogenaciones, entrecruzamiento y aromatización para formar el residuo carbonado.

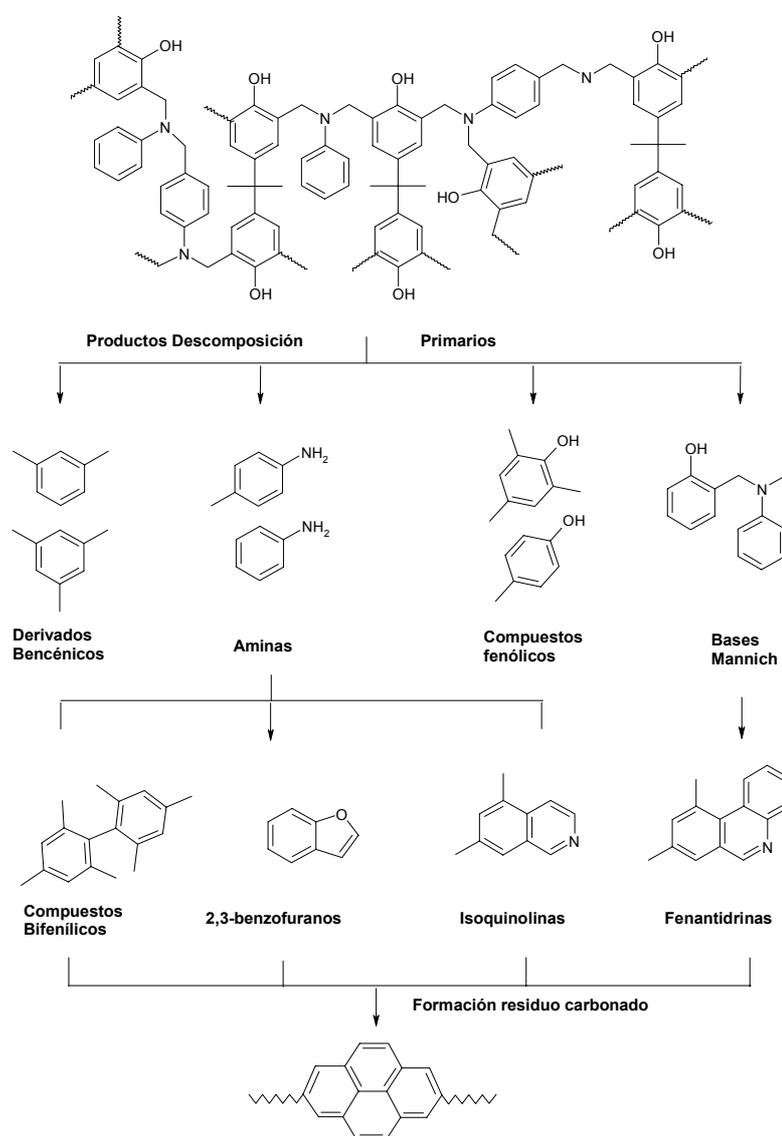


Figura 4. 1. Productos de descomposición térmica de polibenzoxazinas

4. Evaluación de propiedades

Las curvas de TGA de los materiales obtenidos del curado de las resinas novolaca-benzoxazina de distinto grado de modificación, en atmósfera de nitrógeno y de aire, se muestran en la figura 4.2, junto con sus derivadas. En la tabla 4.2 se recogen algunos de los datos de estas curvas: temperatura correspondiente al 5% de pérdida de peso, temperatura a la cual la velocidad de degradación es máxima y residuo a 800°C. Las resinas han sido curadas como se indica en la parte experimental y en las condiciones que se describen en la tabla 4.1.

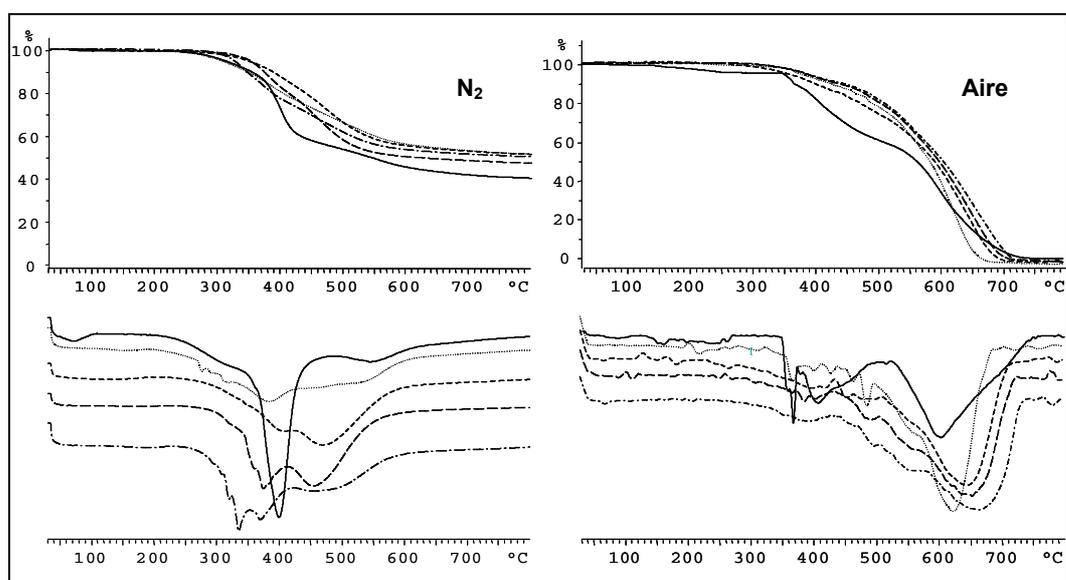


Figura 4. 2. Curvas de TGA y sus derivadas (10°C/min, N₂, aire) de novolaca comercial (—); NB2c (— —); NB3c (---); NB4c (— ·); NB5c (.....)

Tabla 4. 2. Datos termogravimétricos de los sistemas novolaca-benzoxazina

Sistema	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)
Novolaca	341	411; 556	40	356	409; 610	0
NB2c	356	377; 459	47	395	661	0
NB3c	351	410; 472	51	366	650	0
NB4c	331	339; 461	50	396	669	0
NB5c	311	388; 523	52	383	629	0

Como puede observarse, en cuanto a los resultados en atmósfera de nitrógeno la temperatura correspondiente al 5% de pérdida de peso disminuye ligeramente al disminuir el grado de modificación de la resina de partida, que comporta una menor densidad de entrecruzamiento. Hay que destacar que la resina novolaca inicial, no entrecruzada, presenta una temperatura de pérdida del 5% de peso comparable a las de las resinas novolaca-benzoxazina curadas, de acuerdo con el mecanismo de degradación en los sistemas novolaca que se inicia en los puentes metileno y los grupos hidroxílicos. Es decir, parece que la modificación química no aumenta la estabilidad térmica.

Se puede observar un ligero aumento del residuo a 800°C de los sistemas novolaca-benzoxazina respecto a la novolaca no modificada puesto que en el proceso de modificación se introducen restos aromáticos. A pesar de ello, no parecen existir diferencias significativas en el residuo final a 800°C entre los sistemas novolaca-benzoxazina de diferente grado de entrecruzamiento y en todos los casos se obtiene un valor elevado del residuo carbonado, indicativo de una buena resistencia a la llama¹⁰¹.

Los termogramas de la figura 4.2 indican que tiene lugar más de un proceso durante la degradación. Las curvas derivadas muestran una mayor complejidad al pasar de la novolaca inicial a los sistemas novolaca-benzoxazina más modificados. Se observa la aparición de diferentes máximos y el ensanchamiento y solapamiento de los procesos degradativos. La degradación ocurre a menor velocidad y en un intervalo de temperaturas más amplio en los sistemas modificados, lo que resulta ventajoso desde el punto de vista de la inflamabilidad.

Cuando se registran los termogramas de estas mismas resinas en atmósfera de aire se observa que las temperaturas a las cuales ha tenido lugar el 5% de pérdida de peso son mayores que en nitrógeno, lo que demuestra una mayor estabilidad térmica en esta atmósfera. Una posible explicación puede ser el que durante la pirólisis oxidativa se forman nuevas estructuras que retrasan la degradación. Además, la forma de las curvas derivadas en este caso muestra que el proceso más importante tiene lugar a temperaturas superiores a 600°C para todas las resinas, correspondiendo a la

degradación oxidante del resto carbonado. Como era de esperar, cuando el proceso tiene lugar en aire se observa la total degradación de las muestras a 700°C.

4. 1. 2. Sistemas NB3 modificados con DOPOGly

Tal y como se ha comentado, el análisis termogravimétrico de los sistemas novolaca-benzoxazina con diferente grado de modificación no muestra diferencias significativas en su estabilidad térmica. Para estudiar el efecto de la incorporación de fósforo en la estructura del sistema novolaca-benzoxazina entrecruzado, se compararon el sistema NB3 entrecruzado utilizando p-TSOH como catalizador (NBtc) y los sistemas NB3 modificados con diferentes proporciones molares de DOPOGly (NBD1c y NBD2c) según se especifica en la tabla 4.1. En la figura 4.3. se recogen sus curvas de TGA y sus derivadas en atmósfera inerte y oxidante.

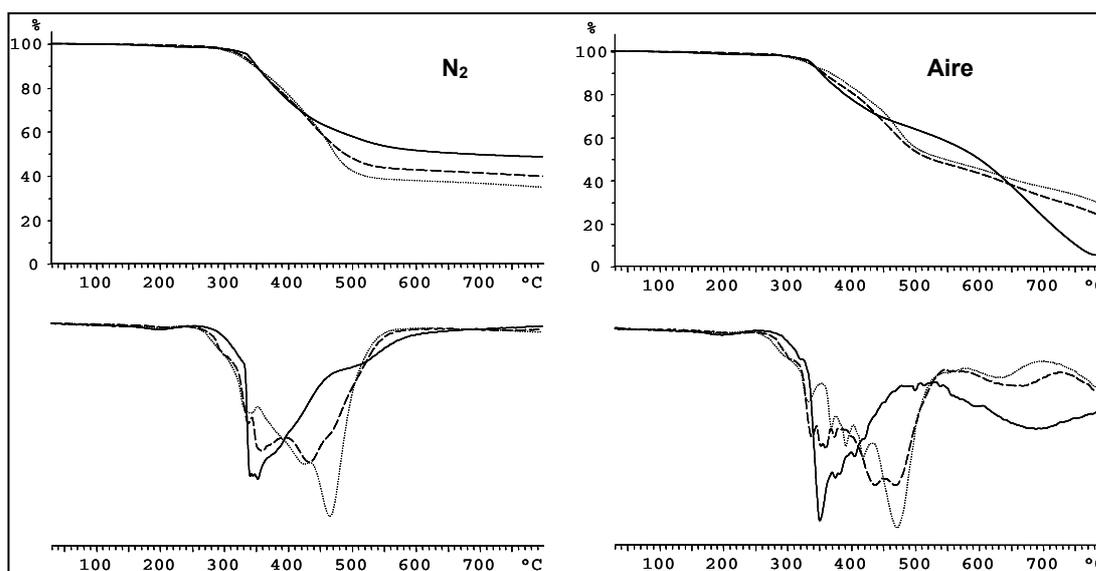


Figura 4. 3. Curvas TGA y sus derivadas (10°C/min, N₂, aire) de NBtc (—); NBD1c (— —); NBD2c (.....)

Los valores de la temperatura del 5% de pérdida de peso, la temperatura de la velocidad máxima de pérdida de peso y el residuo a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno y de aire se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4. 3. Datos termogravimétricos de los sistemas novolaca-benzoxazina-DOPOGly

Sistema	P (%)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
		T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)
NBtc	0	337	353	49	340	351; 690	0
NBD1c	2.6	326	359; 433	40	331	360; 437; 637	23
NBD2c	4.2	320	352; 466	35	327	370; 471; 660	28

Las temperaturas de descomposición (temperatura a la que se produce el 5% de pérdida de peso) de las resinas novolaca-benzoxazina-DOPOGly indican que no son tan estables térmicamente como la resina NB3 de partida. Además, las temperaturas del 5% de pérdida de peso en aire son algo mayores que en nitrógeno y disminuyen al aumentar la cantidad de fósforo. Este comportamiento se ha observado en otros termoestables que contienen fósforo y se corresponde con una menor estabilidad térmica de los enlaces C-P comparados con los enlaces C-C⁷⁰.

Las curvas derivadas de la figura 4.3, en atmósfera inerte muestran la aparición de una segunda etapa de degradación en las muestras que contienen fósforo. Mientras el contenido de fósforo no parece tener influencia en el primer pico de descomposición, el máximo de la segunda etapa aparece a temperaturas mayores y con mayor velocidad de pérdida de peso, al aumentar el contenido de fósforo. En atmósfera oxidante el comportamiento observado resulta similar en lo que se refiere a las primeras etapas, pero mientras que el sistema NBtc presenta una segunda degradación los sistemas NBD1c y NBD2c presentan además un tercer proceso degradativo. Este último proceso, en cada caso, corresponde a la oxidación del residuo formado y aparece a temperaturas superiores a los 500°C.

La aparición de una etapa de degradación en el intervalo entre 400 y 500°C y el aumento de la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de pérdida de peso al aumentar el porcentaje de fósforo, parece indicar un retraso en el proceso de degradación, tal y como se ha observado en otros sistemas poliméricos fosforilados⁷³

demostrando que este heteroátomo desempeña un papel importante en la mejora de la retardancia a la llama de estos sistemas.

Los datos termogravimétricos muestran que el residuo a alta temperatura en atmósfera de nitrógeno es elevado en todos los casos, aunque no se observa un aumento con la presencia de fósforo. En cambio en atmósfera oxidante se obtienen valores elevados de este parámetro en el caso de los sistemas fosforilados, que aumentan ligeramente con la cantidad de fósforo inicialmente introducida, lo que implica que su retardancia a la llama debería ser elevada, dada la correlación entre estos dos parámetros.

4. 1. 3. Sistemas novolaca-IHPOGly-HEDGE

Los sistemas novolaca-IHPOGly en relación molar 1:0.5, 1:0.3, 1:0.2 y 1:0.1 (NI1c, NI2c, NI3c y NI4c) fueron estudiados por TGA en atmósfera de nitrógeno y de aire, para estudiar el efecto de la diferente proporción de epóxido en la estabilidad térmica de estos sistemas termoestables. Como se puede observar en la figura 4.4 donde se representan los termogramas obtenidos y las curvas derivadas, la descomposición se produce en más de una etapa.

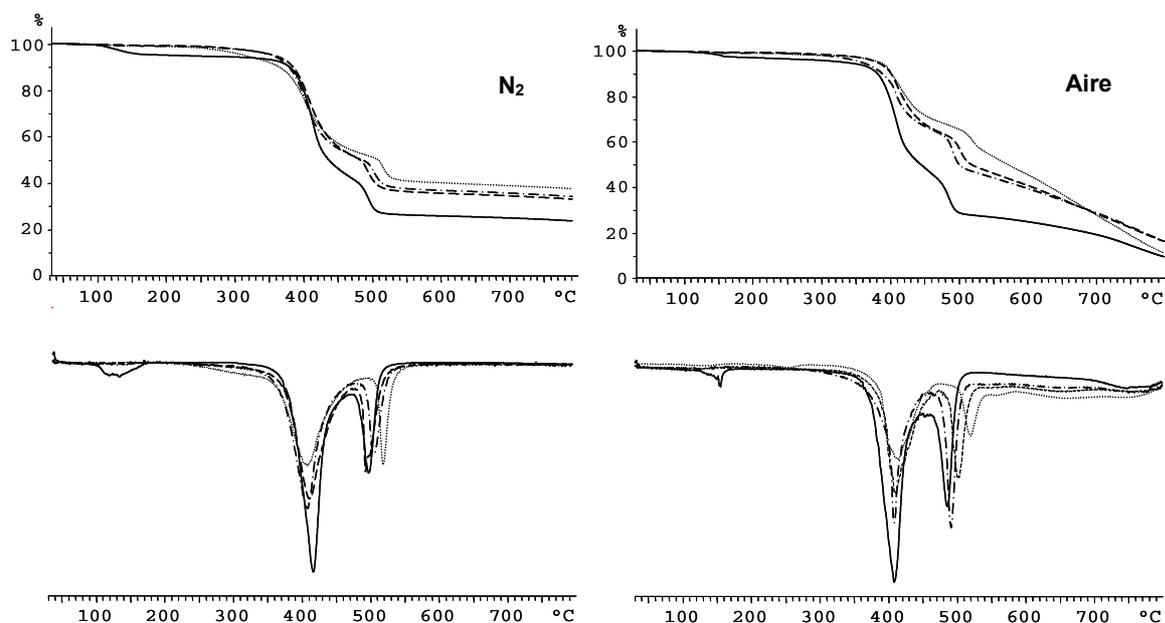


Figura 4. 4. Curvas de TGA y sus derivadas (10°C/min, N₂, aire) de NI1c (—); NI2c (—·); NI3c(— —); NI4c (·····)

En la tabla 4.4 se resumen los datos obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos de las muestras en atmósfera de nitrógeno y de aire. Las temperaturas de inicio de la descomposición en ambas atmósferas aumentan al disminuir el contenido de fósforo de acuerdo con la ya comentada menor estabilidad de los enlaces C-P comparados con los enlaces C-C⁷⁰ y en concordancia con la tendencia observada en el apartado anterior. Sin embargo, en este caso también hay que tener en cuenta que la densidad de entrecruzamiento de las muestras disminuye con la proporción del agente de curado, o sea con el contenido de fósforo introducido en el termoestable.

En atmósfera inerte y oxidante se pueden observar dos etapas de degradación en todos los casos y mientras que el tanto por ciento de fósforo no parece tener ninguna influencia en la primera etapa de descomposición, sí se observa que la segunda etapa se desplaza a temperaturas superiores al disminuir este porcentaje. La forma de las curvas derivadas de los termogramas en aire parece indicar la existencia de una tercera etapa a temperaturas superiores a 600°C, asociada a la oxidación del residuo.

Con objeto de estudiar independientemente de otros factores el efecto que puede ejercer el distinto contenido de fósforo en las propiedades termogravimétricas, se prepararon copolímeros novolaca-epoxi con la misma densidad de entrecruzamiento, utilizando la relación molar 1:0.5, y variando la relación de IHPOGly/HEDGE para introducir diferente cantidad de fósforo (tabla 4.1). Se utilizó también un 1% molar de PPh₃ como promotor de la reacción entre los grupos epóxido e hidroxilo.

En la tabla 4.4 se resumen los datos obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos de las seis muestras en atmósfera de nitrógeno y de aire cuyas curvas y derivadas se recogen en la figura 4.5.

4. Evaluación de propiedades

Tabla 4. 4. Datos termogravimétricos de los sistemas novolaca-IHPOGly y novolaca-IHPOGly-HEDGE

Sistema	P (%)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
		T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)
NI1c	5.6	345	410; 495	26	337	414; 490	10
NI2c	4.5	356	407; 505	34	358	409; 493	16
NI3c	3.6	359	410; 495	33	381	411; 504	15
NI4c	2.2	366	406; 520	37	385	412; 521	11
NIH1c	4.0	357	413; 498	27	334	409; 498	3
NIH2c	2.2	366	418; 520	28	343	411; 526	3
NIH3c	1.6	367	420; 530	28	347	412; 538	1
NIH4c	0.5	367	420	25	344	413	0
NHc	0	367	426	19	350	421; 550	0

Tal y como se ha comentado anteriormente, las temperaturas correspondientes al 5% de pérdida de peso de las muestras que contienen mayor proporción de fósforo son menores.

En atmósfera inerte no se observan diferencias en el residuo a 800°C para estos sistemas, a excepción de la muestra que no posee fósforo en su composición (NHc) y que presenta un residuo menor. Respecto a los ensayos en atmósfera oxidante, se puede constatar que queda un pequeño porcentaje de residuo a elevada temperatura en las muestras que poseen mayor cantidad de fósforo, degradándose completamente la muestra en los casos de una muy baja proporción de fósforo (NIH4c) y del copolímero basado en HEDGE (NHc).

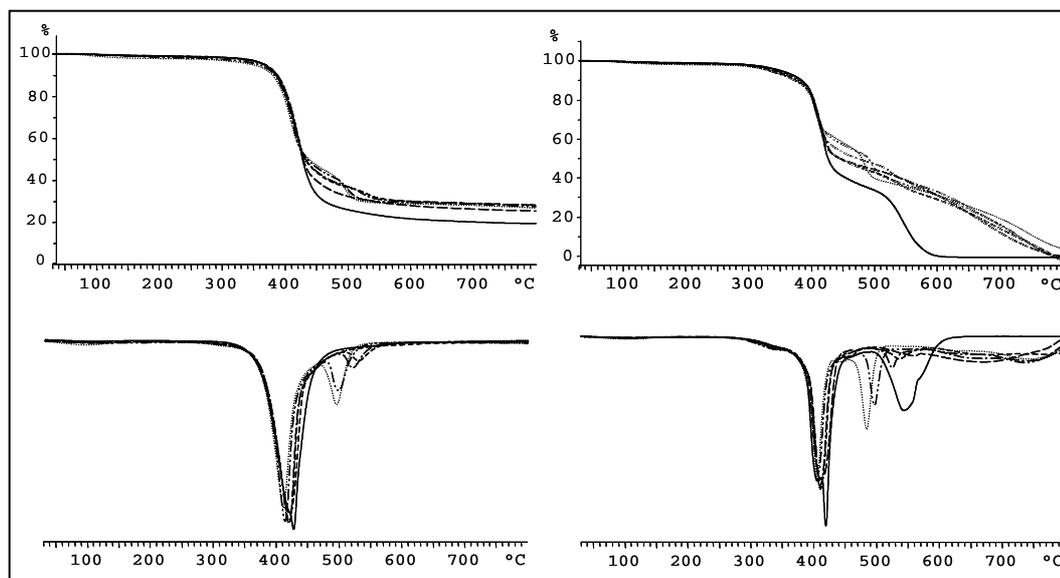


Figura 4.5. Curvas TGA y sus derivadas (10°C/min, N₂, aire) de NI1c (.....); NIH1c (— · ·); NIH2c (— ·); NIH3c (---); NIH4c (— —); NHc(—)

La figura 4.5 muestra las primeras derivadas de las curvas de descomposición de los copolímeros sintetizados. Tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de aire, el contenido de fósforo no parece tener influencia en el primer pico de descomposición. Sin embargo, en atmósfera inerte se puede observar una segunda degradación cuando existe fósforo en el copolímero, cuyo máximo tiene lugar a menor temperatura y con mayor velocidad de pérdida de peso a medida que el porcentaje de fósforo aumenta. En atmósfera oxidante el comportamiento observado resulta algo diferente, ya que el copolímero sin fósforo presenta una segunda degradación y en el caso de los copolímeros con fósforo parece tener lugar hasta un tercer proceso que debe corresponder a la descomposición del residuo formado y tiene lugar entre 550°C y 800°C.

Para ilustrar mejor este último comportamiento, en la figura de 4.6 se representa la velocidad de pérdida de peso respecto a la pérdida de peso de las muestras en atmósfera de aire.

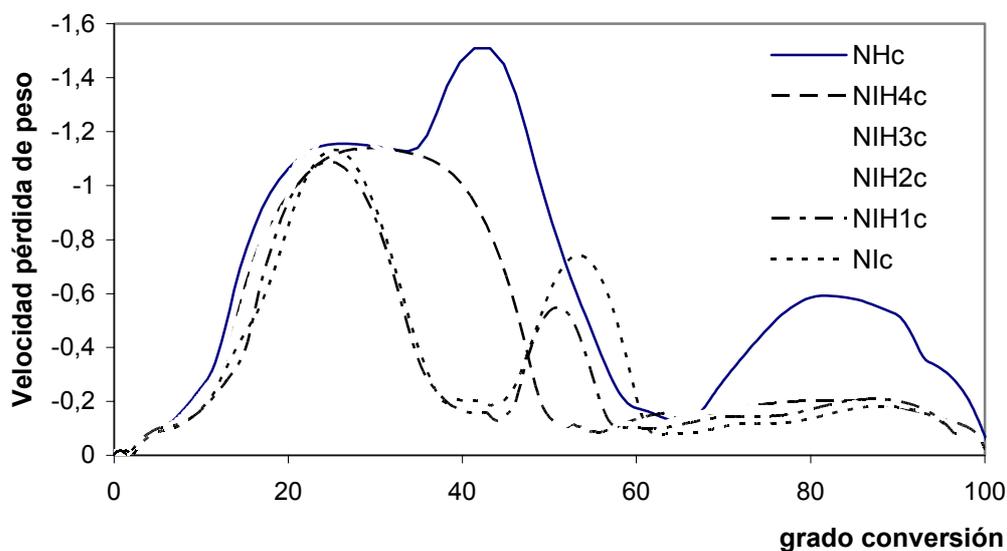


Figura 4. 6. Velocidad de pérdida de peso en función del grado de conversión, en atmósfera de aire, para los copolímeros basados en novolaca-IHPOGly-HEDGE

La muestra NHc que no contiene fósforo presenta tres máximos, alrededor del 25, 40 y 80% de pérdida de peso. El proceso que tiene lugar a temperaturas más elevadas debe corresponder a la oxidación del resto carbonado que conduce a la completa degradación. En el caso de los copolímeros con fósforo se puede observar un proceso común con velocidades de pérdida de peso similares para todas las muestras, que corresponde al 25-30% de pérdida de peso, que coincide con la muestra sin fósforo y que parece no estar influido por el tanto por ciento de fósforo en la resina. Entre el 40 y el 60 % de pérdida de peso se observa un segundo proceso de degradación que tiene lugar a mayor velocidad y que se desplaza a menores pérdidas de peso al aumentar el porcentaje de fósforo. Esto hace pensar que el mecanismo de degradación en atmósfera oxidante presenta variaciones debidas a la presencia de fósforo en la estructura.

Además, puede verse que la velocidad de degradación de las muestras con fósforo es significativamente inferior a la de la muestra sin fósforo para pérdidas de peso superiores al 70%. Este comportamiento está de acuerdo con la forma de actuación del fósforo, que promueve la formación de un residuo intumesciente que dificulta la degradación a elevadas temperaturas en atmósfera oxidante.

Por último, hemos querido resumir el efecto del fósforo en atmósfera inerte y oxidante en la degradación del copolímero con mayor tanto por ciento de fósforo NiC (5.6 % P). Tal y como se puede observar en la figura 4.7, tanto el primer proceso degradativo como el segundo tienen lugar a menores grados de conversión en atmósfera oxidante, lo que parece indicar que el oxígeno acelera la formación del residuo intumescente que no llega a degradar totalmente en presencia de aire.

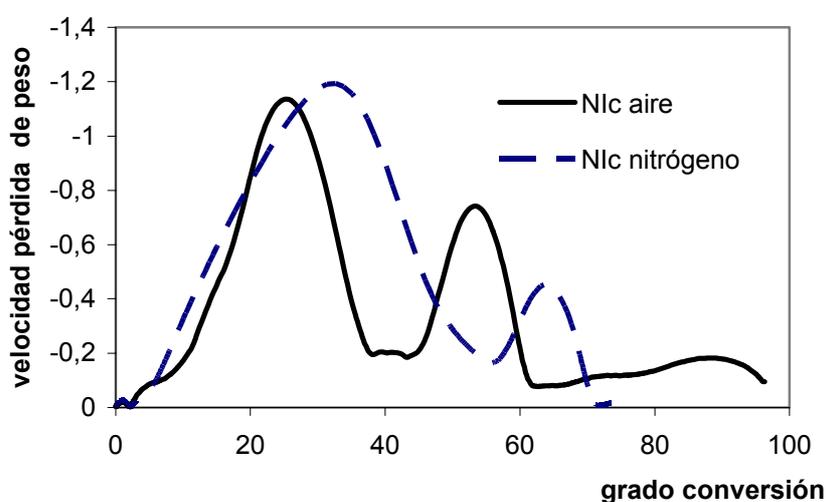


Figura 4. 7. Velocidad de pérdida de peso en función del grado de conversión de NiC en atmósfera de nitrógeno y de aire

4. 1. 4. Sistemas NB2-IHPOGly-HEDGE

Como ya se ha comentado se obtuvieron copolímeros a partir del sistema novolaca-benzoxazina con 80% de anillos de benzoxazina (NB2) y los diglicidilos IHPOGly y HEDGE en diferentes relaciones molares. Se sintetizaron dos tipos de muestras, las primeras derivadas de copolímeros basados en NB2/epóxido, variando la proporción de resina epoxi, y utilizando un único diglicidilo, IHPOGly o HEDGE, (tabla 4.1, NBI1c, NBI2c, NBI3c, NBH1c, NBH2c y NBH3c). Las segundas muestras se obtuvieron en relación estequiométrica NB2/epóxido (relación molar 1:0.5) y variando

4. Evaluación de propiedades

la proporción molar de IHPOGly y HEDGE (tabla 4.1, NBIH1c, NBIH2c y NBIH3c). De esta manera en el primer caso se obtuvieron muestras con distinta densidad de entrecruzamiento y diferente contenido de fósforo. En el segundo caso, para una densidad de entrecruzamiento similar la única variable fue la cantidad de fósforo. En la tabla 4.5 se muestra la proporción en peso de fósforo que contenía cada uno de los copolímeros sintetizados utilizando uno u otro glicidilo y los datos obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos en atmósfera inerte y oxidante.

Tabla 4. 5. Datos termogravimétricos de los sistemas novolaca-benzoxazina-IHPOGly y novolaca-benzoxazina-HEDGE

Sistema	P (%)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
		T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)
NBI1c	4.1	327	450	35	328	465; 628	15
NBI2c	2.2	348	436	42	336	445; 666	22
NBI3c	1.3	360	444	48	358	434; 621	21
NBH1c	0	352	450	46	359	400; 699	0
NBH2c	0	350	397; 463	48	346	382; 447; 706	0
NBH3c	0	345	406; 462	48	347	385; 460; 709	0

En la figura 4.8 se recogen las curvas termogravimétricas y sus derivadas en atmósfera de nitrógeno y de aire respectivamente, de las muestras basadas en NB2/IHPOGly en relaciones molares 1:0.5, 1:0.2 y 1:0.1.

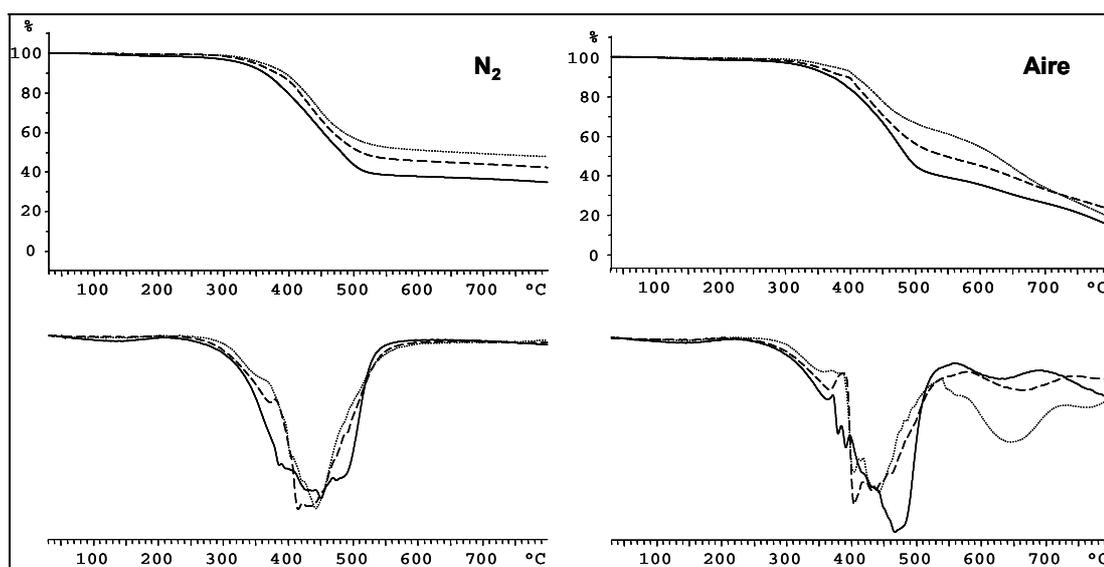


Figura 4. 8. Curvas TGA y sus derivadas (10°C/min, N₂, aire) de NBI1c (—); NBI2c (— —); NBI3c (.....)

Como en los casos anteriores, las temperaturas del 5% de pérdida de peso disminuyen al aumentar el contenido de fósforo tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno, sin que haya diferencias significativas entre ambas atmósferas.

Los residuos a 800°C en atmósfera de nitrógeno aumentan al disminuir la proporción de glicidilo como cabe esperar considerando la naturaleza aromática del sistema novolaca-benzoxazina de partida. En atmósfera de aire los residuos a alta temperatura experimentan pocas variaciones con el contenido de fósforo.

De las curvas derivadas en atmósfera de nitrógeno se desprende que la degradación que se produce a velocidades máximas por encima de 400°C ocurre en un intervalo amplio de temperaturas, sin que existan diferencias significativas en función de la proporción de glicidilo fosforado. Sin embargo, las curvas en atmósfera oxidante muestran al menos dos procesos. El primero que se produce a temperaturas similares a las observadas en atmósfera de nitrógeno, sí que parece depender de la proporción de glicidilo aumentando la temperatura de velocidad máxima de pérdida de peso al aumentar la proporción de fósforo. El segundo proceso, que tiene lugar a temperaturas superiores a 600°C corresponde a la oxidación del residuo formado.

En la figura 4.9 se recogen las curvas termogravimétricas y sus derivadas en atmósfera de nitrógeno y de aire respectivamente de las muestras basadas en NB2/HEDGE en relaciones molares 1:0.5, 1:0.2 y 1:0.1.

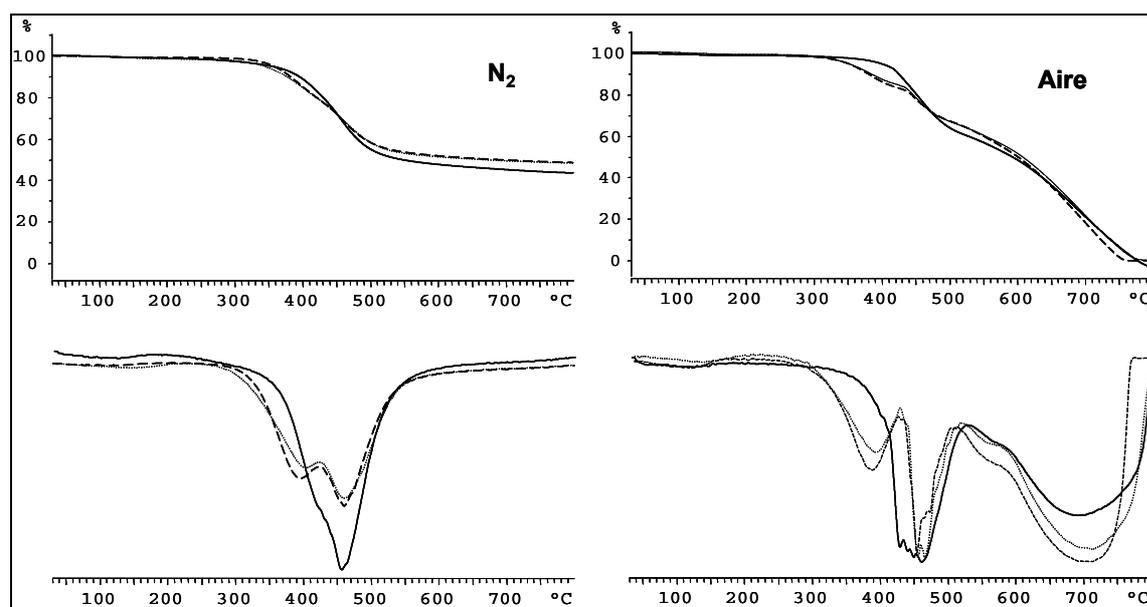


Figura 4. 9. Curvas TGA y sus derivadas (10°C/min, N₂, aire) de NBH1c (—), NBH2c (— —), NBH3c (.....)

Las temperaturas correspondientes al 5% de pérdida de peso son semejantes para los sistemas con distinto contenido de epóxido y distinta densidad de entrecruzamiento y como en el caso anterior, no muestran diferencias significativas bajo atmósfera de aire y de nitrógeno. En atmósfera de nitrógeno, los residuos a alta temperatura, en este caso, no presentan diferencias significativas a pesar de la existencia de una mayor proporción de cadenas alifáticas al aumentar la cantidad de glicidilo. Como era de esperar, bajo atmósfera de aire se produce una pérdida de peso total para todos los copolímeros derivados de HEDGE.

Las curvas derivadas de las termogravimetrías obtenidas en nitrógeno parecen indicar la existencia de dos procesos entre 300 y 500°C, a diferencia de lo que se

observaba en el caso de los glicidilos fosforados. En el caso de la mezcla estequiométrica solo se insinúa el proceso a temperaturas más bajas, siendo el segundo proceso el más importante en todos los casos. En atmósfera oxidante, se distinguen tres etapas, apareciendo una nueva degradación por encima de 600°C que corresponde a la degradación oxidativa del residuo carbonado y que en este caso, a diferencia de lo que ocurre cuando se utiliza IHPOGly, se produce a mayor velocidad hasta llegar a la degradación total.

En la tabla 4.6 se recogen los datos de las muestras basadas en NB2/epóxido en relación estequiométrica, utilizando IHPOGly y HEDGE en diferentes proporciones molares y en la figura 4.10 las curvas termogravimétricas y sus derivadas en atmósfera de nitrógeno y de aire.

Tabla 4. 6. Datos termogravimétricos de los sistemas novolaca-benzoxazina-IHPOGly-HEDGE

Sistema	P (%)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
		T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R. C. 800°C (%)
NBI1c	4.1	327	450	35	328	465; 628	15
NBIH1c	3.1	330	446	38	327	453; 650	15
NBIH2c	2.2	336	443	36	337	437; 661	13
NBIH3c	1.1	340	452	39	342	439; 675	9
NBH1c	0	352	450	46	348	400; 699	0

Las temperaturas de inicio de pérdida de peso (T_{5%}) son semejantes en ambas atmósferas y se observa una disminución de esta temperatura al aumentar la proporción de fósforo, de acuerdo con el comportamiento de los sistemas que contienen enlaces C-P.

4. Evaluación de propiedades

Los residuos a 800°C en atmósfera de nitrógeno oscilan alrededor del 40% y en atmósfera de aire aumentan hasta el 15% al aumentar el contenido de fósforo hasta 4.1%.

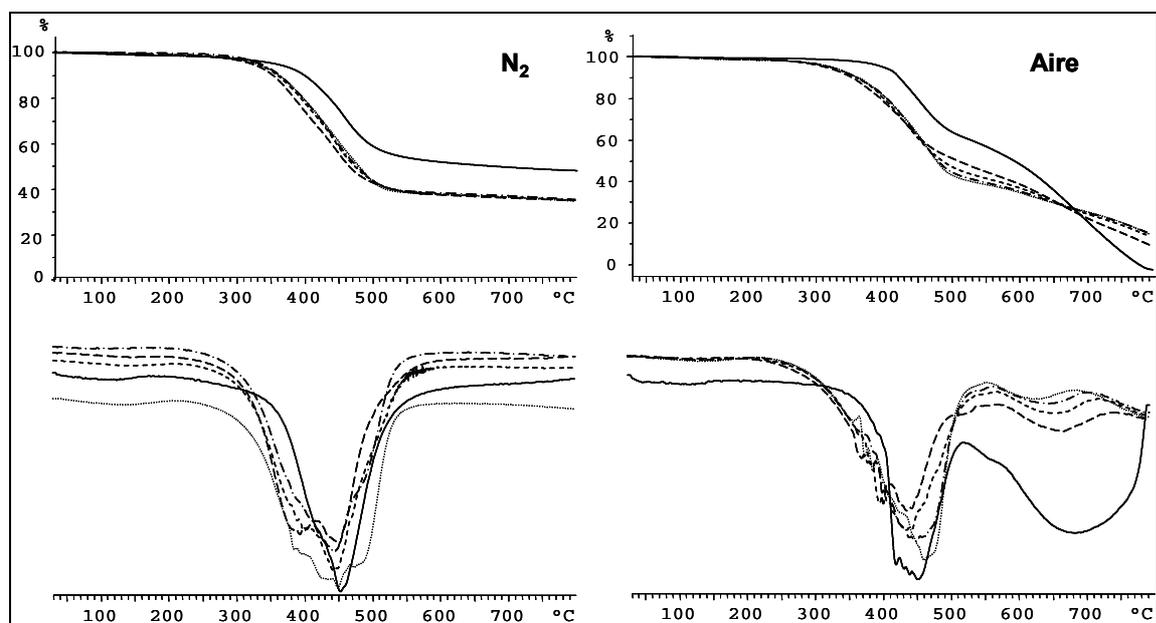


Figura 4. 10. Curvas TGA y sus derivadas (10°C/min, N₂) de NBI1c (.....); NBIH1c (— ·); NBIH2c (- - -); NBIH3c (— —); NBH1c (—)

Las derivadas de las curvas termogravimétricas obtenidas tanto en nitrógeno como en aire, muestran que la descomposición se produce en un amplio intervalo de temperaturas siendo un proceso complejo. En atmósfera oxidante, la última etapa de oxidación del resto carbonado parece producirse a mayor velocidad al disminuir el contenido de fósforo.

Del estudio termogravimétrico de todos los sistemas analizados podemos concluir que la modificación tanto de las resinas novolacas comerciales como de los sistemas novolaca-benzoxazina con glicidilos fosforilados no aumenta su estabilidad térmica dada la incorporación de un enlace C-P menos estable que un enlace C-C.

Los restos a 800°C en atmósfera de nitrógeno han sido mayores para los derivados de los sistemas novolaca-benzoxazina que para los derivados de los sistemas novolaca, de acuerdo a la mayor proporción de restos aromáticos en la red, no observándose variaciones significativas con el distinto contenido de fósforo de los materiales. Sin embargo, en atmósfera oxidante sí que se manifiesta la presencia de fósforo en la existencia de un residuo a alta temperatura, ya que en los casos en que éste heteroátomo no existe la muestra experimenta degradación total.

En los sistemas derivados de novolaca se puede relacionar la presencia de fósforo con la velocidad de degradación a grados de conversión elevados, de acuerdo con la propuesta de formación de un residuo intumesciente. Sin embargo, en los sistemas derivados de novolaca-benzoxazina no se observa este mismo efecto, dado que el proceso de descomposición es mucho más complejo y tiene lugar en un amplio intervalo de temperaturas, sin que las variaciones observadas puedan relacionarse con la presencia de fósforo.

4. 2. Propiedades Dinamomecánicas

El comportamiento dinamomecánico de los materiales fenólicos convencionales ha sido escasamente descrito en la literatura, probablemente debido a la naturaleza extremadamente frágil de estos materiales, lo que hace que en la mayoría de los casos las resinas fenólicas sean comercializadas en forma de sistemas combinados con fibras o cargas, como pulpa de madera, fibra de vidrio o de carbono, que mejoran sus propiedades mecánicas y reducen costes. Las polibenzoxazinas son sistemas que aparecen como una alternativa a las resinas fenólicas convencionales, ya que ofrecen una buena integridad mecánica presentando reordenamientos a temperaturas muy inferiores a su T_g^{34} que son lo suficientemente significativos para producir cambios en las propiedades mecánicas de los materiales.

Uno de los métodos más empleados para caracterizar las propiedades mecánicas de las polibenzoxazinas ha sido el análisis termodinamomecánico (DMTA)¹⁰⁰. Esta técnica nos permite obtener información sobre las propiedades mecánicas de los materiales así como de sus transiciones térmicas, principales y secundarias, las cuales no son identificables por otros métodos de análisis térmico. La técnica se basa en aplicar una fuerza oscilatoria sobre la muestra y evaluar su respuesta, dándonos información sobre su estructura, tanto a nivel local como a nivel global. Estos ensayos se pueden hacer en condiciones isotérmicas a una temperatura prefijada, o bien en condiciones dinámicas, en un intervalo de temperatura. Como los materiales no son completamente elásticos, la deformación que experimenta el material no es instantánea sino que se produce a lo largo del tiempo. Así el módulo medido depende del momento en el que se realice la medida pues las cadenas o sus segmentos tienden a adoptar la configuración de equilibrio que corresponde al estado de tensión aplicada en el proceso conocido como relajación. La tensión aplicada es del tipo sinusoidal y se expresa como:

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

donde σ_0 es la amplitud de la tensión aplicada y ω la frecuencia de la misma durante un tiempo t . Esta tensión provoca una deformación en la muestra de tipo sinusoidal que corresponde a una expresión como la siguiente:

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

donde ε es la deformación en función del tiempo y E el módulo del material. Dada la dependencia lineal de la tensión con la deformación, la misma expresión se puede escribir como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin (\omega t + \delta)$$

donde ε_0 representa la máxima deformación sufrida por la muestra y δ el ángulo de desfase entre la tensión aplicada y la deformación. En la figura siguiente, 4.11, se representa esquemáticamente la tensión aplicada y la deformación que sufre la muestra así como el desfase que hay entre las dos señales debido al tiempo de respuesta del material a la tensión aplicada.

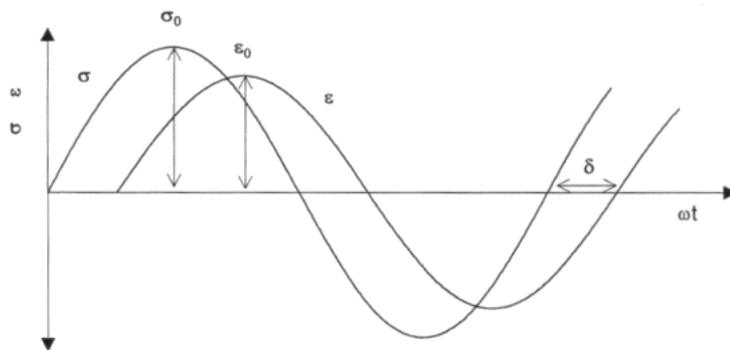


Figura 4. 11. Representación del desfase entre la tensión generada sobre una muestra y la deformación que experimenta por DMTA

La expresión de la respuesta del material se puede escribir como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 [\sin (\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta]$$

A partir de esta ecuación se puede calcular el módulo complejo E^* , el módulo elástico o de almacenamiento E' y un módulo imaginario o de pérdida E'' , medido en pascuales (Pa)¹⁰⁷. El módulo de almacenamiento representa la parte de la energía que el material absorbe en cada ciclo de deformación y que después devuelve al sistema como energía de recuperación, asociándose a la parte del material que se comporta de forma elástica. Por el contrario el módulo de pérdida representa la parte de la energía que no se recupera y que se disipa en forma de calor, asociándose a la parte viscosa del material. La relación entre estos dos parámetros, conocida como tangente de pérdidas $\tan \delta$, refleja la relación entre la energía disipada y la que se almacena en cada ciclo de deformación:

$$E' = \varepsilon_0 \sin \delta \qquad E'' = \varepsilon_0 \cos \delta \qquad \tan \delta = E'' / E'$$

Como ya se ha comentado anteriormente, cuando se aplica una tensión a un material que presenta propiedades viscoelásticas las moléculas o los segmentos que las forman necesitan un cierto tiempo para reorganizarse, el tiempo de relajación $\omega \tau$. En las experiencias dinámicas las propiedades viscoelásticas dependen del producto $\omega \tau$ de forma que para un material determinado si la frecuencia ω varía, también lo harán las propiedades dinamomecánicas. En análisis dinamomecánico se suele trabajar a frecuencia fija y se toma como variable la temperatura dado que a medida que ésta aumenta el tiempo de relajación disminuye. Así, el análisis termodinamomecánico permite también estudiar las transiciones activadas térmicamente que tienen lugar en los materiales. Cuando la medida se realiza a una temperatura inferior a la que tiene lugar la transición, la tangente de pérdidas presenta valores bajos debido a que la frecuencia fijada es mucho mayor que la velocidad a la cual el material tiende hacia el equilibrio, es decir, su tiempo de relajación es mucho mayor. La estructura se comporta de forma rígida y elástica y presenta valores altos para E' . Si por el contrario la medida se efectúa a temperaturas superiores a las de la transición, el sistema alcanza el estado de equilibrio de manera mucho más rápida que la que impone la frecuencia del experimento, es decir, el tiempo de relajación es mucho más pequeño, por lo que $\tan \delta$

¹⁰⁷ K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*. CRC press. Boca Raton. (1999)

y E' presentan valores bajos. En la zona de la transición, a medida que aumenta la temperatura se activa el movimiento molecular de la cadena o de los segmentos involucrados en la transición, implicando un aumento del rozamiento y de la energía disipada, lo que se traduce en un aumento de E'' . Esta situación se mantiene hasta que la frecuencia impuesta coincide con la tendencia del sistema a alcanzar la conformación de equilibrio, punto en el que E'' presenta un máximo, correspondiente al máximo de energía que el sistema puede disipar debido al rozamiento. Superado este máximo, la estructura, que ahora tiene más movilidad, tiende al equilibrio más fácilmente y de forma más rápida que la que impone la frecuencia de deformación, disipando así menos energía y presentando valores cada vez más bajos de E'' .

La activación térmica de las transiciones puede ser descrita por la expresión de Arrhenius, que se muestra a continuación y que describe la dependencia del tiempo de relajación τ con la temperatura¹⁰⁸.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta E / RT)$$

donde τ_0 es el factor pre-exponencial que representa la recíproca de la frecuencia de trabajo, ΔE es la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. La representación del $\ln(\tau)$ frente a $1/T$ genera una pendiente (E/R), a partir del cual se puede calcular la energía de activación asociada a la transición. Esta energía de activación es una fuente de información que permite conocer el grado de empaquetamiento que presenta el termoestable. Así, cuanto más empaquetada sea una red mayor energía de activación se necesitará para que ocurra el proceso de relajación.

En el termograma de DMTA de una polibenzoxazina se distinguen tres transiciones térmicas³⁴ (figura 4. 12).

¹⁰⁸ D. Ferri, M. Lauss, *Macromolecules*, **30**, 6007 (1997)

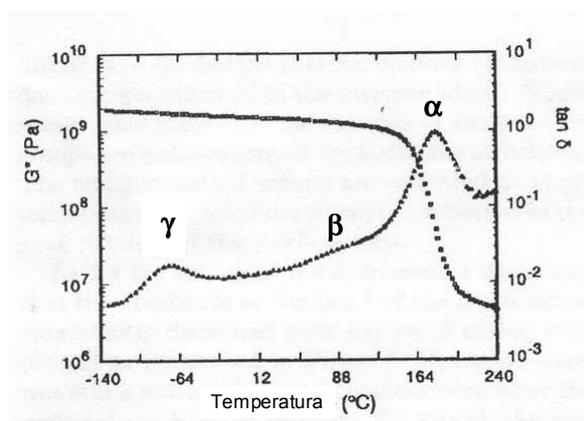


Figura 4. 12. Espectro dinamomecánico típico de una dibenzoxazina basada en bisfenol-A y anilina curada

La transición γ que aparece a temperaturas más bajas, en un intervalo entre -120 y 0°C, está asociada a los movimientos moleculares de los grupos directamente unidos al nitrógeno del puente tipo Mannich, y parece ser independiente de la estructura de la cadena principal. Conforme más voluminoso es el grupo unido directamente al nitrógeno, mayor es la temperatura a la cual se observa dicha transición.

La transición β a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, se relaciona con la formación incompleta de la red entrecruzada, debido a la gran variedad de estructuras intermedias que no se incorporan a la red final o con la existencia de distintas formas de entrecruzamiento.

La transición α asociada a la transición vítrea, aparece a temperaturas que dependen de muchos factores como pueden ser, el entrecruzamiento químico, las imperfecciones de la red entrecruzada o la densidad de empaquetamiento. El valor máximo de $\tan \delta$ es la relación entre la componente viscosa y la componente elástica y refleja la movilidad segmental, resultando indicativa del grado de entrecruzamiento. Además, la anchura del pico de la $\tan \delta$ indica la distribución de temperaturas a las que los distintos segmentos moleculares se ven activados para la transición, y es por tanto orientativa de la homogeneidad de la red.

En este trabajo los experimentos se han llevado a cabo en un modo de deformación tipo flexión con la probeta fijada en un extremo. Para efectuar las medidas

dentro del rango de viscoelasticidad lineal se realizaron ensayos previos para determinar las dimensiones de las probetas y la amplitud de la onda de deformación. Se ha trabajado a una frecuencia fija (1Hz) variando la temperatura, con una amplitud de deformación de 50 μm , con rampas de temperatura a 5°C/min entre -100 y 250°C tal como se detalla en la parte experimental.

4. 2. 1. Sistemas novolaca-benzoxazina

Las propiedades dinamomecánicas de las resinas novolaca-benzoxazina fueron obtenidas en función de la temperatura empezando en el estado vítreo de cada composición hasta llegar al estado caucho del material. El valor del módulo de almacenamiento, E' , de una muestra sólida a temperatura ambiente da información sobre la rigidez del material, es decir, de su resistencia a la deformación, y su variación en función de la temperatura ofrece información sobre las condiciones límite en las que se pueden utilizar los materiales termoestables.

En la figura 4.13 se muestran los módulos de almacenamiento en función de la temperatura para los sistemas novolaca-benzoxazina con diferente grado de entrecruzamiento. Es habitual expresar estos módulos en forma de logaritmo para evidenciar el cambio importante en las propiedades mecánicas durante la transición vítrea. En las curvas registradas pueden apreciarse las tres zonas características: una zona a menores temperaturas, que corresponde al estado vítreo del material y en la que el módulo de almacenamiento no presenta grandes cambios al aumentar la temperatura; la zona de la transición vítrea, en la que las propiedades mecánicas de la resina cambian bruscamente y finalmente una zona a mayores temperaturas, que corresponde al material en estado caucho y que de nuevo presenta una baja dependencia del módulo frente a la temperatura. Como se puede observar en la figura 4.13 el módulo de almacenamiento aumenta conforme aumenta el grado de modificación de los sistemas novolaca-benzoxazina de partida.

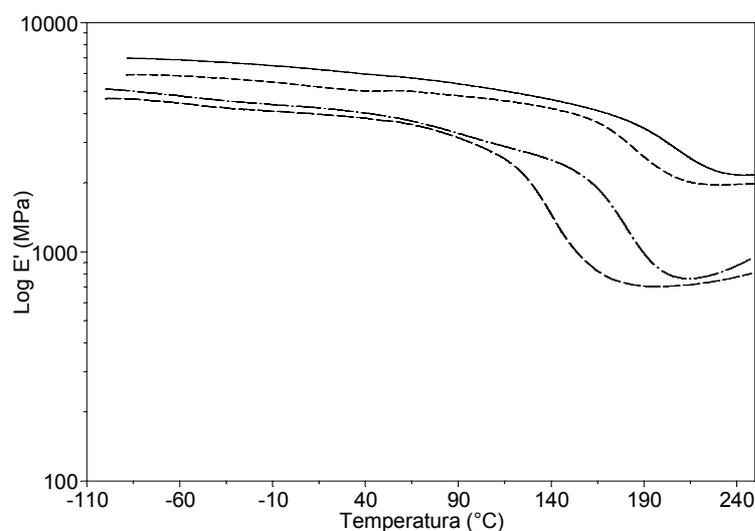


Figura 4. 13. Logaritmo del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de NB2c (—); NB3c (----); NB4c (— · — ·); NB5c (— —)

En el estado vítreo, la dureza se relaciona con los cambios en la energía elástica almacenada al someter el material a pequeñas deformaciones debido a la resistencia al movimiento de los segmentos moleculares. Los polímeros que contienen un mayor número de anillos de oxazina parecen ser los que ofrecen una mayor resistencia a los movimientos segmentales y por tanto son capaces de almacenar mejor la energía elástica, lo que se traduce en un mayor valor del módulo de almacenamiento en el estado vítreo. En general, se relacionan los valores altos de este parámetro con la elevada densidad de entrecruzamiento, aunque algunos autores¹⁰⁹⁻¹¹¹ proponen que esta densidad de entrecruzamiento ejerce poca influencia en la rigidez del material en estado vítreo, que resulta más dependiente del volumen libre, la interacción entre cadenas y el empaquetamiento molecular. En nuestro caso, la flexibilidad de la red entrecruzada y su capacidad para experimentar cambios configuracionales vienen condicionadas en primer lugar por la variación en la estructura química debida a la presencia de grupos fenilo, en mayor número conforme mayor es la modificación de la resina novolaca de partida. Además, la posibilidad de formación de enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares de los sistemas novolaca-benzoxazina debe ser tenida

¹⁰⁹ V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 812 (1985)

¹¹⁰ E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu, *J. Mat. Sci.*, **24**, 69 (1989)

¹¹¹ N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gerard, *Polymer*, **31**, 1245 (1990)

en cuenta también, dado que ambos factores dificultan el movimiento molecular y en consecuencia, deben traducirse en un mayor valor del módulo para aquellos sistemas más modificados.

La variación del módulo de almacenamiento, E' , en función de la temperatura ofrece información sobre las condiciones límite en que se puede utilizar el material termoestable. Al alcanzar temperaturas cercanas a las de la T_g , sus propiedades mecánicas disminuyen bruscamente por lo que es interesante conocer a nivel tecnológico la temperatura a la cual el material comienza a perder las propiedades requeridas para una aplicación determinada. La transición β , aunque en menor medida que la transición vítrea, también contribuye a la disminución de las propiedades mecánicas del retículo. Su efecto en la evolución de E' se manifiesta como una ampliación del intervalo de temperaturas en el que se observa la transición, debido a la proximidad entre la transición principal y la secundaria. En nuestro caso, la influencia de la transición β es tal que lleva a la disminución del valor del módulo a partir de temperaturas alrededor de 50°C.

El módulo de almacenamiento de la zona vítrea está afectado por factores como la historia térmica y por el hecho de que el material no se encuentra en su estado de equilibrio. Por ello, su valor no resulta útil en el estudio de la densidad de reticulación sino que este parámetro debe evaluarse a partir del módulo de almacenamiento en la zona caucho. La densidad de entrecruzamiento de un material termoestable puede ser estimada del plateau del módulo elástico en el estado caucho utilizando la teoría de la elasticidad del caucho¹¹².

$$E' = \phi \nu RT$$

Donde E' es el módulo de almacenamiento en la zona caucho ($T_g + 30^\circ\text{C}$), Φ es denominado "front factor", cuyo valor es la unidad para cauchos ideales, R es la constante de los gases y T la temperatura a la que se efectúa la medición de E' .

¹¹² A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. J. Indictor, *J. Polym. Sci.*, **54**, 175 (1961)

La concentración de cadenas de la red ν es también conocida como densidad de entrecruzamiento o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado. Sin embargo, esta teoría es estrictamente válida para materiales de baja densidad de entrecruzamiento, y puede utilizarse únicamente para realizar comparaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento de termoestables. En la figura 4.13 se observa que el valor de E' en el estado caucho aumenta con el grado de modificación, es decir, la densidad de entrecruzamiento de los termoestables parece aumentar con el contenido de anillos de benzoxazina.

Se puede también analizar el pico de la tangente de pérdida para obtener información cualitativa sobre la estructura del polímero, y en función de la altura y anchura de ésta, es posible evaluar la densidad de entrecruzamiento y la homogeneidad de la red al cambiar la composición del material. Como se puede observar en la figura 4.14, la altura del pico de $\tan \delta$ que se asocia a la densidad de entrecruzamiento, aumenta al disminuir el grado de modificación de los sistemas novolaca-benzoxazina de partida.

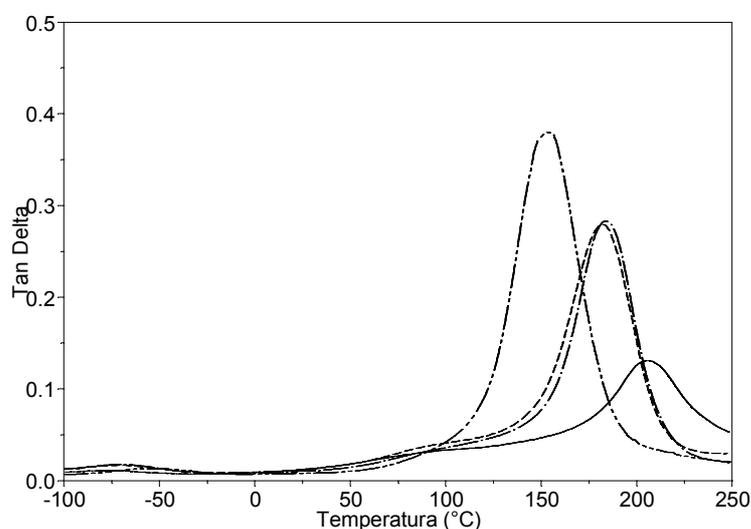


Figura 4.14. Tangente de pérdidas en función de la temperatura de NB2c (—); NB3c (----); NB4c (— · — ·); NB5c (— · — · — ·)

Dado que $\tan \delta$ es la relación entre la componente viscosa y la componente elástica, se puede asumir que la disminución de la altura del pico está asociada a una menor movilidad segmental y a la existencia de un menor número de especies capaces

de experimentar relajación, y por lo tanto es indicativo de un mayor grado de entrecruzamiento de las muestras con un contenido mayor en anillos de oxazina. En general, la amplitud del pico a media altura se hace mayor conforme el número de modos de ramificación aumenta, lo que produce una distribución de estructuras más amplia y por tanto el intervalo de temperaturas en el cual los diferentes segmentos de la red ganan movilidad se hace más grande. En nuestro caso, los sistemas novolaca-benzoxazina de diferente grado de modificación no mostraron diferencias significativas, como puede verse en la figura 4.14.

El análisis dinamomecánico también permite la determinación de la T_g de los materiales entrecruzados, que se detecta como el máximo del módulo de pérdidas (E'') que corresponde a la caída inicial del módulo de almacenamiento desde el valor del estado vítreo al valor del estado caucho. Además, el máximo de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) se asocia también a la T_g y corresponde al punto medio de la variación del módulo de almacenamiento. Los valores de T_g determinados a partir de ambas medidas, junto con los valores obtenidos por DSC se recogen en la tabla 4.7.

Tabla 4. 7. Transiciones térmicas de los sistemas novolaca-benzoxazina

Sistema	Grado de Modificación	Transiciones secundarias			Tg (°C)	
		T_γ (°C)	T_β (°C)	$1/2 \Delta C_p$	E''_{\max}	$\tan \delta_{\max}$
NB2c	80	-80	80	220	199	216
NB3c	60	-72	85	180	170	181
NB4c	34	-72	85	184	183	189
NB5c	18	-56	-	148	133	150

Como cabe esperar la temperatura del máximo de $\tan \delta$ es mayor que la del máximo de E'' . Desde un punto de vista de aplicación práctica este segundo valor es el

más apropiado puesto que corresponde a la temperatura límite de utilización del material. Los valores de Tg obtenidos por DSC son similares a los del máximo de $\tan \delta$.

Se puede observar que las Tg determinadas mediante las dos técnicas siguen la misma tendencia ascendente conforme más reticulada está la resina. Además, la introducción de grupos fenilo al aumentar la modificación de las resinas novolaca debe provocar una disminución de la flexibilidad de la red entrecruzada, limitado la posibilidad de experimentar cambios configuracionales, rotacionales u otro tipo de movimientos segmentales y provocando un aumento de la Tg.

En la figura 4.15 se representa el módulo de pérdidas respecto a la temperatura de la serie de novolacas-benzoxazina sintetizadas.

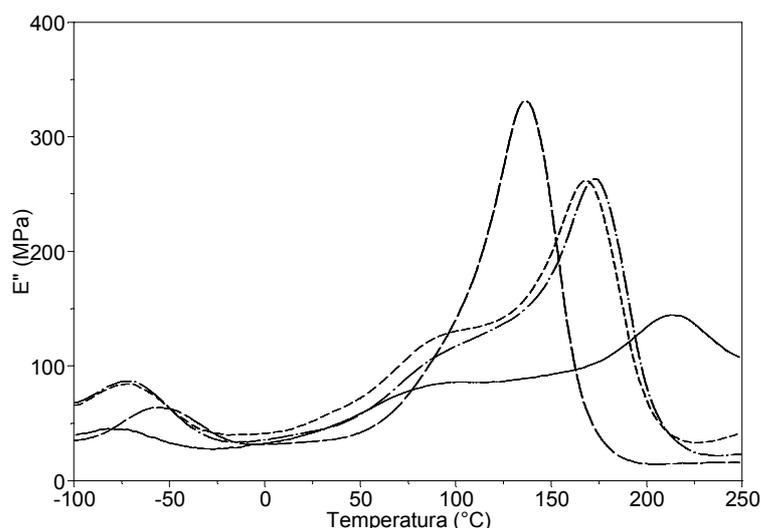


Figura 4. 15. Módulo de pérdidas en función de la temperatura de NB2c (—); NB3c (----); NB4c (— · — ·); NB5c (— —)

Se puede apreciar la existencia de una segunda transición³⁴ que aparece a temperaturas menores que la transición vítrea en los materiales termoestables estudiados. Esta transición β aparece alrededor de 80°C (tabla 4.7), siendo su intensidad mucho menor que la que genera la transición vítrea. Este tipo de transición ha sido atribuida en polibenzoxazinas a la formación incompleta de la red¹¹³. En el caso de la polimerización de una benzoxazina difuncional, la gran variedad de

¹¹³ Y. -X. Wang, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2953 (2002)

ramificaciones y defectos resultantes de la polimerización incompleta al existir dos anillos de oxazina en la molécula de monómero lleva a la existencia de una amplia transición β . En cambio, en los sistemas monofuncionales que solo presentan un anillo de oxazina por molécula de monómero se forman pocas ramificaciones y aparecen pocos defectos, dando lugar a una transición β mucho menos importante. En nuestro caso, hay que tener en cuenta la heterogeneidad de los materiales de partida que incorporan distinto número de anillos de oxazina por molécula de resina novolaca, lo que llevará a la existencia de ramificaciones y defectos en la estructura dando lugar a una amplia transición β . En este sentido, la amplitud de esta transición aumenta con el grado de modificación, así, mientras que para la resina inicial con un 20% de modificación la transición β es prácticamente inapreciable, para la que tiene un 80% de modificación inicial la transición β aparece en un intervalo mucho más amplio.

En la figura 4.15 también se puede observar una tercera transición entre -100°C y 0°C para estos sistemas novolaca-benzoxazina (tabla 4.7). En la literatura se asocia esta transición a los movimientos moleculares de los grupos directamente unidos al nitrógeno del puente tipo Mannich³⁴. Así, se observa que la transición se activa a menores temperaturas cuando el grupo unido al nitrógeno es un metilo en lugar de un fenilo. En nuestro caso, se observa que el movimiento de estos grupos fenilo se activa a temperaturas alrededor de -70°C a excepción de la resina NB5 de menor grado de reticulación.

4. 2. 2. Sistemas NB3-DOPOGly

Se llevó a cabo mediante DMTA el estudio de las propiedades dinamomecánicas de las resinas obtenidas a partir del sistema novolaca-benzoxazina NB3, con un 60% de anillos de oxazina, y DOPOGly en diferentes proporciones molares.

En la Figura 4.16 se muestran los módulos de almacenamiento en función de la temperatura para los sistemas NBtc, NBD1c y NBD2c (tabla 4.1). Tal y como puede observarse, los valores del módulo en el estado vítreo disminuyen conforme aumenta

el contenido de DOPOGly. La introducción del glicidilo fosforado disminuye la capacidad de almacenar energía elástica y lleva a una estructura menos resistente a los movimientos segmentales. Como ya se ha comentado, el valor del módulo parece ser más dependiente del volumen libre, la interacción entre cadenas y el empaquetamiento molecular que de la densidad de entrecruzamiento. En este caso, el igual contenido de anillos de benzoxazina hace pensar que esta densidad de entrecruzamiento no debería ser muy diferente. Por otro lado, la incorporación de un grupo tan voluminoso como este glicidilfosfinato debe dificultar la interacción entre cadenas y el empaquetamiento molecular. Además, no se debe olvidar que al modificar parcialmente los grupos hidroxilos fenólicos se está reduciendo la posibilidad de formación de enlaces por puentes de hidrógeno por lo que ambos factores disminuyen la rigidez del sistema.

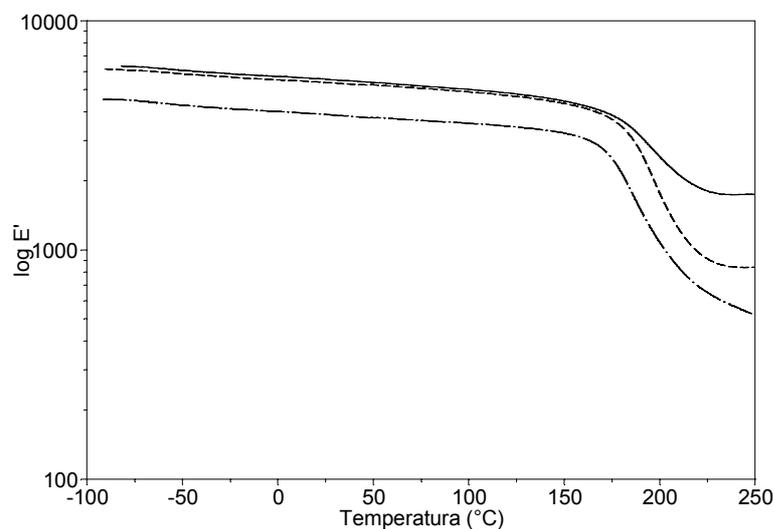


Figura 4. 16. Logaritmo del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de NBtc (—); NBD1c (----); NBD2c (— · — ·)

Se puede observar que el valor del módulo de almacenamiento en el plateau del estado caucho disminuye conforme aumenta el contenido en DOPOGly, lo que significa que la densidad de entrecruzamiento de los copolímeros disminuye al aumentar la proporción del glicidil fosfinato.

En la tabla 4.8 se recogen los valores de las transiciones térmicas de estos materiales. Como puede verse el valor de las T_g de estos sistemas novolaca-benzoxazina-DOPOGly, determinadas tanto por DSC como DMTA (a partir de E'' y tan

δ) disminuye ligeramente al aumentar la cantidad de DOPOGly introducida. Esta tendencia puede ser causada por los impedimentos estéricos del grupo voluminoso DOPO, que puede disminuir la densidad de entrecruzamiento y en consecuencia disminuir la Tg de los polímeros finales¹¹⁴. Es decir, la presencia del glicidilo, voluminoso, parece dificultar el proceso de entrecruzamiento.

Tabla 4. 8. Transiciones térmicas de los sistemas NB3-DOPOGly

Sistema	Transiciones secundarias			Tg (°C)	
	T _γ (°C)	1/2 ΔCp	E'' _{max}	Tan δ _{max}	
NBtc	-54	172	190	195	
NBD1c	-52	173	191	199	
NBD2c	-63	165	181	187	

Al analizar el pico de la tan δ se puede observar que la altura de la señal es mayor para los sistemas que contienen DOPOGly, indicando una mayor movilidad y la existencia de un mayor número de especies capaces de experimentar relajación y por tanto una menor densidad de entrecruzamiento (figura 4.17).

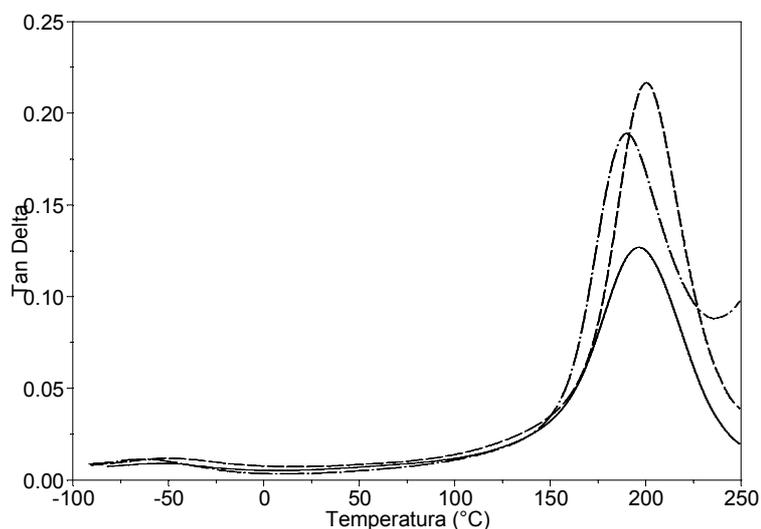


Figura 4. 17. Tangente de pérdidas en función de la temperatura de NBtc (—); NBD1c (----); NBD2c (— · — ·)

¹¹⁴ Y. L. Liu, *Polymer*, **42**, 3445 (2001)

La transición β no se detecta en la representación del módulo de pérdidas frente a la temperatura (figura 4.18). Esta transición, que ha sido atribuida a la formación incompleta de la red y a la existencia de gran número de ramificaciones cortas y defectos, sí podía observarse en el caso del sistema NB3c, curado sin catalizador, pero no se observa en el caso de NBtc, en el que si se ha utilizado catalizador, es decir, la presencia de éste parece modificar la estructura de la red entrecruzada consiguiéndose una mayor homogeneidad del material. Las resinas modificadas con DOPOGly a pesar de presentar una aparente menor densidad de entrecruzamiento no muestran tampoco esta transición β .

Se detecta una transición a temperaturas alrededor de -50°C que puede ser atribuida tanto a la activación de los movimientos moleculares de los grupos fenilo directamente unidos al nitrógeno del puente tipo Mannich, como a los fragmentos $-\text{[CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O]-}$ resultantes de la apertura del anillo oxiránico.

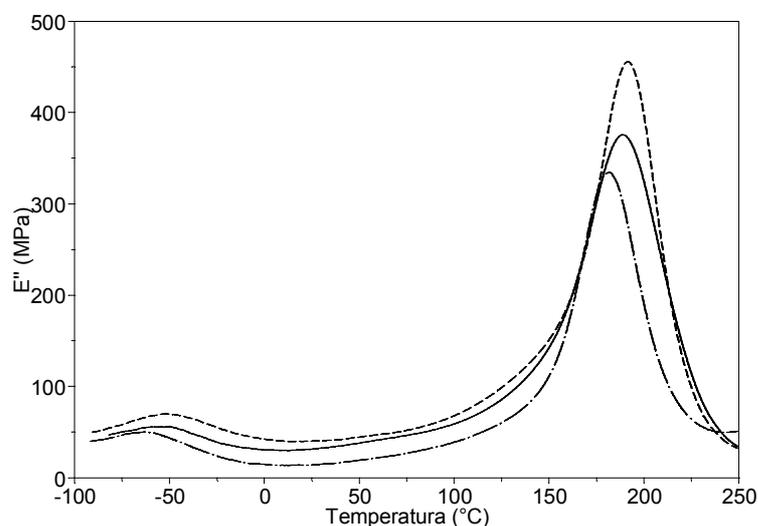


Figura 4. 18. Módulo de pérdidas en función de la temperatura de NBtc (—); NBD1c (----); NBD2c (— · — ·)

4. 2. 3. Sistemas novolaca-IHPOGly

Se analizaron las propiedades dinamomecánicas de los copolímeros epoxi-novolaca basados en IHPOGly obtenidos con relaciones fenol/epóxido 1:0.1, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.5 (tabla 4.1). En el caso del copolímero de relación 1:0.1 (NI4c), la elevada proporción de resina novolaca frente al epóxido lleva a muestras extremadamente frágiles, de acuerdo con la naturaleza de los materiales fenólicos convencionales. Sin embargo, para los demás copolímeros ha sido posible obtener muestras con la suficiente integridad mecánica para ser estudiados por DMTA. En la figura 4.19 se representa el módulo de almacenamiento de estos copolímeros a excepción del NI4c.

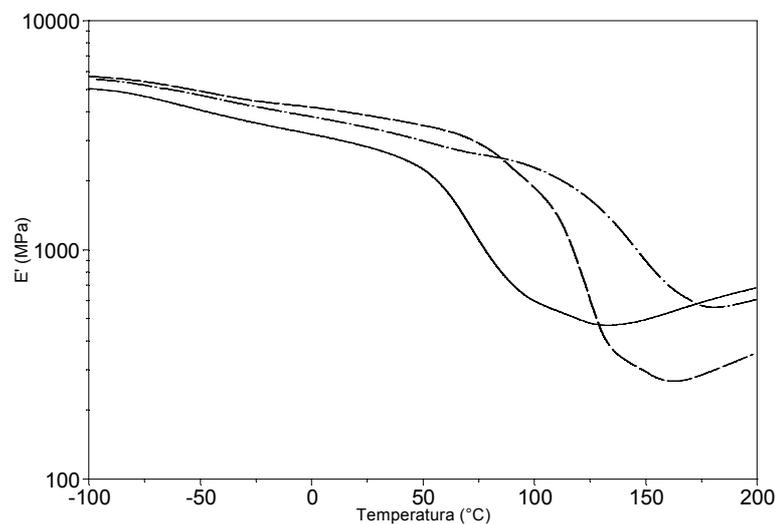


Figura 4. 19. Módulo de almacenamiento en función de la temperatura de NI1c (—); NI2c (— · — ·); NI3c (— —)

Como ya se ha mencionado anteriormente, la densidad de entrecruzamiento no es el único factor que afecta a las propiedades físicas de estos materiales. En principio cabe esperar que esta densidad de entrecruzamiento disminuya con la proporción de resina epoxi, pero al mismo tiempo las fuerzas intermoleculares aumentan debido al mayor número de enlaces por puentes de hidrógeno, que se pueden formar al existir una mayor cantidad de grupos hidroxilo libres. Además, la presencia de un grupo de polaridad elevada como es el óxido de fosfina facilita las interacciones intermoleculares

4. Evaluación de propiedades

con el hidroxilo. Así, las composiciones con menor densidad de entrecruzamiento presentan mayor capacidad de formación de estos enlaces secundarios lo que se traduce en valores mayores del módulo de almacenamiento en el estado vítreo. En estas curvas se aprecia también que el valor del módulo en el estado caucho sigue la tendencia esperada, es decir, al aumentar la densidad de entrecruzamiento aumenta el valor del módulo.

En la tabla 4.9 se recogen los valores de la Tg determinados por DSC y DMA. Como se puede observar este valor pasa por un máximo para la composición 1:0.3, es decir, el mayor valor de Tg no se corresponde con la mayor densidad de entrecruzamiento, lo que podría explicarse por el hecho de que en estos sistemas que contienen óxidos de fosfina la naturaleza química de la red domina las propiedades, incluso a elevada temperatura, creando enlaces por puentes de hidrógeno que se comportan como puntos de entrecruzamiento físico.

Tabla 4. 9. Transiciones térmicas de los sistemas novolaca-IHPOGly

Sistema	Transiciones secundarias		Tg (°C)		
	T _β (°C)	1/2 ΔCp	E'' _{max}	Tan δ _{max}	
NI1c	-68	81	72	82	
NI2c	-67	90	125	134	
NI3c	-59	92	109	126	

En la figura 4.20 se recogen las curvas del módulo de pérdidas de los distintos copolímeros. Se puede apreciar la existencia de una transición a temperaturas alrededor de -60°C que se puede asociar al movimiento de segmentos $-\text{[CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O]-}$ resultantes de la apertura del epóxido¹¹⁵.

¹¹⁵ X. Yang, P.C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, **25**, 2156 (1992)

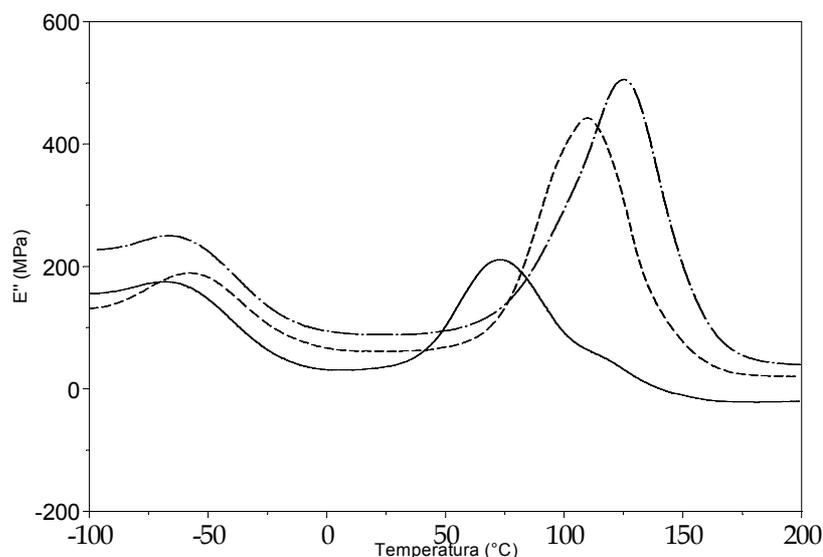


Figura 4. 20. Módulo de pérdidas en función de la temperatura de NI1c (—); NI2c (— · — ·); NI3c (----)

4. 2. 4. Sistemas NB2-IHPOGly-HEDGE

Se analizaron las propiedades dinamomecánicas de los sistemas novolaca-benzoxazina-IHPOGly, novolaca-benzoxazina-HEDGE y novolaca-benzoxazina-IHPOGly-HEDGE obtenidos por entrecruzamiento de la resina novolaca modificada al 80% con anillos de benzoxazina y diferentes proporciones de glicidilos (Tabla 4.1).

El comportamiento dinamomecánico de los sistemas novolaca-benzoxazina copolimerizados con diglicidilos viene determinado por diversos factores. La adición de epóxido al sistema benzoxazínico debe llevar a redes con un mayor grado de entrecruzamiento y con menor cantidad de grupos fenólicos libres capaces de formar fuertes enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares. Por otra parte, la incorporación de unidades de óxido de fosfina, muy polares, aumenta la capacidad de formación de puentes de hidrógeno. Además, resulta difícil estimar la variación de la densidad de entrecruzamiento dada la existencia de dos mecanismos de entrecruzamiento, la apertura de los anillos de benzoxazina y la reacción de los grupos hidroxílicos con los anillos oxiránicos, que conducen a nudos de entrecruzamiento de estructura química muy diferente.

4. Evaluación de propiedades

Todos estos factores hacen difícil la interpretación de los datos obtenidos de la representación de E' , E'' y $\tan \delta$, por lo que no han podido relacionarse con la densidad de entrecruzamiento, la existencia de inhomogeneidades, ramificaciones o defectos resultantes de la polimerización.

Sin embargo, sí se han podido determinar las temperaturas de las diferentes transiciones, que se recogen en la tabla 4.10. Los valores de T_g de estos sistemas, han podido ser determinados solamente por DMTA puesto que por DSC no se observó una variación suficientemente importante de la capacidad calorífica como ser asignada a la transición vítrea.

Tabla 4. 10. Transiciones térmicas de los sistemas novolaca-benzoxazina-IHPOGly, novolaca-benzoxazina-HEDGE y novolaca-benzoxazina-IHPOGly-HEDGE

Sistema	Transiciones secundarias		T _g (°C)	
	T _γ (°C)	T _β (°C)	E'' _{max}	Tan δ _{max}
NBI1c	-71	82	177	180
NBI2c	-71	93	203	210
NBI3c	-80	98	230	235
NBH1c	-76	-	130	140
NBH2c	-77	99	194	201
NBH3c	-80	94	215	221
NBIH2c	-69	-	160	165

Los valores de T_g para tanto para los derivados de IHPOGly como para los derivados de HEDGE aumentan al disminuir la proporción de glicidilo utilizada. En principio, cabría esperar una disminución de este parámetro con la proporción de diglicidilo puesto que la densidad de entrecruzamiento debe disminuir. Sin embargo,

la naturaleza alifática de ambos glicidilos les confiere un efecto plastificante, que aumenta con la concentración de glicidilo. Al comparar los valores de Tg de los materiales con la misma proporción de epóxidos de distinta naturaleza, se observa que las muestras que contienen IHPOGly presentan Tg's ligeramente mayores que las de los derivados de HEDGE, lo que puede relacionarse con la presencia de los enlaces polares P=O de los primeros. El copolímero que contiene ambos glicidilos (NBIH2c) muestra un valor de Tg intermedio entre los valores correspondientes a NBI1c y NBH1c.

También se han podido detectar transiciones secundarias alrededor de 90°C y -70°C que pueden relacionarse respectivamente, como en los casos anteriores, con la existencia de inhomogeneidades en la red y los movimientos moleculares debidos a los grupos fenilo unidos al nitrógeno tipo Mannich, y a los fragmentos resultantes de la apertura del epóxido.

Como resumen del estudio termodinamomecánico llevado a cabo con los distintos sistemas, cabe destacar que la modificación de resinas novolaca con anillos de benzoxazina permite obtener materiales con una buena integridad mecánica, pudiéndose establecer relaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento. Mientras que en el caso de la modificación con un compuesto glicidílico, como el DOPOGly, esta correlación también ha podido realizarse, los resultados obtenidos al utilizar compuestos diglicidílicos, que implican un mecanismo adicional en la reacción de entrecruzamiento, no han permitido establecer dichas correlaciones. En el caso de la modificación de las resinas novolacas con epóxidos también se han conseguido materiales con propiedades mecánicas mejoradas respecto a las resinas novolaca convencionales. En todos los casos, ha sido posible determinar la temperatura de transición vítrea y las temperaturas de las transiciones secundarias que han podido ser relacionadas con la estructura química de los materiales.

4.3. Propiedades retardantes a la llama

El comportamiento al fuego de un material polímero no puede ser evaluado completamente por la simple determinación de algunos parámetros en el laboratorio. Fuego y combustión son procesos sumamente complejos y al menos deberían tenerse en cuenta cuatro aspectos, que están interrelacionados en el proceso total de combustión. Estos aspectos son la ignición, la velocidad de propagación de la llama, la velocidad de desprendimiento de calor y la formación de humos y gases, contribuyendo todos ellos a la combustión y a los peligros asociados con el fuego.

La valoración de la retardancia a la llama se lleva a cabo generalmente usando diferentes procedimientos de tests que han sido estandarizados previamente por organismos nacionales e internacionales. Existen tres categorías: a pequeña escala, en los que se quema una pequeña cantidad de muestra; a media escala, que involucran tests en túneles y paneles radiantes y a gran escala, que proporcionan la mejor reproducción de una situación de fuego real. Evidentemente éstos últimos, además de ser caros, precisan de instalaciones y equipos muy específicos, requieren largos periodos de tiempo y son difíciles de controlar, por lo que los tests a pequeña y media escala son los más ampliamente utilizados.

El objetivo de los ensayos en los que se utilizan tests de laboratorio consiste en determinar si el producto o material retardante al fuego cumple ciertos requerimientos para una determinada aplicación, o proporcionar una medida cuantitativa de la eficacia del retardante para el desarrollo de nuevos materiales resistentes al fuego. Los distintos ensayos pueden clasificarse en cuatro grupos, en función del tipo de material polímero en estudio: plásticos, textiles, materiales de construcción y materiales para aplicaciones específicas como recubrimientos en electrónica o cables eléctricos.

Los tests de retardancia a la llama pueden clasificarse en función de la respuesta del material a uno o más de los parámetros claves, antes mencionados, como la inflamabilidad, el desprendimiento de calor, la propagación de la llama, la producción

de humos, gases tóxicos y corrosivos, la velocidad de carbonización y las propiedades mecánicas a elevadas temperaturas.

Entre las técnicas más ampliamente utilizadas en el laboratorio¹¹⁶ se puede citar: el Índice Limitante de Oxígeno (LOI), método ASTM-D-2683, que determina la concentración mínima de oxígeno para mantener la combustión de un material, el calorímetro de cono, que permite calcular la máxima velocidad de desprendimiento de calor que controla la velocidad de quemado, de pérdida de masa y de ignición, y el test UL-94¹¹⁷ que se aplica especialmente a materiales para la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, y permite determinar el tiempo de quemado, la velocidad de propagación a la llama y el goteo en el quemado del material.

La evaluación de la retardancia a la llama de los materiales sintetizados fue realizada utilizando el test UL-94 V, test de quemado vertical, en el que la llama se aplica en dos intervalos de 10 segundos a la base de la muestra y se establece una clasificación en función del tiempo de extinción, una vez se ha retirado la fuente de ignición, y del goteo de la muestra. Cuando el tiempo de autoextinción para cada aplicación de la llama es igual o inferior a 10 segundos y no se produce goteo la clasificación es V-0, mientras que si el tiempo es igual o inferior a 30 segundos es V-1. Cuando para ese tiempo de autoextinción además se produce goteo, la clasificación es V-2.

En la tabla 4.11 se resumen los resultados obtenidos del test UL 94 V aplicado a las muestras derivadas de los sistemas novolaca-benzoxazina. Como se puede observar los mayores grados de modificación de las resinas novolacas iniciales con anillos de benzoxazina conducen a materiales de grado V-1 mientras que para grados de modificación iguales o inferiores al 40% los materiales son V-0.

¹¹⁶ C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, 5th Ed. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster (1998)

¹¹⁷ Underwriters Laboratories. *UL-94: Standard for Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, 4th ed.; Underwriters Laboratories: Research Triangle Park, NC (1991)

4. Evaluación de propiedades

Tabla 4. 11. Resultados del test UL-94 V para los sistemas derivados de novolaca y de novolaca-benzoxazina

Nombre	1ª Ignición (s)	Goteo Obsv	2ª Ignición (s)	Goteo Obs.	UL-94 V test
NB2c	12, 15, 9, 10	No	1, 0, 0, 0	No	V-1
NB3c	10, 12, 8, 13	No	2, 1, 0, 0	No	V-1
NB4c	2, 1, 5, 4	No	0, 1, 0, 0	No	V-0
NB5c	5, 7, 5, 5	No	0, 0, 0, 0	No	V-0
NBtc	19, 13, 10, 10	No	0, 0, 0, 0	No	V-1
NBD1c	1, 1, 1, 1	No	0, 0, 0, 0	No	V-0
NBD2c	2, 1, 0, 1	No	2, 1, 0, 1	No	V-0
NBI1c	0, 1, 1, 2	No	0, 0, 0, 1	No	V-0
NBI2c	3, 2, 2, 1	No	1, 2, 1, 1	No	V-0
NBI3c	3, 2, 3, 1	No	0, 1, 2, 1	No	V-0
NBH1c	14, 12, 10, 9	No	0, 1, 1, 2	No	V-1
NBH2c	12,8,14,10	No	0, 0, 1, 1	No	V-1
NBH3c	13,15,12,12	No	0, 1, 0, 1	No	V-1
NBIH2c	3, 2, 4, 2	No	1, 1, 0, 1	No	V-0
NI1c	3, 2, 1, 4	No	1, 1, 0, 1	No	V-0
NI2c	0, 2, 1, 1	No	0, 0, 1, 0	No	V-0
NI3c	2, 0, 2, 1	No	0, 0, 1, 1	No	V-0
NH1c	7, 14, 12, 9	No	-	-	-

La adición de un compuesto glicídico fosforado a los sistemas de grado V-1 permite alcanzar grados de retardancia a la llama V-0. De la misma manera, se observa que los sistemas novolaca entrecruzados con glicidilos fosforilados presentan grados V-0 mientras que si la modificación se lleva a cabo con un glicidilo alifático se produce la combustión total del material en la primera ignición.

Finalmente se ha intentado correlacionar los grados de retardancia a la llama de este test con los restos carbonados obtenidos a elevada temperatura en los análisis termogravimétricos, que son considerados por algunos autores,¹⁰¹ como indicativos de la inflamabilidad del polímero. Así, se encuentra descrito que los materiales resistentes a la llama se caracterizan por presentar una elevada estabilidad térmica en condiciones anaeróbicas y un residuo elevado a alta temperatura.

Los sistemas novolaca-benzoxazina presentan en atmósfera de nitrógeno residuos carbonados a 800°C alrededor del 50%, valores muy elevados que no reflejan su diferente comportamiento a la llama. Además, en atmósfera de aire se produce la combustión total de las muestras, lo que tampoco permite establecer una relación entre los dos parámetros mencionados. Al adicionar un glicidilo a estos sistemas novolaca-benzoxazina no se observa variación en el comportamiento comentado, es decir, los restos carbonados son elevados en todos los casos en atmósfera de nitrógeno y no se corresponden con los grados de retardancia a la llama obtenidos. En cambio, en atmósfera de aire, aquellas muestras que contienen fósforo y son V-0 presentan un resto carbonado a 800°C de acuerdo al mecanismo de actuación propuesto para los compuestos organofosforados.

Estas observaciones se pueden ampliar a las resinas novolacas entrecruzadas con epóxido, con la única diferencia de que los restos en atmósfera de nitrógeno son ligeramente inferiores dada la naturaleza alifática de los glicidilos.



5. Parte Experimental

5.1. Reactivos y disolventes

Los disolventes de uso habitual en el laboratorio fueron destilados y secados con los agentes desecantes adecuados en cada caso. La anilina fue destilada sobre hidróxido de potasio a presión atmosférica y almacenada protegida de la luz con tamiz molecular de 4 Å. El formaldehído 35-40% aq. (Panreac), paraformaldehído (Probus), p-cresol (Aldrich) y Bisfenol A (Aldrich), fueron utilizados sin purificación previa.

La resina fenol-novolaca comercial, Bakelite® PF R-02.80.75 y el 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno comercial (DOPO) fueron donados por Aismalibar S.A. El óxido de isobutilbis(hidroxipropil)fosfina (Cyagard RF 1243) fue donado por Cytec Canada Inc.

El bromuro de alilo, el 1,6-hexandiol, la trifenilfosfina (PPh₃), el ácido 1,12-dodecanodicarboxílico y el hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (TBAH) fueron suministrados por Aldrich y fueron usados tal y como se recibieron.

El ácido m-cloroperbenzoico (mCPBA), la epiclorhidrina (ECH), el cloruro de benziltrimetilamonio (BTMA) y el ácido p-toluensulfónico 1-hidrato (p-TSOH) fueron suministrados por Fluka y todos ellos fueron usados tal y como se recibieron.

El sulfato de magnesio anhidro, el bisulfito de sodio y el carbonato potásico fueron suministrados por Panreac.

Los agentes de curado 4-(N,N-dimetilamino)piridina (DMAP), trifluoruro de boroetileterato (BF₃·Et₂O) y el trifluoruro de boroetilamina (BF₃·MEA) fueron suministrados por Aldrich y usados sin purificación previa.

5. 2. Técnicas de caracterización

Análisis elemental

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un microanalizador Carlo Erba EA 1108. Los contenidos de fósforo se determinaron mediante un espectrómetro de emisión de plasma Perkin Elmer 400. Las muestras fueron sometidas previamente al método de digestión correspondiente a la normativa EPA (Environmental Protection Agency) en el apartado de “*Microwave Assisted Acid Digestion*” con el objeto de reducir las interferencias de materia orgánica.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro Midac Prospect-IR. Las muestras fueron preparadas sobre bromuro potásico en forma de pastilla.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P fueron registrados en un aparato Varian Gemini 300 o 400 con transformada de Fourier, operando a 300 MHz o 400 MHz para ^1H , a 75.4 MHz o 100.6 MHz para ^{13}C y 161.9 MHz para ^{31}P . Los disolventes utilizados fueron cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6). Los desplazamientos se indican en ppm tomando como referencia interna el tetrametilsilano (TMS) y las constantes de acoplamiento son expresadas en Hz. Los desplazamientos químicos en ^{31}P se referenciaron externamente con H_3PO_4 .

Puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Büchi 510 Melting Point, utilizando capilares abiertos y por calorimetría diferencial de barrido.

Cromatografía

Para distinguir los diferentes compuestos en cromatografía por capa fina se utilizaron placas de gel de sílice soportadas sobre aluminio 60 F₂₅₄ de Merck. Los compuestos aromáticos fueron identificados mediante luz ultravioleta, mientras que para otros se utilizaron diferentes sistemas de revelado específicos para cada uno de los grupos funcionales de interés.

*Revelador de epóxidos terminales*¹¹⁸: La solución reveladora de epóxidos se preparó a partir de una solución de 5 g de yoduro de sodio y 0.5 g de rojo de metilo en 100 ml de n-butanol seco. El revelado de las placas se realizó por pulverización de la solución sobre la placa eluída y posterior calentamiento de esta. Las señales correspondientes al epóxido terminal destacan en amarillo sobre un fondo rosado.

*Revelador de alcoholes*¹¹⁹: La solución se compone de una mezcla de 0.5 g de vainillina, 2 ml de H₂SO₄ y 100 ml de éter dietílico. El revelado de las placas se realizó por inmersión y posterior calentamiento hasta 120-180°C. Las señales correspondientes a los grupos alcohol aparecen como manchas negras sobre un fondo marrón.

En la cromatografía flash se utilizó sílica-gel 60 ACC Chromagel con un tamaño de partícula entre 45 y 70 micrones (10-6 m), arena de mar estéril y se trabajó con presión de aire.

¹¹⁸ J. G. Buchanan, J. C. P. Schwartz, *J. Chem. Soc.* 4773 (1962)

¹¹⁹ J. S. Matthews, *Biochim. Biophys. Acta*, **69**, 163 (1963)

Determinación del equivalente epóxido

La determinación del equivalente epóxido se llevó a cabo utilizando el método de Jay¹²⁰ y Djistra-Dahmen en la variante Ciba¹²¹.

Se pesó una cantidad del epóxido a determinar del orden de 0.001 equivalentes, con la precisión de diezmilésima de gramo, dentro de un erlenmeyer de 100 ml, y se disolvió en 10 ml de cloroformo seco sobre tamiz molecular. Se añadió 10 ml de ácido acético glacial y 2.5 g de bromuro de tetraetilamonio. Se agitó la mezcla mecánicamente hasta la total disolución de los reactivos y se añadieron dos gotas de una disolución acética de violeta cristal. Al mismo tiempo se preparó una disolución de ácido perclórico en ácido acético, a partir de la disolución de 0.1 equivalentes de HClO₄ (8.61 ml) en un volumen de ácido acético que se enrasó a un litro después de añadir 40 ml de anhídrido acético previamente destilado. La disolución de ácido perclórico se estandarizó valorando las disoluciones de peso conocido (aproximadamente 0.16 g) de ftalato ácido de potasio en ácido acético, utilizando como indicador la solución de violeta cristal en ácido acético, y tomando como punto final el cambio a color verde. Finalmente se valoró la disolución de la mezcla con una disolución de ácido perclórico, realizando antes un ensayo en blanco. El equivalente epóxido se calcula a partir de la expresión:

$$E.E. = \frac{W}{(A - B) \times N}$$

donde W es peso de la sustancia problema expresado en miligramos, A es el volumen de ácido perclórico consumido en la valoración de la muestra problema expresado en mililitros, B es el volumen de ácido perclórico expresado en mililitros consumido en la determinación del blanco y N es la normalidad de la disolución del ácido perclórico en ácido acético.

¹²⁰ R. R. Jay, *Anal. Chem.*, **36**, 667 (1964)

¹²¹ B. Dobinson, W. Hoffmann, B. P. Stark, *The determination of epoxy groups*, Ed. Pergamon Press, **40** (1970)

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los estudios calorimétricos se llevaron a cabo con un equipo Mettler DSC821e. El tratamiento de los datos se realizó con el programa STAR de la misma casa comercial. Se trabajó aproximadamente con 5 mg de muestra, utilizando cápsulas de aluminio perforadas y bajo atmósfera inerte (N₂) con un flujo de 100 ml/min. Las experiencias dinámicas para determinar las entalpías de curado de las mezclas preparadas se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min o 20°C/min.

La calibración de temperaturas se llevó a cabo utilizando muestras estándar de indio (p. f. = 156.6°C), plomo (p. f. = 327.4°C) y zinc (p. f. = 419.5°C). El flujo de calor se calibró con una muestra de indio.

Se obtuvieron mezclas homogéneas de los monómeros con los iniciadores por disolución en acetona, metanol o 1,2-diclorometano y evaporando posteriormente el disolvente a vacío a temperatura ambiente.

Termogravimetría (TGA)

Los análisis termogravimétricos se realizaron mediante una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF/1100. Las muestras analizadas pesaban entre 10-15 mg. El intervalo de temperaturas fue entre 30 y 800°C y la velocidad de calentamiento utilizada de 10°C/min. Se trabajó bajo atmósfera de nitrógeno o aire sintético con un flujo de 100 ml/min. Los datos se analizaron utilizando el programa Mettler STAR.

La calibración de la temperatura se realizó utilizando dos estándar de indio (p.f.: 156.6) y aluminio (p.f.: 660.6). Se midieron valores de la temperatura del 5% de pérdida de peso, la temperatura de la velocidad máxima de pérdida de peso y el residuo a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno y aire.

Análisis termodinamomecánico (DMTA)

Los ensayos dinamomecánicos se registraron en un aparato TA DMA 2928, trabajando con la fijación tipo single cantilever¹²² para medir las diferentes transiciones térmicas: módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y tangente de pérdida ($\tan \delta$) en un intervalo de temperatura entre -100 y +250°C. Se trabajó a velocidades de calentamiento de 5°C/min a una frecuencia fija de 1 Hz. Las muestras analizadas tenían unas medidas de 40 x 10 x 0.5 mm³ y fueron cortadas mediante una cortadora Struers con un disco de diamante de 20 mm de diámetro. La calibración se llevó a cabo mediante el protocolo que adjunta las especificaciones del aparato. Los datos obtenidos se analizaron mediante el programa Universal Analysis suministrado por TA Instruments.

Preparación de muestras para DMTA por moldeo por compresión

Los moldes de los sistemas novolaca-benzoxazina y novolaca-benzoxazina-epoxi fueron preparados utilizando una prensa hidráulica manual 15-ton sample pressing (SPECAC) equipada con dos platos calefactores refrigerados con agua. Las muestras en polvo, previamente desgasificadas por tratamiento a 70°C y vacío durante 15 minutos, se colocaron entre dos placas de acero rectangulares de 75.4 x 67.8 x 5.7 mm³ separadas entre sí por un molde separador de 60 x 40 x 0.5 mm³. Para evitar que la lámina de polímero obtenida se adhiriera al acero, se utilizó papel de teflón de 0.3 mm de espesor entre el molde y las placas. A la prensa se le aplicó 0.1 MPa de presión a temperatura ambiente durante 5 minutos y a continuación se elevó la temperatura hasta 150°C a 50°C/min. Cuando esta temperatura se estabilizó, se eliminó la presión durante 30 segundos, abriendo el molde para liberar los posibles volátiles. Se volvió a aplicar presión (0.1 MPa) y se calentó hasta la temperatura de curado, que se mantuvo durante 30 minutos. Finalizado este periodo, se eliminó la presión, se dejó enfriar lentamente

¹²² Operator's Manual. *Dynamic Mechanical Analyzer. DMA 2980*. TA instruments. New Castle (1998)

hasta temperatura ambiente, se extrajo la muestra y se completó el curado y postcurado en una estufa convencional.

Procedimiento general para el test de inflamabilidad modificado UL-94 V¹¹⁷.

Este test de Underwriters Laboratories es un método similar a los standards de *American Society for Testing and Materials (ASTM)* o *Nacional Fire Protection Association (NFPA)*.

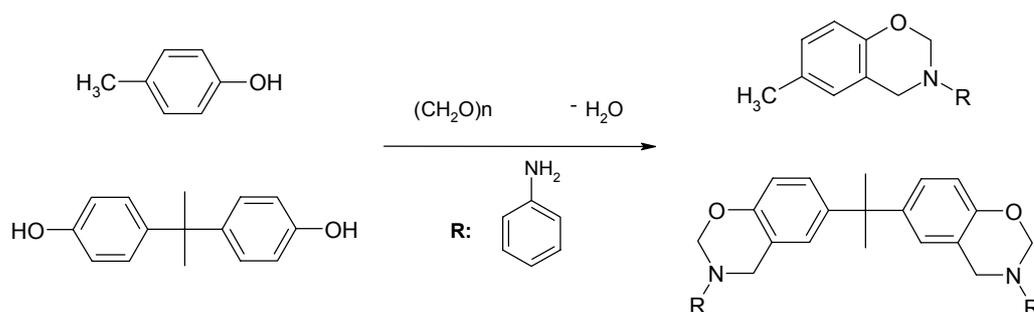
Las muestras se prepararon por moldeo por compresión como en el caso del análisis dinamomecánico excepto en aquellos casos en que resultaron demasiado fluidas. Estas se prepararon entre dos vidrios silanizados con un separador de teflón. El vidrio era silanizado utilizando una solución del 5% (w/w) de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ en 1,1,1-tricloroetano. Se humedecía con esta solución la superficie del vidrio a silanizar previamente desengrasada, se dejaba secar a temperatura ambiente y posteriormente en una estufa a 120°C durante 2 horas.

La muestra se colgó verticalmente, colocando debajo un algodón, y se sometió a dos igniciones de 10 segundos con una llama de mechero Bunsen de 25 mm de longitud. La separación entre la parte superior del mechero y la parte inferior de la muestra debe ser 10 mm. Después de la primera ignición, la llama se eliminó y se registró el tiempo de autoextinción del material (t_1). Se realizó una segunda ignición, registrándose nuevamente el tiempo de autoextinción (t_2). Finalmente, se comprobó si había habido goteo sobre el algodón. Se obtiene una clasificación V-0 cuando los tiempos de autoextinción, t_1 y t_2 , para cada ensayo son menores o iguales a 10 segundos y no se observa goteo. La clasificación es V-1 cuando los tiempos de autoextinción son menores o iguales a 30 segundos y no se observa goteo y será V-2 cuando siendo los tiempos de autoextinción menores o iguales a 30 segundos, si se observa goteo.

5. 3. Síntesis de productos de partida

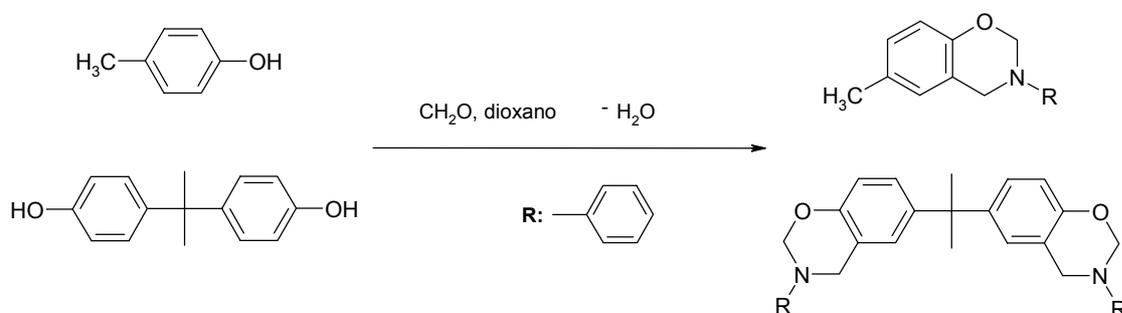
Síntesis de 3,4-dihidro-1,3-benzoxazinas

Método 1⁴²



En un matraz de fondo redondo de 250 ml se añadieron 10.81 g (0.1 mol) de p-cresol o 11.41 g (0.05 mol) de Bisfenol A, 6 g (0.2 mol) de paraformaldehído y 9.31 g (0.1 mol) de anilina y la mezcla se calentó a 100°C con agitación continua. Después de 15 minutos la muestra se dejó enfriar, se disolvió en éter etílico y se lavó 3 veces con una solución de hidróxido de sodio 3N y agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida para obtener un líquido viscoso. El rendimiento de la benzoxazina derivada del p-cresol fue 82% y el rendimiento de la oxazina derivada del Bisfenol A fue 26%.

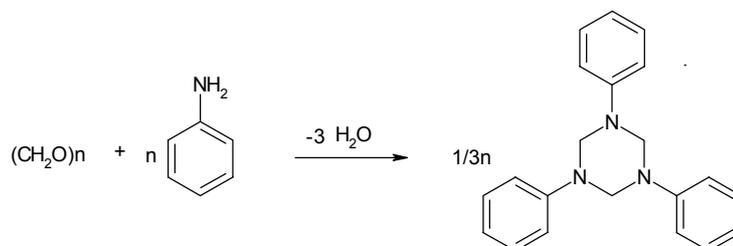
Método 2²⁸



En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml provisto de un refrigerante de reflujo, termómetro, embudo de adición de presión compensada y agitación magnética, se introdujeron 6 g (0.2 mol) de formaldehído acuoso (37.5%) disueltos en 40 ml de dioxano. Se enfrió la solución con un baño de hielo y se añadieron lentamente 9.31 g (0.1 mol) de anilina en 10 ml de dioxano agitando durante 10 minutos. A continuación, se adicionaron 10.81 g (0.1 mol) de p-cresol o 11.41 g (0.05 mol) de bisfenol A disueltos en 50 ml de dioxano gota a gota y la mezcla se calentó a reflujo durante 6 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida y el líquido viscoso obtenido se disolvió en éter etílico. La solución etérea se lavó repetidas veces con una solución de hidróxido de sodio 3N y con agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se eliminó a presión reducida. En todos los casos se obtuvieron mezclas de compuestos.

Método 3⁴³

Síntesis de 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina



Sobre 30.03 g (1 mol) de paraformaldehído se añadieron 93.31 g (1 mol) de anilina en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 ml provisto de agitación magnética. Se calentó a 100°C y se adicionaron 75 ml de tolueno para permitir la agitación continua durante dos horas. La mezcla se enfrió y el precipitado se filtró y lavó varias veces con pequeñas cantidades de tolueno frío. El producto se secó a 60° C. Rendimiento: 79%. P.f.: 146-147° C.

5. Parte experimental

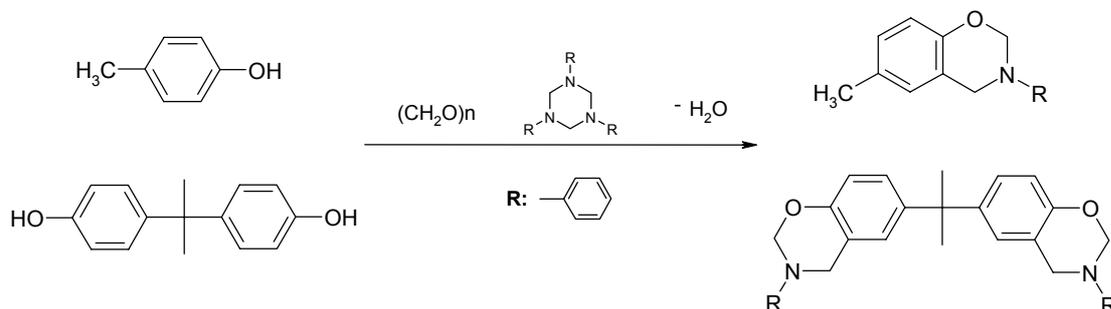
FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3022 (vib. tensión C-H aromáticos), 1598, 1499 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos), 1333, 1204, 1163 (vib. tensión C-N-C), 753, 691 (vib. flexión C-H fuera del plano en aromáticos monosustituido)

^1H RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)): 7.2 (6H, m), 7.0 (3H, dd), 6.7 (6H, dd), 4.9 (6H, s). (Anexo 1).

^{13}C RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)): 148.3 (s), 128.9 (d), 119.9 (d), 116.8 (d), 67.0 (t). (Anexo 1).

Análisis elemental: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (315.42): Calc. (%) C: 79.97, H: 6.71, N: 13.32; Det. (%) C: 80.6, H: 6.88, N: 13.51.

Síntesis de 3,4-dihidro-1,3-benzoxazinas



En un matraz de fondo redondo de 50 ml provisto de agitación magnética se calentaron a 100°C durante 1 hora 5.04 g (0.016 mol) de 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina, 5.19 g (0.048 mol) de p-cresol o 5.47 g (0.024 mol) de Bisfenol A y 1.44 g (0.048 mol) de paraformaldehído. La mezcla se enfrió, se disolvió en éter etílico y se lavó tres veces con una solución 3N de hidróxido de sodio y con agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y el éter etílico se eliminó a presión reducida. Los compuestos obtenidos se cristalizaron de hexano.

Benzoxazina derivada de p-cresol: Rendimiento 64%. P.f.: 55-56°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3026 (vib. tensión C-H aromáticos), 1599, 1493 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos), 1226 (vib. tensión C-O en ariléteres), 945 (vib. tensión fuera del plano C-H oxazina), 748, 684 (vib. flexión C-H fuera del plano aromático monosustituido).

^1H RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.3 (1H, t), 7.1 (2H, d), 6.9 (3H, m), 6.8 (1H, s), 6.7 (1H, d), 5.4 (2H, s), 4.6 (2H, s), 2.3 (3H, s). (Anexo 2).

^{13}C RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 152.0 (s), 148.4 (s), 130.1 (s), 129.2 (d), 128.6 (d), 127.2 (d), 121.5 (d), 120.5 (s), 118.5 (d), 116.8 (d), 79.7 (t), 50.3 (t), 20.5 (q). (Anexo 2).

Análisis elemental: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.29): Calc. (%) C: 79.97, H: 6.71, N: 6.22; Det. (%) C: 80.30, H: 6.74, N: 6.40.

Benzoxazina derivada de Bisfenol A: Rendimiento 99%. P.f.: 80-81°C

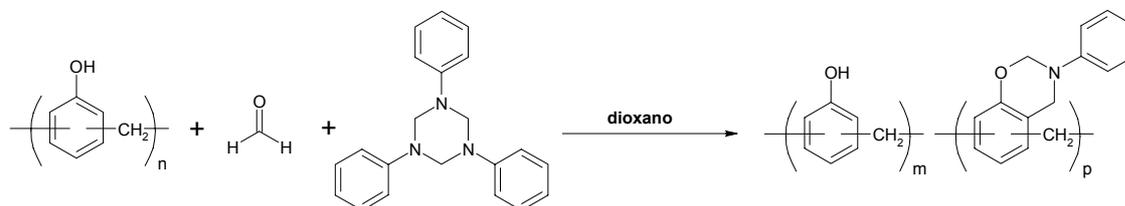
FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3026 (vib. tensión C-H aromáticos), 1599 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos), 1226 (vib. tensión C-O en ariléteres), 948 (vib. tensión fuera del plano C-H oxazina), 739, 694 (vib. flexión C-H fuera del plano aromático monosustituido).

^1H RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.3 (2H, m), 7.1 (4H, d), 6.9 (6H, m), 6.8 (2H, s), 6.7 (2H, d), 5.2 (4H, s), 4.6 (4H, s), 1.6 (6H, s). (Anexo 3).

^{13}C RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 152.5 (s), 149.0 (s), 143.5 (s), 129.1 (d), 126.5 (d), 124.9 (d), 121.5 (d), 120.1 (s), 118.2 (d), 116.6 (d), 78.9 (t), 50.7 (t), 41.9 (s), 31.2 (q). (Anexo 3).

Análisis elemental: $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (462.6): Calc. (%) C: 80.49, H: 6.54, N: 6.06; Det. (%) C: 80.69, H: 6.83, N: 6.25.

Síntesis de los sistemas novolaca-benzoxazina por modificación química de resinas novolaca



En un matraz de fondo redondo de 250 ml se introdujeron 20 g (0.19 mol) de resina novolaca comercial (anexo 4), diferentes cantidades de 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina y formaldehído acuoso en 120 ml de dioxano para obtener resinas novolaca modificadas con anillos de benzoxazina en diferente grado. La mezcla se calentó a reflujo durante 72, 48 y dos horas dependiendo de la resina sintetizada. El dioxano se eliminó a presión reducida y la resina modificada se lavó con agua durante 24 horas con agitación continua. La resina se filtró y secó a vacío obteniéndose un fino polvo anaranjado.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3396 (vib. tensión O-H), 1600 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos), 1222 (vib. tensión C-O en ariléteres), 938 (vib. tensión fuera del plano C-H oxazina), 740, 694 (vib. flexión C-H fuera del plano aromático monosustituido).

^1H RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)): 9.4-9.0 (m), 7.6-6.4 (m), 5.6-5.0 (m), 4.8-4.1 (m), 4.0-3.2 (m). (Anexo 5).

^{13}C RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ (ppm)): 164-148 (s), 133-112 (d), 119 (d), 79 (t), 49 (t), 40-28 (t). (Anexo 5).

Análisis elemental:

Novolaca comercial: Calc. (%) C: 79.25, H: 5.66; Det. (%) C: 78.83, H: 5.82.

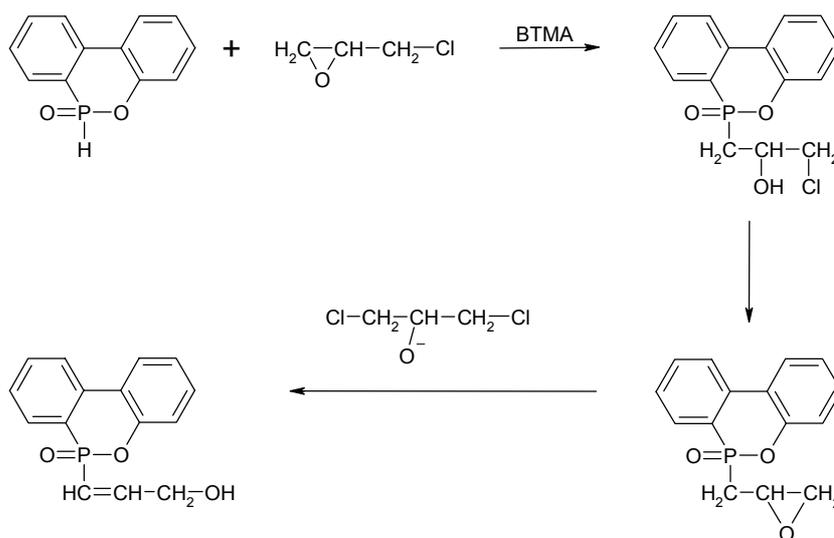
Sistema novolaca-benzoxazina NB2 (80% teórico): Calc. (%) C: 81.14; H: 6.29; N: 5.33; Det. (%) C: 79.06, H: 6.07, N: 5.42. Modificación: 80%.

Sistema novolaca-benzoxazina NB3 (60% teórico): Calc. (%) C: 80.61; H: 6.18; N: 4.55; Det. (%) C: 78.94, H: 6.16, N: 4.53. Modificación: 60%.

Sistema novolaca-benzoxazina NB4 (40% teórico): Calc. (%) C: 80.3; H: 6.06; N: 3.54; Det. (%) C: 75.56, H: 6.47, N: 3.2. Modificación: 34%.

Sistema novolaca-benzoxazina NB5 (20% teórico): Calc. (%) C: 79.88; H: 5.9; N: 2.12; Det. (%) C: 77.53; H: 6.12; N: 2.07. Modificación: 19%.

Síntesis de 10-óxido de 10-(3-hidroxi-1-propenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno



Se añadió epiclorhidrina comercial (ECH) (13.9 g, 150 mmol) a 1.08 g (5 mmol) 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y 0.093 g (0.05 mmol) de cloruro de benziltrimetilamonio (BTMA). La mezcla se agitó durante 24 horas a 60°C. El exceso de ECH se eliminó a presión reducida y el residuo sólido se disolvió en diclorometano, se lavó con agua y se secó con sulfato de magnesio anhidro. El producto se purificó por cromatografía flash usando una columna de sílica y acetato de

5. Parte experimental

etilo como eluyente. ($R_f=0.64$) y se obtuvieron 1.16 g de producto puro. Rendimiento: 86%. P.f.: 155-156°C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3284 (vib. tensión O-H), 3061 (vib. tensión C-H aromáticos), 1633, 1593 (vib. tensión C-C en anillos aromáticos, vib. tensión C=C conjugado), 1582 (vib. tensión C-P en aromáticos), 1222 (vib. tensión P=O), 932 (vib. tensión P-O-C en aromáticos).

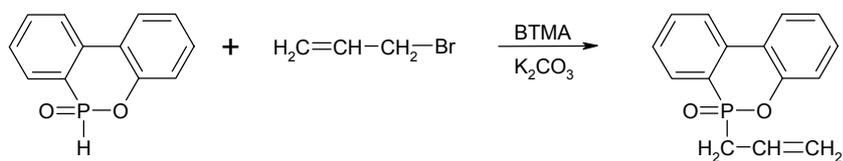
^1H RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 8.05-7.93 (2H, m), 7.82-7.78 (1H, m), 7.75-7.66 (1H, m), 7.52-7.43 (1H, m), 7.40-7.32 (1H, m), 7.30-7.21 (2H, m), 7.11-7.0 (1H, m), 6.38-6.21 (1H, m), 4.41-4.32 (2H, m), 1.80-1.60 (1H, s ancho). (Anexo 6).

^{13}C RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 154.2 (d, $J_{\text{C-P}}=5.3$ Hz), 149.1 (d, $J_{\text{C-P}}=7.0$ Hz), 135.8 (d, $J_{\text{C-P}}=6.0$ Hz), 133.3 (d, $J_{\text{C-P}}=2.3$ Hz), 130.7 (d, $J_{\text{C-P}}=2.2$ Hz), 130.6 (d), 128.5 (d, $J_{\text{C-P}}=13.8$ Hz), 125.3 (d), 124.8 (d), 124.1 (s), 123.9 (d, $J_{\text{C-P}}=10.0$ Hz), 122.4 (d, $J_{\text{C-P}}=11.3$ Hz), 120.8 (d, $J_{\text{C-P}}=6.0$ Hz), 116.9 (d, $J_{\text{C-P}}=141.2$ Hz), 62.8 (t, $J_{\text{C-P}}=19.8$ Hz). (Anexo 6).

^{31}P RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 24.7. (Anexo 6).

Análisis elemental: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (272): Calc. (%) C: 66.24, H: 4.82, P: 11.39; Det. (%) C: 66.63, H: 4.54, P: 10.98.

Síntesis de 10-óxido de 10-(2-propenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno



1.081 g (5 mmol) de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) se disolvieron en 20 ml de diclorometano. Bajo agitación magnética se añadieron en pequeñas fracciones 0.046 g (2.46 mmol) de cloruro de benziltrimetilamonio (BTMA), 0.76 g (5.5 mmol) de carbonato potásico anhidro y 0.66 g (5.5 mmol) de bromuro de alilo. La muestra se llevó a reflujo durante 48 horas y posteriormente se filtró. El filtrado se lavó con agua y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Tras la evaporación del disolvente y recristalización con tolueno se obtuvieron 1.06 g de producto. Rendimiento: 83%. P.f.: 102-103°C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3061 (vib. tensión C-H aromáticos), 1633, 1593 (vib. tensión C-C en aromáticos, vib. tensión C=C), 1582 (vib. tensión C-P en aromáticos), 1222 (vib. tensión P=O), 932 (vib. tensión P-O-C en aromáticos).

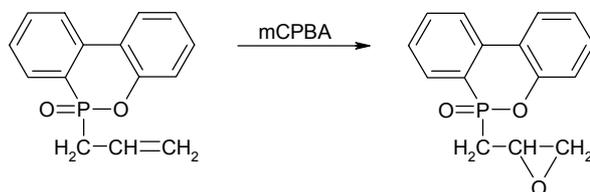
^1H RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 7.98-7.84 (3H, m), 7.71-7.66 (1H, m), 7.53-7.46 (1H, m), 7.39-7.34 (1H, m), 7.28-7.20 (2H, m), 5.80-5.67 (1H, m), 5.16-5.04 (2H, m), 2.96-2.87 (2H, m). (Anexo 7).

^{13}C RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 149.4 (d, $J_{\text{C-P}}=8.3$ Hz), 135.8 (d, $J_{\text{C-P}}=6.1$ Hz), 133.4 (d, $J_{\text{C-P}}=2.3$ Hz), 130.6 (d), 130.48 (d, $J_{\text{C-P}}=10.7$ Hz), 128.4 (d, $J_{\text{C-P}}=13$ Hz), 126.1 (d, $J_{\text{C-P}}=10.0$ Hz), 125.2 (C_5), 124.7 (C_4), 123.8 (d, $J_{\text{C-P}}=9.1$ Hz), 123.5 (d), 122.2 (d, $J_{\text{C-P}}=10.7$ Hz), 121.3 (d, $J_{\text{C-P}}=13.8$ Hz), 120.4 (d, $J_{\text{C-P}}=6.1$ Hz), 34.8 (d, $J_{\text{C-P}}=93.9$ Hz). (Anexo 7).

^{31}P RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 34.9. (Anexo 7).

Análisis elemental: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$ (256): Calc. (%) C: 70.31, H: 5.11, P: 12.09; Det. (%) C: 70.64, H: 4.91, P: 11.78.

Síntesis de 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPOGly)



Se añadieron 0.74 g (3 mmol) de ácido metacloroperbenzoico sólido (mCPBA) a una solución de 0.512 g (2 mmol) de 10-óxido de 10 (2-propenil)9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno en 4 ml de diclorometano, a temperatura ambiente. Después de 24 horas de reacción a 50°C, la solución resultante se lavó con soluciones de sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, agua y una disolución saturada de cloruro de sodio. Se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se eliminó el disolvente y se obtuvieron 0.49 g de un producto blanco. Rendimiento: 90 %; p.f.: 96-97°C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3061 (vib. tensión C-H aromáticos), 1593 (vib. tensión C-C en aromáticos), 1582 (vib. tensión C-P en aromáticos), 1225 (vib. tensión P=O), 932 (vib. tensión P-O-C en aromáticos), 910 (vib. anillo oxirano).

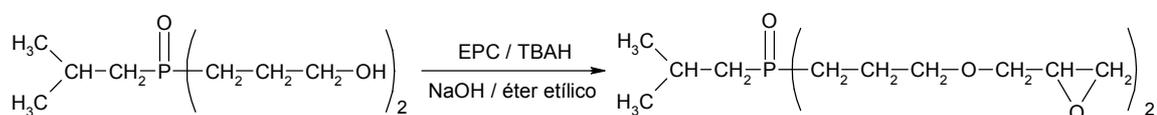
^1H RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 8.00-7.89 (6H, m), 7.75-7.71 (2H, m), 7.57-7.52 (2H, m), 7.42-7.38 (2H, m), 7.29-7.23 (4H, m), 3.26-3.21 y 3.15-3.10 (2H, m), 2.79-2.76 (1H, m), 2.72-2.70 (1H, m), 2.60-2.44 (4H, m), 2.26-2.15 (2H, m).

^{13}C RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 149.1-149.0 (d), 135.8-135.7 (d), 133.8 (d), 130.9 (d), 130.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.5$ Hz), 128.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.1$ Hz), 128.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.1$ Hz), 125.4 (d), 125.0 (d), 124.1 (s, $J_{\text{C-P}} = 10.0$ Hz), 123.7 (d), 122.2 (s, $J_{\text{C-P}} = 11.4$ Hz), 120.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.8$ Hz), 47.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.8$ Hz), 47.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.8$ Hz), 46.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.5$ Hz), 33.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 94.6$ Hz), 33.3 (t, $J_{\text{C-P}} = 94.6$ Hz).

^{31}P RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 34.4, 34.0.

Análisis elemental: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (272): Calc. (%) C: 66.24, H: 4.82, P: 11.39; Det. (%) C: 66.55, H: 4.54, P: 11.01.

Síntesis de óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter) fosfina (IHPOGly)



A una disolución de 10 g (250 mmol) de hidróxido de sodio en 100 ml de éter etílico se añadieron 18.5 g (12.8 ml, 200 mmol) de epíclorhidrina (ECH), 0.39 g (1.16 mmol) de hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (TBAH) y 4.44 g (20 mmol) de óxido de isobutilbis-(hidroxi propil) fosfina. La reacción se completó en 5 horas. La mezcla se filtró a vacío, se evaporó el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purificó por cromatografía flash utilizando acetona/metanol 4:1, obteniéndose un aceite de color arrojado. Rendimiento: 77%. Equivalente epóxido: 165,12 g/eq (teórico= 167,19 g/eq).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2937, 2863 (vib. tensión C-H alifático), 1221 (vib. tensión P=O), 1108 (vib. tensión C-O), 910 (vib. anillo oxirano).

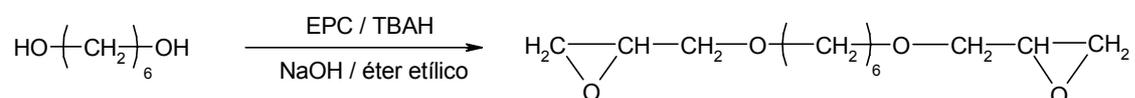
Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{P}$ (334.4): Calc. (%) C: 57.47, H: 9.34, P: 9.26; Det. (%) C: 54.79, H: 8.41, P: 8.80.

^1H RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 3.74 (2H, dd, $J_{(d-e)} = 2.8$ Hz, $J_{(d-d')} = 11.6$ Hz, H_d); 3.58-3.48 (4H, m, H_c); 3.33 (2H, dd, $J_{(d'-e)} = 6.0$ Hz, $J_{(d'-d)} = 11.6$ Hz, H_d); 3.14-3.10 (2H, m, H_e); 2.78 (2H, t, $J_{(f-f')} = J_{(f-e)} = 5.2$ Hz, H_f); 2.58 (2H, dd, $J_{(f-e)} = 2.8$ Hz, $J_{(f-f')} = 5.2$ Hz, H_f); 2.15-2.03 (1H, m, H_h); 1.87-1.73 (8H, m, H_a y H_b); 1.59 (2H, dd, $J_{(g-h)} = 6.8$ Hz, $J_{(g-p)} = 10.8$ Hz, H_g); 1.06 (6H, d, $J_{(\text{CH}_3-h)} = 6.4$ Hz, CH_3).

^{13}C RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 71.64 (C_d); 71.58 (d, 51.6 Hz, C_c); 50.93 (C_e); 44.29 (C_f); 37.07 (d, 258.0 Hz, C_g); 25.72 (d, 260.8 Hz, C_a); 24.95 (d, 33.6 Hz, CH_3); 23.58 (d, 15.2 Hz, C_h); 22.42 (d, 12.4 Hz, C_b).

^{31}P RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 48.59.

Síntesis de 1,6-hexametilendiglicidiléter (HEDGE)



Sobre una solución de 10 g (250 mmol) de hidróxido de sodio en 100 ml de éter etílico se añadieron 18.5 g (12.8 ml, 200 mmol) de epiclorhidrina, 0.39 g (1.16 mmol) de hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (TBAH) y 2.36 g (20 mmol) de 1,6-hexandiol, en pequeñas proporciones. Se siguió la evolución de la reacción mediante CCF (acetato de etilo/hexano 20:1 como eluyente) y utilizando el revelador de epóxidos y de alcoholes. La reacción se dió por terminada a las 28 horas. La mezcla de reacción se filtró y se lavó con agua para eliminar la ECH y el TBAH. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El aceite resultante se purificó por destilación a presión reducida (p.eb.: 75°C a 0.1 mmHg) para obtener un líquido incoloro. Rendimiento: 63%. Equivalente Epóxido: 120,88 g/eq (teórico= 115,16 g/eq)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2941, 2863 (vib. tensión C-H alifático), 1111 (vib. tensión C-O), 910 (vib. anillo oxirano)

^1H RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 3.7 (1H, dd; $J_{\text{gem}}=11.54$ Hz, $J_{\text{trans}}=3.02$ Hz), 3.6-3.4 (2H, m), 3.36 (1H, dd; $J_{\text{gem}}=5.22$ Hz, $J_{\text{cis}}=4.12$ Hz), 3.16 (1H, m), 2.8 (1H, dd; $J_{\text{gem}}=5.22$ Hz, $J_{\text{trans}}=2.75$ Hz), 2.6 (2H, m), 1.7-1.5 (2H, m), 1.4-1.3 (4H, m).

^{13}C RMN (CDCl_3/TMS , δ (ppm)): 71.7 (t), 71.6 (t), 51.1 (d), 44.5 (t), 29.8 (t), 26.1 (t).



6. Conclusiones

1. La utilización de 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina como producto de partida ha resultado el mejor método sintético para obtener benzoxazinas. Ésta vía permite modificar resinas novolacas con anillos de benzoxazina de forma controlada.
2. La polimerización de las benzoxazinas por apertura del anillo puede catalizarse con ácidos.
3. El entrecruzamiento térmico de los sistemas novolaca-benzoxazina tiene lugar a temperaturas más bajas para los sistemas de menor grado de modificación, no precisa de agentes de curado y permite obtener resinas con diferente densidad de entrecruzamiento.
4. Se ha podido sintetizar un glicidilfosfinato a partir del 10-óxido de (9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno) por reacción con bromuro de alilo y posterior epoxidación.
5. El 10-óxido de 10-(2,3-epoxipropil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPOGly) experimenta isomerización, térmica y en presencia de bases, y polimeriza con iniciadores catiónicos.
6. Se han obtenido dos diglicidiléteres, óxido de isobutilbis(glicidilpropiléter)fosfina (IHPOGly) y 1,6-hexametilendiglicidiléter (HEDGE) por reacción del óxido de isobutilbis(hidroxiopropil)fosfina o 1,6-hexandiol, respectivamente, con epiclorhidrina e hidróxido de sodio utilizando hidrogenosulfato de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase.
7. El tratamiento térmico del IHPOGly lleva a su homopolimerización junto con procesos de isomerización y descomposición, a temperaturas superiores a 250°C.
8. La modificación de una resina novolaca-benzoxazina con DOPOGly precisa de un catalizador ácido para rebajar la temperatura de reacción y evitar la isomerización de este glicidilo.
9. En una resina novolaca con un 80% de anillos de benzoxazina se ha podido diferenciar la reactividad de los grupos hidroxilos libres y los generados por

apertura del anillo de benzoxazina frente a IHPOGly, cuando se utiliza PPh₃ como catalizador.

10. El entrecruzamiento de resinas novolaca y novolaca-benzoxazina con DOPOGly, IHPOGly y/o HEDGE lleva a sistemas novolaca-epoxi y novolaca-benzoxazina-epoxi con distinto contenido de fósforo y diferente densidad de entrecruzamiento, sin desprendimiento de volátiles.
11. El entrecruzamiento de las resinas novolaca y de los sistemas novolaca-benzoxazina con glicidilos fosforilados no aumenta su estabilidad térmica.
12. Los restos carbonados a 800°C en atmósfera de nitrógeno de estos sistemas son elevados y concordantes con la proporción de restos aromáticos, y no se han podido relacionar con el contenido de fósforo. En atmósfera de aire se observan restos a elevada temperatura en presencia de fósforo.
13. En los sistemas derivados de novolaca se ha podido relacionar la presencia de fósforo con la menor velocidad de degradación a grados de conversión elevados.
14. La modificación de resinas novolaca con anillos de benzoxazina permite obtener materiales con una buena integridad mecánica, pudiéndose establecer relaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento.
15. La adición de compuestos organofosforados a los sistemas novolaca y novolaca-benzoxazina de mayor grado de modificación, mejora su retardancia a la llama alcanzándose grados V-0 según el test UL-94 V.
16. No se ha podido relacionar el valor del resto carbonado a alta temperatura en atmósfera de nitrógeno con los grados de retardancia a la llama.



7. Bibliografía

- 1 J. R. Ebdon, M. S. Jones, *Flame Retardants*. Vol 3. p. 2397. *Polymeric Materials Science Encyclopedia*. J.C. Salamone, Ed., CRC Press, Boca Raton (1996).
- 2 G. C. Ramsay, V. P. Dowling, *Materials Forum*, **19**, 163 (1995)
- 3 R. R. Hindersinn, *Fire and Polymers: Hazards, Identification and Prevention*, ACS Symposium Series 425, G. L. Nelson, ed. (1990)
- 4 J. H. Troitzsch, *International Plastics Flammability Handbook*, 2^a ed., Hanser, Munich (1990)
- 5 W. J. Connolly, A. M. Thornton, *Mod. Plastics*, **43**, 154 (1965)
- 6 A. Ballistreri, G. Montaudo, E. Scamporrino, C. Puglisi, D. Vitalini, S. Cucinella, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2113 (1988)
- 7 H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, *New Linear Polymers*, Mc Graw Hill, New York (1965)
- 8 A. R. Horrocks, D. Price, *Fire Retardants Materials*, CRC Press, Boca Raton (2001)
- 9 G. Camino, R. Delobel, *Intumescence. Fire Retardancy of Polymeric Materials*. A. F. Grand, C.A. Wilkie Eds. Marcel Dekker, New York (2000)
- 10 R. M. Aseeva, G. E. Zaikov, *Combustion of Polymeric Materials*, Hanser, Munich (1981)
- 11 E. D. Weil, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, vol. 3, W. C. Kuryla, A. J. Papa Eds., Marcel Dekker, New York (1975)
- 12 Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. I. Ieng, L. H. Perng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 613 (1996)
- 13 S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661 (2002)
- 14 J. D. Innes, *Flame Retardant and their market materials. Flame retardants-101: basis dynamics, past efforts create future opportunities*. p. 61. Baltimore, Fire Retardant Chemicals Association (1996)
- 15 H. Schreiber, W. Saur, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **74**, 165 (1993)
- 16 W. Von Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler, *J. Vinyl & Additive Technology*, **3**, 175 (1997)
- 17 C. -S. Wang, J. -Y. Shieh, *Polymer*, **39**, 5819 (1998)

- 18 S. Hörold, *Polym. Deg. Stab.*, **64**, 427 (1999)
- 19 L. H. Baekeland, *US Patent* 942, 699 (1907)
- 20 A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, *Phenolic Resins, Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*, Springer-Verlag, Berlin (2000)
- 21 P. W. Kopf, *Phenol-formaldehyde Resins*. Vol. 11, p. 45. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc. New York (1988)
- 22 A. Knop, V. Böhmer, L. A. Pilato, *Phenol-Formaldehyde Resins*. Vol. 5, 35, p. 611. *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon Press, Great Britain (1989)
- 23 A. Fukuda, *Phenolic Resin*, Vol. 7. p. 5035. *Polymeric Materials Science Encyclopedia*. J.C. Salamone, Ed. CRC Press, Boca Raton (1996)
- 24 Katritzky, Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Ed. Pergamon Press, vol. 3. p. 995 (1984)
- 25 T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Ed. Longman, 3er Ed. (1997)
- 26 F. W. Holly, J. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1875 (1944)
- 27 W. J. Burke, K. C. Nurdock, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1677 (1954)
W. J. Burke, E. L. Mortenson Glennie, C. Weatherbee, *J. Org. Chem.*, **29**, 909 (1964)
W. J. Burke, W. A. Nasutuvicus, C. Weatherbee, *J. Org. Chem.*, **29**, 407 (1964)
W. J. Burke, R. J. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1291 (1954)
- 28 X. Ning, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1121 (1994)
- 29 X. Zhang, D. Solomon, *Polymer*, **39**, 2, 405 (1998)
- 30 X. Zhang, A. C. Potter, D. Solomon, *Polymer*, **39**, 2, 399 (1998)
- 31 H. Schreiber, *German Patent* 2 255 504 (1973)
H. Schreiber, W. Saur, *European Patent* EP 356 379 (1990); *Chem. Abst.*, 113, 41934c, (1990)
H. Schreiber, *U. S. Patent* 3 274 5 (1988)
- 32 G. Riess, J. M. Schwob, G. Guth, M. Roche, B. Lande, *Advances in Polymer Synthesis*, B. M. Culbertson, J. E. McGrath Eds., Plenum. New York (1985)

-
- 33 H. Ishida, D. Allen, *ACS Polym. Mat. Sci. Eng.*, **73**, 496 (1995)
- 34 X. Ning, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **32**, 921 (1994)
- 35 J. Dunkers, H. Ishida, *Spectrochim. Acta, Part A*, **51**, 855 (1995)
- 36 H. Ishida, Y. Rodriguez, *Polymer*, **36**, 16, 3151 (1995)
- 37 H. Ishida, D. J. Allen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **34**, 1019 (1996)
- 38 S. B. Shen, H. Ishida, *Polymer Comp*, **17**, 710 (1996)
- 39 H. Y. Low, H. Ishida, *Macromolecules*, **30**, 1099 (1997)
- 40 J. Liu, H. Ishida, *Benzoxazine Monomers and Polymers (New Phenolic Resins by Ring Opening Polymerization)*. Vol. 2. p. 484. *Polymeric Materials Science Encyclopedia*. J. C. Salamone, Ed. CRC Press. Boca Raton (1996)
- 41 W. J. Burke, J. L. Bishop, E. L. Mortenson Glennie, W. N. Bauer, Jr, *J. Org. Chem*, **30**, 3423 (1965)
- 42 H. Ishida, *U. S. Pat.*, 5,543,516 (1996)
- 43 Z. Brunovska, J. P. Liu, H. Ishida, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1745 (1999)
- 44 B. T. Ottenbourgs, P. J. Adriaensens, B. J. Reekmans, R. A. Carleer, D. J. Vanderzande, J. M. Gelan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1364 (1995)
- 45 Y. X. Wang, H. Ishida, *Polymer*, **40**, 4563 (1999)
- 46 J. Dunkers, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **37**, 1913 (1999)
- 47 H. Ishida, Y. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1751 (1995)
- 48 Y.-X. Wang, H. Ishida, *Macromolecules*, **33**, 2839 (2000)
- 49 P. Chutayothin, H. Ishida, S. Rowan, *Polymer Preprints*, **42(2)**, 599 (2001)
- 50 Y.-X. Wang, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2953 (2002)
- 51 R. E. Smith, F. N. Larsen, C. L. Long, *J. Appl. Polym. Sci*, **54**, 175 (1961)
- 52 H. Ishida, D. J. Allen, *Polymer*, **37**, 4487 (1996)

- 53 H. Kimura, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1903 (1998)
- 54 S. Rimdusit, H. Ishida, *Polymer*, **41**, 7941 (2000)
- 55 S. Rimdusit, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1687 (2000)
- 56 C. A. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2on Ed, Marcel Dekker, Inc. New York (1988)
- 57 B. Ellis, Ed, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins, 2on edition*, Chapman & Hall, New York (1994)
- 58 H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, Inc., New York (1967)
- 59 M. S. Bhatnagar, *Epoxy Resins (overview)*, vol 3. p. 2233. *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salomone, Ed., CRC Press, Boca Raton (1996)
- 60 J. Green, *J. Fire Sci.*, **10**, 470 (1992)
- 61 G. Camino, *Intumescent Fire Retardant Epoxy Resins*, 7, p. 108. S. Al-Malaika, A. Golovoy, C. A. Wilkie Eds., *Chemistry and technology of polymer additives*. Backwell Science, London (1999)
- 62 S. Maiti, S. Banerjee, S. K. Palit, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 227 (1993)
- 63 M. Banks, J. R. Ebdon, M. Johnson, *Polymer*, **35**, 3470 (1994)
- 64 C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, 5th Ed., Technomic Publishing Company, Inc, U.S.A. (1998)
- 65 D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1855 (1996)
- 66 C. -S. Cho, L. -W. Chen, S. -C. Fu, T. -R. Wu, *J. Polym Res.*, **5**, 59 (1998)
- 67 C. -S. Wang, J. -Y. Shieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 353 (1999)
- 68 M. D. Shau, T. S. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **34**, 387 (1996)
- 69 C. -F. Yeh, T. -S. Wang, J. -Y. Cherng, J. -H. Steven Kuo, M. -D. Shau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 141 (2002)
- 70 U. Quittmann, L. Lecamp, W. El Khabit, B. Youssef, C. Brunel, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 628 (2001)

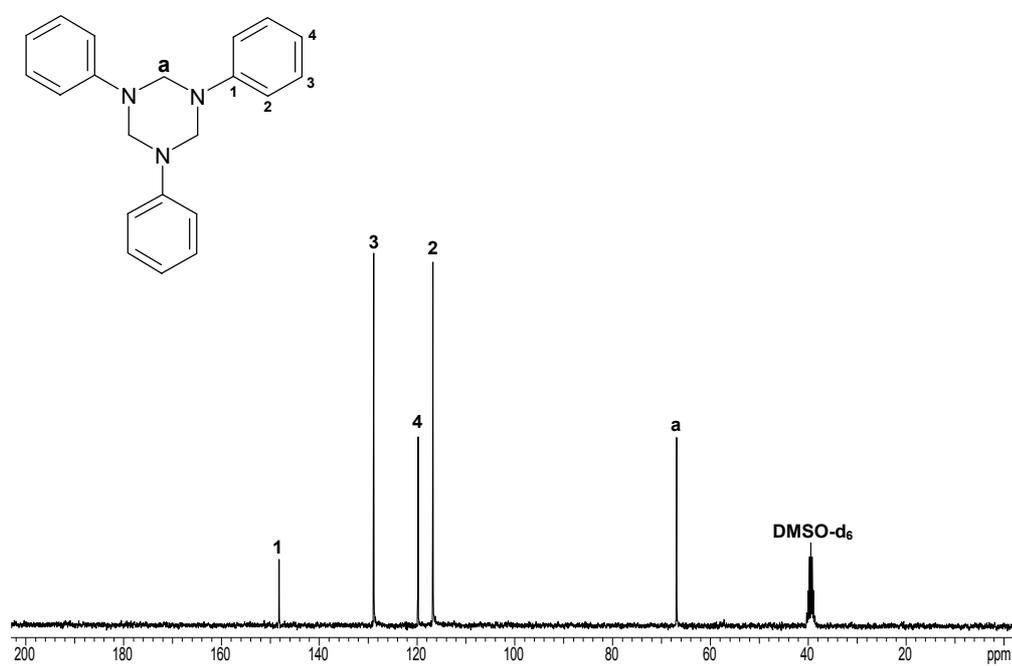
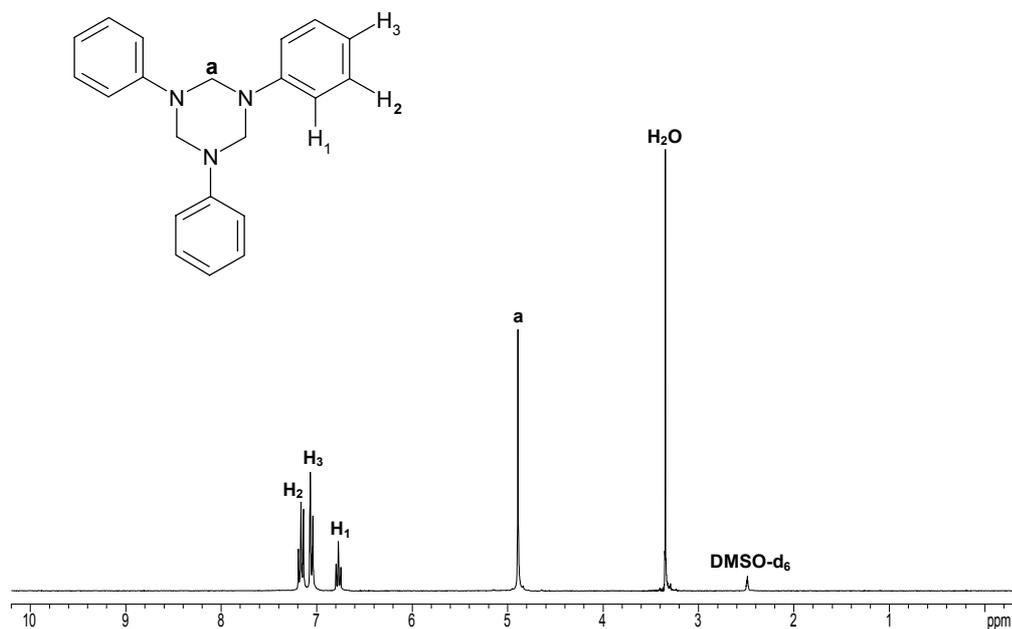
-
- 71 C. S. Wang, C. H. Lin, *Polymer*, **42**, 1869 (2001)
- 72 C. S. Wang, C. H. Lin, *Polymer*, **41**, 8579 (2000)
- 73 Y. L. Liu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **40**, 359 (2002)
- 74 S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shobha, T. E. Glass, M. Shankarapandian, A. R. Shultz, J. E. McGrath, *Macromolecules*, **34**, 8051 (2001)
- 75 H. K. Shobha, H. Johnson, M. Shankarapandian, Y. S. Kim, P. Rangarajan, D. G. Baird, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 2904 (2001)
- 76 M. A. Hickner, A. Banthia, J. E. McGrath, *Polymer Preprints*, **41 (2)**, 1372 (2000)
- 77 E. R. Fretz, J. Green, *US Patent* 4,345,059 (1982), E. R. Fretz, J. Green, *US Patent* 4,380,571 (1983)
- 78 C. S. Wang, C. Lin, *Polymer*, **40**, 747 (1999)
- 79 C. S. Wang, C. Lin, *Polymer*, **78**, 228 (2000)
- 80 JP 10-7766, invs.: T. Takahashi, T. Uchida, A. Fujioka. *Chem. Abstr.*, 128, 115781 (1998)
- 81 A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P. A. Martinez, *Tetrahedron*, **41**, 763 (1985)
- 82 R. E. Smith, C. H. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 929 (1986)
- 83 M. Galià, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 193 (1995)
- 84 T. Agag, T. Takeichi, *High Performance Polym*, **14**, 115 (2002)
- 85 T. Agag, T. Takeichi, *Polymer*, **40**, 6557 (1999)
- 86 M. A. Espinosa, V. Cádiz, M. Galià, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 470 (2003)
- 87 M. Alcón, M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1265 (2001)
- 88 H. Kimura, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1903 (1998)
- 89 G. Riess, J. M. Schwo, G. Guth, M. Roche, B. Lande. *Advances in polymer synthesis*, p. 27, B. M. Culbertson, J. E. McGarth Ed. New York: Plenum (1985)

- 90 M. J. Alcón, G. Ribera, M. Galià, V. Càdiz, *Polymer*, **44**, 7291 (2003)
- 91 J. M. Montornès, J. A. Reina, J. C. Ronda, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 917 (2001)
- 92 G. Mouzin, H. Cousse, J. P. Rieu; A. Duflos, *Synthesis*, 117 (1983)
- 93 L. Najem, M. E. Borredon, *Synth. Commun.*, **24**, 3021 (1994)
- 94 D. P. Prestsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*. Berlin. Springer Verlag (2000)
- 95 G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*. Vol. 3. Wiley-Interscience, New York (1972)
- 96 C. S. Tyberg, P. Shih, K. N. E. Verghese, A. C. Loos, J. J. Lesko, J. S. Riffle, *Polymer*, **41**, 9033 (2000)
- 97 C. S. Tyberg, K. Bergeron, M. Sankarapandian, P. Shih, A. C. Loos, D. A. Dillard, J. E. McGrath, J. S. Riffle, U. Sorathia, *Polymer*, **41**, 5053 (2000)
- 98 D. E. C. Corbridge, *Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and technology*. p. 159, New York, (1978)
- 99 T. Zaharescu, *Polymer Testing*, **20**, 3 (2001)
- 100 E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Vol. 1. Academic Press (1997)
- 101 D. W. Van Krevelen, *Polymer*, **16**, 615 (1975)
- 102 Marcel Dekker, *Thermal Stability of polymers*. Conley RT Ed., New York (1970)
- 103 K. Hemvichian, H. Ishida, *Polymer*, **43**, 4391 (2002)
- 104 K. Hemvichian, A. Laobuthee, S. Chiranchanchai, H. Ishida, *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 1 (2002)
- 105 H. Y. Low, H. Ishida, *Polymer*, **40**, 4365 (1999)
- 106 H. Y. Low, H. Ishida, *J. Polym. Sci: Part B: Polymer Physics*, **36**, 1935 (1998)
- 107 K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*. CRC press. Boca Raton. (1999)
- 108 D. Ferri, M. Lauss, *Macromolecules*, **30**, 6007 (1997)

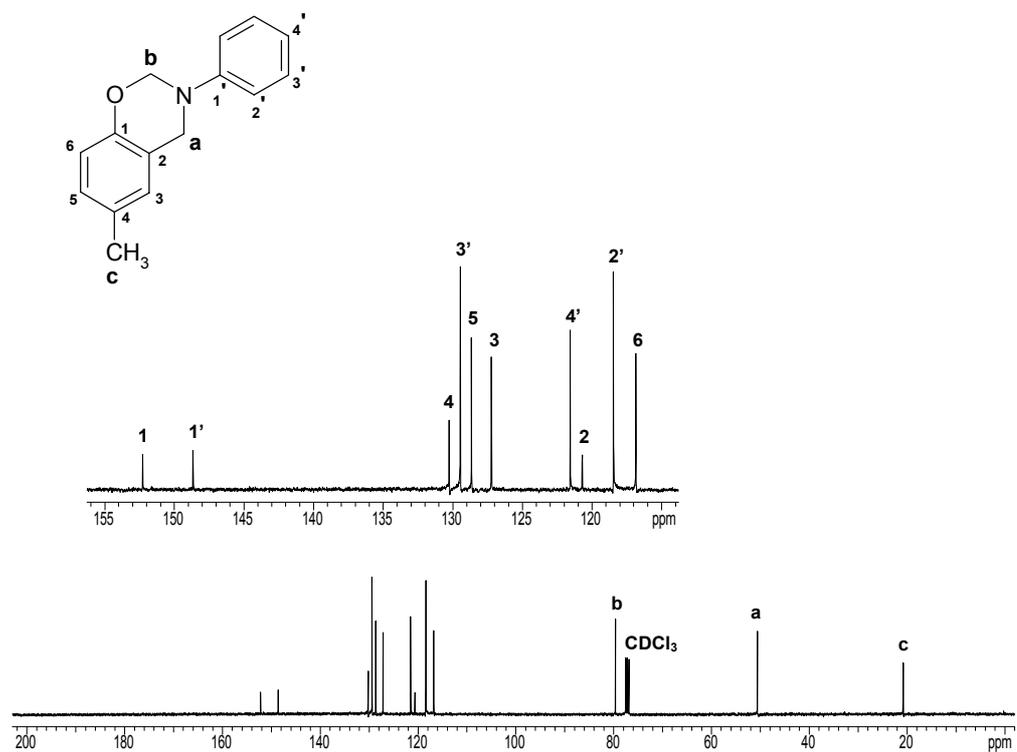
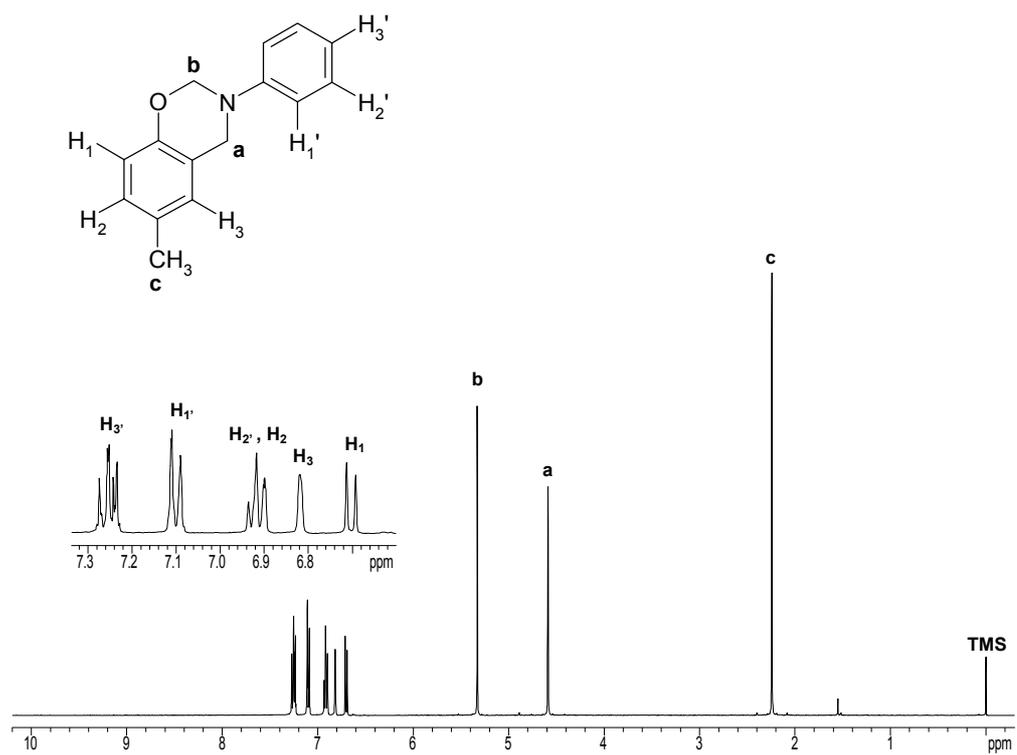
-
- 109 V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y. Lee, *Polym. Eng. Sci.* ,**25**, 812 (1985)
- 110 E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu, *J. Mat. Sci*, **24**, 69 (1989)
- 111 N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gerard, *Polymer*, **31**, 1245 (1990)
- 112 A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. J. Indictor, *J. Polym. Sci*, **54**, 175 (1961)
- 113 Y. -X. Wang, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2953 (2002)
- 114 Y. L. Liu, *Polymer*, **42**, 3445 (2001)
- 115 X. Yang, P.C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules* , **25**, 2156 (1992)
- 116 C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, 5th Ed. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster (1998)
- 117 Underwriters Laboratories. *UL-94: Standard for Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, 4th ed.; Underwriters Laboratories: Research Triangle Park, NC (1991)
- 118 J. G. Buchanan, J. C. P. Schwartz, *J. Chem. Soc.* 4773 (1962)
- 119 J. S. Matthews, *Biochim. Biophys. Acta*, **69**, 163 (1963)
- 120 R. R. Jay, *Anal. Chem.*, **36**, 667 (1964)
- 121 B. Dobinson, W. Hoffmann, B. P. Stark, *The determination of epoxy groups*, Ed. Pergamon Press, **40** (1970)
- 122 Operator's Manual. *Dynamic Mechanical Analyzer. DMA 2980*. TA instruments. New Castle (1998)



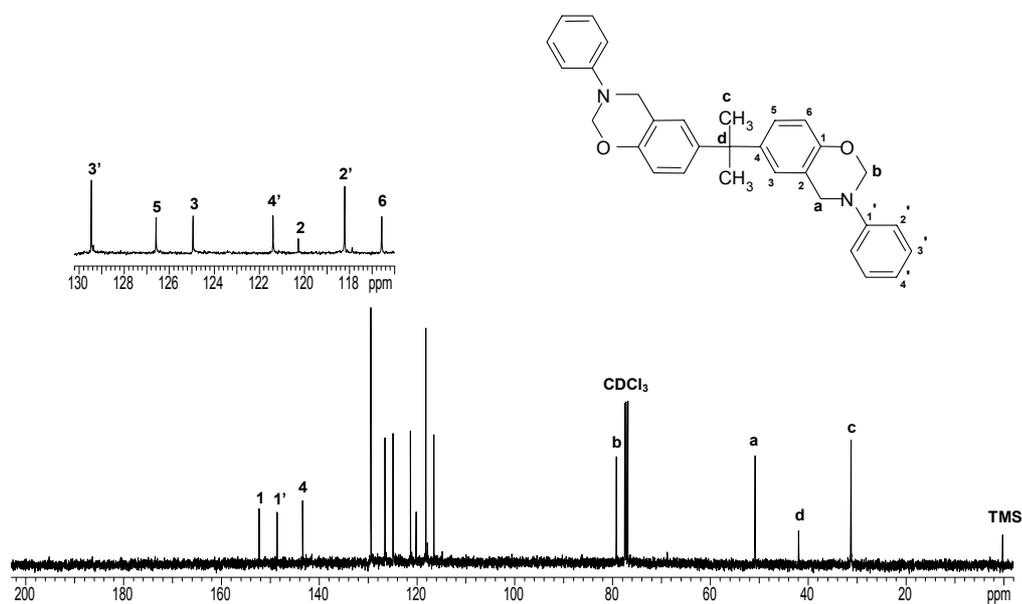
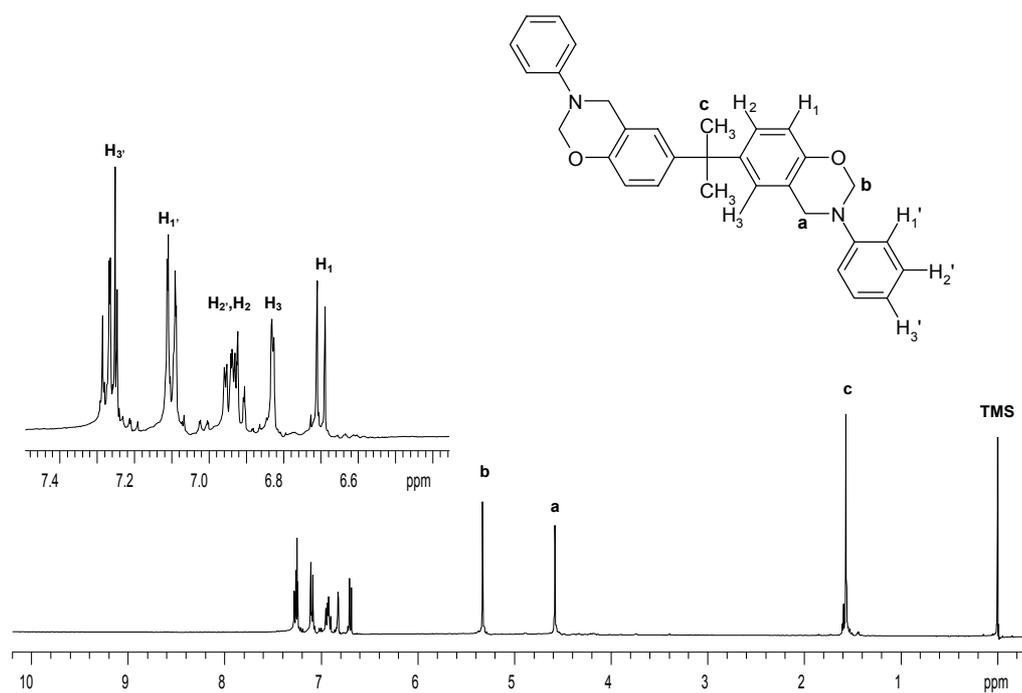
8 . Anexo



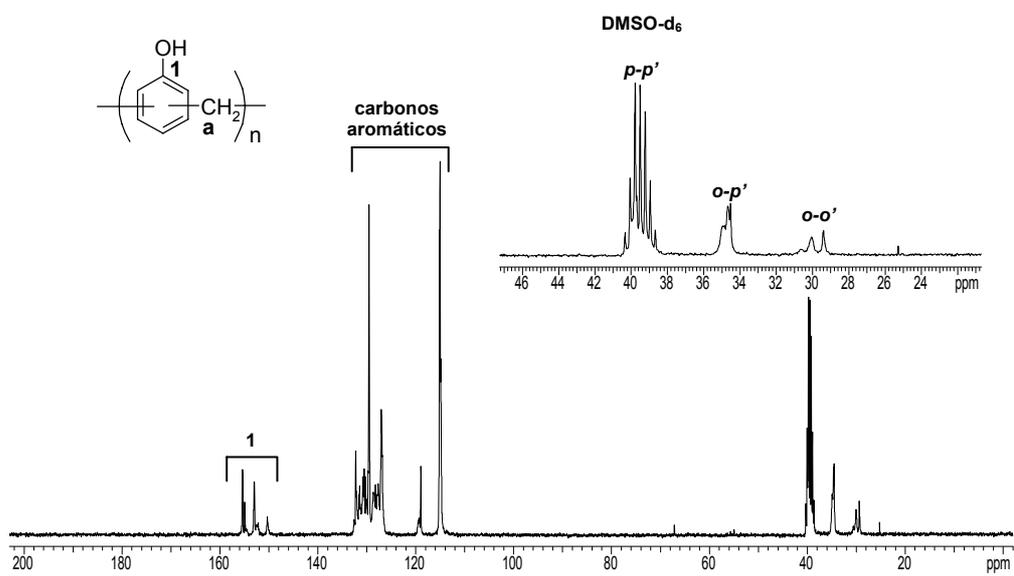
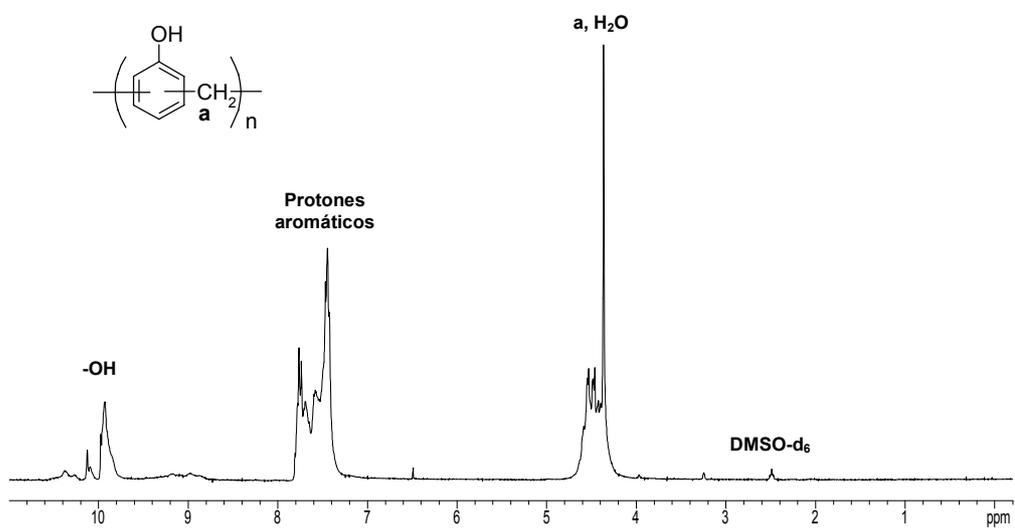
Anexo 1. Espectro de RMN de ^1H y de ^{13}C del producto 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina en DMSO-d_6 , $\delta(\text{ppm})$



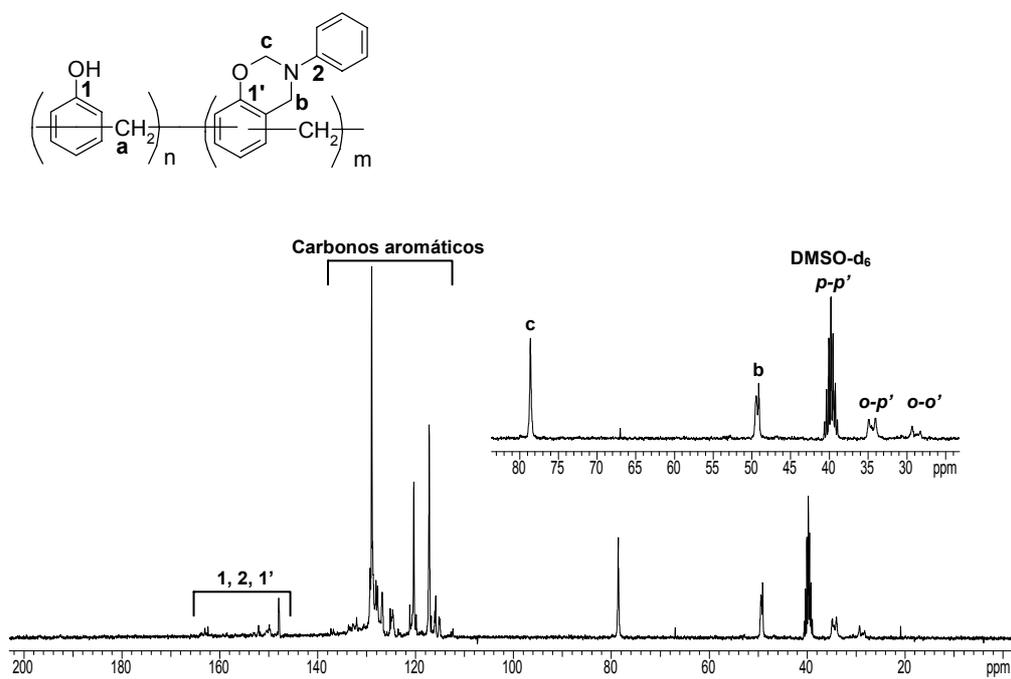
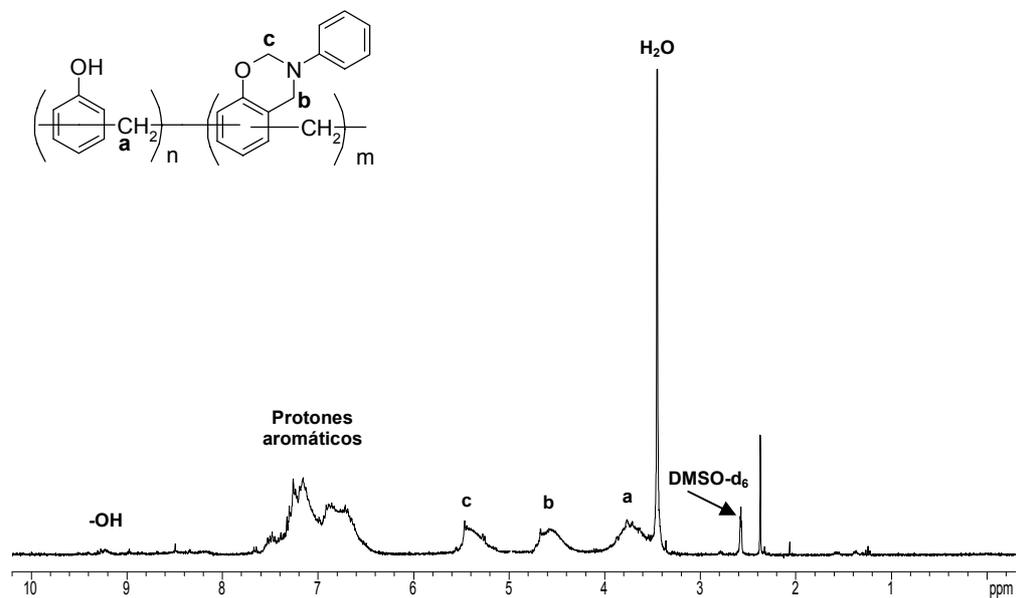
Anexo 2. Espectro de RMN de ¹H y de ¹³C del producto benzoxazina derivada de p-cresol en CDCl₃, δ(ppm)



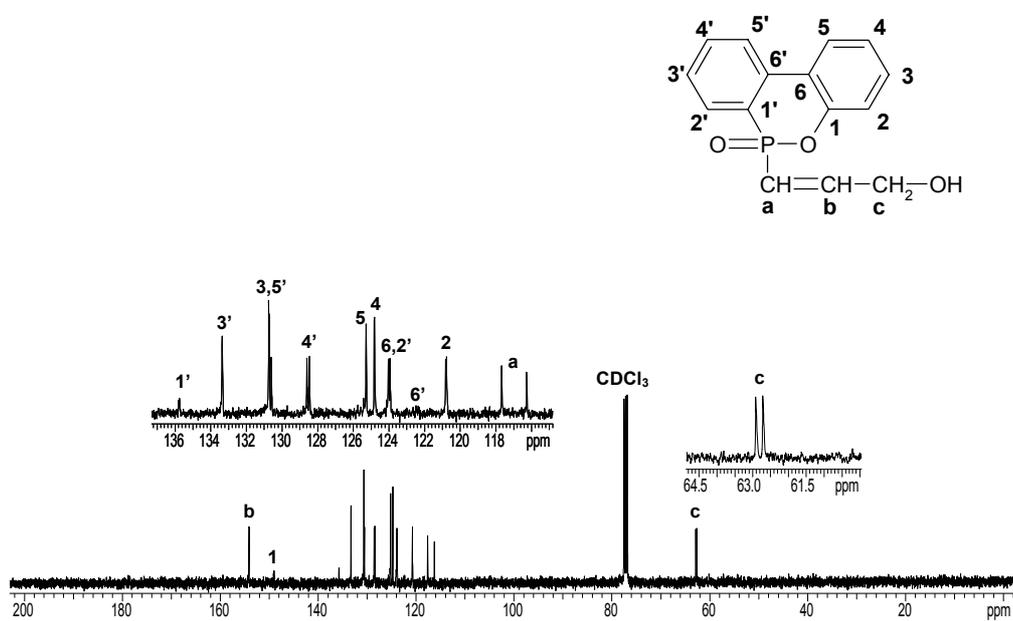
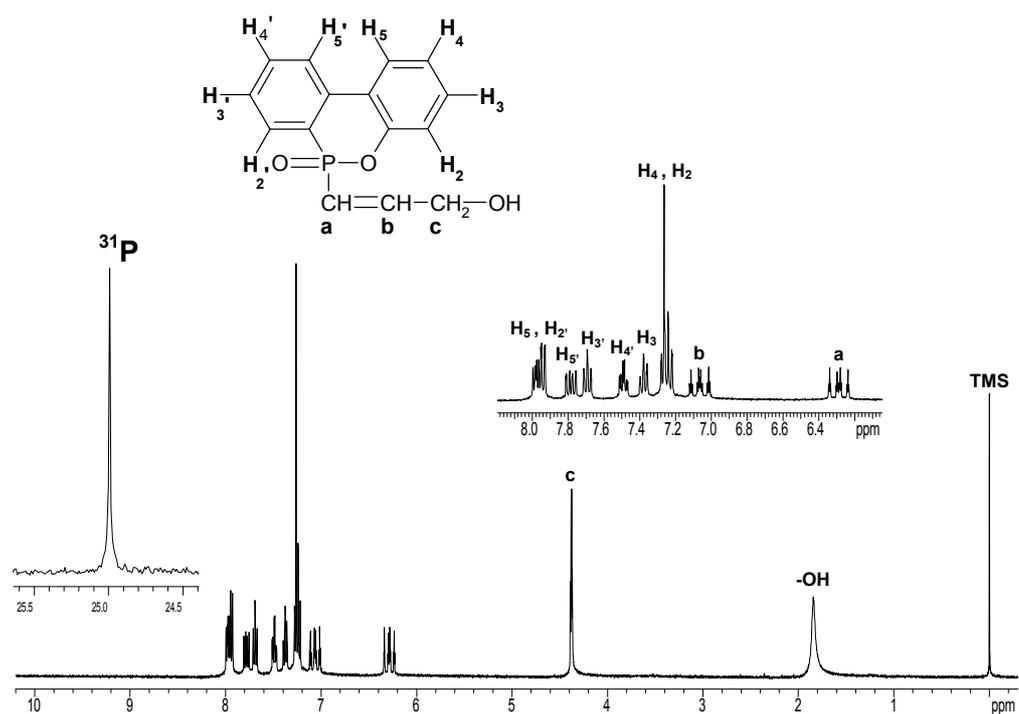
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H y de ^{13}C del producto benzoxazina derivada del bisfenol-A en CDCl_3 , δ (ppm)



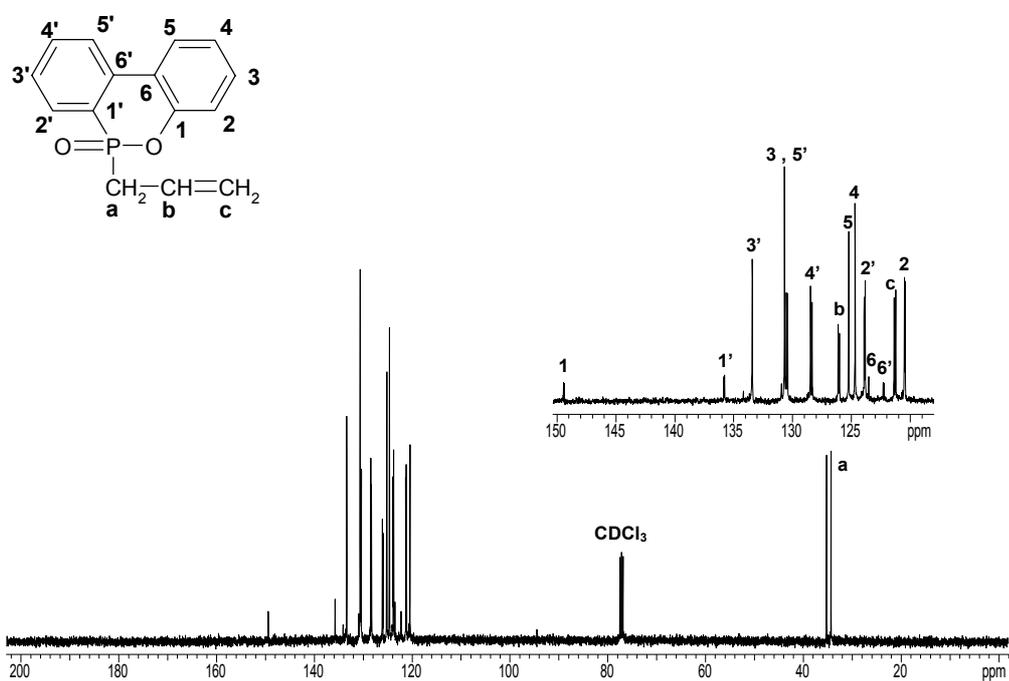
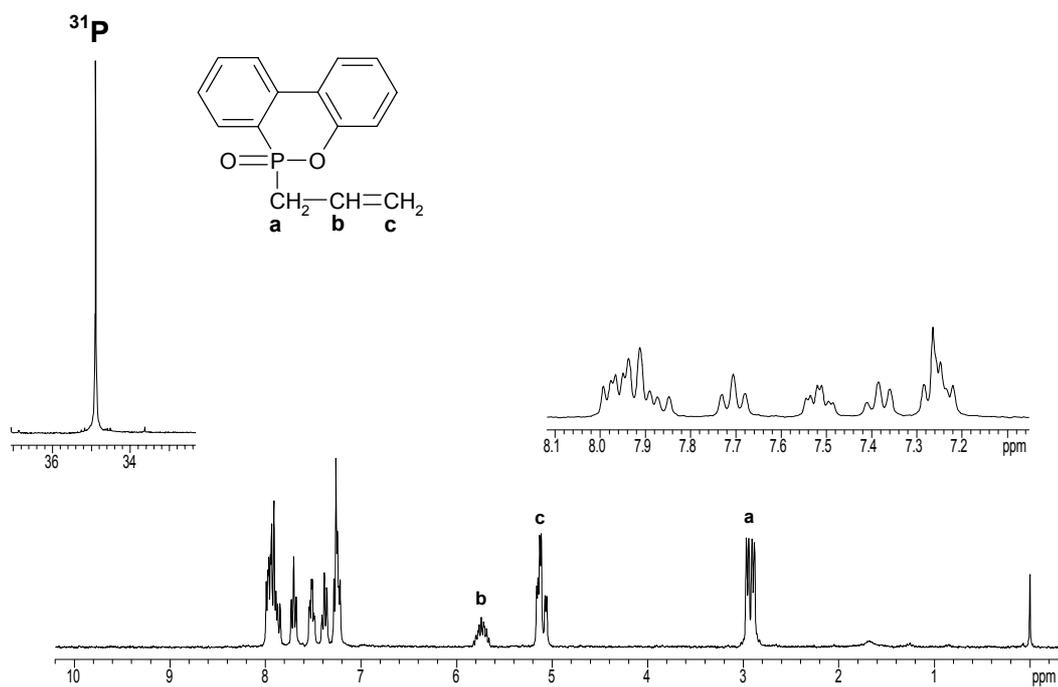
Anexo 4. Espectro de RMN de ^1H y de ^{13}C de la novolaca comercial en DMSO-d_6 , $\delta(\text{ppm})$



Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H y de ^{13}C de la novolaca-benzoxazina en DMSO- d_6 , δ (ppm)



Anexo 6. Espectro de RMN de ¹H, de ¹³C y de ³¹P del producto 10-óxido de 10-(3-hidroxi-1-propenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno en CDCl₃, δ(ppm)



Anexo 7. Espectro de RMN de ¹H, de ¹³C y de ³¹P del producto 10-óxido de 10-(2-propenil)-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPOalilo) en CDCl₃, δ(ppm)