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

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

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

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

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

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

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

$$HO - (CH_{2})_{3} \xrightarrow{P} (CH_{2})_{3} OH + CH_{2} CH - CH_{2} - CI \xrightarrow{NaOH} CH_{2} CH - CH_{2} O - (CH_{2})_{3} O - CH_{2} CH_{2} O - (CH_{2})_{3} O - (CH_{2})_{3} O - CH_{2} CH_{2} O - (CH_{2})_{3} O -$$

37

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

3.1.2. Caracterització tèrmica

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



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

El material obtingut després d'aquest tractament tèrmic era soluble en els dissolvents orgànics convencionals. L'espectre de FT-IR realitzat mostrà absorcions a 3384, 1720, i 1636 cm⁻¹ que indiquen la presència de grups hidroxil, carbonil i dobles enllaços C-C, respectivament. En l'espectre de RMN de ¹H es va poder observar la desaparició dels senyals atribuïts als protons glicidílics, i l'alia field Cle^H nous clerity at si contraction dels senyals cH₃. L'espectre de RMN de ¹³C va confirmar aquestes observacions, i a més s'hi van detectar nous Isomerització senyals al voltant de 70 ppm corresponents a la cadena principal de polièter, i un petit senyal sobre 190 nppm atribuïble al carboni carbonílic. CH₃. CH₋CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂⁻C-CH₃)₂. CH₃. CH₃. CH₄. CH₄. CH₃. CH₄. CH₄. CH₄. CH₄. CH₃. CH₄. C

CH=CH-CH2-O-CH2-CH-CH2

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

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

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

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

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

3.1.3. Reacció d'entrecreuament

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

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

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

La reactivitat de l'IHPO-Gly es va estudiar utilitzant catalitzadors catiònics com ara el trifluorur de bor monoetilamina $(BF_3 \cdot MEA)^{93}$, catalitzadors aniònics com ara la 4-dimetilaminopiridina $(DMAP)^{94}$, i quantitats estequiomètriques d'agents de curat com ara el 2,4-diaminotoluè (DAT), els anhídrids ftalic i hexahidroftalic $(HPA)^{95}$ o la diciandiamida $(DICY)^{96}$.

a). Polimerització catiònica

Es va estudiar, utilitzant DSC, la polimerització de l'IHPO-Gly amb diferents percentatges de BF_3 ·MEA com a iniciador, per tal d'observar l'efecte que produeix l'augment de la proporció de catalitzador en la reacció de polimerització. Els percentatges utilitzats foren de 1, 5, 10, i 30 % molar de catalitzador, i les corbes de DSC mostren una petita exoterma cap a 120°C seguida d'una exoterma molt més gran, la temperatura màxima de la qual disminueix a mesura que augmenta el tant per cent de catalitzador afegit (**figura 3.1.5.**). En aquest cas es requereixen quantitats més elevades de catalitzador, a diferència del que passava amb l'HEDGE, ja que té el grup P=O que es coordina al catalitzador i l'inhibeix.

Figura 3.1.5. Corbes de DSC de l'IHPO-Gly amb $BF_3 \cdot MEA$ (a) 1% mol, (b) 5% mol, (c) 10% mol, (d) 30% mol.



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

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

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

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

En escalfar la mescla de reacció, el BF_3 ·MEA forma l'espècie iniciadora de la reacció, l'HBF₄, el qual forma un complex amb l'epòxid produint la primera exoterma observada. Quan s'utilitza un 1% de catalitzador, s'observa una segona exoterma centrada a 250°C, i que és causada per l'homopolimerització de l'IHPO-Gly. En incrementar el tant per cent de catalitzador, de l'1 al 30%, aquesta segona exoterma es desplaça a temperatures cada vegada menors, fins que en el cas del 30% de catalitzador la reacció d'homopolimerització es dóna a 180°C. Aquest fet podria explicar-se per la coordinació de l'àcid de Lewis a l'oxigen de l'òxid de fosfina, quan s'utilitza en petites quantitats, de manera que queda inhibida la seva acció catalítica, i per tant per a petites quantitats de catalitzador la reacció d'homopolimerització es produeix més tard. Per aquesta raó, quan s'utilitzen concentracions més elevades de catalitzador la temperatura de la reacció disminueix, ja que tot i quedar una petita part del catalitzador coordinat a l'òxid de fosfina i per tant inhibit de la seva acció catalítica, encara en queda suficient com per iniciar la reacció.

b). Polimerització aniònica

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

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



20% mol, (e) 30% mol.

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



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

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

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

Es va realitzar un segon escalfament dels polímers obtinguts del curat de l'IHPO-Gly amb catalitzadors catiònics (BF₃·MEA), catalitzadors aniònics (DMAP), i quantitats estequiomètriques d'agents de curat com ara el DAT, l'HPA o la DICY per tal d'obtenir-ne les temperatures de transició vítria (Tg). Quan l'entrecreuament es dóna amb BF₃·MEA o amb DMAP, obtenim reïnes de polièter que tenen Tg baixes, de 13°C i 10°C respectivament. Si l'entrecreuament es dóna mitjançant una reacció de condensació, s'obtenen Tg més elevades, com en el cas del curat amb DICY (Tg=37°C) o del curat amb DAT (Tg=72°C), excepte en el cas de l'HPA, que formaria un polímer totalment alifàtic i per això s'obté una Tg menor, de 11°C.

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

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

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

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

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