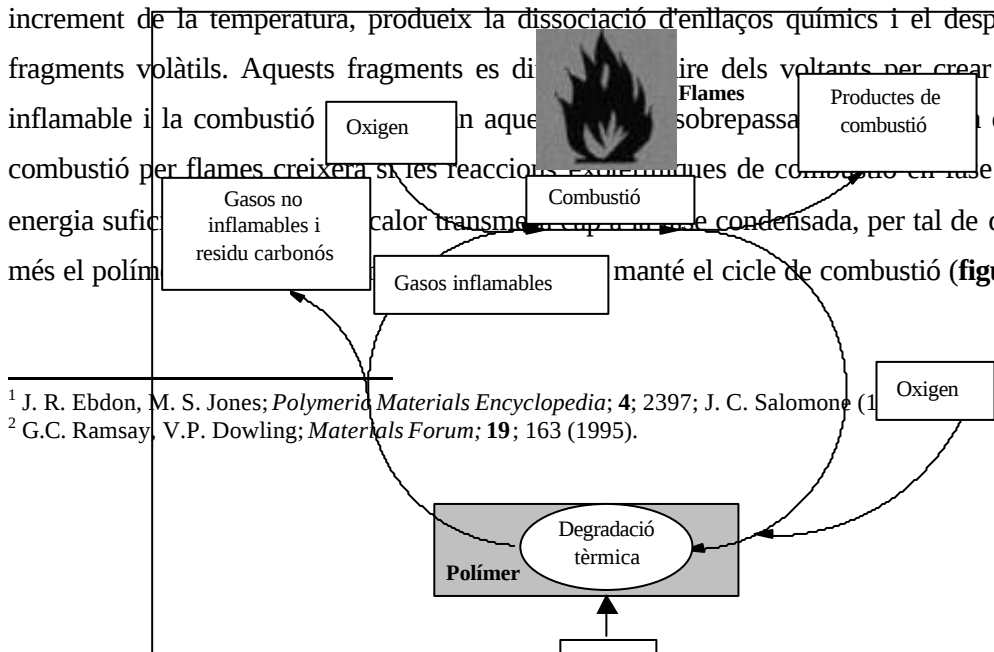


1.1. Introducció

Actualment els materials polimèrics, naturals i sintètics, són emprats cada vegada més i en major nombre d'àrees, i són sotmesos a condicions medi ambientals més restrictives. Els polímers orgànics són inherentment combustibles i en presència d'oxigen i d'una font de calor cremen fàcilment i ràpidament. Evidentment, el problema que això planteja no és només la pèrdua de les propietats dels materials sinó que el fum i els gasos tòxics que es desprenen són els principals responsables del perill que suposa un incendi. Així doncs, hi ha una legislació cada vegada més restrictiva relativa als assaigs d'inflamabilitat regulats per l'administració i la indústria de plàstics i el mercat de materials resistent al foc¹.

Encara que en un sentit ampli aconseguir un material retardant del foc implica molt més que la simple incorporació de substàncies resistent al foc, aquesta és l'estratègia més emprada. Un retardant del foc es pot definir com una substància incorporada en, o un tractament aplicat a, un material, que suprimeix o retarda la combustió del mateix sota condicions específiques². Aquesta definició abasta totes les característiques de la combustió, és a dir, ignició, combustió lenta i propagació de la flama, alliberament de calor, de fum i de gasos tòxics i en conseqüència inclou accepcions més limitades com retardant de la flama o supressor de fums. Ara bé, la majoria de retardants del foc són únicament retardants de la flama que a la pràctica redueixen la facilitat d'ignició i de propagació de la flama.

La combustió d'un material polimèric és un procés molt complex que involucra una sèrie d'etapes interrelacionades o independents que es donen en la fase condensada o en la fase gas, i a la interfase, enmig d'aquestes dues fases. L'etapa més important en la combustió d'un polímer és la producció de combustible, en la qual un focus de calor extern provoca un increment de la temperatura, produeix la dissociació d'enllaços químics i el desprendiment de fragments volàtils. Aquests fragments es diuen gasos inflamables i la combustió en aqueixes condicions creixera si les reaccions químiques de combustió en fase gas generen energia suficient per a mantenir el cicle de combustió (figura 1.1.1.).



¹ J. R. Ebdon, M. S. Jones; *Polymeric Materials Encyclopedia*; 4; 2397; J. C. Salomone (1995).

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

Figura 1.1.1. Cicle de combustió d'un polímer.

Les estratègies per reduir la inflamabilitat d'un material impliquen trencar aquest procés tant complex en una o més de les seves etapes per tal de disminuir la velocitat o canviar el mecanisme de la combustió en aquell punt¹.

Per ell mateix, un incendi crema fins que l'energia de retroalimentació de les flames és insuficient per a sostenir una mescla de vapors que es puguin cremar. Això passa quan s'ha consumit tot el material o l'oxigen disponible, o bé com a conseqüència dels canvis químics produïts en el substrat com poden ser el desprendiment de gasos retardants de la flama provinents del polímer. Tot i que aquests compostos s'utilitzen per retardar la ignició, les seves interaccions amb les flames poden aturar la combustió. Alternativament, alguns polímers presenten condensació durant un incendi, deixant un residu carbonós molt més estable, fent que l'energia requerida per volatilitzar gasos combustibles augmenti en front de l'energia de retroalimentació, i l'incendi s'apagui³.

Tots els retardants de la flama actuen, tant en la fase vapor com en la fase condensada, mitjançant mecanismes químics i físics per interferir el procés de combustió durant l'escalfament, la piròlisi, la ignició o la propagació. Així, poden intervenir per a reduir la ignició i la propagació de la flama associada, facilitant la formació de carboni o inhibint les reaccions d'autooxidació que poden tenir lloc en la zona d'ignició. La formació de carbó just per sota de la zona d'ignició facilita una pantalla tèrmica efectiva per al polímer en la zona de piròlisi, produint una reducció de la velocitat de formació de fragments gasosos combustibles, tal i com es pot veure a la **figura 1.1.2**⁴.

El residu carbonós, que es forma durant la combustió, depèn bàsicament de l'estructura dels polímers i les reaccions en fase condensada per la formació d'aquest residu normalment estan restringides a polímers que contenen grups aromàtics. Els polímers alifàtics formen poca quantitat de residu o bé no en formen perquè es descomposen en els monòmers de partida en ser escalfats. Un dels beneficis que comporta la formació d'aquest residu és la retenció en la fase sòlida que evita la possible formació d'òxids de carboni, que són volàtils, i per tant de fums⁵.

³ R. G. Gann, R. A. Dipert, M. J. Drews; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 7; 154; John Wiley & Sons (1988).

⁴ D. J. Irvine, J. A. Mc. Cluskey, I. M. Robinson; *Polym. Degrad. Stabil.*; **67**; 383 (2000).

⁵ G. Camino, L. Costa, G. Martinasso; *Polym. Degrad. Stabil.*; **23**; 359 (1989).

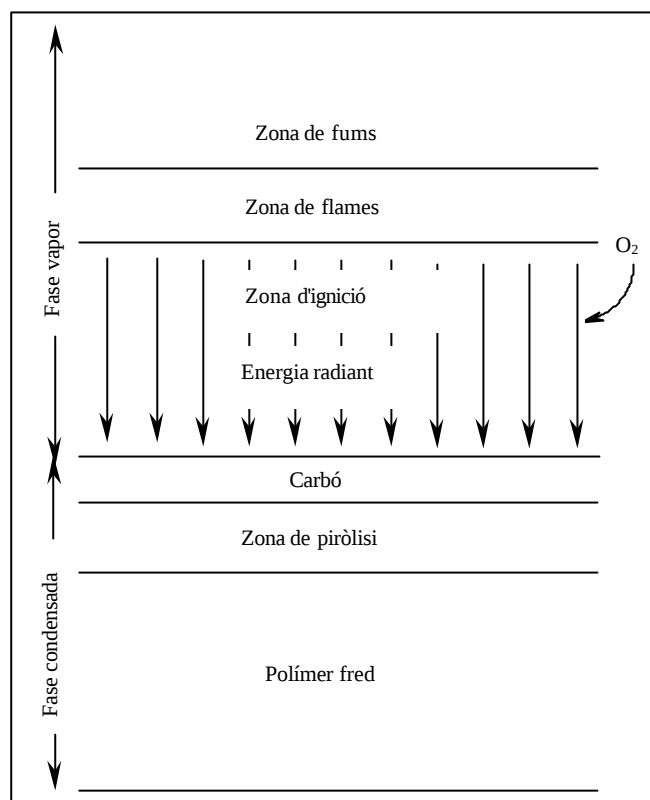


Figura 1.1.2. Representació esquemàtica de les zones d'activitat d'un polímer un cop iniciada la seva combustió.

En la combustió per flames la generació de gasos combustibles és un component crític en la propagació continuada d'aquestes. L'estratègia efectiva per a la reducció de la inflamabilitat seria la d'interferir amb el mecanisme de la degradació de tal manera que es previngués la formació de gasos combustibles volàtils. Els retardants de la flama que actuen d'aquesta manera se'ls coneix com a ignífugants actius en la fase condensada⁶.

Els retardants de la flama es classifiquen en dues categories: **additius**, que estan units mecànicament al substrat polimèric, i **reactius**, que estan units químicament al polímer, ja sigui per copolimerització, o per modificació del polímer de partida¹. Els retardants de la flama de tipus additiu, són generalment sòlids en forma de partícules disperses en la matriu que forma el polímer, i són incorporats al material polimèric mitjançant mètodes físics. Òbviament proporcionen la forma més econòmica i el camí més fàcil per promoure el retard de la flama per a polímers comercials. Tot i així, una sèrie de problemes, com ara la pobre compatibilitat, el fet

⁶ Y.-H. Kim, J. Jang, K.-G. Song, E.-S. Lee, S.-W. Ko; *J. Appl. Polym. Sci.*; **81**; 793 (2001).

que se'n requereixen grans quantitats, la miscibilitat amb la matriu polimèrica, i la reducció de les propietats mecàniques, com poden ser la resistència a l'impacte i la resistència a la tracció, afebleixen el seu atractiu⁷. Tot i que els additius poden tenir més efectes perjudicials en les propietats del polímer que els reactius, són més utilitzats generalment, ja que actualment són més barats i s'utilitzen en moltes més aplicacions⁴.

L'ús de retardants de la flama reactius té l'avantatge que aquests queden retinguts permanentment en les cadenes polimèriques, i això permet utilitzar una menor quantitat del compost per poder donar cert grau de retard en la formació de la flama, i per tant té menys influències en les propietats físiques i mecàniques del polímer⁸⁻¹⁰. L'aplicació de retardants de la flama reactius implica tant el disseny de nous polímers com la modificació de polímers ja existents mitjançant la copolimerització amb unitats retardants de la flama^{11,12}.

Encara que en els darrers anys s'ha produït un increment en el nombre d'heteroelements emprats com a compostos retardants de la flama, el mercat es troba dominat pels compostos que contenen halògens, especialment clor i brom. Aquests compostos resulten especialment efectius ja sigui com a additius o com a reactius, i de forma general, els compostos bromats són més efectius que els clorats, però molt més cars i menys estables tèrmicament i fotoquímicament a causa de la presència d'enllaços C-Br més febles. Tot i així, la utilització de compostos halogenats presenta un inconvenient important: incrementen les quantitats de fums i productes de descomposició tòxics que es desprenen durant la combustió del polímer, especialment dibenzofurans i dibenzodioxines polihalogenades. En conseqüència, representen un perill de contaminació medi ambiental que en els darrers temps es qüestiona àmpliament. D'altra banda, l'ús de materials halogenats produeix l'alliberament de gasos fortament àcids com HCl i HBr, que poden causar problemes als pulmons. Totes aquestes raons fan que la percepció pública de l'impacte sobre el medi ambient del reciclatge i la combustió dels retardants de la flama halogenats hagi esdevingut un tema de gran interès i un repte futur consisteix a trobar nous sistemes resistents al foc no halogenats, en què el polímer sigui difícil de cremar a la temperatura de la degradació però sigui fàcilment combustible en un procés d'incineració.

⁷ S.-Y. Lu, I. Hamerton; *Prog. Polym. Sci.*; **27**; 1661 (2002).

⁸ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu, R.-J. Jeng, C. Ma; *J. Appl. Polym. Sci.*; **59**; 1619 (1996).

⁹ C. S. Wang, C. H. Lin; *Polymer*; **40**; 747 (1999).

¹⁰ D. Matheu, C. P. R. Nair, K. N. Ninan; *Polym. Int.*; **49**; 48 (2000).

¹¹ J. R. Ebdon, D. Price, B. J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, J. G. Milnes, L. K. Cunliffe; *Polym. Degrad. Stabil.*; **69**; 267 (2000).

¹² D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, C. S. Konkel; *Polym. Degrad. Stabil.*; **74**; 441 (2001).

Els polímers que contenen fòsfor es coneixen des de fa molts anys per la seva propietat de ser retardants de la flama, i actualment es pensa que poden substituir als polímers halogenats perquè produeixen menys gasos tòxics durant la seva combustió¹³.

Els retardants de la flama a base de fòsfor poden ser actius en la fase vapor o en la fase condensada, o bé operar simultàniament mitjançant ambdós mecanismes. Els àcids fosfòrics que es formen mitjançant la degradació tèrmica d'un compost organofosforat, produeixen àcids polifosfòrics en degradacions posteriors, els quals esterifiquen i catalitzen la deshidratació del polímer que està pirolitzant, i posteriorment promouen la formació de compostos insaturats que formen el que s'anomena residu carbonós (**figura 1.1.3**). Els àcids polifosfòrics no volàtils inhibeixen les reaccions de piròlisi produint simultàniament el residu carbonós que actua com a recobriment, el qual és resistent fins i tot a temperatures més elevades i protegeix el polímer de l'atac de l'oxigen i de la calor irradiada. A més dels àcids polifosfòrics també es formen fosfites en menor proporció, els quals redueixen l'oxidació del carboni, afavorint la formació del residu carbonós. Això explica perquè els retardants de la flama que contenen fòsfor són bons supressors de la incandescència^{14,15}.

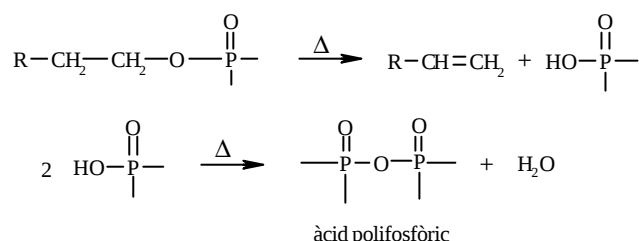


Figura 1.1.3. Esquema de la degradació tèrmica d'un compost organofosforat.

Hi ha diferents tipus de compostos de fòsfor que són retardants de la flama: fosfines, òxids de fosfina, compostos de fosfoni, fosfonats, fòsfor vermell, fosfites i fosfats⁸. Els compostos més atractius com a retardants de la flama són els òxids de fosfina orgànics gràcies a l'estabilitat hidrolítica que comporta l'enllaç P(O)-C, que es pot incorporar químicament a diferents macromolècules¹⁶. A més a més, es tracta d'una estructura molt polar que pot formar

¹³ G.-S. Liou, S.-H. Hsiao; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **39**; 1786 (2001).

¹⁴ S. Hörold; *Polym. Degrad. Stabil.*; **64**; 427 (1999).

¹⁵ S. V. Levchik, G. F. Levchik; G. Camino, L. Costa; *J. Fire Sci.*; **13**; 43 (1995).

¹⁶ L.-S. Wang, X.-L. Wang, G.-L. Yan; *Polym. Degrad. Stabil.*; **69**; 127 (2000).

enllaços forts per ponts d'hidrogen fàcilment¹⁷. Així doncs, els polímers que contenen òxids de fosfina, a més de ser retardants de la flama i ser molt estables, tenen temperatures de transició vítria elevades¹⁸.

Entre els principals mercats que requereixen materials resistents a la flama, les indústries relacionades amb la construcció, el transport i els components elèctrics i electrònics són les més importants¹⁹. Les reïnes epoxi s'utilitzen en aquestes àrees per a compostos moldejats, recobriments superficials, materials encapsulats, adhesius, etc... atès que ofereixen algunes característiques excel·lents com són una elevada resistència química, a la humitat i als dissolvents, duresa suficient, bones propietats mecàniques i elèctriques i alta adhesivitat a molts substrats. Tot i així, el seu desavantatge més gran és el fet que són molt més inflamables que altres termoestables comparables a aquests materials, ja que tenen una reduïda tendència a carbonitzar. Actualment, hi ha una gran demanda de reïnes epoxi retardants de la flama a causa del seu ampli ventall d'aplicacions, i com a conseqüència de la introducció d'una legislació més estricta respecte la seva inflamabilitat. No és d'estranyar doncs, que s'hagi fet un gran esforç per tal de millorar la resistència al foc d'aquests polímers²⁰.

Com ja s'ha esmentat, els retardants de la flama orgànics que contenen fòsfor influencien la reacció que té lloc en la fase condensada. La seva efectivitat depèn de l'estructura química del polímer, i s'ha demostrat que aquests compostos organofosforats, a més de generar quantitats negligibles de gasos tòxics i de fums en la seva combustió, són particularment efectius en materials amb un elevat contingut en oxigen com és el cas de les reïnes epoxi.

Així doncs, els òxids de fòsfor són molt eficients com a retardants de la flama en reïnes epoxi, tot i que no s'utilitzen comercialment. Els grups organofosforats han estat directament introduïts a la reïna epoxi aprofitant la reactivitat dels grups P-OH de fosfats d'alquil o d'aril amb anells oxirànics²¹. Les reïnes de DGEBA/DDS químicament modificades amb fosfats de dialquil mostren millors propietats de resistència al foc que les corresponents formulacions de reïnes que contenen fosfats com a additius. Els millors resultats de retardament de la flama en

¹⁷ E. D. Weil; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **11**; 96; J. Wiley & Sons (1988).

¹⁸ T. D. Dang, N. C. Thiering, W. A. Feld, N. Venkatasubramanian, C. A. Cerbus, F. E. Arnold; *Polym. Prep.*; **41**; 1213 (2000).

¹⁹ J.D. Innes; *Flame retardant and their market materials. Flame retardants-101: basis dynamics, past efforts create future opportunities*; Pag. 61 Baltimore; Fire Retardant Chemicals Association (1996).

²⁰ B. Costes, Y. Henry, G. Muller, A. Lindsay, M. Buckingham, D. Stevenson, G. Camino, S. Levchik, L. Costa, P. L. Chambers, C. M. Chambers, A. C. Kennedy; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 305 (1996).

²¹ D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse; *J. Appl. Polym. Sci.*; **62**; 1855 (1996).

reïnes epoxi s'han aconseguit, però, quan s'utilitzen compostos oxirànics o bé agents de curat que contenen fòsfor²². En el primer cas normalment s'obté major retardament de la flama a causa de la incorporació d'una major proporció de fòsfor. S'han descrit nombrosos epòxids basats en òxids de fosfina i fosfats, i diamines fosforades com agents de curat, les estructures d'alguns dels quals es recullen a la **figura 1.1.4**²³⁻⁴⁴.

- ²² T. J. Hartle, N. J. Sunderland, M. B. McIntosh, H. R. Allcock; *Macromolecules*; **33**; 4307 (2000).
- ²³ J. Z. Li, S. Y. Chen, X. M. Xu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **40**; 417 (1990).
- ²⁴ M. R. Buchingham, A. J. Lindsay, D. E. Stevenson, G. Muller, E. Morel, B. Costes, Y. Henry; *Polym. Degrad. Stabil.*; **54**; 311 (1996).
- ²⁵ W. K. Chin, M. D. Shau; *Polymeric Materials Encyclopedia*; **4**; 2210; J. C. Salomone (1996).
- ²⁶ Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, L. H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**; 1789 (1996).
- ²⁷ Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, L. H. Perng; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**; 613 (1996).
- ²⁸ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **35**; 565 (1997).
- ²⁹ Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, Y.-S. Chiu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **63**; 895 (1997).
- ³⁰ C. S. Cho, L. V. Chen, S. C. Fu, T. R. Wu; *J. Polym. Res.*; **5**; 59 (1998).
- ³¹ S.V. Levchick, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes; *Polym. Degrad. Stabil.*; **60**; 169 (1998).
- ³² A. D. La Rosa, S. Failla, P. Finocchiario, A. Recca, V. Siracusa, J. T. Carter, P. T. McGrail; *J. Polym. Eng.*; **19**; 151 (1999).
- ³³ A. D. La Rosa, A. Recca, J. T. Carter, Mc Grail; *Polymer*; **40**; 4093 (1999).
- ³⁴ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Eur. Polym. J.*; **36**; 443 (2000).
- ³⁵ M. A. Hickner, A. Banthia, J. E. McGrath; *Polym. Prepr.*; **41**; 1372 (2000).
- ³⁶ D. J. Klein, R. G. Bryant; *Polym. Prepr.*; **41**; 1264 (2000).
- ³⁷ K.U. Jeong, I. Y. Park, I. C. Kim, T. H. Yoon; *J. Appl. Polym. Sci.*; **80**; 1198 (2001).
- ³⁸ R.-J. Jeng, J.-R. Wang, J.-J. Lin, Y.-L. Liu, Y.-S. Chiu, W.-C. Su; *J. Appl. Polym. Sci.*; **82**; 3526 (2001).
- ³⁹ M.-D. Shau, C.-W. Lin, W.-H. Yang, H.-R. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **84**; 950 (2002).
- ⁴⁰ S. P. Bhuniya, S. Maiti; *Eur. Polym. J.*; **38**; 195 (2002).
- ⁴¹ Y. L. Liu; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **40**; 359 (2002).
- ⁴² P. Khurana, S. Aggarwal, A. K. Narula, V. Choudary; *J. Appl. Polym. Sci.*; **87**; 1345 (2003).
- ⁴³ S. Zhu, W. Shi; *Polym. Int.*; **53**; 266 (2004).
- ⁴⁴ W. Liu, R. J. Varley, G. P. Simon; *J. Appl. Polym. Sci.*; **92**; 2093 (2004).

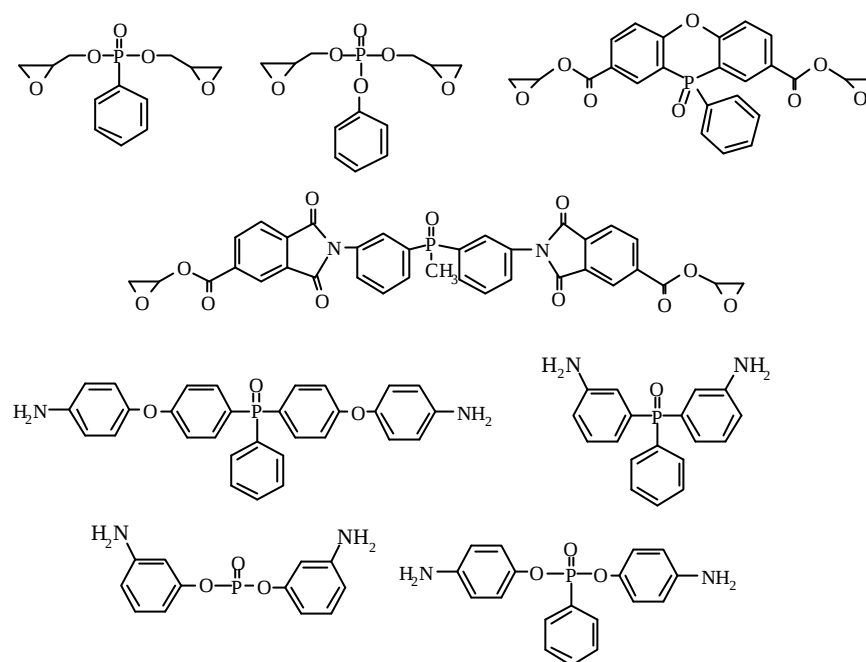


Figura 1.1.4. Estructures d'epòxids i d'agents de curat basats en òxids de fosfina i fosfats.

Tots aquests compostos sintetitzats al llarg dels anys a partir d'àcids fosfòrics, fosfònics o fosfínics contenen enllaços P-O-C poc estables⁴⁵. Com a conseqüència fóra desitjable que el fòsfor estigués directament enllaçat al carboni, ja que l'enllaç P-C en un fosfonat és més estable a la hidròlisi que l'enllaç P-O-C d'un fosfat i més estable que l'enllaç P-H en un dialquil fosfit. Així i tot, l'enllaç P-C es trenca just abans que l'enllaç C-C a causa de la seva menor energia atòmica⁴⁶, fet que afavoreix la formació de la capa carbonosa que podrà protegir la resta del polímer de la degradació.

Recentment s'han sintetitzat alguns diglicidilèters partint de l'òxid de 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantrè] (DOPO), un compost rígid i voluminós^{47,48}. Tots els aril fosfinats derivats del DOPO contenen enllaços P-O-C, però tenen una estabilitat tèrmica inusualment elevada, que s'atribueix al grup O=P-O que està protegit pels grups fenilens. A la **figura 1.1.5.** es mostren algunes estructures derivades del DOPO com a exemples del que hi ha descrit a la literatura⁴⁹⁻⁵⁵. En el nostre grup d'investigació es va dur a terme la síntesi i la polimerització de

⁴⁵ Ed. Weil; *Phosphorus-containing Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **11**; New York: Wiley (1988).

⁴⁶ U. Quittmann, L. Lecamp, W. El Khatib, B. Youssef, C. Brunel; *Macromol. Chem. Phys.*; **202**; 628 (2001).

⁴⁷ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *Polymer*; **39**; 5819 (1998).

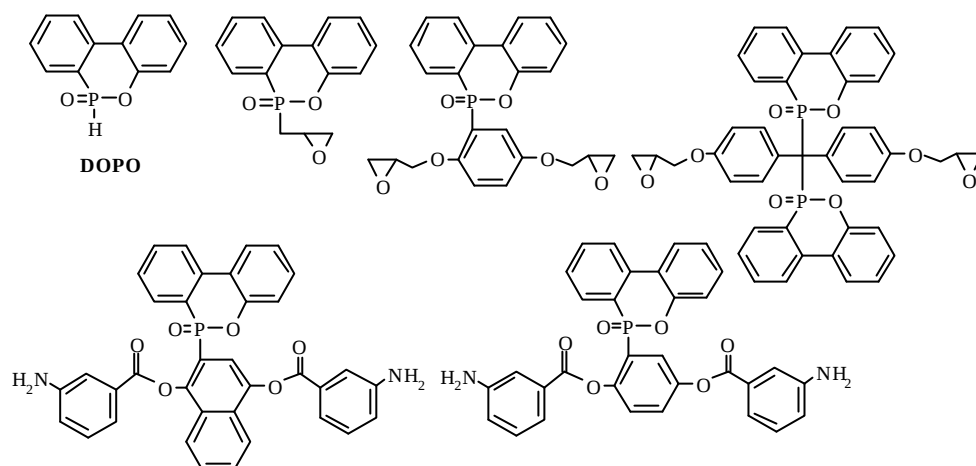
⁴⁸ Y. L. Liu; *J. Appl. Polym. Sci.*; **83**; 1697 (2002).

⁴⁹ C. S. Wang, J. Y. Shieh; *J. Appl. Polym. Sci.*; **73**; 353 (1999).

l'únic glicidil fosfinat que contenia el DOPO, on el grup glicidílic estava unit directament a l'àtom de fòsfor⁵⁶.

Figura 1.1.5. Estructures d'epòxids i d'agents de curat basats en DOPO.

1.2. Objectius



Els objectius d'aquest treball són la síntesi i l'entrecreuament de noves reïnes epoxi fosforades, i l'estudi de les seves propietats tèrmiques, mecàniques i de retard de la flama. Com ja hem mencionat anteriorment, la introducció del fòsfor es pot fer en el monòmer glicidílic, o bé en l'agent de curat.

⁵⁰ C. S. Cho, L. W. Chen, Y. S. Chiu; *Polym. Bull.*; **41**; 45 (1998).

⁵¹ C. S. Cho, S. C. Fu, L. W. Chen, T. R. Wu; *Polym. Int.*; **47**; 203 (1998).

⁵² C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **37**; 3903 (1999).

⁵³ C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **74**; 1635 (1999).

⁵⁴ C. S. Wang, C. H. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*; **75**; 429 (2000).

⁵⁵ C. H. Lin, C. Y. Wu, C. S. Wang; *J. Appl. Polym. Sci.*; **78**; 228 (2000).

⁵⁶ M. J. Alcón, M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz; *Macromol Rapid Commun.*; **22**; 1265 (2001).