

d'àcid perclòric s'estandarditza valorant dissolucions d'un pes conegut (aproximadament 0.16 g) de ftalat àcid de potassi en àcid acètic, utilitzant com a indicador la solució de violeta cristall en àcid acètic, i prenent com a punt final el canvi de color a verd.

Finalment es valora la dissolució de la mescla amb la dissolució de l'àcid perclòric, realitzant abans un assaig en blanc. L'equivalent epòxid es calcula a partir de l'expressió:

$$E.E. = W / [(A-B) * N]$$

Essent:

W: pes de la substància problema expressat en mg.

A: volum d'àcid perclòric consumit a la valoració de la mostra problema en ml.

B: volum d'àcid perclòric en ml consumit a la determinació del blanc.

N: normalitat de la dissolució d'àcid perclòric en àcid acètic.

Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell Büchi 510 Melting Point, utilitzant capil·lars oberts.

Test UL-94 V modificat¹²⁹

Aquest test d'Underwriters Laboratories és un mètode similar als estàndards de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) o Nacional Fire Protection Association (NFPA).

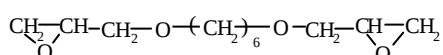
Les mostres es van preparar seguint la mateixa metodologia que per a les mostres de l'anàlisi dinamomecànic. Així, els materials es van curar seguint tots una mateixa pauta de curat i postcurat en motlles realitzats amb vials prèviament sil·lanitzats, per evitar l'adhesió de les mostres als motlles. Un cop curades es van extreure les mostres dels vials, i es van tallar totes de manera que tinguessin una geometria rectangular amb les mateixes dimensions.

La mostra es penja verticalment, col·locant a sota un tros de cotó fluix, i és sotmesa a dues ignicions de 10 segons amb una flama d'un cremador Bunsen de 25 mm de longitud. La separació entre la part superior del cremador i la part inferior de la mostra ha de ser de 10 mm.

Després de la primera ignició s'elimina la flama i es registra el temps d'autoextinció del material (t_1). Es realitza una segona ignició, enregistrant novament el temps d'autoextinció (t_2). Finalment es comprova si es produeix o no el degoteig de la mostra sobre el cotó fluix. S'obté una classificació V-0 quan els temps d'autoextinció, t_1 i t_2 , per a cada assaig són menors o iguals a 10 segons i no s'observa degoteig. La classificació és V-1 quan els temps d'autoextinció són menors o iguals a 30 segons i no s'observa degoteig, i serà V-2 quan essent els temps d'autoextinció menors o iguals a 30 segons sí que s'observa degoteig.

7.3. Síntesi dels monòmers, prepolímers i agents de curat

1,6-Hexildiglicidilèter (HEDGE)⁸⁸

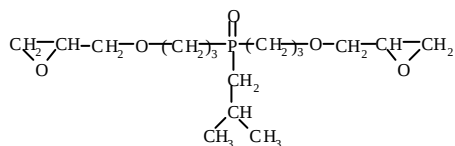


En un matràs s'agiten 10 g (0.25 mol) de NaOH en 32 ml (0.40 mol) d'epiclorohidrina a temperatura

ambient. S'hi addicionen 776 mg (2.32 mmol) d'hidrogensulfat de tetrabutilamoni (TBAH), s'agita vigorosament, i s'addicionen lentament 4.72 g (40 mmol) d'1,6-hexandiol, deixant la mescla a temperatura ambient en constant agitació fins que s'acabi la reacció. Es fa el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant una mescla d'acetona/metanol (4:1) com a eluent, i dos reveladors, el revelador d'epòxids i el revelador d'alcohols. La reacció es dona per acabada a les 2 hores d'haver-se iniciat. La mescla de reacció es filtra, i es renta amb diclorometà. Després es concentra al rotavapor i es purifica mitjançant destil·lació a pressió reduïda (p. eb. = 75°C, 0.1 mmHg), obtenint 3 g (rendiment 63%) d'un oli incolor. **Pes Equivalent:** Calculat: 115.16 g/eq; Experimental: 120.88 g/eq. **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 3.7 (dd, 2H); 3.5 (s, 2H); 3.4 (dd, 2H); 3.2-3.1 (m, 1H); 2.8 (dd, 1H); 2.6 (dd, 1H). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 71.5 (d); 50.9 (s); 44.4 (s); 29.7 (s); 26.0 (s).

Òxid d'isobutil bis(glicidilpropilèter) fosfina (IHPO-Gly)⁸⁵

Una mescla de 5 g (0.125 mol) de NaOH, 18.5 g (0.200 mol) d'epiclorohidrina i 0.39 g (1.16 mmol) d'hidrogensulfat de tetrabutilamoni (TBAH) s'agita vigorosament a temperatura

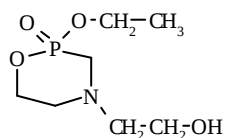


ambient. Després es posa la mescla en un bany d'aigua-gel i s'addicionen 4.44 g (0.02 mol) d'òxid d'isobutilbis(hidroxiopropil) fosfina lentament, procurant que la temperatura de la mescla

no superi els 25°C. Després es deixa que la mescla de reacció assoleixi la temperatura ambient. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant RMN de ^{31}P i mitjançant cromatografia en capa fina emprant com a eluent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1, i utilitzant posteriorment un revelador d'epòxids. La reacció es dona per acabada al cap de cinc hores d'agitar a temperatura ambient. La mescla de reacció es filtra, es renta amb diclorometà, i s'evapora fins a sequedat, obtenint un oli de color marró que es purifica mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice, emprant com a eluent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1. Un cop evaporat el dissolvent s'obtenen 5.16 g (rendiment del 77%) de producte pur, essent un oli de color marró.

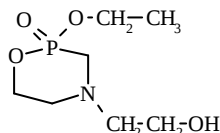
Pes Equivalent: Calculat: 167.19 g/eq; Experimental: 169.12 g/eq. **$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{P}$ (334):** Calculat: C 57.47%; H 9.34%; P 9.26%; Experimental: C 54.79%; H 9.18%; P 9.13%. **^{31}P RMN (CDCl_3 , d(ppm), H_3PO_4):** 48.6 (s). **^1H RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 3.7 (dd, 2H, 2.8 Hz, 11.6 Hz); 3.6-3.5 (m, 4H); 3.3 (dd, 2H, 6.0 Hz, 11.6 Hz); 3.1 (m, 2H); 2.8 (t, 2H, 5.2 Hz); 2.6 (dd, 2H, 2.8 Hz, 5.2 Hz); 2.2-2.0 (m, 1H); 1.9-1.7 (m, 8H); 1.6 (dd, 2H, 6.8 Hz, $J_{\text{H-P}} = 10.8$ Hz); 1.1 (d, 6H, 6.4 Hz). **^{13}C RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 71.6 (t); 71.6 (t, $J_{\text{C-P}} = 13.0$ Hz); 50.9 (d); 44.3 (t); 37.1 (t, $J_{\text{C-P}} = 64.9$ Hz); 25.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 65.6$ Hz); 25.0 (q, $J_{\text{C-P}} = 8.4$ Hz); 23.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz); 22.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz).

Reacció del Fyrol 6 amb epiclorohidrina



Una mescla de 1 g (25 mmol) de NaOH, 1.85 g (20 mmol) d'epiclorohidrina i 0.39 g (1.16 mmol) d'hidrogensulfat de tetrabutilamoní (TBAH) s'agita vigorosament amb cloroform (100 ml), a temperatura ambient. Després es posa la mescla en un bany d'aigua-gel i s'addicionen 0.51 g (2 mmol) de dietil-N,N-bis(2-hidroxietil)aminometil fosfonat (Fyrol 6) lentament, procurant que la temperatura de la mescla no superi els 25°C. Després es deixa que la mescla de la reacció assoleixi la temperatura ambient. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina, fent les plaques per duplicat, emprant com a eluent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1, i utilitzant posteriorment un revelador d'epòxids i un revelador d'alcohols. Al cap d'una hora de reacció es va detectar un nou producte que corresponia a un anell hetrocíclic de sis membres, fruit de la ciclació intramolecular del Fyrol 6. **^{31}P RMN (CDCl_3 , d(ppm), H_3PO_4):** 17.7 (s). **^1H RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 4.2 (m, 2H); 4.1 (dq, 2H); 3.8 (m, 1H); 3.6 (t, 2H); 3.0 (t, 1H); 2.8-2.5 (m, 5H); 1.3 (t, 3H). **^{13}C RMN (CDCl_3 , d(ppm), TMS):** 68.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 6.5$ Hz); 61.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz); 60.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 18.0$ Hz); 58.3 (t); 52.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.5$ Hz); 49.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 143.4$ Hz); 16.3 (q, $J_{\text{C-P}} = 5.3$ Hz).

Reacció del Fyrol 6 amb DGEBA



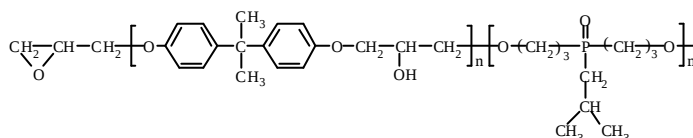
En un matràs de dues boques i sota atmosfera d'argó, es mesclen 0.05 mol de Fyrol 6 i 0.055 mol de DGEBA en 50 ml de toluè. La mescla de reacció s'escalfa fins a 130°C i llavors s'afegeixen 0.005 mol d'hidrogensulfat de tetrabutilamoni (TBAH), o de

trifenilfosfina. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina, realitzant les plaques per duplicat i emprant com a eluïent una mescla d'acetona/metanol en relació 4:1. Després d'eluir les plaques es van revelar utilitzant un revelador d'epòxids i un revelador d'alcohols. Després de quatre hores de reacció no es va observar cap reacció d'obertura d'anell, i en canvi sí que es va detectar un nou producte que corresponia a un anell hetrocíclic de sis membres, fruit de la ciclació intramolecular del Fyrol 6. ³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄): 17.7 (s). ¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS): 4.2 (m, 2H); 4.1 (dq, 2H); 3.8 (m, 1H); 3.6 (t, 2H); 3.0 (t, 1H); 2.8-2.5 (m, 5H); 1.3 (t, 3H). ¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS): 68.4 (t, J_{C-P} = 6.5 Hz); 61.7 (t, J_{C-P} = 6.1 Hz); 60.8 (t, J_{C-P} = 18.0 Hz); 58.3 (t); 52.7 (t, J_{C-P} = 3.5 Hz); 49.9 (t, J_{C-P} = 143.4 Hz); 16.3 (q, J_{C-P} = 5.3 Hz).

Prepolímers glicídics derivats de l'IHPO

a). Prepolímer derivat del DGEBA

En un matràs de dues boques es pesa 1 g (0.004 mol) d'òxid d'isobutil bis (hidroxipropil) fosfina, i s'hi afegeixen 0.040 g (0.0004 mol) d'H₂SO₄. Es posa el matràs en un bany a 110°C amb agitació, i



lentament s'afegeixen 2.56 g (0.007 mol) de DGEBA. Un cop acabada l'addició, s'afegeixen 10 ml de dioxà, s'acoba un refrigerant al matràs i es deixa refluxar. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant RMN de ³¹P i mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant acetat d'etil com a eluïent i dos reveladors, el revelador d'epòxids i el revelador d'alcohols, i per RMN de ³¹P, i es dona per acabada a les 72 hores d'haver començat a refluxar. Es precipita el cru de reacció sobre aigua diverses vegades per tal d'eliminar les restes de reactius que hagin pogut quedar sense reaccionar, i s'obté un producte incolor i gomós. **Pes Equivalent:** Calculat: 792 g/eq; Experimental: 1237.17 g/eq. **C₃₁H₄₇O₇P (1584):** Calculat: C 62.94%; H 7.51%; P 3.91%; Experimental: C 64.99%; H 8.63%; P 2.87%. ³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄): 48.5 (s). ¹³C

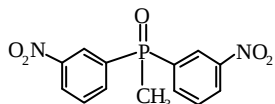
RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):156.5 (d, 10.8 Hz); 142.6 (s); 127.5 (s); 113.9 (s); 71.8 (d, 165.6 Hz); 69.1 (d, 203.1 Hz); 69.5 (s); 62.9 (s); 49.9 (s); 43.9 (s); 41.3 (s); 36.1 (d, J_{C-P} = 63.6 Hz); 30.9 (s); 25.2 (s); 24.6 (d, 8.5 Hz); 23.2 (s); 22.0 (s).

b). Prepolímer derivat de l'HEDGE

En un tub de polimerització es pesa 1 g (0.0045 mol) d'òxid d'isobutil bis (hidroxipropil) fosfina, i s'hi afegeixen 0.053 g (0.54 mmol) d'H₂SO₄. Es posa el tub de polimerització en un bany a 90°C amb agitació, i lentament s'afegeixen 2.072 g (0.009 mol) d'HEDGE. Un cop acabada l'addició es tanca el tub i es fa un seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina emprant una mescla d'acetona/metanol en proporció 4:1 com a eluient i dos reveladors, el revelador d'epòxids i el revelador d'alcohols. A les 24 hores de reacció encara quedava un 47% de producte sense reaccionar, mentre que només s'havia format el 39% de producte disubstituit. El producte no es va arribar a aïllar ja que a mesura que s'anava formant l'anell d'epòxid s'anava obrint.

Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)

a). Síntesi de l'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina²⁹

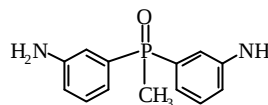


En un matràs de tres boques es pesen 18.1 g (0.084 mol) d'òxid de difenilmetilfosfina i es dissolen en 135 ml d'àcid sulfúric concentrat en calent. A una de les boques del matràs s'hi adapta un embut d'addició, i s'afegeix lentament una dissolució de 22 g d'àcid nítric fumant en 155 g d'àcid sulfúric concentrat, procurant que la temperatura de la mescla no pugi dels 0°C amb un bany d'aigua-gel a -5°C. Un cop acabada l'addició s'espera que el matràs assoleixi la temperatura ambient, i tot seguit s'escalfa a 100°C. Es fa un seguiment de la reacció per cromatografia en capa fina, emprant metanol com a eluient, i es dona per acabada a les 12 hores d'haver començat. Es deixa refredar la mescla, i s'aboca sobre un litre de gel. Quan el gel s'ha desfet completament es fan tres extraccions amb diclorometà, una extracció amb una solució al 10% d'hidrogencarbonat sòdic, i dues extraccions amb aigua, mirant el pH de les aigües de rentat. Quan el pH de les aigües de rentat és neutre, s'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre i es rotavapora a sequedat, obtenint 22.5 g (rendiment del 85%) d'un sòlid de color blanc que fon a 180-187°C. Un cop recristallitzat el producte en etanol (rendiment del 80%) el producte fon a 191-193°C. ³¹P RMN (CDCl₃,

d(ppm), H₃PO₄): 28.2 (s). **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 8.6 (dt, 2H, 2.0 Hz, 12.0 Hz); 8.5 (dt, 2H, 1.2 Hz, 7.6 Hz); 8.2 (m, 2H); 7.8 (td, 2H, 3.2 Hz, 8.0 Hz); 2.3 (d, 3H, 14.0 Hz). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 148.2 (d, 13.7 Hz); 136.1 (d, 10.0 Hz); 134.7 (d, 101.4 Hz); 130.6 (d, 12.3 Hz); 127.1 (s); 125.1 (d, 12.2 Hz); 15.3 (d, 74.7 Hz).

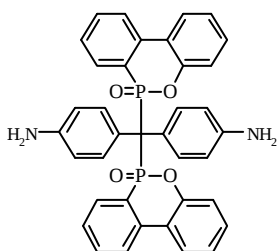
b). Òxid de bis(m-aminofenil)metilfosfina (BAMPO)⁶⁷

A una mescla de 14.0 g (0.046 mol) d'òxid de bis(m-nitrofenil)metilfosfina i 82.6 g (0.366 mol) de SnCl₂·2H₂O, s'hi afegeixen 210 ml d'etanol i es posa a agitar. A la solució de color groc s'hi addicionen lentament 100 ml d'àcid clorhídric al



35%, la solució es torna incolora i es deixa agitant a temperatura ambient. Es fa el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina emprant acetat d'etil com a eluent, i es dona per acabada a les 5 hores d'haver-se iniciat. Es concentra la solució al rotavapor fins que precipita un sòlid blanc, que s'aboca sobre una dissolució de NaOH al 25% i es deixa refredar. Després es fan diverses extraccions amb diclorometà fins a assegurar que a l'aigua no hi queda producte. S'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre i es rotavapora a sequedat. S'obtenen 10.1 g (rendiment del 90%) d'un sòlid que fon a 149-157°C. Es recristal·litza en etanol (rendiment 85%) i s'obté un sòlid blanc grogós que fon a 149-150°C. **C₁₃H₁₅ON₂P (246):** Calculat: C 63.41%; H 6.14%; N 11.38%; P 12.58%; Experimental: C 62.84%; H 6.52%; N 11.42%; P 12.06%. **³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄):** 29.6 (s). **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 8.6-8.2 (m, 8H); 5.6 (s, 4H); 1.8 (d, 3H, 10.4 Hz). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS):** 147.2 (d, 20.1 Hz); 133.3 (d, 110.7 Hz); 129.4 (d, 13.8 Hz); 119.4 (d, 10.7 Hz); 118.3 (s); 116.2 (d, 10.7Hz); 15.9 (d, 73.9 Hz).

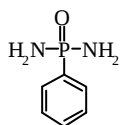
Bis(4-aminofenil)-bis(6-òxid de 6-H-dibenzo[c,e][1,2]-oxafosfinina)metà (2DOPO-A)



En un matràs de dues boques, es mesclen bé 1 g (0.0047 mol) de 4,4'-diaminobenzofenona (DABP) i 2.04 g (0.0094 mol) de DOPO. S'adapta el matràs a un refrigerant de reflux i s'escalfa a 180°C. La reacció es realitza en fusió, i es forma un líquid viscos de color vermell, que cada vegada es fa més espès i canvia a color taronja, fins a arribar a ser un sòlid, que cal anar esmicolant per tal que la reacció sigui completa. Es fa un seguiment de la reacció mitjançant

cromatografia en capa fina, emprant acetat d'etil com a eluent, i s'observa que finalitza al cap d'una hora d'haver-se iniciat. S'obtenen 2.90 g (rendiment del 95%) d'un sòlid de color taronja que fon a 303°C (punt de fusió determinat per DSC), que no es va recristal·litzar a causa de la seva poca solubilitat en els dissolvents comuns. **C₁₃H₁₅ON₂P (246)**: Calculat: C 70.92%; H 4.50%; N 4.47%; P 9.89%; Experimental: C 70.34%; H 4.76%; N 4.47%; P 8.7%. **IR (KBr)**: 3400, 3300 i 3200 cm⁻¹ de -NH₂; 3000 cm⁻¹ de =CH; 1500 cm⁻¹ de P-Ph; 1200 cm⁻¹ de P=O; 1100 i 900 cm⁻¹ de P-O-Ph. **³¹P RMN (CDCl₃, d(ppm), H₃PO₄)**: 32.4 (s); 30.7. **¹H RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS)**: 8.1-6.5 (m, 16H); 4.7 (s, 4H). **¹³C RMN (CDCl₃, d(ppm), TMS)**: 151.1 (d, 11.5 Hz); 147.4 (d, 16.9 Hz); 135.0 (d, 112.8 Hz); 133.3 (s); 133.1 (s); 132.4 (d, 17.6Hz); 130.0 (s); 127.5 (s); 125.1 (s); 125.0 (s); 124.1 (s); 123.5 (s); 123.1 (s); 122.8 (s); 120.8 (s); 118.6 (s); 112.0 (s); 111.7 (s).

Òxid de P-diamidafenilfosfina (DAPPO)¹³⁰



En un matràs de tres boques, s'acoblen: una bombona de NH₃ gas mitjançant una goma; un refrigerant amb neu carbònica, el qual connectem a un trap i a un erlenmeyer que conté una solució d'HCl, per tal de neutralitzar l'NH₃ que s'evapori; un embut d'addició que conté 10 ml (0.071 mol) d'òxid de P-diclorofenilfosfina. Tot el material de vidre és prèviament flamegat i refredat sota argó, ja que la reacció es realitza en atmosfera d'argó. Es posa el matràs del muntatge en un bany de CO₂ sòlid i metanol, i s'obre la bombona d'NH₃, que en entrar en contacte amb el dit fred es condensa al matràs. Quan s'han liquat 150 ml d'amoníac es comença l'addició del reactiu molt lentament. Un cop acabada l'addició es deixa una corrent d'NH₃ per assegurar que el reactiu de partida reacciona totalment. El producte es va formant de manera immediata, precipitant-se en forma de sòlid blanc. Quan ja no s'observa més reactiu de partida (que és un líquid grogós) s'atura el corrent d'NH₃ i es substitueix per un corrent d'argó. Es treu el bany de metanol i CO₂, i es deixa que el matràs arribi a temperatura ambient, deixant d'aquesta manera que s'evapori l'NH₃ que hagi pogut quedar sense reaccionar. Es recristal·litza en etanol absolut sota atmosfera d'argó (rendiment del 70 %) obtenint uns cristalls blancs que fonen a 195-198°C. **C₁₃H₁₅ON₂P (156)**: Calculat: C 46.16%; H 5.81%; N 17.94%; P 19.84%; Experimental: C 45.35%; H 6.19%; N 18.55%; P 18.67%. **³¹P RMN (MetOH-d₆, d(ppm), H₃PO₄)**: 14.2(s). **¹H RMN (MetOH-d₆,**

¹³⁰ W. C. Smith, L. F. Audrieth; *J. Org. Chem.*; **22**; 265-267; (1957).

d(ppm): 7.7-7.4 (m, 5H); 4.8 (s, 4H). ¹³C RMN (MetOH-d₆, **d(ppm):** 135.5 (d, 176.3 Hz); 130.7 (d, 2.3 Hz); 130.1 (d, 9.2 Hz); 128.3 (d, 13.8 Hz).

7.4. Reaccions de polimerització

Les mostres per a les reaccions de polimerització es van preparar a partir de la mescla d'una dissolució de monòmer glicidílic en un dissolvent volàtil, i la dissolució de l'agent de curat en el mateix dissolvent. Després s'evaporà el dissolvent a temperatura ambient i s'assecà al buit.

En el cas de les mescles realitzades amb el DAPPO, com que és una diamina insoluble en tots els dissolvents orgànics habituals, les mescles es feien el més homogènies possibles emprant un morter.

Les barreges van ser curades en petites quantitats (uns 5 mg) en càpsules d'alumini al DSC. En més grans quantitats es van introduir en vials de vidre prèviament silanitzats, i es van curar a l'estufa de buit, realitzant un tractament d'escalfament progressiu en el buit per assegurar que no quedaven bombolles d'aire, i després trencant el buit i pujant la temperatura a la del curat. Posteriorment es realitzà un postcurat per tal d'assegurar el curat total de les mostres.

Un cop tallades les mostres rectangulars es van utilitzar per a realitzar l'estudi de les propietats mecàniques, de les propietats tèrmiques i de les propietats d'inflamabilitat.