

## 1.1. Introducció

Els primers productes que poden rebre el nom de resines epoxi van ser sintetitzats en l'any 1891, però no va ser fins l'any 1940 quan es van començar a comercialitzar.<sup>1</sup> El terme de resina s'utilitza per designar tant els prepolímers com l'estructura tridimensional entrecreuada. El seu nom prové dels grups epoxi que conté en la seva estructura i que són reactius davant de grups hidroxil, carboxil i amino, entre d'altres, donant lloc a l'obertura de l'anell oxirànic per formar xarxes tridimensionals.<sup>1,2</sup> Les propietats de la resina curada venen determinades pel prepolímer i per l'agent de curat.<sup>1</sup>

La major aplicació de les resines epoxi és en recobriments de superfícies. Les seves aplicacions poden ser atribuïdes al fet de que els epòxids poden ser entrecreuats amb una ampla varietat de compostos funcionalitzats, obtenint materials de recobriments amb una excel·lent adhesió, resistència química, estabilitat tèrmica i bones propietats mecàniques.<sup>1-4</sup>

En els recobriments s'han utilitzat majoritàriament dos tipus de resines epoxi: les epoxi glicidíliques i les epoxi cicloalifàtiques,<sup>1-5</sup> les quals es diferencien per la posició de l'anell oxirànic i per la seva reactivitat, ja que aquesta ve determinada per l'accessibilitat del grup epoxi i la riquesa electrònica de l'oxigen oxirànic.<sup>6</sup>

---

<sup>1</sup> B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins" Blackie Academic & Professional, New York, 1993.

<sup>2</sup> S. Wu, M. D. Soucek, J. Coat. Techn. **69**, 43 (1997).

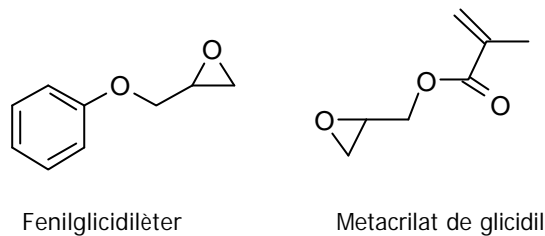
<sup>3</sup> S. Wu, M. D. Soucek, Polymer **39**, 23 (1998).

<sup>4</sup> M. D. Soucek, O. L. Abu-Shanab, C. D. Anderson, S. Wu, Macromol. Chem. Phys. **199**, 1035 (1998).

<sup>5</sup> H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill, New York, 1967.

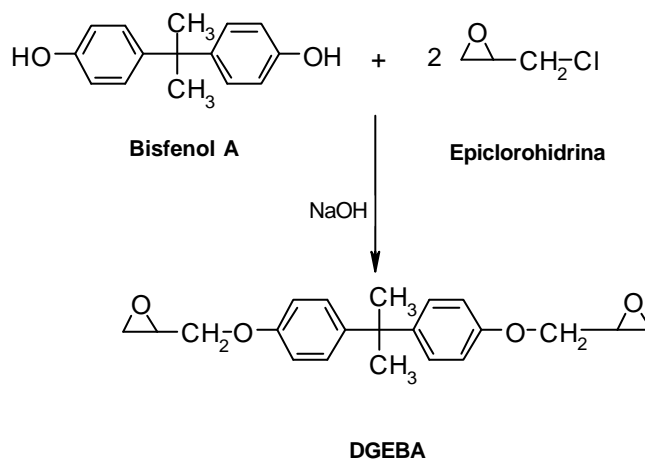
<sup>6</sup> C. A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology" Marcel Dekker, New York, 1988.

El nom d'epoxi glicidílic fa referència a l'òxid de propilè el qual es enllaçat a una resta orgànica a través d'un grup funcional, generalment èter o ester, com es mostra a la figura 1.1.



**Figura 1.1:** Estructures d'epòxids glicidílics

La gran majoria del mercat de resines epoxi glicidíliques és ocupat per les derivades del diglicidilèter del bisfenol A (DGEBA) les quals s'obtenen a partir del mateix bisfenol A i de l'epiclorohidrina sent, encara, una de les rutes més utilitzades en la manufactura de les resines epoxi<sup>1</sup> (figura 1.2).

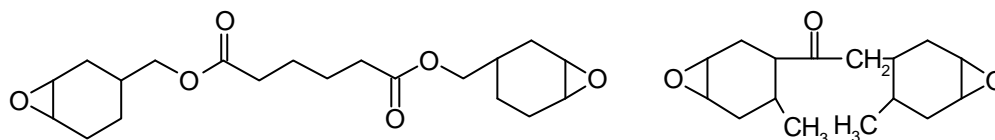


**Figura 1.2:** Síntesi del diglicidilèter del bisfenol A

El pes molecular de la resina resultant depèn de la relació epiclorohidrina/bisfenol A utilitzada. Un gran excés d'epiclorohidrina dona lloc a resines de baix pes molecular, mentre que un petit excés produeix resines de major pes molecular.<sup>5</sup>

Pel que fa a les seves aplicacions, la majoria de les resines tipus bisfenol A són utilitzades per a impregnació i encapsulació degut a les seves propietats d'adhesió, duresa i resistència química.

Les resines epoxi cicloalifàtiques van ser patentades en els anys 50 als EEUU i posseeixen estructures similars a les que es mostren a continuació:<sup>7,8</sup>



**Figura 1.3:** Estructures d'epòxids cicloalifàtics

La presència de restes cicloalifàtiques dona lloc a molècules més fàcilment empaquetables, proporcionant una major estabilitat tèrmica i rigidesa a les resines que les contenen. A més, presenten una sèrie d'avantatges respecte a les glicidíliques com és la gran resistència a la compressió, a la tensió i a l'impacte, retenen millor les propietats elèctriques en termes de resistència als arcs elèctrics a altes temperatures degut a l'absència d'estructures aromàtiques. A més, l'absència d'anells aromàtics redueix l'absorció de radiacions UV que solen donar lloc a processos de degradació. També presenten una menor contracció durant el procés de curat. Tots aquests factors fan que les resines cicloalifàtiques tinguin utilitat com a recobriments en la indústria elèctrica i electrònica i en pintures d'exterior degut a que no engrogueixen.<sup>5-10</sup>

Les resines epoxi cicloalifàtiques presenten dos grups epoxi per molècula que generalment s'obtenen per epoxidació de la corresponent olefina. Malgrat que hi ha pocs estudis sobre la cinètica i el mecanisme de reacció d'entrecruament, en els últims anys s'ha produït un increment en la seva aplicació.<sup>11,12</sup>

La utilització de resines epoxi requereix la formació d'una estructura tridimensional entrecruada lligada per enllaços covalents. Aquest procés és el que es denomina curat d'una resina. L'estructura química, la densitat d'entrecruament i la morfologia de l'estructura tridimensional de les resines ve determinada per l'agent de curat, pel mecanisme d'entrecruament i la cinètica de les reaccions.<sup>2,3,13</sup> Aquest procés és complex a conseqüència de la interacció entre la cinètica química i els canvis en les

<sup>7</sup> W. G. Potter, "Epoxy Resins" Plastic Institute, New York, (1970).

<sup>8</sup> S. Wu, M. D. Soucek, J. Coat. Techn. **70**, 53 (1998).

<sup>9</sup> D. Monte, M. Galà, V. Cádiz, A. Mantecón, A. Serra, Macromol. Chem. Phys. **196**, 1051 (1995).

<sup>10</sup> M. Tokizawa, H. Okada, N. Wakabayashi, T. Kimura, J. Appl. Polym. Sci. **50**, 627 (1993).

<sup>11</sup> J. V. Crivello, R. A. Ortiz, J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. **39**, 2385 (2001).

<sup>12</sup> J. V. Crivello, R. A. Ortiz, J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. **39**, 3578 (2001).

propietats físiques. Els canvis més importants durant el curat són la gelificació i la vitrificació. La gelificació correspon a la formació de la primera fracció insoluble del polímer de pes molecular infinit i el punt de vitrificació és el pas a l'estat en el qual el material no flueix.

Un paràmetre important a tenir en compte és la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ). Durant el procés de curat la  $T_g$  s'incrementa des d'un valor inicial  $T_{g_0}$ , quan el material no està entrecreuat, fins a  $T_{g_\infty}$ , quan el material està completament entrecreuat, informant sobre l'extensió de curat del material.<sup>1,14-16</sup> La  $T_g$  del material final presenta una importància tecnològica degut a que les propietats, sobretot les mecàniques, abans i després de la  $T_g$  canvien.

Un factor a tenir en compte i que influeix molt en les propietats del material final és el canvi de volum que té lloc durant el procés de polimerització. Aquest canvi de volum, que en tots els casos té un valor negatiu o encongiment, és present a pràcticament tots els processos de polimerització.<sup>17</sup> Aquest encongiment és degut a diversos factors, però un dels més importants és el que fa referència a les distàncies d'enllaç i a les distàncies entre molècules. Les molècules del monòmer es troben separades les unes de les altres per una distància de Van der Waals però quan aquestes reaccionen per donar lloc al polímer les unitats monomèriques es troben separades per una distància covalent, fent que estiguin més properes en el polímer.<sup>18-</sup>  
<sup>20</sup> Això comporta l'aparició d'algunes deficiències en el material final com són tensions internes en el polímer, pèrdua d'adhesió, formació d'esquerdes, porus, etc, obtenint com a resultat final un empitjorament de les propietats mecàniques en el polímer. Per tant, l'eliminació o el control del percentatge d'encongiment en la polimerització i en el curat és un dels problemes a ser solventats en aplicacions industrials dels materials polimèrics i en el camp de la ciència dels materials.<sup>21,22</sup>

---

<sup>13</sup> L. Matejka, S. Podzimek, K. Dusek, J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem. **33**, 473 (1995).

<sup>14</sup> X. Ramis, J. M. Salla, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **35**, 371 (1997).

<sup>15</sup> L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, J. Appl. Polym. Sci. **61**, 1553 (1996).

<sup>16</sup> L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, J. Abad, Polymer International **42**, 301 (1997).

<sup>17</sup> R. K. Sathir, M. R. Luck, Ed. "Expanding Monomers. Synthesis, Characterization and Applications" CRC Press, Boca Raton, 1992.

<sup>18</sup> W. J. Bailey, H. Iwama, R. Tsushima, J. Polym. Sci.: Polym. Symp. **56**, 117 (1976).

<sup>19</sup> W. J. Bailey, T. Endo, J. Polym. Sci. Polym. Symp. **64**, 17 (1978).

<sup>20</sup> H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **37**, 4502 (1999).

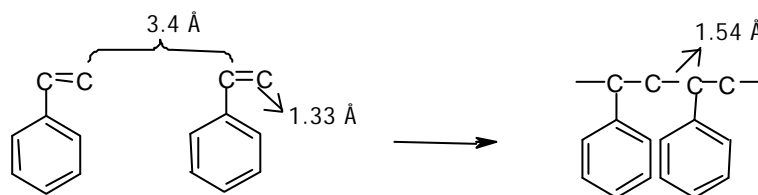
<sup>21</sup> K. Chung, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **28**, 3048 (1995).

<sup>22</sup> A. M. Sikes, R. F. Brady, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **28**, 2533 (1990).

Un dels mètodes per reduir l'encongiment és a través de l'ús de càrregues inerts com la silica o el quars i d'altres tipus de càrregues polimèriques com les escumes de poliuretà, però aquest mètode presenta alguns inconvenients. En moltes aplicacions no és poden utilitzar degut a un increment significatiu de la viscositat de la mescla, que disminueix la seva fluïdesa i dificulta l'aplicació. Aquesta via porta a un material més rígid i més fràgil. Un altre problema inherent a l'ús de les càrregues és la seva tendència a la separació de fases donant lloc a sistemes no homogenis.<sup>5</sup>

Per a un gran nombre d'aplicacions industrials, com són materials compostos no tensionats i recobriments d'alta brillantor, és desitjable tenir monòmers que durant la polimerització presentin un encongiment nul o fins i tot una lleugera expansió en el seu volum, i per altres aplicacions com pols de moldejat per a peces de precisió, adhesius d'alta resistència i obturadors dentals, és desitjable tenir monòmers que tinguin una expansió positiva.<sup>17-23,24</sup>

La polimerització per obertura d'anell normalment produeix un menor encongiment en el volum respecte a les polimeritzacions per addició o per condensació. En la polimerització per condensació, l'encongiment és degut principalment a la pèrdua de petites molècules durant la formació d'un nou enllaç. Aquest encongiment és funció de la mida de la molècula eliminada, sent més gran quant més gran és la mida d'aquesta molècula, sense oblidar el pas de les distàncies de Van der Waals entre monòmers a distàncies covalents. En una polimerització per addició, malgrat no hi hagi pèrdues de molècules durant la polimerització, també hi ha un encongiment bastant important, per la raó abans esmentada de canvis de distàncies entre monòmers.



**Figura 1.4:** Variació de les distàncies d'enllaç en la polimerització per addició de l'estirè, els quals produeixen l'encongiment

<sup>23</sup> W. J. Bailey, J. Macromol. Sci- Chem **A9 (5)**, 849 (1975).

<sup>24</sup> F. Fukuda, M. Hirota, T. Endo, M. Okawa, W. Bailey J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **20**, 2935 (1982).

En la polimerització per obertura d'anell, l'encongiment és menor respecte als altres dos casos comentats anteriorment. No només no té lloc la pèrdua de petites molècules, sinó que per cada enllaç que va d'una distància de Van der Waals a una distància covalent, hi ha un altre que va d'una distància covalent a una distància de Van der Waals.<sup>17,18,23,24</sup>

En les taules 1.1, 1.2 i 1.3 es mostren els valors d'encongiment calculats per la polimerització de diferents monòmers,<sup>17</sup> els quals es troben diferenciats pel tipus de polimerització que segueixen.

**Taula 1.1:** Valors d'encongiment en la polimerització per condensació

| Monòmer A         | Monòmer B          | Encongiment (%) |
|-------------------|--------------------|-----------------|
| Adipat de dioctil | Hexametilendiamina | 66              |
| Adipat de dimetil | Hexametilendiamina | 31              |
| Àcid adípic       | Hexametilendiamina | 22              |

**Taula 1.2:** Valors d'encongiment en la polimerització per addició

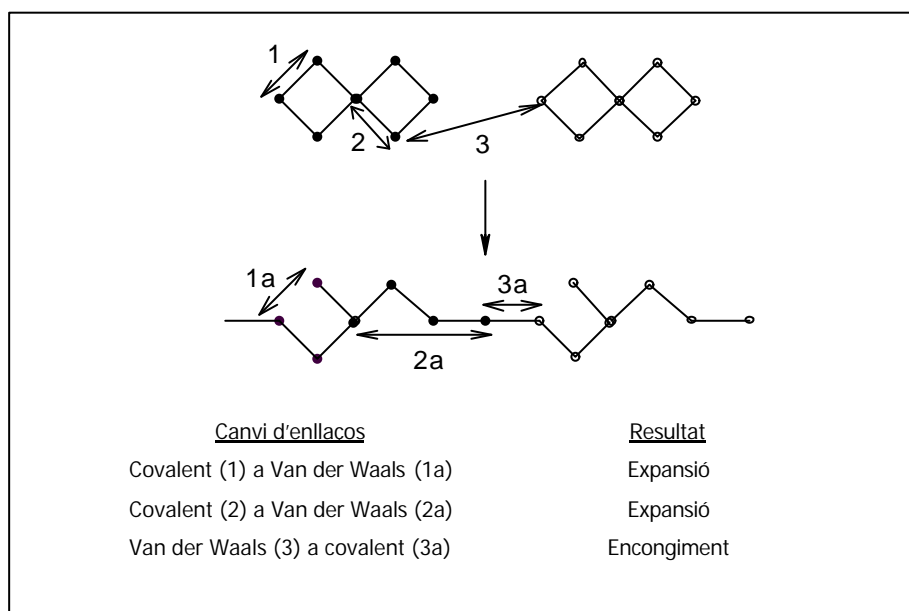
| Monòmer         | Encongiment (%) |
|-----------------|-----------------|
| Etilè           | 66              |
| Acetat de vinil | 21.68           |
| Estirè          | 14.31           |

**Taula 1.3:** Valors d'encongiment en la polimerització per obertura d'anell

| Monòmer                   | Encongiment (%) |
|---------------------------|-----------------|
| Ciclopentè                | 15.16           |
| Ciclooctè                 | 4.61            |
| 5-Oxa-1,2-ditiocicloheptà | 3.05            |

Si tenim en compte que els monòmers cíclics tenen un menor encongiment degut als canvis de longitud dels enllaços i de les distàncies entre molècules en la polimerització, podem esperar que monòmers que puguin polimeritzar per una doble obertura d'anell tinguin un menor encongiment o fins i tot que presentin una lleugera expansió en el seu volum.<sup>18,23,25</sup>

En l'any 1973, William J. Bailey<sup>26,27</sup> va introduir el terme de "monòmer expandible", el qual fa referència a monòmers que durant la seva polimerització o procés de curat no sofreixen cap contracció o que fins i tot porten a una lleugera expansió en el seu volum i va proposar diverses estructures que podien ser candidates a actuar com a monòmers expandibles. Aquestes estructures són generalment compostos espirànics que obren els seus cicles amb una conversió d'enllaços covalents a distàncies de Van der Waals. És a dir, per cada enllaç que va d'una distància Van der Waals a una distància covalent, al menys hi ha dos enllaços que van d'una distància covalent a una distància de Van der Waals, donant com a resultat final una lleugera expansió en el volum.<sup>19,20,28</sup>



<sup>25</sup> T. Endo, F. Sanda, *Angew. Makromol. Chem.* **240**, 171 (1996).

<sup>26</sup> W. J. Bailey, *J. Elastoplast* **5**, 142 (1973).

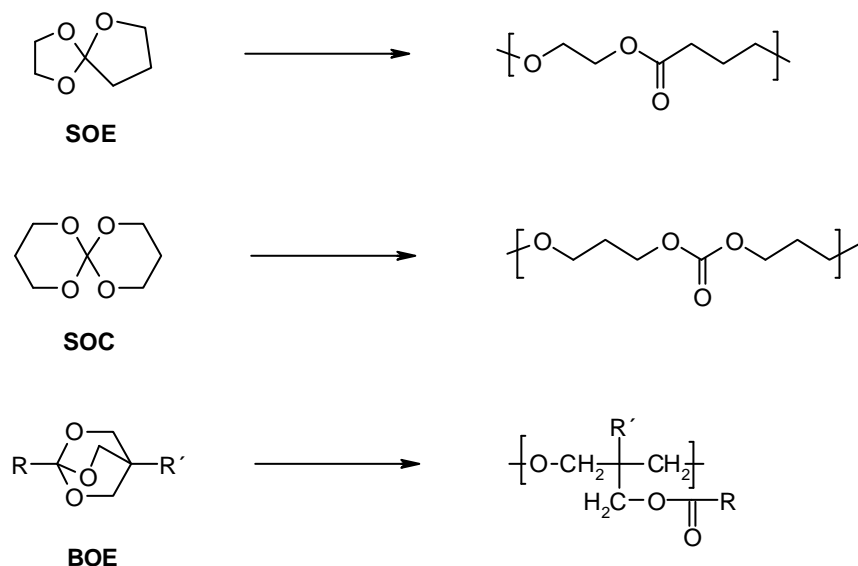
<sup>27</sup> W. Bailey, R. L.- J. Sun, H. Katsuki, T. Endo, H. Iwama, R. Tsushima, K. Saigou, M. M. Bitritto, "Ring-Opening Polymerization" ACS Symp. Ser. 59, Saegusa. T.; Goethals, E. Eds. ACS, Washington, 1977.

<sup>28</sup> F. Sanda, M. Hitomi, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **39**, 3159 (2001).

**Figura 1.5:** Esquema del canvi de distàncies d'enllaç en compostos espirànics que expliquen l'expansió segons el concepte de Bailey

Segons Bailey, hi ha tres característiques principals que han de complir els monòmers bicíclics per a que puguin actuar com a monòmers que s'expandeixen durant la polimerització: (1) Els anells han d'estar fusionats, és a dir, cada anell del monòmer bicíclic ha de tenir com a mínim un àtom en comú, (2) cada anell ha de tenir com a mínim un heteroàtom i (3) els anells no es poden obrir simètricament. Per exemple, un àtom d'oxigen d'un anell pot donar un grup carbonil, mentre que l'altre àtom d'oxigen de l'altre anell pot donar un grup èter.<sup>17</sup>

Alguns dels compostos que compleixen aquestes tres característiques són els espiroortoesters (SOEs), els espiroortocarbonats (SOCs) i els bicicloortoesters (BOEs).<sup>17,21,25,29,30,31</sup> La polimerització de monòmers amb aquestes estructures dóna lloc a cadenes que incorporen grups èter i esters en el primer i tercer cas i èter i carbonats en el segon, com es pot observar en la figura 1.6. D'aquests tres monòmers, en aquest treball ens centrarem amb els SOEs.



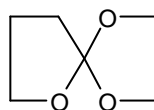
**Figura 1.6:** Monòmers bicíclics que s'expandeixen durant la polimerització

<sup>29</sup> K. Saigo, W. J. Bailey, T. Endo, M. Okawara, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **21**, 1435 (1983).

<sup>30</sup> K. Chung, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **28**, 1711 (1995).



Els SOEs s'obtenen mitjançant la reacció directa d'una lactona amb un epòxid en presència d'un catalitzador àcid de Lewis.<sup>32-35</sup> Bodenbenner<sup>32</sup> va sintetitzar a l'any 1959 el primer espiroortoester, el 1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà (figura 1.7) mitjançant la condensació de l'òxid d'etilè amb la  $\gamma$ -butirolactona en presència del trifluorur de bor ( $\text{BF}_3$ ) amb un 33% de rendiment.



**Figura 1.7:** 1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà

La síntesi de SOEs amb diferents mides d'anell èter es du a terme a partir de les lactones corresponents. En aquest treball ens hem centrat amb les lactones de cinc membres ja que per raons termodinàmiques no homopolimeritzen en condicions catióniques.<sup>27</sup> Aquest camí ens permet copolimeritzar epòxids amb lactones de cinc membres a través de la formació de SOEs com a intermedis sintètics.

Els SOEs són bastant estables a les condicions alcalines,<sup>36</sup> però molt sensibles a espècies catióniques i a la humitat.<sup>37</sup> La seva polimerització catiónica ve acompanyada d'un encongiment zero o d'una lleugera expansió en el seu volum.<sup>21,32,38</sup> Per exemple, a 25°C i utilitzant el trifluorur de bor eterat ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) com a catalitzador, es va obtenir un poli(ester-èter) amb un 95% de rendiment i amb una expansió de volum del 0.1% a partir de l'espiroortoester 1,4,6-trioxaespiro [4.4] nonà.<sup>23,25</sup>

Matyjaszewski<sup>39</sup> va estudiar la polimerització catiónica dels SOEs utilitzant la tècnica espectroscòpica de RMN i va suggerir que hi havia una primera etapa ràpida on

<sup>31</sup> N. Kitamura, T. Takata, T. Endo, T. Nishikubo, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **29**, 1151 (1991).

<sup>32</sup> K. Bodenbenner, Ann. **625**, 183 (1959).

<sup>33</sup> L. Matejka, K. Dusek, P. Chabanne, J. P. Pascault, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **35**, 665 (1997).

<sup>34</sup> M. Igarashi, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **27**, 2628 (1994).

<sup>35</sup> H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **38**, 68 (2000).

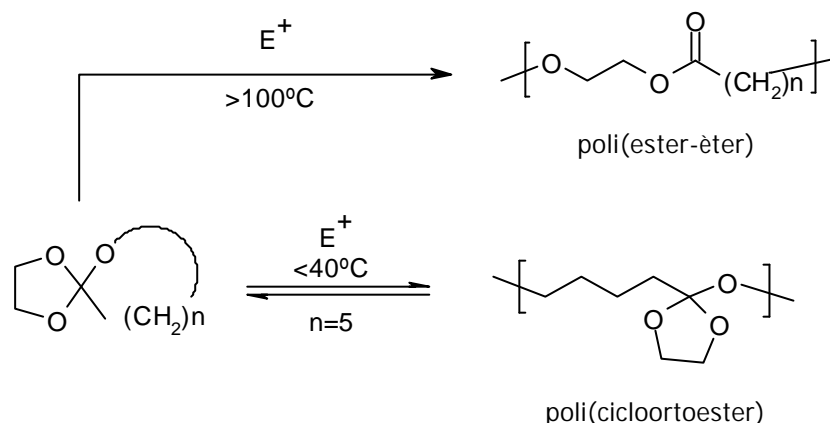
<sup>36</sup> H. Nishida, F. Sanda, T. Endo, T. Nakahara, T. Ogata, K. Kusumoto, Macromol. Chem. Phys. **200**, 745 (1999).

<sup>37</sup> K. Tanigaki, K. Saigo, Y. Ohnishi, H. Kato, K. Mizutani, T. Ogasawara, T. Endo, J. Appl. Polym. Sci. **30**, 1419 (1985).

<sup>38</sup> S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, Macromolecules **24**, 6557 (1991).

<sup>39</sup> K. Matyjaszewski, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 29 (1984).

tenia lloc l'obertura d'un dels anells, seguida d'una lenta isomerització per donar un poli(ester-èter). Estudis posteriors<sup>38,40</sup> van demostrar que la temperatura de polimerització és el factor més important en la reacció de polimerització, ja que en funció d'aquesta es poden obtenir dos tipus de polímers (figura 1.8). A temperatures elevades (>100°C) el SOE polimeritza per donar un poli(ester-èter) mitjançant una doble obertura d'anell, mentre que a baixes temperatures (<40°C) només té lloc l'obertura de l'anell èter per donar un poli(cicloortoester). Aquesta última reacció només la donen els SOEs que tinguin en la seva estructura un anell èter de set membres (n=5). La diferent polimeritzabilitat dels SOEs pot ser explicada per les diferents energies de tensió dels anells èters.<sup>38,41-43</sup>



**Figura 1.8:** Reaccions dels SOEs que evolucionen de forma diferent en funció de la temperatura

El procés que té lloc a baixes temperatures és una reacció d'equilibri<sup>38,41,44-46</sup> de manera que quan el poli(cicloortoester) és tractat amb àcids forts es pot recuperar el monòmer de pertença per desplaçament de l'equilibri cap a l'esquerra. Així doncs, el polímer així format es pot considerar com un polímer degradable que permet recuperar el monòmer inicial mitjançant el mètode de reciclatge químic.<sup>45,47-49</sup>

<sup>40</sup> S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **25**, 625 (1992).

<sup>41</sup> S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 6563 (1991).

<sup>42</sup> S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **28**, 3101 (1990).

<sup>43</sup> J. C. Salomone, "Polymeric Materials Encyclopedia" Boca Raton CRC Press, vol.10, p. 7554, 1996.

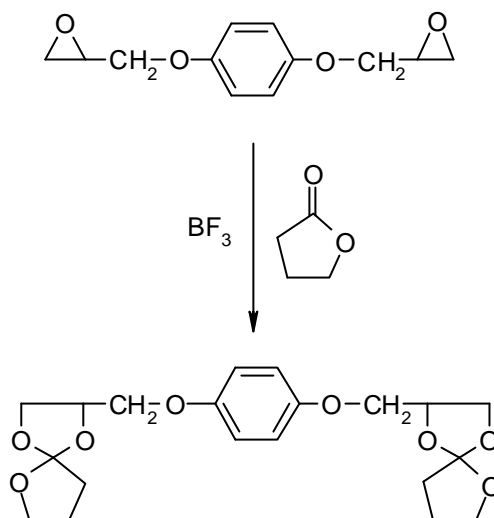
<sup>44</sup> S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **24**, 331 (1991).

<sup>45</sup> S. Chikaoka, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **27**, 2380 (1994).

<sup>46</sup> T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Macromolecules* **29**, 4819 (1996).

<sup>47</sup> M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36**, 2823 (1998).

La preparació de bisSOEs es pot dur a terme per el mètode descrit per Bodenbenner<sup>32</sup> mitjançant una reacció entre un compost diglicidílic i la corresponent lactona segons es mostra a continuació:



**Figura 1.9:** Reacció entre el diglicidilèter de la hidroquinona i la *g*-butirolactona

La funcionalitat dels bisSOEs porta a un polímer altament entrecruat mitjançant polimerització. Si bé aquesta via es va creure en un primer moment que seria una solució tecnològica vàlida per a resoldre el problema de l'encongiment de materials termoestables, degut al gran cost i al baix rendiment que s'obté en la reacció entre diepòxids i lactones en presència d'un catalitzador àcid fa que el seu ús no tingui en l'actualitat importància industrial.<sup>17-19,22,25,50</sup>

Shimbo i col.<sup>51</sup> van estudiar la tensió interna i l'encongiment d'una mescla de reïna epoxi de bisfenol A amb un SOE bifuncional. Van observar que a l'incrementar la proporció del bisSOE en la mescla de reacció la tensió interna, l'encongiment i la temperatura de transició vítria del producte final disminuï en.

<sup>48</sup> M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1268 (1999).

<sup>49</sup> T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **153**, 227 (2000).

<sup>50</sup> B. Trathnigg, G. Hippman, *Angew. Makromol. Chem.* **105**, 9 (1982).

<sup>51</sup> M. Shimbo, M. Ochi, T. Inamura, M. Inoue, *J. Mater. Sci.* **20**, 2965 (1985).

Pascault i col.<sup>52,53</sup> van estudiar la influència de la  $\gamma$ -butirolactona en la polimerització del fenilglicidilèter (PGE) i del DGEBA i van proposar que tenien lloc diferents reaccions competitives: l'homopolimerització de l'epòxid, l'homopolimerització del SOE que es va formant en el medi de reacció i la copolimerització de l'epòxid amb el SOE. Posteriorment, Fedtke i col.<sup>54</sup> van estudiar la influència de dos catalitzadors, el trifluorur de bor/p-metoxianilina ( $\text{BF}_3\cdot\text{MA}$ ) i el trifluorur de bor eterat ( $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ), en la copolimerització del fenilglicidilèter amb dues lactones, la  $\gamma$ -butirolactona i la  $\epsilon$ -caprolactona. Van observar que quan treballaven amb el  $\text{BF}_3\cdot\text{MA}$  l'epòxid preferentment reaccionava amb la lactona per donar el SOE i que aquest, a mida que s'anava formant en el medi de reacció, principalment copolimeritzava amb l'epoxi. En al cas del  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ , la reacció d'homopolimerització de l'epòxid competia fortament amb la formació del SOE, obtenint com a producte una mescla d'homopolímers d'epoxi (i d'homopolímers de lactona en el cas de la  $\epsilon$ -caprolactona) i de copolímers amb baix contingut de lactona incorporada.

L'estructura típica d'un material termoestable implica que un cop aquests materials han estat aplicats no poden ser eliminats ni mitjançant dissolvents ni per escalfament. Així per exemple, si un dels diferents components d'un sistema electrònic es defectuós o es fa malbé és necessari canviar tot el circuit ja que és impossible substituir un sol component. S'ha estimat que el 95% de les parts electròniques d'un ordinador podrien ser reciclades. Aquest fet permet comprendre la importància des d'un punt de vista econòmic i mediambiental que té la reutilització de circuits i peces de microelectrònica.

En la passada dècada s'han dissenyat termoestables amb capacitat de ser degradats utilitzant diferents vies. Tesoro i col.<sup>55,56</sup> van sintetitzar xarxes que contenien enllaços disulfur els quals podien ser trencats mitjançant reducció química a tiols. Buchwalter i col.<sup>57,58</sup> van incorporar enllaços cetal i acetal en monòmers diepòxids cicloalifàtiques per obtenir xarxes que podien ser fàcilment degradables mitjançant dissolucions àcides. Una tercera classe de materials degradables és els que poden ser escindits mitjançant calor. Aquest mètode té l'avantatge de que es ràpid, net i que el

---

<sup>52</sup> P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, J. Appl. Polym. Sci. **53**, 787 (1994).

<sup>53</sup> L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. **32**, 1447 (1994).

<sup>54</sup> M. Fedtke, J. Haufe, E. Kahlert, G. Müller, Angew. Makromol. Chem. **255**, 53 (1998).

<sup>55</sup> V. R. Sastri, G. C. Tesoro, J. Appl. Polym. Sci. **39**, 1439 (1990).

<sup>56</sup> G. C. Tesoro, V. R. Sastri, J. Appl. Polym. Sci. **39**, 1425 (1990).

<sup>57</sup> S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **34**, 249 (1996).

<sup>58</sup> S. L. Buchwalter, L. L. Kosbar, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **34**, 1439 (1996).

procés de reciclatge es pot localitzar i per tant permet un control més precís del que es vol recuperar i del que no. Ober i col.<sup>59,60</sup> van sintetitzar un sèrie de monòmers epoxi que contenen grups ester secundaris i terciaris el que permetia que les xarxes termoestables poguessin ser trencades a temperatures entre 200-300°C. Wang i col.<sup>61</sup> també van sintetitzar materials degradables introduint grups carbamats en els epoxi per tal de que les xarxes poguessin ser trencades tèrmicament en el mateix interval.

Endo<sup>25,62-65</sup> aprofita la reacció d'equilibri entre bisespiroortoesters i el polímer que s'obté per obertura d'un dels anells, com està representat a la figura 1.8. En aquest cas el tractament del material format amb àcid trifluoracètic diluït permet la recuperació del monòmer i la seva reutilització. La polimerització per obertura d'un sol anell de l'espiroortoester té lloc únicament a baixa temperatura la qual cosa impedeix que sigui aplicable aquest procediment en el camp de materials termoestables per aplicacions en microelectrònica ja que per a l'obtenció de termoestables es requereix el curat a temperatures elevades per superar la vitrificació del material. Tanmateix, la utilització de temperatures altes porta a grups ester i èter a la cadena principal que podrien ser escindits químicament o tèrmica.<sup>25,49</sup>

Per tot l'esmentat fins aquest punt, la copolimerització de resines epoxi amb lactones o amb SOEs permet obtenir polímers que contenen en la seva estructura diferents unitats repetitives de poli(ester-èter) i de polièter, és a dir, que la copolimerització permet la introducció de grups ester en la xarxa, els quals podrien ser hidrolitzats a diols i a diàcids.<sup>49,64,66</sup>

Com s'ha comentat anteriorment, un altre dels factors que afecten a les propietats finals del polímer és l'agent de curat. Els catalitzadors són importants en els processos de polimerització perquè disminueixen l'energia d'activació i acceleren la reacció. Aquests catalitzadors poden ser estimulats amb calor o per fotoirradiació, però des d'un punt de vista pràctic és millor aplicar una font de calor perquè és més fàcil

---

<sup>59</sup> J-S. Chen, C. K. Ober, M. D. Poliks, Y. Zhang, U. Wiesner, C. Cohen, *Polymer* **45**, 1939 (2004).

<sup>60</sup> S. Yang, J-S. Chen, H. Körner, T. Breiner, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **10**, 1475 (1998).

<sup>61</sup> L. Wang, C. P. Wong, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 2991 (1999).

<sup>62</sup> T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Macromolecules* **29**, 3315 (1996).

<sup>63</sup> T. Endo, F. Sanda, *Reactive & Functional Polymers* **33**, 241 (1997).

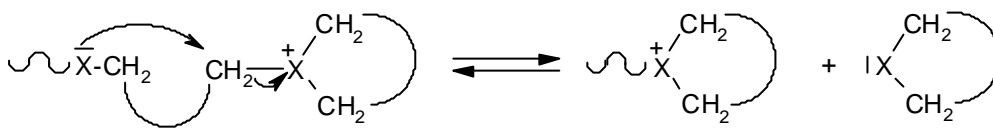
<sup>64</sup> Y. Yoshida, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 2551 (1999).

<sup>65</sup> T. Endo, T. Suzuki, F. Sanda, T. Takata, *Bull. Chem. Jpn.* **70**, 1205 (1997).

<sup>66</sup> I. Fukuchi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **34**, 4296 (2001).

obtenir una temperatura homogènia en la mescla de reacció,<sup>67</sup> especialment quan els materials a curar tenen un cert gruix.

Actualment, els processos industrials necessiten disminuir el temps de polimerització i la temperatura de curat per a assolir un estalvi energètic. Alguns estudis han demostrat que la polimerització catiònica és una bona via en el procés industrial.<sup>68</sup> L'inconvenient d'aquest tipus de polimeritzacions és l'existència de processos paral·lels com reaccions de transferència de cadena o despolimerització per "back-biting". Quan aquest procés és intramolecular dóna lloc a macrocicles<sup>69</sup> (figura 1.10). Ara bé, cal comentar que els processos de despolimerització no són tan importants en l'obtenció de materials termoestables ja que porten únicament a canvis estructurals.



**Figura 1.10:** Mecanisme del procés de "back-biting"

Rokicki i col.<sup>70</sup> van estudiar el procés de curat d'una resina epoxi en presència de carbonats cíclics utilitzant complexes de  $\text{BF}_3$  com a iniciadors i van estudiar les reaccions competitives que tenien lloc durant la propagació. Van observar que en el procés hi havia una petita contribució del mecanisme típic de la polimerització catiònica dels oxirans, que consisteix en l'atac nucleòfil de l'oxirà o de l'èter lineal a l'ió oxoni cíclic (figura 1.11, equacions 1 i 2 respectivament) i la principal reacció que tenia lloc era la que es donava entre el carbonat i els ions oxoni, donant lloc als ions trioxocarboni (III) (equació 3). Aquests ions trioxocarboni estan menys tensionats que els ions oxoni, i des del punt de vista termodinàmic estan més afavorits degut a que la càrrega positiva està estabilitzada pels tres oxígens adjacents. A més, la densitat de càrrega negativa localitzada en l'oxigen del grup carbonílic del carbonat és més gran

<sup>67</sup> T. Endo, F. Sanda, *Macromol. Symp.* **107**, 237 (1996).

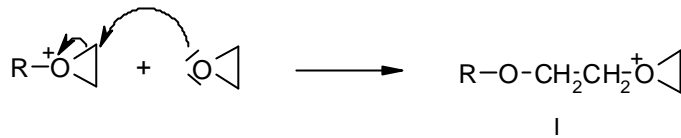
<sup>68</sup> P. Chabanne, L. Tighzert, J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 769 (1994).

<sup>69</sup> D. J. Brunelle, "Ring Opening Polymerization" Hanser Publisher, Passau, 1993.

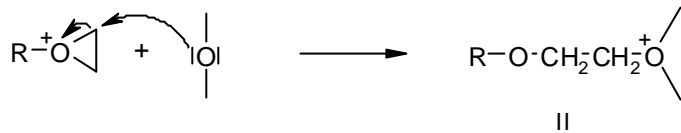
<sup>70</sup> G. Rokicki, T. X. Nguyen, *Polym. & Polym. Composites* **4**, 45 (1996).

que la càrrega localitzada en l'àtom d'oxigen oxirànic, per tant la reacció amb el carbonat serà més probable que amb l'oxirà o amb l'èter lineal.

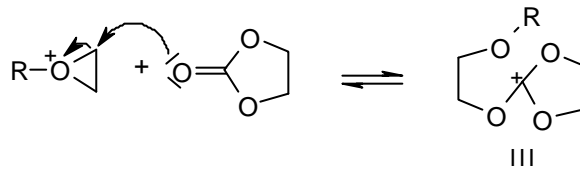
1. Reacció d'homopolimerització



2. Reacció d'atac de l'èter de la cadena polimèrica



3. Formació del SOC



**Figura 1.11:** Reaccions competitives a la reacció de propagació que tenen lloc durant la reacció de polimerització

En el nostre cas, malgrat la lactona només tingui dos oxigens, l'ió dioxocarboni que es generi estarà igualment estabilitzat pels dos àtoms d'oxigen adjacents. Per tant, hem d'esperar que la reacció entre la lactona i l'epòxid sigui més favorable.

Fins ara, el catalitzador més àmpliament utilitzat en les polimeritzacions catióniques en el camp de la tecnologia dels epòxids ha estat el sistema  $\text{BF}_3$ /amina. Les mescles d'epòxids amb aquests compostos utilitzats com a catalitzadors són estables a temperatura ambient i curen ràpidament quan són exposades a altes temperatures. L'inconvenient d'aquests sistemes és que són altament higroscòpics i, pel que fa a les

propietats elèctriques de les reï nes curades, es van deteriorant a temperatures elevades i amb la humitat.<sup>6,71,72</sup>

També s'han desenvolupat nous catalitzadors latents com les sals de sulfoni, fosfoni i hidrazini, que han demostrat ser uns bons catalitzadors tèrmics per la polimerització de monòmers cíclics, com els epòxids, a través d'un mecanisme catiònic. L'ordre de reactivitat de les sals catiòniques també depèn de les característiques nucleòfiles del contraïó ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) sent el més actiu el catalitzador amb l'anió menys nucleòfil perquè és minimitzen o s'eliminen les reaccions de terminació de cadena per formació d'un enllaç covalent amb l'anió.<sup>67,73</sup>

Una de les línies de recerca en el nostre laboratori va dirigida a l'estudi d'una nova classe d'iniciadors per a l'obtenció de termoestables, els triflats de lantànid com agents de curat en l'entrecruament de reï nes epoxi mitjançant polimerització catiònica. Aquests nous catalitzadors han estat estudiats al nostre grup de recerca en el curat del diglicidilèter del bisfenol A (DGEBA),<sup>74</sup> demostrant la seva capacitat d'entrecruar reï nes epoxi glicidíliques a temperatures moderades per donar materials amb bones propietats mecàniques. A més, en assaigs realitzats als nostres laboratoris s'ha pogut demostrar que aquests catalitzadors permeten obtenir bons recobriments que presenten una adhesió a metall molt superior al que s'obté amb  $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  amb millors propietats mecàniques i amb una important reducció del cost energètic respecte a d'altres sistemes no convencionals. També s'ha demostrat en un treball previ<sup>75</sup> l'efectivitat dels triflats de lantànid en l'entrecruament de reï nes epoxi cicloalifàtiques i les millores en les propietats mecàniques que s'obtenen.

A l'any 1954 va ser descrit per primera vegada l'àcid trifluorometansulfònic, comunament anomenat àcid triflic (TfOH), per Haszeldine i Kidd.<sup>76</sup> Des de llavors, s'ha produït un creixement en la química dels triflats i dels seus derivats i s'han sintetitzat una gran varietat de complexos metàl·lics coordinats als àcids trifluorometansulfònics.<sup>77-81</sup>

---

<sup>71</sup> M. Tokizawa, H. Okada, N. Wakabayashi, *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 875 (1993).

<sup>72</sup> K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5727 (1986).

<sup>73</sup> I. Ideisan, A. Abdoun, A. Ali, *Eur. Polym. J.* **28**, 73 (1992).

<sup>74</sup> P. Castell, M. Galià, A. Serra, J. M. Salla, X. Ramis, *Polymer* **41**, 8465 (2000).

<sup>75</sup> C. Mas, A. Serra, A. Mantecón, J. M. Salla, X. Ramis, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 2554 (2001).

<sup>76</sup> R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* 4228 (1954).

<sup>77</sup> N. Yanagihara, S. Nakamura, M. Nakayama, *Polyhedron* **17**, 3625 (1998).

<sup>78</sup> G. A. Molander, *Chem. Rev.* **92**, 29 (1992).

<sup>79</sup> J. E. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1087 (1961).

<sup>80</sup> G. A. Olah, O. Farooq, C. X. Li, A. M. Farnia, J. J. Aklonis, *J. Appl. Polym. Sci.* **45**, 1355 (1992).



Els triflats de lantànid han mostrat ser uns excel·lents catalitzadors en l'obertura d'anells oxirànics en presència d'agents nucleòfils com amines,<sup>82</sup> indoles<sup>83</sup> o alcohols.<sup>84</sup> També s'ha publicat el seu ús en la polimerització del p-metoxiestirè,<sup>85-87</sup> ciclosiloxans<sup>88</sup> i vinilèters.<sup>89</sup>

Els triflats de lantànid són àcids de Lewis forts que venen potenciats pel caràcter electroattractor del grup trifluorometansulfonil (TfO)<sup>90</sup> i tenen un gran radi. Els cations lantànids (Ln(III)) són durs i tenen una elevada capacitat de coordinació.<sup>85,91</sup> Degut a la gran afinitat cap a l'oxigen del grup epoxi afebleixen l'enllaç C-O de l'anell<sup>90,92,93</sup> afavorint mecanismes catiònics. Les sals de lantànid que han estat estudiades en aquest treball, presenten un anió amb una pobra nucleofilia, una baixa basicitat i una pobra habilitat coordinativa.<sup>94</sup> Així doncs, cal esperar una baixa proporció de processos de finalització de cadena.

La seva fórmula general és: Ln(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, on Ln és el catió derivat d'un lantànid i n és la seva valència, que generalment és tres, ja que és l'estat d'oxidació més estable.<sup>95</sup>

Aquests nous agents de curat presenten una sèrie d'avantatges respecte a altres àcids de Lewis com el AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> i TiCl<sub>4</sub>:

- Són tolerants a l'aigua. Els àcids de Lewis en presència de petites quantitats d'aigua es descomponen o es desactiven perquè reaccionen amb ella, mentre que els triflats de lantànid poden ser utilitzats en medis aquosos.<sup>85,86,92,96</sup>
- Són estables a temperatura ambient.
- No cal emmagatzemar-los en atmosfera inert.<sup>93</sup>

<sup>81</sup> H. C. Aspinall, N. Greeves, E. G. McIver, *J. Alloys and Compounds* **275**, 773 (1998).

<sup>82</sup> M. Chini, P. Crotti, L. Favero, F. Macchia, M. Pineshi, *Tetrahedron Lett.* **35**, 433 (1994).

<sup>83</sup> H. Kotsuki, M. Teraguchi, N. Shimomoto, M. Ochi, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3727 (1996).

<sup>84</sup> N. Iranpoor, M. Shekarriz, F. Shiriny, *Synth. Commun.* **28**, 347 (1998).

<sup>85</sup> K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **32**, 3827 (1999).

<sup>86</sup> K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 4660 (2000).

<sup>87</sup> K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 5836 (2000).

<sup>88</sup> G. Richard, A.F. Mongotaud, D. Cardinaud, A. Soum, *Polym. Bull.* **39**, 581 (1997).

<sup>89</sup> K. Satoh, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, "Cationic Polymerization" ACS. Symp. Ser **665**, 106 (1997).

<sup>90</sup> V. K. Aggarwal, G. P. Vennall, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3745 (1996).

<sup>91</sup> S. Kobayashi, I. Hachiya, *J. Org. Chem.* **59**, 3590 (1994).

<sup>92</sup> S. Kobayashi, *Synlett*, 689 (1994).

<sup>93</sup> T. Imamoto, "Lanthanides in Organic Synthesis" Academic Press, London, 1994.

<sup>94</sup> H. C. Aspinall, J. L. Dwyer, N. Greeves, E. G. McIver, J. C. Woolley, *Organometallics*, **17**, 1884 (1998).

<sup>95</sup> S. Kobayashi, "Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis", Springer, Berlin, 1999.

<sup>96</sup> S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyama, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 26 (1997).

- Són bastant solubles en compostos orgànics. En aquest sentit cal comentar que la solubilitat del catalitzador en la reï na epoxi és un factor molt important per obtenir una mescla homogènia.
- Pel que fa a la toxicitat, la dels lantànids és menor que la toxicitat dels metalls de transició i similar a la dels metalls alcalins.<sup>93</sup>

Un altre avantatge que presenten els triflats de lantànid, des del punt de vista mediambiental, és que poden eliminar alguns dels problemes que provoca l'ús d'àcids de Lewis en la indústria química, ja que una vegada ha finalitzat la reacció poden ser recuperats mitjançant una extracció amb aigua i ser de nou utilitzats. Per tant, els triflats de lantànid es presenten com uns nous catalitzadors que tenen una elevada acidesa de Lewis i que poden solucionar alguns d'aquests problemes relacionats amb el medi ambient.<sup>91,92,97</sup>

## 1.2. Objectius

L'objectiu d'aquest treball és doble. D'una banda consisteix en l'obtenció i estudi de materials termoestables amb baix encongiment mitjançant reacció directa entre epòxids i lactones a través de la formació de l'espíroortoester com a producte intermedi de reacció. La incorporació d'esters a la xarxa per aquesta via obre la possibilitat de degradació controlada per via tèrmica o química. D'altra banda es pretén el desenvolupament dels triflats de lantànid com a catalitzadors catiònics per a la preparació de materials termoestables.

La copolimerització de reï nes epoxi amb lactones de diferent estructura permet l'obtenció de materials termoestables amb diferents propietats. El present treball inicia una nova línia de recerca que té com a finalitat la millora de les propietats dels materials termoestables, tant en quant a reducció d'encongiment i tensions internes com a aconseguir un augment de la degradabilitat.

La tesi està estructurada en cinc capítols. Els dos primers corresponen a la introducció i objectius i part experimental. Els tres capítols següents estan organitzats segons els comonòmers utilitzats. Així, l'exposició i discussió dels resultats s'inicia amb

---

<sup>97</sup> S. Kobayashi, Eur. J. Org. Chem. 15 (1999).

la copolimerització de la reïna de DGEBA amb  $\gamma$ -butirolactona en diferents proporcions i diferents triflats de lantànid. A continuació, de manera similar, s'exposen els resultats de la copolimerització d'aquesta mateixa reïna amb ftalida i diftalida. L'últim d'aquests capítols es dedica a l'estudi de la copolimerització d'una reïna cicloalifàtica amb  $\gamma$ -butirolactona.

En tots els sistemes es van realitzar estudis cinètics mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat i es van aplicar mètodes isoconversionals per estudiar els seus comportaments i poder determinar les energies d'activació, els factors pre-exponencials i les constants de velocitat. Per espectroscòpia d'infraroig (FTIR/ATR) es va fer un seguiment de la reacció en els sistemes reïna/lactona/iniciador que va permetre seguir l'evolució dels diferents grups funcionals que intervenen en el procés.

Els materials obtinguts es van caracteritzar mitjançant l'anàlisi termogravimètrica (TGA) per determinar l'interval d'estabilitat tèrmica i l'anàlisi termodinamomecànica (DMTA) per avaluar els mòduls d'emmagatzematge i les tangents de pèrdues. També, es van calcular els pesos moleculars promig entre nusos de la xarxa ( $\overline{M_c}$ ) quan els materials presentaven suficient estabilitat tèrmica. La contracció del material va ser avaluada a partir de les densitats abans i després del curat i l'evolució de la contracció durant el curat mitjançant l'anàlisi termomecànica (TMA). Dels materials que van mostrar una major degradabilitat, que van ser els obtinguts a partir de la reïna cicloalifàtica, es va estudiar com evolucionava la  $\tan \delta$  durant un cicle tèrmic de degradació per tal de confirmar la millora aconseguida per la incorporació de grups ester a la xarxa.