



Universitat Rovira i Virgili

Departament de Química Analítica i Química Orgànica

***SÍNTESIS DE POLÍMEROS ORGANOBORADOS
RETARDANTES A LA LLAMA***

*Memoria presentada por Cristina Martín Moreno para optar al grado de
Doctora en Química
European PhD*

Tarragona, Octubre de 2005

La realización de la tesis doctoral ha permitido adentrarme en el campo de la investigación y valorar el esfuerzo de tantas personas que hacen posible que la investigación tenga cada vez un papel más importante. Por animarme a comenzar este largo camino de experiencias, me gustaría dar las gracias al Dr. Antonio Aguado.

Me gustaría agradecer a todas las personas que han estado a mi lado, tanto en los buenos como en los malos momentos y en especial, a mis tutores de tesis, Dra. Virginia Cádiz y Dr. Joan Carles Ronda, por su confianza, dedicación y gran interés en mi formación como Doctora. También me gustaría dar las gracias a la Dra. Àngels Serra, Dra. Marina Galia, Dra. Ana Mantecón, Dra. Marta Giamberini, Dr. Antonio Reina así como el resto de doctores del Área de Orgánica por su disponibilidad.

I would like to thank Professor John Ebdon and Professor Barry Hunt of the University of Sheffield for their kindness and valuable help during my stay in their laboratories. I would also like to thank Paul, Michela, Irma, Cristian, Ting-Chou, Colin, Sarah and her family for their advice and friendship.

Gracias a todos los compañeros del laboratorio, por el buen ambiente creado y por vuestra ayuda incondicional durante todos estos años. Especialmente, a Sergio y Alex en mis inicios de esta aventura y a Roser y Luís Adolfo, por su amistad y valiosos consejos. Siempre podréis contar conmigo.

Finalmente y los más importantes, agradecer a toda mi familia por su gran apoyo y cariño. En especial, a mis padres, hermanos, sobrinos, suegros y cuñados, por su confianza y ánimo durante estos años. Espero que estéis orgullosos de mí. Gracias Carlos por todos los maravillosos años a tu lado.

A todos vosotros os dedico este trabajo.

Índice

I.1. Introducción y Objetivos/ Objectives	3
---	---

Parte 1

II.1. Modificación de resinas novolaca con compuestos de boro	19
II.1.1. Evaluación de propiedades térmicas	32
II.1.2. Propiedades retardantes a la llama	39
II.2. Entrecruzamiento de resinas novolaca modificadas	43
II.2.1. Entrecruzamiento con HMTA	52
II.2.1.1. Evaluación de propiedades térmicas y termodinamomecánicas	61
II.2.1.2. Propiedades retardantes a la llama	73
II.2.2. Entrecruzamiento con DGEBA	74
II.2.2.1. Evaluación de propiedades térmicas y termodinamomecánicas	83
II.2.2.2. Propiedades retardantes a la llama	97
II.3. Sistemas epoxi-novolaca con boro	101
II.3.1. Evaluación de propiedades térmicas y termodinamomecánicas	127
II.3.2. Propiedades retardantes a la llama	137
II.4. Parte experimental	141

Parte 2

III.1. Síntesis y polimerización de monómeros estirénicos monofuncionales con boro	159
III.1.1. Evaluación de propiedades térmicas	175
III.1.2. Propiedades retardantes a la llama	182
III.2. Síntesis y polimerización de monómeros estirénicos difuncionales con boro	185
III.2.1. Evaluación de propiedades térmicas	191
III.2.2. Propiedades retardantes a la llama	195

III.3. Parte experimental	199
IV. Técnicas de caracterización	215
V. Conclusiones/ Conclusions	225
VI. Bibliografía	233

Acronimos y Abreviaturas

AE	Análisis Elemental
AIBN	2,2'-Azo- <i>bis</i> -isobutironitrilo
ATR	Reflectancia Total Atenuada
BTMA	Cloruro de benciltrimetilamonio
CCF	Cromatografía de capa fina
DEPT	Experimento monodimensional de ^{13}C con transferencia de polarización "Distortionless Enhancement by Polarization Transfer"
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMTA	Análisis Termodinamomecánico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
ECH	Epiclorhidrina
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
gCOSY	Experimento bidimensional de correlación homonuclear se ^1H "Correlation Spectroscopy"
gHSQC	Experimento bidimensional de correlación ^1H - ^{13}C "gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence"
HMTA	Hexametilentetraamina
I.OH	Índice de Hidroxilo
LOI	Índice de Oxígeno Limitante
\overline{M}_n	Peso molecular promedio en número
\overline{M}_w	Peso molecular promedio en peso
MEA	Monoetilamina
Modif.	Modificación
PS	Poliestireno
RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños
ST	Estireno
TGA	Análisis Termogravimétrico
TMS	Tetrametilsilano

Durante las últimas décadas, la sustitución de materiales convencionales por polímeros sintéticos ha aumentado de forma importante debido a la versatilidad, baja densidad y mejores propiedades de estos últimos¹. Aunque estos polímeros sintéticos han sido ampliamente aceptados en multitud de aplicaciones, la mayoría de ellos son extremadamente inflamables y en presencia de una fuente de calor y de oxígeno se queman fácil y rápidamente. Evidentemente, el problema que se plantea no es únicamente la pérdida de propiedades del material, sino que el humo y los gases tóxicos que se desprenden son los principales responsables del peligro que supone un incendio. Se han descrito numerosos estudios centrados en la seguridad contra el fuego que incluye el retardo de la llama, toxicidad de los humos, oscurecimiento, tiempo disponible para la evacuación de los alrededores del foco, así como la velocidad de propagación de la llama¹.

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

Las primeras estrategias llevadas a cabo para dotar a los materiales de propiedades retardantes a la llama datan del siglo V a.c. En esa época los egipcios impregnaban la madera y otros materiales de construcción con sulfato de aluminio y potasio con la finalidad de reducir su inflamabilidad³. Todos los métodos posteriores se basaron en estrategias similares de impregnación o recubrimiento de materiales naturales. Como

¹ Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 7, p. 154, Ed. John Wiley & Sons (1988)

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

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

ejemplo, a finales del siglo XVIII y principios del XIX, se realizaron estudios por Gay-Lussac, que describen como conferir propiedades retardantes a la llama a materiales textiles tratándolos con fosfato de amonio, cloruro de amonio y borax, productos que aún hoy en día se aplican a materiales celulósicos⁴.

Aunque los mecanismos de retardancia a la llama estaban establecidos desde principios del siglo XX por Perkin, no fue hasta el desarrollo de los polímeros sintéticos durante la Segunda Guerra Mundial cuando se estimuló la producción de una amplia variedad de retardantes a la llama, así como la diversidad de estrategias de las que actualmente se dispone^{4,5}.

El proceso de combustión a la llama de materiales sólidos incluye diferentes etapas siendo cada una de ellas susceptible de eliminación por medio de retardantes al fuego (Figura 1)⁶.

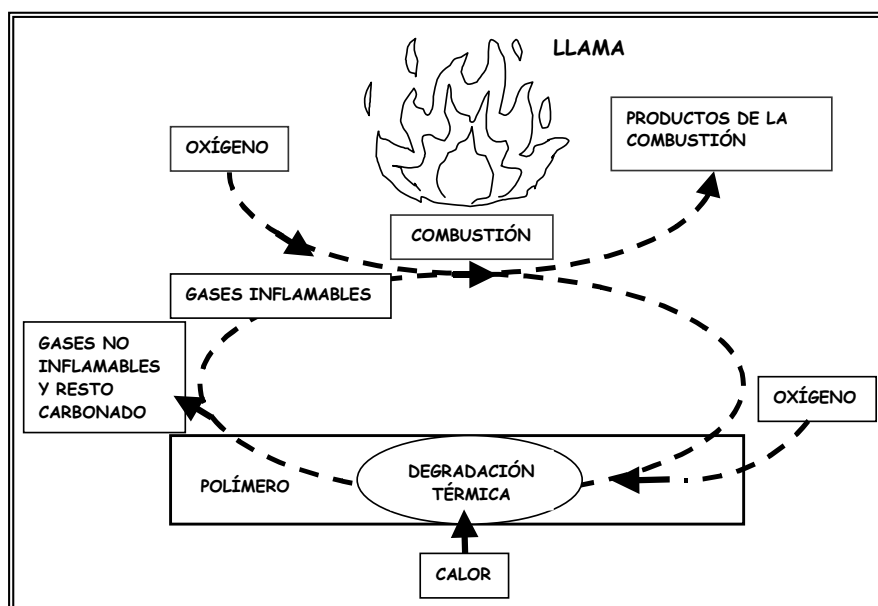


Figura 1. El ciclo de la combustión

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

⁵ J. Green, Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke Suppression-A Review FMC Corporation, P. O. Box 8, Princeton, NJ 08543 (1996)

⁶ J.R. Ebdon, M.S. Jones, Flame Retardants, Polymeric Materials Encyclopedia, Vol.4, p. 2397, Ed. J.C. Salomone, CRC Press (1996)

En la primera etapa, el calor, proveniente de una fuente externa o de la combustión del propio material, provoca su descomposición dando lugar a fragmentos volátiles e inflamables. En una segunda etapa, estos volátiles se oxidan en fase gas por efecto del oxígeno y del calor, y forman los productos de combustión: humo, gases y calor. También puede producirse una combustión lenta cuando la segunda etapa supone una oxidación en estado sólido del resto carbonado producido en la descomposición. Las reacciones específicas que constituyen el proceso global, dependen de la naturaleza de los gases y del medio ambiente de la combustión, de las cuales, las reacciones mediante radicales libres son las más críticas para la propagación de la llama.

Los retardantes a la llama interfieren en el proceso de combustión actuando física o químicamente en las fases sólida o gaseosa durante una o más etapas de la combustión⁷. Un retardante puede presentar más de un modo de actuación y estos pueden variar de acuerdo a la naturaleza química del material, por lo que generalmente es difícil asegurar su forma de operar. La combustión de los materiales poliméricos es una combinación compleja de fenómenos que tiene lugar tanto en la fase condensada como en la fase gaseosa (Figura 2).

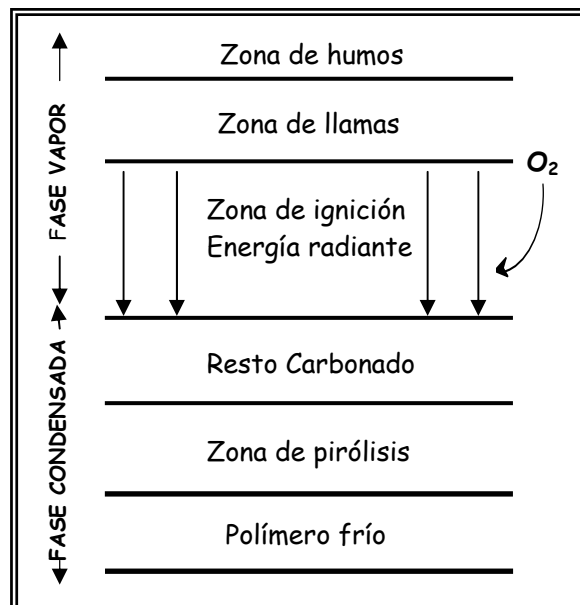


Figura 2. Zonas de actividad de un polímero una vez iniciada la combustión del mismo

⁷ J.M. Barrales, *Revista de Plásticos Modernos*, 75, 503 (1998)

La fase condensada suministra los productos combustibles a la fase gaseosa, en la cual se genera calor por las reacciones de oxidación, que se transmite a la superficie del material produciendo la descomposición de la fase condensada.

Los retardantes a la llama pueden intervenir para reducir la ignición y la propagación asociada a la llama mediante, o facilitando, la formación de restos carbonados o inhibiendo las reacciones de tipo autooxidante que pueden tener lugar en la zona de ignición. El resto carbonado actúa como una barrera física capaz no sólo de disminuir la masa de volátiles formados, sino también de obstruir el flujo de gases combustibles e impedir el acceso del oxígeno a la superficie del polímero. Además, su baja conductividad térmica hace que actúe como aislante térmico, absorbiendo el calor generado y protegiendo al polímero de la degradación térmica. El desarrollo más significativo para este tipo de sistemas se refiere a los sistemas intumescentes que al ser calentados forman un resto carbonado espumoso de una mayor eficiencia como aislante térmico⁸.

Entre las diferentes estrategias de obtención de materiales resistentes a la llama⁹, tales como la aplicación de recubrimientos, incorporación de cargas o retardantes a la llama, la modificación de la estructura química, también se propuso la obtención de estructuras poliméricas que presentasen en sí mismas una elevada estabilidad térmica y una alta resistencia al fuego¹⁰. Estos polímeros como son las poliimidas, poliésteres y poliéteres aromáticos o polifenileno, se desarrollaron en los años 60 por la necesidad de obtener materiales de alta estabilidad térmica para la industria aeroespacial. Sin embargo, estos materiales poseen un uso limitado debido a su elevado coste y a la carencia de algunas propiedades deseadas.

Los compuestos químicos habitualmente empleados para conferir resistencia a la llama, se pueden agrupar en dos grandes categorías: aditivos y reactivos. Los aditivos se encuentran mezclados con el substrato polimérico y los reactivos están químicamente

⁸ G. Camino, R. Delobel, Intumescence. Fire Retardancy of Polymeric Materials. A. F. Grand, C.A. Wilkie Eds. Marcel Dekker, New York (2000)

⁹ W. J. Connolly, A. M. Thornton, *Mod. Plastics*, **43**, 154 (1965)

¹⁰ H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, *New Linear Polymers*, Mc Graw Hill, New York (1965)

enlazados al polímero ya sea por copolimerización o por modificación del polímero de partida.

Los materiales inorgánicos incorporados como cargas, además de actuar como aditivos retardantes a la llama, pueden suprimir la formación de humos y gases tóxicos; debido a ello, en los últimos años se ha trabajado en la modificación de estas cargas, para aumentar su eficiencia y disminuir su impacto sobre las propiedades físicas del substrato¹¹. Otros aditivos como las sales metálicas, óxidos, hidróxidos o compuestos orgánicos que contienen fósforo o halógenos, resultan muy versátiles, ya que son efectivos en una amplia variedad de materiales y pueden ser añadidos en cualquier etapa de la producción y el procesado. Sin embargo, los aditivos presentan determinados inconvenientes, ya que pueden ser extraídos por el agua, detergentes o disolventes; pueden migrar y pueden disminuir las propiedades físicas y químicas del material. A pesar de esto, son de utilización generalizada puesto que resultan baratos y de gran versatilidad.

Los retardantes a la llama reactivos solventan algunos de los problemas de los aditivos, ya que estos se encuentran permanentemente unidos en el substrato. Además bajos grados de modificación química pueden llegar a tener efectos comparables a los conseguidos con cargas relativamente altas de aditivos retardantes. Por el contrario, el desarrollo de sistemas reactivos es más costoso y consume más tiempo, ya que los reactivos requieren el desarrollo de un nuevo polímero con propiedades químicas y físicas específicas.

Alrededor del 90% de los compuestos retardantes a la llama comerciales que se emplean actualmente, pertenecen a uno de los siguientes cinco tipos de compuestos¹: trihidrato de alúmina, compuestos organoclorados y organobromados, compuestos organofosforados incluyendo los compuestos de fósforo halogenados, óxidos de antimonio y compuestos de boro. Otros compuestos retardantes a la llama de menor aplicación, pero que han resultado también eficaces son: algunos compuestos de silicio,

¹¹ R. M. Aseeva, G. E. Zaikov, *Combustion of Polymeric Materials*, Hanser, Munich (1981)

de azufre, óxidos y carbonatos de metales diferentes del antimonio y ácidos de Lewis como el cloruro férrico¹².

Aunque en los últimos años ha habido un incremento en el número de heteroelementos utilizados en compuestos retardantes a la llama, el mercado está todavía dominado por compuestos que contienen halógenos, especialmente cloro y bromo. Estos compuestos, son muy efectivos ya sea como aditivos o como reactivos pero presentan un inconveniente importante: incrementan las cantidades de humos y productos de descomposición tóxicos que se desprenden durante la combustión del polímero, especialmente dibenzofuranos y dibenzodioxinas polibromadas. En consecuencia, representan un peligro de contaminación ambiental que está siendo considerado, sobre todo en los últimos años. Por otra parte, el uso de materiales halogenados da lugar también a la liberación de gases fuertemente ácidos como HCl y HBr que además de poder corroer los equipos eléctricos y dejarlos inoperantes, causan graves daños en órganos como los pulmones. Es por ello, que cada vez más se están dedicando grandes esfuerzos en investigación a la búsqueda de nuevos retardantes a la llama libres de halógenos¹², que respeten el medio ambiente y no resulten agresivos.

El ácido bórico y sus sales han sido empleados como aditivos retardantes a la llama desde 1800, pero han sido menos estudiados que los compuestos de fósforo, halógeno y antimonio. La mayoría de retardantes a la llama que contienen boro se descomponen térmicamente generando ácido bórico liberando agua en una reacción endotérmica (Esquema 1)¹³, por tanto, pueden actuar como retardantes físicos al absorber calor en el proceso de descomposición, diluir los volátiles en la fase gaseosa o formar una capa de vapor de agua sobre la fase sólida. Además, el ácido bórico puede actuar de forma similar al ácido fosfórico formando un recubrimiento intumescente que incrementa la efectividad de la capa protectora².

¹² Shui-Yu Lu, Ian Hamerton. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661 (2002)

¹³ Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 3, p. 612, 2ª Ed. (1967)



Esquema 1. Descomposición térmica del ácido bórico

El uso de las mezclas de ácido bórico-bórax ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en compuestos de celulosa dió lugar a una de las primeras teorías de la retardancia a la llama; el mecanismo barrera fue propuesto inicialmente por Gay Lussac en 1821^{1,6}. Cuando se calienta la mezcla, los sólidos funden y forman un recubrimiento en forma de vidrio sobre la superficie del material celulósico. Un posterior calentamiento deshidrata el bórax, que da lugar a que el recubrimiento entumezca incrementando la efectividad de la capa protectora. La deshidratación endotérmica consume energía térmica de la llama y desprende vapor de agua. El residuo que contiene boro interacciona con la celulosa formando carbón y creando de esta manera otra capa protectora entre el substrato y la llama. Las composiciones de ácido bórico-bórax han sido utilizadas como retardantes a la llama no duraderos para los materiales celulósicos tales como algodón, papel, aislamientos y paneles de celulosa o madera.

Otros aditivos comúnmente utilizados en lugar del ácido bórico, son los boratos de zinc en combinación con otro retardante a la llama (óxido de antimonio, trihidrato de alúmina o fuentes de halógenos), generalmente en materiales celulósicos¹⁴, y los ácidos fenilborónicos, como en el caso de sistemas acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y policarbonatos¹⁵. Los ácidos fenilborónicos por calentamiento dan lugar a boroxinas, las cuales contribuyen a la formación de residuos carbonosos e impiden que las moléculas combustibles pasen a la fase vapor.

Los compuestos de boro mencionados son los más utilizados, ya que resultan baratos y de amplia aplicación, pero presentan, al igual que todos los aditivos, múltiples desventajas frente a los reactivos retardantes a la llama, ya mencionadas anteriormente. Los compuestos organoborados que actúan como reactivos retardantes a la llama, no

¹⁴ S. Bourbigot, M. L. Bras, R. Leeuwendal, K. K. Shen, D. Schubert, *Polym. Degrad. Stabil.*, **64**, 419 (1999)

¹⁵ A. B. Morgan, J. L. Jurs, J. M. Tour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1257 (2000)

han sido estudiados hasta, relativamente, hace poco tiempo, sin embargo, los resultados obtenidos sobre la retardancia a la llama, en los diferentes polímeros modificados químicamente con compuestos de boro, han sido satisfactorios. Entre los estudios realizados, se ha descrito la modificación química de poliestireno con catecolborano y la del alcohol polivinílico y sus copolímeros con estireno, mediante la incorporación de ácido bórico¹⁶. También está descrita la copolimerización de compuestos alílicos que contienen boro con bismaleimidias¹⁷, la incorporación de ácido bórico en resinas fenol formaldehído¹⁸⁻²³ y la modificación química de espumas de poliuretano con boratos^{24,25}.

Con todos estos antecedentes se ha planteado como objetivo general de este trabajo la obtención de nuevos sistemas poliméricos termoestables resistentes al fuego, libres de halógenos, sin detrimento de las propiedades del material y que respeten el medio ambiente. Para ello se propone la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de tres nuevos tipos de sistemas poliméricos basados en: resinas novolaca y epoxi-novolaca modificadas con compuestos organoborados y polímeros estirénicos preparados a partir de monómeros que contienen boro.

La presente memoria consta de las siguientes secciones: esta introducción, en la que se intenta enmarcar el trabajo y remarcar el interés del estudio así como de los objetivos descritos y de dos partes bien diferenciadas donde se desarrolla el estudio de los diferentes sistemas obtenidos: los basados en novolacas y polímeros estirénicos. A continuación, se describen las técnicas de caracterización, comunes para ambas partes, las conclusiones y la bibliografía.

¹⁶ P. Armitage, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, M. S. Jones & F. G. Thorpe, *Polym. Degrad. Stabil.*, **54**, 387 (1996)

¹⁷ G. Liang, J. Fan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1623 (1999)

¹⁸ J. Gao, Y. Liu, L. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 19 (1999)

¹⁹ J. Gao, Y. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1054 (2000)

²⁰ J. Gao, Y. Liu, *Europ. Polym. J.*, **37**, 207 (2001)

²¹ Y. Liu, J. Gao, R. Zhang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 495 (2002)

²² M. O. Abdalla, A. Ludwick, T. Mitchell, *Polymer*, **44**, 7353 (2003)

²³ J. Gao, L. Xia, Y. Liu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 71 (2004)

²⁴ R. E. Myers, E. D. Dickens, E. Licursi, R. E. Evans, *J. Fire Sci.*, **3**, 432 (1985)

²⁵ B. Czuprynski, J. Paciorek, *Polymer*, **44**, 552 (1999)

La primera parte consta de cuatro capítulos, el primero donde se describe la síntesis de resinas novolaca modificadas químicamente con compuestos organoborados. En el segundo, se presentan y discuten los resultados obtenidos de las resinas novolaca con boro entrecruzadas con dos tipos de agentes de curado, HMTA y DGEBA. El tercer capítulo, describe la síntesis de resinas epoxi-novolaca modificadas químicamente con boro y entrecruzadas térmicamente con catalizador. Finalmente, se describe la parte experimental de los diferentes sistemas de resinas novolaca. Cada capítulo se inicia con una breve introducción en la que se exponen los antecedentes y características de las resinas objeto de estudio y en todos ellos, se incluye la caracterización estructural y evaluación de las propiedades de los polímeros obtenidos.

La segunda parte de la memoria consta de dos capítulos. En el primero, se describe la síntesis de monómeros estirénicos que contienen boro y su copolimerización con estireno, incluyendo la caracterización estructural de los monómeros y la evaluación de las propiedades de los diferentes polímeros sintetizados. El segundo, consta de la parte experimental de la síntesis de los monómeros de partida y de los polímeros obtenidos.

Parte 1



II.1. Modificación de Resinas Novolaca

Introducción y antecedentes

El estudio de las reacciones de modificación química de macromoléculas es uno de los campos de la ciencia de los polímeros que más se ha desarrollado a lo largo de la historia. Las reacciones de modificación permiten alterar las propiedades de polímeros existentes y adaptarlos a las nuevas aplicaciones que se requieran. Además, esta vía es de especial interés cuando el polímero deseado no puede ser sintetizado directamente de su monómero, o cuando se requieren copolímeros de una composición determinada y de difícil obtención por copolimerización debido a la diferente reactividad de los monómeros.

Las resinas fenólicas se pueden considerar los primeros productos poliméricos de síntesis que fueron comercializados. Son productos que provienen de la condensación de fenol (o mezcla de fenoles) con un aldehído (generalmente formaldehído) y se les conoce también como resinas fenol-formol o fenol-formaldehído. Estas resinas están especialmente indicadas cuando se requiere aislamiento térmico y eléctrico, por lo que encuentran aplicaciones en campos que van desde el aeroespacial al electrónico, ya sea como polvos de moldeo, resinas para laminados, adhesivos, impregnantes, recubrimientos superficiales, etc.

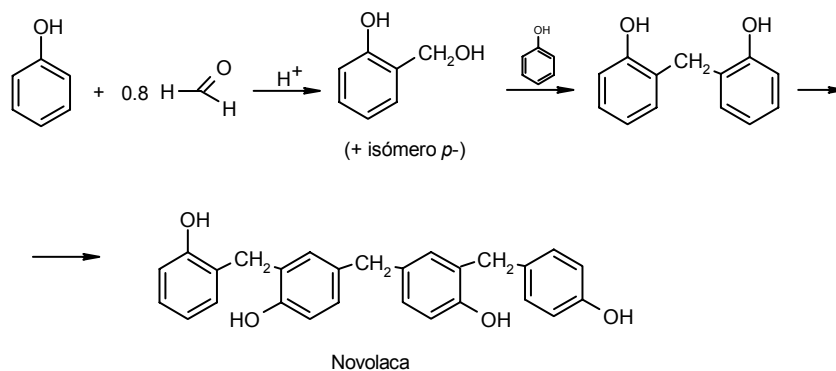
Desde la mitad del siglo XIX está descrita la capacidad del formaldehído para formar productos resinosos, pero no fue hasta principios del s. XX cuando Leo Baekeland descubrió las técnicas que permitían controlar y modificar la reacción de obtención de resinas fenólicas. La primera de sus patentes se describió en 1907²⁶, y en 1910 creó la General Bakelite Company para comercializar estos materiales, a los que, desde entonces, se les conoció con el nombre de baquelitas.

Las resinas fenólicas presentan una estructura muy compleja, la cual no está completamente establecida. Además, dicha estructura depende de la relación entre los reactivos, del pH y de la temperatura de reacción. En función de la relación fenol/

²⁶ L. H. Baekeland, *US Patent* 942, 699 (1907)

formaldehído utilizada, se distinguen dos tipos de resinas fenólicas: novolacas y resoles²⁷⁻³¹.

Las novolacas se obtienen por reacción de fenol con defecto de formaldehído en condiciones ácidas. Se emplea una proporción 1 de fenol a 0.8 de formaldehído. En estas condiciones la reacción transcurre lentamente dando o- y p-hidroximetilfenoles, los cuales condensan rápidamente para dar bis(hidroxifenil)metano. Hay tres posibles isómeros, y las proporciones entre ellos dependen del pH del medio. Estos compuestos siguen reaccionando lentamente con formaldehído y continúan condensando hasta dar estructuras polinucleares como la que se indica en el esquema 1.1. Debido al defecto de formaldehído, las estructuras no contienen grupos metiloles reactivos, por lo que no poseen la capacidad de entrecruzarse por sí mismas. Para ello, es necesario añadir un agente de entrecruzamiento susceptible de formar nuevos puentes metilénicos (normalmente hexametilentetraamina o paraformaldehído), por esta razón se les denomina resinas de dos pasos. En las novolacas el fenol generalmente utilizado es el no sustituido, por lo que posee tres posiciones reactivas con respecto al formaldehído.



Esquema 1.1. Reacción de formación de novolacas

²⁷ P. W. Kopf, Phenol-formaldehyde Resins. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, p. 45, John Wiley & Sons, Inc. New York (1988)

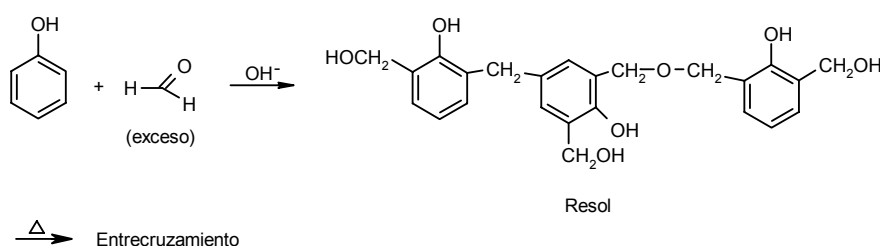
²⁸ A. Knop, V. Bohmer, L. A. Pilato, Phenol-Formaldehyde Resins. Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, 35, p. 611, Pergamon Press, Great Britain (1989)

²⁹ A. Fukuda, Phenolic Resin. Polymeric Materials Science Encyclopedia, Vol. 7, p. 5035, J.C. Salamone, Ed. CRC Press, Boca Raton (1996)

³⁰ P. J. Bruyn, L. M. Foo, A. S. C. Lim, M. G. Looney, D. H. Solomon, *Tetrahedron*, **53**, 13915 (1997)

³¹ A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, Phenolic Resins, Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, Springer-Verlag, Berlin (2000)

Los resoles se obtienen a partir de fenol con exceso de formaldehído y bajo catálisis básica. Al estar en exceso el formaldehído, los productos de reacción poseen grupos metiloles reactivos y pueden continuar reaccionando. En este caso, la primera etapa es rápida pero la segunda es lenta y necesita calefacción. Por tanto, hay una tendencia a formar polialcoholes que condensan en el mismo proceso por posterior calentamiento, por lo que a estas resinas se las denomina de un paso. En este caso, la condensación se produce por deshidratación de los grupos metiloles o ataque de éstos a anillos aromáticos (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Reacción de formación de resoles

Tanto las novolacas (en su primer paso) como los resoles antes del calentamiento son productos solubles y fusibles de bajo peso molecular. Cuando entrecruzan pasan por una etapa en la que pueden ser hinchados por ciertos disolventes y si la reacción continúa se llega a productos densamente entrecruzados que son duros, rígidos e infusibles.

Las resinas fenólicas tienen en general muy buenas propiedades, como son: resistencia al calor y buena estabilidad dimensional, así como alta resistencia a disolventes orgánicos, ácidos y bases, pero estas propiedades dependen mucho de la carga empleada²⁷. Sin embargo, son materiales quebradizos, que pueden corroer los equipos utilizados en su síntesis debido a la presencia de ácidos o bases fuertes y que liberan durante su entrecruzamiento subproductos tales como agua, formaldehído, amoníaco y aminas producidos en las reacciones de policondensación²⁸. Estos volátiles son un inconveniente ya que producen microporos en su estructura reduciendo las propiedades finales de las resinas fenólicas curadas. Además, frecuentemente son

materiales que poseen color oscuro y por tanto menos adecuados para usos en donde se requiere una apariencia atractiva. Por lo que se refiere a su comportamiento frente al fuego en comparación con otras resinas, tienen mejor resistencia a la llama y menor emisión de humos con baja toxicidad en la combustión.

Actualmente las resinas fenólicas están siendo progresivamente reemplazadas por otros nuevos materiales de mejores propiedades, como son las resinas de urea-formaldehído y las polibenzoxazinas, pero siguen siendo ampliamente utilizadas cuando no se necesitan propiedades especiales debido a su bajo coste en comparación con otras resinas³²⁻³⁴.

Con el objetivo de mejorar las propiedades térmicas, retardancia a la llama y resistencia termo-oxidativa de las resinas fenol formaldehído, se han descrito resinas tipo resoles sintetizadas a partir de ácido bórico, fenol y paraformaldehído, obteniéndose buenos resultados³⁵⁻³⁹. Con este mismo objetivo, en este trabajo se han obtenido resinas novolaca con boro por modificación química de una novolaca comercial con dos compuestos organoborados, dando lugar a diferentes resinas novolaca modificadas con boro. Las diferentes resinas se han caracterizado, evaluado sus propiedades térmicas y estudiado el efecto del boro sobre la retardancia a la llama.

³² J. Liu, H. Ishida, Benzoxazine Monomers and Polymers (New Phenolic Resins by Ring Opening Polymerization). Polymeric Materials Science Encyclopedia, Vol. 2, p. 484, J. C. Salamone, Ed. CRC Press. Boca Raton (1996)

³³ M. J. Lozano, E. A. González, A. F. Johnson, S. W. Tsui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1811 (1998)

³⁴ M. H. Choi, I. J. Chung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2316 (2003)

³⁵ J. Gao, Y. Liu, L. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 19 (1999)

³⁶ J. Gao, Y. Liu, F. Wang, *Europ. Polym. J.*, **37**, 207 (2001)

³⁷ Y. Liu, J. Gao, R. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 495 (2002)

³⁸ M.O. Abdalla, A. Ludwick, T. Mitchell, *Polymer*, **44**, 7353 (2003)

³⁹ J. Gao, L. Xia, Y. Liu, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 71 (2004)

Resultados y discusión

II.1. Modificación de novolacas con compuestos de boro

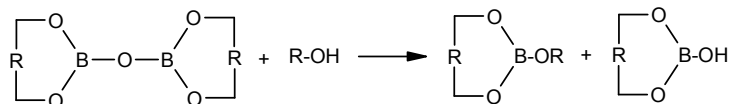
Considerando la reactividad de la resina novolaca, se pensó en su modificación mediante reacciones de transesterificación con boratos. Esta reacción está ampliamente descrita en la literatura aunque los boratos comerciales presentan el inconveniente de que son fácilmente hidrolizables. Sin embargo, el enlace B-O puede resultar más estable cuando los boratos presentan grupos electrodonadores o están impedidos estéricamente, como es el caso de boratos con grupos alquilo voluminosos o grupos arilo⁴⁰. Con este criterio, se eligió la síntesis de dos compuestos organoborados que presentan una estructura cíclica y sustituyentes arilo en un caso o grupo alquilo voluminoso en el otro. Así, se sintetizó el óxido de bis(benzo-1,3,2-dioxaborolanilo) (**a**) y el óxido de bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolanilo) (**b**) por esterificación del ácido bórico con catecol o pinacol^{40,41}. Estos compuestos, que actúan como reactivos de boro, son muy solubles en disolventes orgánicos, como tolueno y dioxano, facilitando la reacción con grupos hidroxílicos. Por el contrario, el ácido bórico y las sales boradas son insolubles en disolventes orgánicos y dan lugar a polímeros parcialmente entrecruzados cuando reaccionan con polímeros polihidroxílicos.

Para conocer la reactividad de estos compuestos organoborados frente a la resina novolaca, se realizó un estudio previo con un compuesto modelo, el 2,6-dimetilfenol.

En general, los compuestos hidroxílicos atacan a los anhídridos borados formando el borato correspondiente y produciendo la salida de un hidroxiborolano, cuando la estequiometría de la reacción es 1:1 (Esquema 1.3).

⁴⁰ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, p. 655, 2ª Ed. (1967)

⁴¹ H. Steinberg, Organoboron Chemistry, Vol. 1, Wiley Interscience, New York (1964)



Esquema 1.3. Reacción de un anhídrido borado con un compuesto hidroxílico

Estudio de la reactividad de los compuestos organoborados sintetizados con 2,6-dimetilfenol

Se sintetizaron dos compuestos modelo a partir de **(a)** y **(b)**, por reacción con 2,6-dimetilfenol **(c)**, con dos relaciones molares de OH:B (1:1) y (1:2). En ambos casos, la evolución de la reacción y la incorporación del compuesto de boro, se confirmaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C .

Cuando se realizó el experimento con el éster borónico derivado del catecol, mediante una relación molar de OH:B (1:1), se obtuvo el 2-(2,6-dimetilfenoxi)-benzo-[1,3,2]dioxaborolano (**I**) en 4 horas. Cuando se realizó el experimento con una relación molar OH:B (1:2), el tiempo necesario para llegar a la conversión total fue de 2 horas.

En la figura 1.1 se muestra el esquema de reacción y los espectros de RMN de ^{13}C del 2,6-dimetilfenol **(c)** y de la mezcla de reacción obtenida a partir de una relación molar OH:B (1:2) de **(c)** y **(a)**.

La reacción del compuesto organoborado **(a)** con el fenol, se confirmó por la desaparición de la señal del carbono cuaternario aromático C-OH a 152.3 ppm y la aparición de tres nuevas señales de carbono cuaternario a 149.8 ppm, 148.1 ppm y 147.9 ppm, todas ellas asignadas al enlace C-O-B debido a la formación del éster borado del 2,6-dimetilfenol (**I**) y del 2-hidroxi-benzo-[1,3,2]dioxaborolano (**I'**). Además, pueden observarse dos grupos de señales diferentes de carbonos aromáticos C-H, entre 110-130 ppm, correspondientes a los dos nuevos compuestos. Las señales de estos compuestos se asignaron teniendo en cuenta sus intensidades relativas, desplazamientos químicos y por comparación con los compuestos de partida.

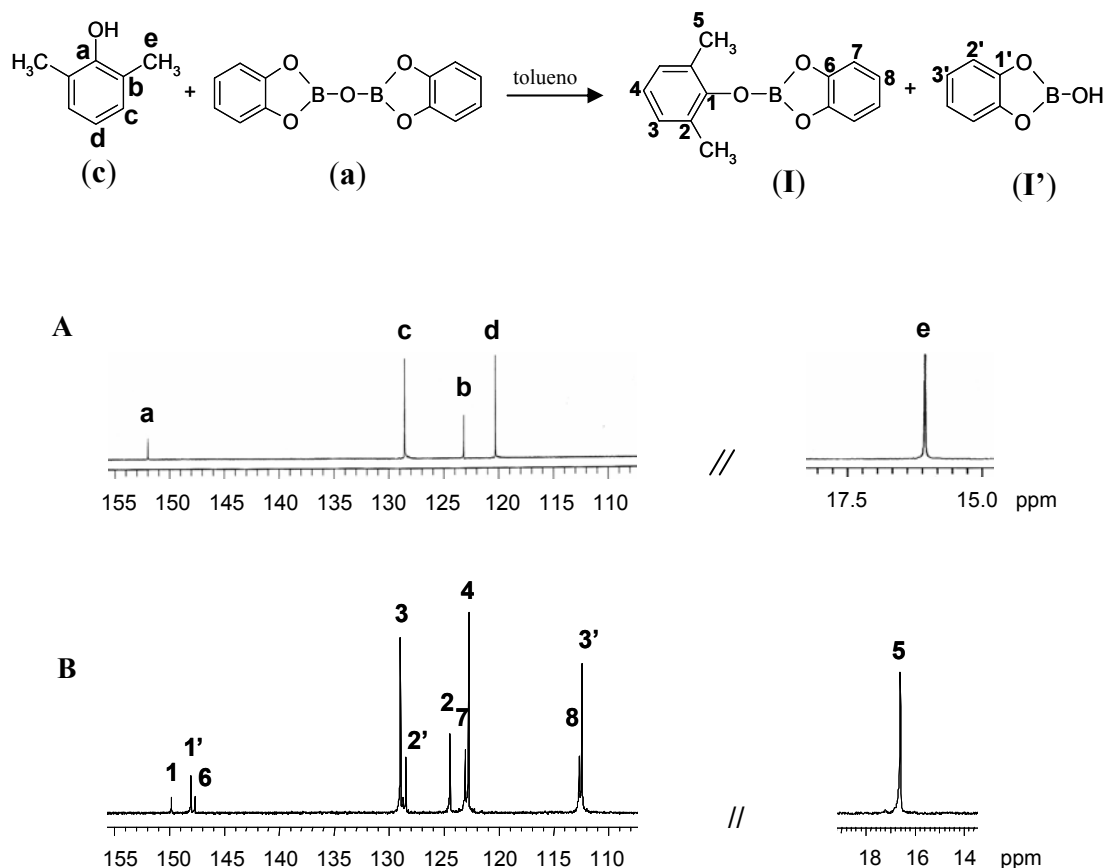


Figura 1.1. Síntesis del compuesto modelo a partir de **(a)**. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃) de, **A**: 2,6-dimetilfenol (**(c)**) y **B**: mezcla de reacción

El éster borónico derivado del pinacol, 2-(2,6-dimetilfenoxi)-4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano (**(II)**), se obtuvo utilizando el mismo procedimiento y las mismas relaciones molares OH:B (1:1) y (1:2) que anteriormente. En este caso, la conversión fue completa al cabo de 24 y 8 horas, respectivamente.

En la figura 1.2 se muestra el esquema de reacción y los espectros de RMN de ¹H del 2,6-dimetilfenol (**(c)**) y de la mezcla de reacción obtenida a partir de una relación molar OH:B (1:2), al cabo de 2 horas y 8 horas, respectivamente.

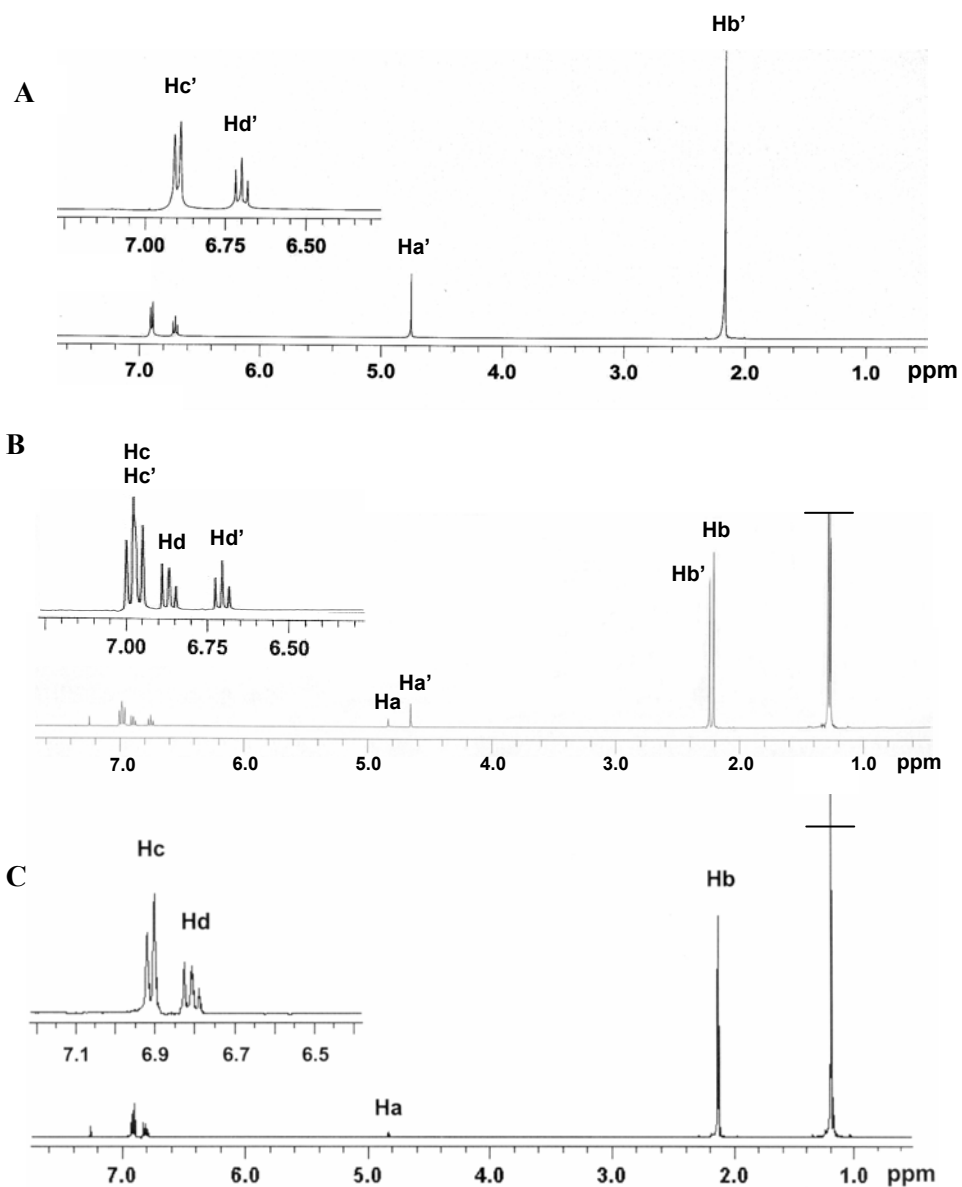
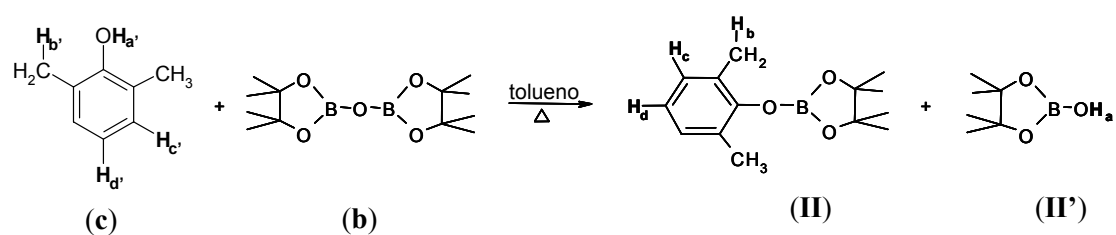


Figura 1.2. Síntesis del compuesto modelo a partir de (b). Espectros de RMN de ^1H de, **A:** 2,6-dimetilfenol (c) y **B, C:** mezcla de reacción obtenida a partir de una relación molar OH:B (1:2), al cabo de 2 horas y 8 horas, respectivamente.

La incorporación del compuesto organoborado **(b)** al fenol, se confirmó por la desaparición de la señal del protón fenólico a 4.8 ppm, el desapantallamiento de las señales de los protones aromáticos meta y para, y un ligero apantallamiento de los protones de los metilos. La presencia del compuesto 2-hidroxi-4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano (**II'**), se confirmó por la aparición de una nueva señal de protón hidroxílico, por encima de 4.8 ppm.

Aunque en ambos casos la reacción del fenol con **(a)** y **(b)** fue completa, estos dos compuestos mostraron una diferente reactividad, es decir, el tiempo necesario para completar la reacción, tanto para una relación molar OH:B de (1:1) como de (1:2), fue considerablemente menor para el caso de **(a)**. Este comportamiento se puede atribuir a la mayor acidez de Lewis de este compuesto. La presencia de un grupo aromático, permite que los electrones no enlazantes de los oxígenos se deslocalicen por el anillo aromático haciendo que el átomo de boro presente mayor deficiencia electrónica que en el caso del compuesto **(b)**, donde los oxígenos ceden densidad electrónica al átomo de boro. En ambos casos, el átomo de oxígeno unido a los dos átomos de boro (enlace B-O-B) cede densidad electrónica a los átomos de boro vecinos confiriendo un cierto carácter de doble enlace⁴², $\text{B}=\text{O}^+$ (Figura 1.3).

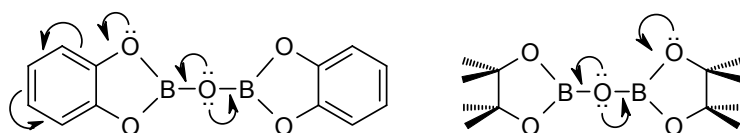


Figura 1.3. Representación de la deslocalización electrónica de **(a)** y **(b)**

⁴² G. Srivastava, P. N. Bhardwaj, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 524 (1978)

Modificación de la resina novolaca comercial

Para este estudio se eligió una novolaca comercial que en primer lugar se caracterizó por RMN de ^1H y ^{13}C y FT-IR. También, se determinó el índice de hidroxilo (I.OH) por valoración por retroceso con anhídrido acético en piridina, obteniéndose un índice de hidroxilo del 16%. Además, se determinó el peso molecular promedio mediante SEC, utilizando patrones de poliestireno⁴³.

En la figura 1.4 se representa la curva de distribución de pesos moleculares de la novolaca comercial. El peso molecular promedio en número (\overline{Mn} : 960), da información del número de unidades repetitivas presentes en la cadena polimérica. Sin embargo, el valor del peso molecular promedio en peso (\overline{Mw} : 4000), indica que la resina novolaca es polidispersa. Además, se observa un pico correspondiente a fracciones oligoméricas de bajo peso molecular.

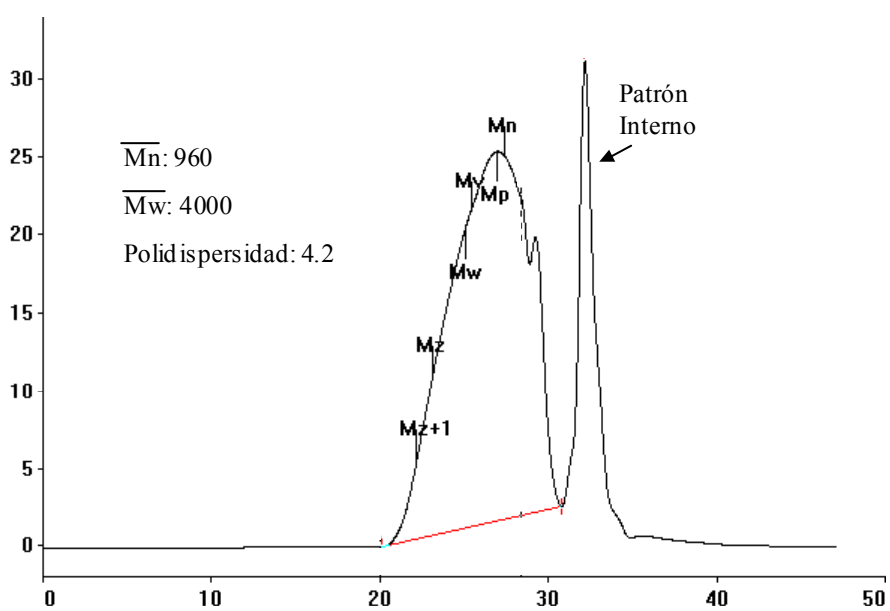


Figura 1.4. Cromatograma de la novolaca comercial (Patrón interno: tolueno)

⁴³ T. Yamagistri, M. Nomoto, S. Yamashita, T. Yamazaki, Y. Nakamoto, S. Ishida, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 423 (1998)

La modificación de la resina novolaca con **(a)** y **(b)** se llevó a cabo con las mismas relaciones molares que en el caso del compuesto modelo, obteniéndose estructuras **(M-a)** y **(M-b)** con diferentes grados de modificación (Figura 1.5).

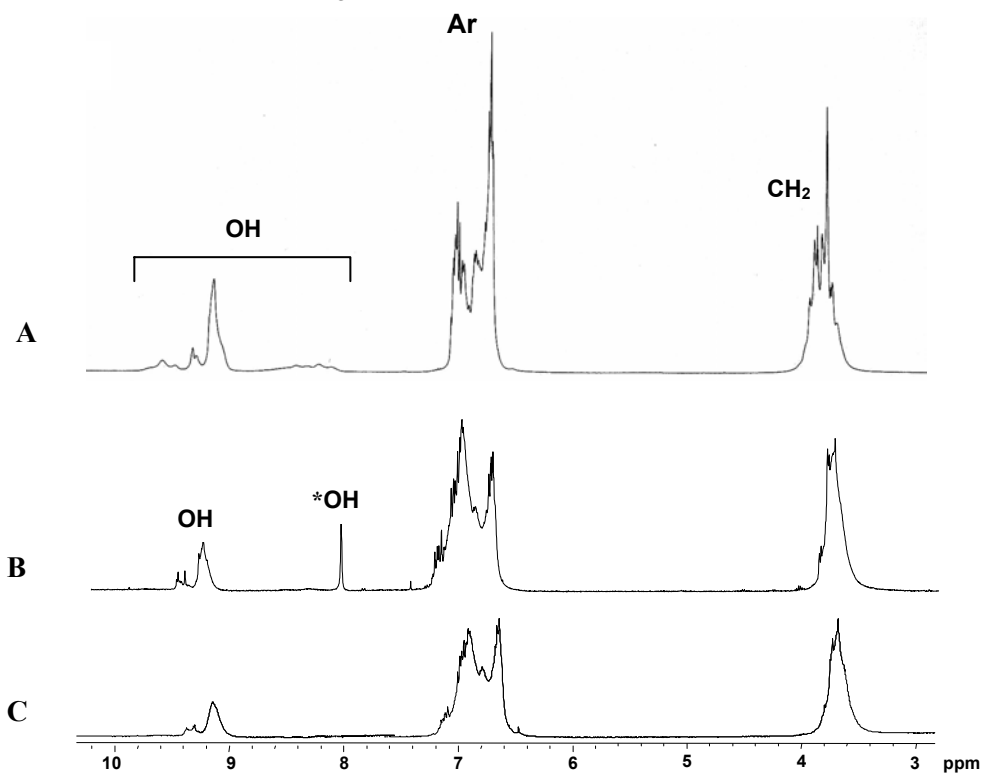
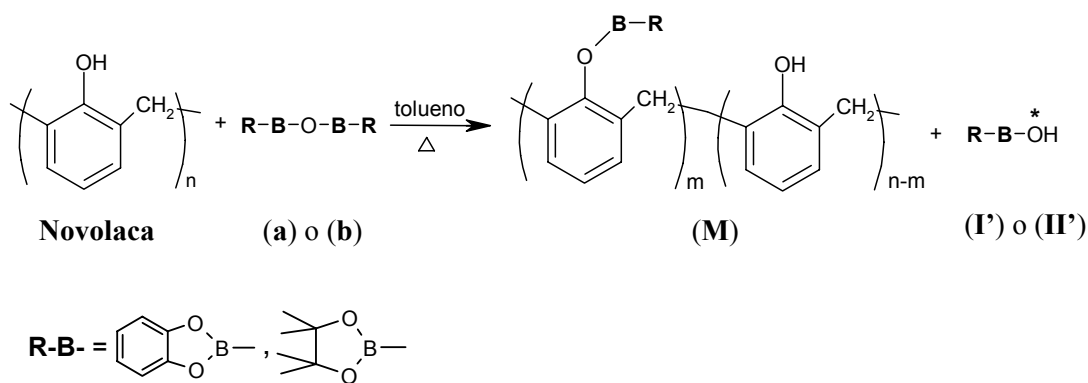


Figura 1.5. Esquema de la modificación de la resina novolaca con los compuestos organoborados. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) de, **A**: resina novolaca comercial, **B**: resina modificada con **(b)** y **C**: resina modificada sin **(II')**.

Todos los experimentos se realizaron con un tiempo de reacción prefijado de 48 horas, con el fin de que el grado de modificación sólo dependiera de la reactividad del compuesto organoborado. El transcurso de la modificación fue estudiado mediante RMN de ^1H y ^{13}C , comprobándose que como en el caso de las reacciones modelo, la modificación con **(a)** es más rápida que con **(b)**. Sin embargo, en todos los casos, los espectros realizados al cabo de 24 horas presentaban las mismas características que los espectros realizados al cabo de 48 horas, por lo que puede asumirse que la reacción no progresa después de ese periodo.

Inicialmente, la resina novolaca se hizo reaccionar con un equivalente de boro, relación molar OH:B de (1:1). El espectro de RMN de ^1H del producto de reacción (espectro B), obtenido a partir de la modificación de la resina novolaca con **(b)**, representado en la figura 1.5, muestra las señales típicas de una resina novolaca (espectro A) aunque con una disminución en la intensidad de la señal correspondiente al protón hidroxilo del fenol, lo cual indica, que la reacción de modificación no es completa sino parcial. Las mismas características se observaron en los espectros del producto de reacción obtenidos a partir de **(a)**.

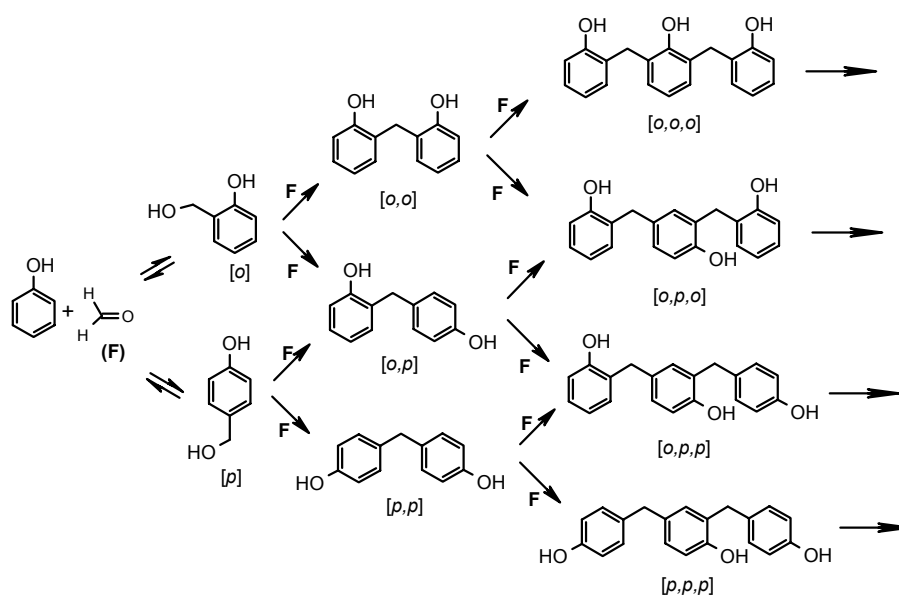
Además, también se observa la señal correspondiente al grupo hidroxilo unido al átomo de boro de los compuestos **(I')** y **(II')**, que se obtienen a partir de los grupos salientes formados después del ataque del hidroxilo fenólico a uno de los dos átomos de boro. Esta señal aparece alrededor de 8 ppm, tal como se puede observar en el espectro B de la figura 1.5.

Los compuestos secundarios **(I')** y **(II')** se pudieron eliminar por sublimación al calentar durante 2 horas bajo vacío a 110°C. El análisis por RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos sublimados confirmó la estructura de **(I')** y **(II')**.

El espectro de la resina novolaca modificada con boro, después de la purificación, muestra la desaparición completa de los compuestos **(I')** y **(II')**, tal como se puede observar en el espectro C de la figura 1.5.

El grado de modificación de las resinas novolaca, se determinó mediante análisis elemental de boro y por RMN de ^1H . Mediante esta última técnica, se determinó la modificación considerando la relación entre la integración de la señal de los protones metilénicos y la de los grupos hidroxilo en la novolaca comercial y en las novolacas modificadas. Así, el grado de modificación obtenido por los dos métodos, para el caso de (**M-a**) fue de un 65% y para (**M-b**) de un 45%. Estos resultados prueban que el compuesto organoborado no reacciona con todos los hidroxilos fenólicos. Además, también confirman la mayor reactividad del compuesto organoborado aromático frente al alifático, tal y como se observó en el estudio de las reacciones modelo.

Con el objetivo de aumentar el grado de modificación, la reacción se llevó a cabo con una relación molar OH:B de (1:2), pero sólo se observó un pequeño incremento. Estos resultados indican la dificultad de conseguir una modificación total, lo que podría explicarse considerando la estructura química de la resina novolaca comercial, cuya relación entre uniones *o,o'*, *o,p'* y *p,p'* de los puentes metileno, es del orden de 25, 49 y 26%, respectivamente⁵ (Esquema 1.4). Teniendo en cuenta su estructura compleja, se puede pensar que existen grupos hidroxilo fenólicos difíciles de acceder o inaccesibles. Por otra parte, los puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilo de la novolaca, disminuyen la flexibilidad de la molécula y la reactividad de los hidroxilos implicados.



Esquema 1.4. Estructuras en la formación de una novolaca

II.1.1. Evaluación de propiedades térmicas

Los polímeros orgánicos, por su naturaleza, experimentan con relativa facilidad procesos de degradación como consecuencia de la acción de diversos tipos de agentes medioambientales, entre los más importantes cabe destacar: calor, luz, oxígeno, humedad, radiación y microorganismos. Estos agentes dan lugar a diferentes tipos de degradación: térmica, fotoquímica, hidrolítica, mecánica, química, ultrasónica y biodegradación.

La susceptibilidad a la degradación térmica de un polímero viene determinada por la estructura de su cadena principal y sustituyentes, grupos finales que posee, grado de entrecruzamiento, y por su peso molecular. Además, también influye la presencia de cargas, pigmentos, estabilizantes, plastificantes y retardantes a la llama. Los cambios estructurales que se producen en los procesos de degradación térmica dan lugar a un deterioro de las propiedades tanto físicas como químicas.

La degradación térmica puede ser estudiada mediante numerosos métodos que incluyen la medida y seguimiento de las propiedades físicas, la detección de los cambios químicos o la evaluación de la velocidad de degradación en función del tiempo o la temperatura. Las técnicas más utilizadas en el estudio de la degradación térmica, son: la espectroscopía de infrarrojo (IR), la quimioluminiscencia, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y las técnicas de análisis térmico⁴⁴. Entre estas últimas técnicas destaca el análisis termogravimétrico (TGA) y la termogravimetría acoplada a diferentes detectores, aunque también son utilizadas técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termomecánico (TMA) o el análisis dinamomecánico (DMA).

En primer lugar se estudiaron los diferentes polímeros por calorimetría diferencial de barrido (DSC). De esta forma, se determinaron los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , para la resina novolaca comercial y para las resinas novolaca modificadas, con óxido de bis(benzo-1,3,2-dioxaborolanilo) (**M-a**) y con óxido de

⁴⁴ E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1, Academic Press (1997)

bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolanilo) (**M-b**). Los valores obtenidos se recogen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Valores de Tg de las diferentes resinas

Resina	Novolaca	M-a ¹	M-a ²	M-b ¹	M-b ²
Tg (°C)	79	84	88	63	65

¹ Relación molar OH:B (1:1)

² Relación molar OH:B (1:2)

Como puede observarse, los valores de Tg para las resinas modificadas con el derivado de pinacol, (**b**), son inferiores a los de la resina novolaca sin modificar, debido a la mayor movilidad de la cadena polimérica al disminuir los puentes de hidrógeno intramoleculares de la resina novolaca. En cambio, en la modificación con el derivado de catecol, (**a**), al introducir en la resina grupos aromáticos, aumenta la rigidez del sistema y, en consecuencia, aumentan los valores de la Tg.

Se han realizado numerosos estudios sobre la degradación térmica de las resinas fenólicas^{5,45} probando que la degradación, tanto en atmósfera inerte como oxidante, es una degradación oxidativa, debido al elevado contenido en oxígeno de la propia resina. En atmósfera de nitrógeno tienen lugar reacciones de fragmentación y deshidratación, que por posterior oxidación, forman especies carbonílicas y ácidos carboxílicos debido a los radicales ·OH generados. En atmósfera de aire, las reacciones tienen lugar mediante la formación de hidroperóxidos, oxidándose el polímero a menores temperaturas y en mayor extensión que cuando es degradado en condiciones inertes.

Para determinar la estabilidad térmica de las resinas novolaca modificadas, se han realizado análisis termogravimétricos bajo atmósfera inerte de nitrógeno y de aire. En la figura 1.6 se muestran las curvas de TGA y en la tabla 1.2 se recogen los valores correspondientes a las pérdidas de masa frente a la temperatura.

⁴⁵ M. Dekker, Thermal Stability of polymers, Conley RT Ed., New York (1970)

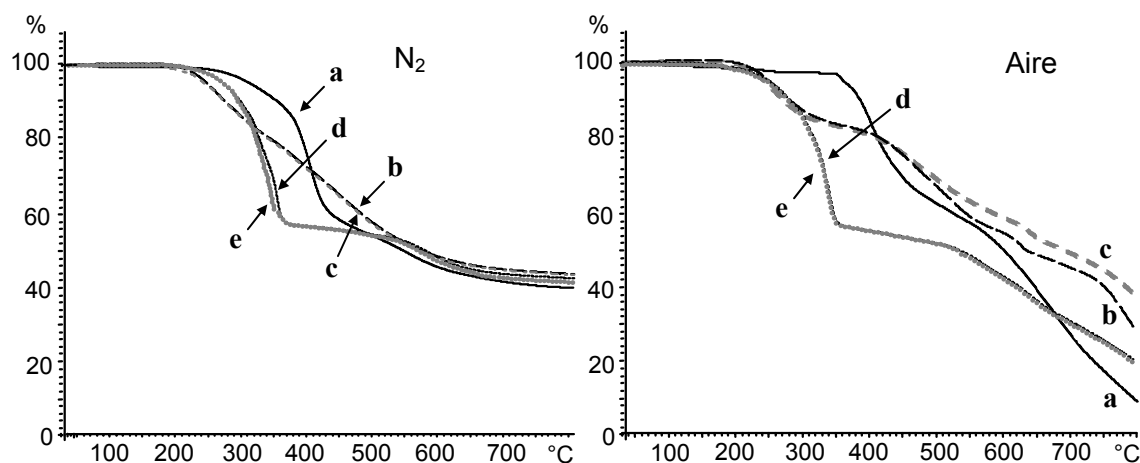


Figura 1.6. Curvas TGA (10°C/min, N₂, aire) de, **a:** novolaca comercial (—), **b:** M-a¹ (---),
c: M-a² (---), **d:** M-b¹ (.....), **e:** M-b² (.....)

Como se puede observar en la figura, el comportamiento de las novolacas modificadas con distinta relación molar OH:B, es prácticamente igual, especialmente en atmósfera de nitrógeno.

Las temperaturas correspondientes a la pérdida del 10% de masa, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire de todas las resinas novolaca modificadas, muestran una disminución en comparación con la resina no modificada, pero esta disminución es más acentuada para las muestras con un mayor contenido en boro, las cuales corresponden a las resinas novolaca modificadas con el derivado de catecol (Tabla 1.2). El hecho de que se produzca antes la degradación de las resinas novolaca modificadas que la de la no modificada, indica que la primera etapa de degradación puede corresponder a la pérdida de restos de catecol o pinacol.

Tabla 1.2. Datos termogravimétricos de las novolacas modificadas y no modificada

Polímero	B (%)	LOI (% O ₂ v/v)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
			T _{10%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)	T _{10%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)
Novolaca	-	24.6	357	398/548	40	385	402/664	7
M-a ¹	3.4	38.0	273	380/453	44	285	266/469/623	31
M-a ²	3.8	38.2	271	375/451	44	274	254/463/640	38
M-b ¹	2.3	24.8	294	348/584	43	283	338/567/641	21
M-b ²	2.4	24.8	296	345/579	42	280	336/568/640	20

¹ Relación molar OH:B (1:1)

² Relación molar OH:B (1:2)

Las temperaturas correspondientes a la velocidad máxima en atmósfera de nitrógeno de los derivados del catecol, resultan semejantes a la novolaca de partida y algo más bajas para los derivados del pinacol. Bajo atmósfera de aire, se observan un mayor número de etapas de velocidad máxima de pérdida de peso para las resinas modificadas.

Las temperaturas correspondientes a la segunda velocidad máxima de pérdida de peso, T_{max}, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire, son inferiores para las novolacas modificadas con el derivado de catecol, lo que parece indicar que los restos de catecol se liberan con más facilidad que los restos de pinacol.

Bajo atmósfera de aire, a temperaturas superiores a 600°C para todas las resinas novolaca, aparece una tercera etapa de degradación que debe corresponder a la degradación oxidante del resto carbonado⁴⁶.

⁴⁶ N. M. Emanuel, G. E. Zaikov, Z. K. Maisus, Oxidation of Organic Compounds. Effect of Media, Pergamon Press, Oxford (1984)

El residuo a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno, no muestra diferencias significativas entre las resinas novolaca modificadas y la no modificada. En cambio, bajo atmósfera de aire sí se observan grandes diferencias. Mientras el residuo presente en la novolaca comercial es prácticamente inexistente, las novolacas modificadas con boro muestran un considerable % de residuo a 800°C, el cual aumenta con el contenido en boro. Esto indica que este contenido juega un papel importante en la formación del residuo que forma una capa protectora que limita la producción de gases combustibles y/o humos tóxicos, disminuye el calor de reacción y la conductividad térmica y disminuye de esta forma la inflamabilidad del material. Debido a que este residuo a elevadas temperaturas ha sido correlacionado con la retardancia a la llama⁴⁷, es de esperar, que estas resinas modificadas tengan buenas propiedades de resistencia a la llama.

A continuación se llevó a cabo un estudio de la degradación térmica de estos polímeros a distintas temperaturas.

En la literatura se han descrito estudios de la degradación térmica de las resinas novolaca mediante pirólisis-cromatografía de gases a 770°C⁴⁸. Estos estudios mostraron que la descomposición de resinas fenol formaldehído consiste en la ruptura de los enlaces entre anillos aromáticos y puentes metileno, dando lugar como principales productos de degradación fenol y sus metil derivados, y una pequeña cantidad de hidrocarburos aromáticos simples⁴⁹. El esquema 1.5 muestra las rupturas más frecuentes en la degradación de una novolaca. En estos trabajos, también se describe la formación de productos de pirólisis poco volátiles como el naftaleno, metilnaftaleno, bifenilo, dibenzofurano, fluoreno, fenantreno, xanteno y antraceno⁵⁰.

Para estudiar las diferentes pérdidas de peso observadas en las resinas novolaca modificadas con boro y compararlas con las de la resina no modificada, se estudió la degradación térmica de las resinas mediante la utilización de un horno, bajo atmósfera

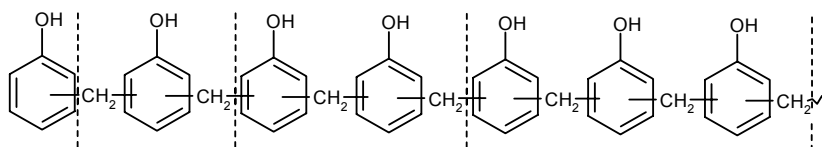
⁴⁷ D. W. Van Krevelen, *Polymer*, **16**, 615 (1975)

⁴⁸ J. Hetper, M. Sobera, *J. Chromatogr. A*, **833**, 277 (1999)

⁴⁹ G. M. Brauer, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **8**, 3 (1965)

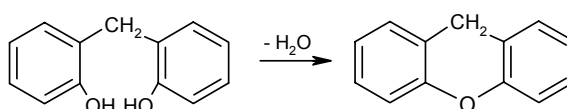
⁵⁰ C. A. Lytle, W. Bertsch, M. McKinley, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **45**, 12 (1998)

de nitrógeno, a diferentes temperaturas predeterminadas, y conectado a un condensador para recoger los volátiles desprendidos. Las temperaturas utilizadas se escogieron teniendo en cuenta las principales etapas de degradación en las curvas de TGA.



Esquema 1.5. Esquema de la degradación térmica de una novolaca

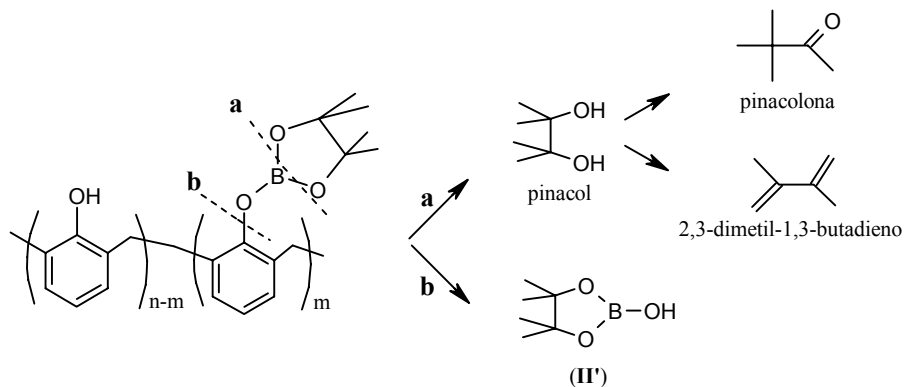
La novolaca comercial se calentó a 360°C durante 2 horas y mediante análisis de los volátiles por cromatografía de gases acoplada a un espectrometro de masas, se identificó fenol, hidroxibencilfenoles y compuestos mono y dimetil derivados. Cuando la novolaca se calentó a 550°C, principalmente se detectó: fenol, *o*-cresol, *p*-cresol, 2,6-dimetilfenol, 2,4-dimetilfenol, *o*-xileno, *p*-xileno y en menor cantidad fluoreno y xanteno. Estos últimos compuestos se generan mediante una reacción de ciclación, donde participan los grupos hidroxil y metil en posiciones *orto* a los puentes metileno, tal y como se muestra en el esquema 1.6. La presencia de estos aromáticos polinucleares sugieren que tienen lugar procesos de deshidratación y deshidrogenación.



Esquema 1.6. Reacción de ciclación con la participación de grupos hidroxil

Las resinas novolaca modificadas con el derivado de catecol (**M-a**), se calentaron a 310°C, 360°C y 550°C. Fueron detectados todos los compuestos mencionados anteriormente en la degradación de la novolaca comercial, pero además, a la temperatura más baja, a 310°C, se detectó catecol. Las novolacas modificadas con el derivado de pinacol (**M-b**), se calentaron a 300°C, 340°C y 570°C. De manera similar, se detectaron todos los compuestos mencionados anteriormente, pero en este caso, a la temperatura más baja, a 300°C, se detectó pinacol, pinacolona (debido a la transposición

pinacolínica del pinacol)⁵¹, 2,3-dimetil-1,3-butadieno (generado a partir de la doble deshidratación del pinacol) y 2-hidroxi-4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano (**II'**), tal y como se muestra en la esquema 1.7.



Esquema 1.7. Productos de descomposición a 300°C de (**M-b**)

La figura 1.7 muestra el GC-MS de los volátiles recogidos a 300°C de (**M-b**), donde se observan los picos de los compuestos anteriormente mencionados y el espectro de masas del 2-hidroxi-4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano (**II'**).

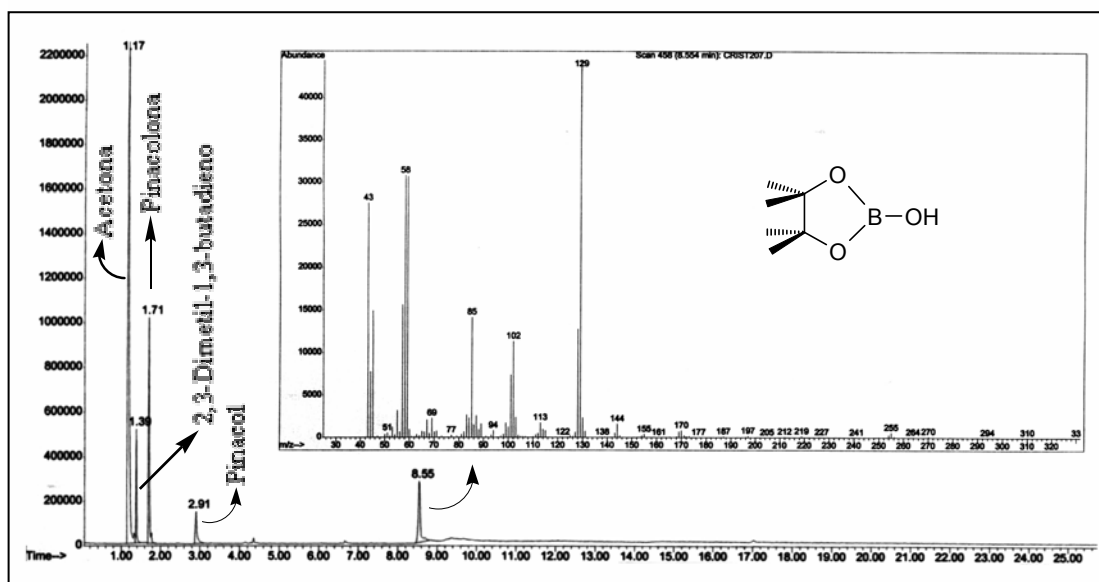


Figura 1.7. Análisis de GC (disolvente: acetona) de los volátiles a 300°C de la novolaca modificada con el derivado de pinacol (**M-b**). Espectro de masas de (**II'**)

⁵¹ Smith March, March's Advanced Organic Chemist, Fifth Edition, Wiley interscience (2001)

En dicho espectro, el pico base corresponde al ión $[M-15]^+$, que se forma por la fragmentación de un grupo metilo que corresponde a la ruptura más favorable y el pico molecular, a 144, se observa pero con muy poca abundancia.

La liberación del compuesto de boro (II') podría explicar la menor cantidad observada en el residuo a 800°C para las resinas modificadas con el derivado de pinacol bajo atmósfera de aire, en comparación con las modificadas con el derivado de catecol, indicando que la presencia del boro tiene un papel significativo en el residuo a elevada temperatura.

II.1.2. Propiedades retardantes a la llama

Finalmente, se analizó el comportamiento de estos materiales frente a la llama. Como anteriormente se comentó en la introducción, un retardante al fuego actúa sobre la combustión de un material, abarcando así todos sus aspectos: la ignición, la velocidad de propagación de la llama, la velocidad de liberación de calor y formación de humos y gases tóxicos.

Se han establecido varios métodos, estandarizados por organismos nacionales e internacionales, basados en procedimientos de tests que evalúan la retardancia al fuego de un material en todos los aspectos de la combustión, es decir, tests de retardancia a la llama clasificados: en función del tipo de material en estudio (plásticos, textiles, materiales de construcción y materiales para aplicaciones específicas como recubrimientos en electrónica o cables eléctricos) y en función de la respuesta del material a uno o más de los parámetros claves de la combustión¹.

Estos métodos, creados con la finalidad de proporcionar seguridad en caso de incendio, se pueden clasificar en tres categorías: a pequeña escala, en los que se quema una pequeña cantidad de muestra; a media escala, donde se realizan tests en túneles y paneles radiantes; y a gran escala, obteniendo la mejor reproducción de una situación real de fuego. Los tests a pequeña y media escala son los habitualmente utilizados a

nivel de laboratorio, debido a que los de gran escala precisan de instalaciones y equipos muy específicos, además de requerir un mayor tiempo de ejecución y presentar una mayor dificultad en el control del fuego.

Entre los métodos utilizados en el laboratorio, se encuentran: el ASTM-D-3801 (test UL-94)⁵², que permite determinar el tiempo de quemado y el goteo del material y el ASTM-D-2683 o Índice de Oxígeno Limitante (LOI)^{53,54}, que determina la mínima concentración de oxígeno necesaria para mantener la combustión de un material. Dada la mayor sensibilidad de este último método, se evaluaron las propiedades de retardancia a la llama de las distintas resinas novolaca modificadas con boro y no modificada, mediante el LOI. Los valores obtenidos, se recogen en la tabla 1.2 (pág. 35), lo que permite la comparación con el contenido en boro y el residuo generado a 800°C, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire.

Como se puede observar, las resinas modificadas con el derivado de pinacol (**M-b**) muestran valores del LOI similares a los de la novolaca comercial. Esto se puede atribuir a que se trata de novolacas con menor grado de modificación, por tanto, con menor cantidad de boro que las resinas modificadas con el derivado de catecol (**M-a**). Además, en este caso hay que considerar la pérdida de boro en forma de (**II'**) observada en los análisis de degradación térmica por GC-MS.

Las resinas novolaca modificadas con el derivado de catecol presentan valores de LOI elevados y un mayor residuo a elevadas temperaturas, debido al mayor contenido en boro. Este comportamiento está de acuerdo con el mecanismo de actuación sobre la retardancia a la llama de los polímeros modificados con boro. El fenómeno que retarda la degradación es la formación de una capa protectora aislante que contribuye al efecto intumesciente, la cual previene la transferencia de gases combustibles a la superficie del material incrementando la estabilidad térmica a elevadas temperaturas y mejora la resistencia a la llama.

⁵² Underwriters Laboratories. UL-94: Standard for Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 4th Ed., Underwriters Laboratories: Reserch Triangle Park, NC (1991)

⁵³ Annual Book of ASTM standars, Vol 08.02 (1995)

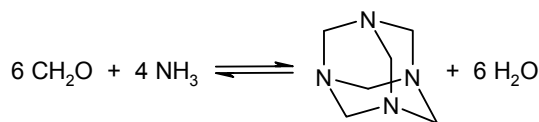
⁵⁴ STD. ASTM G125-ENGL 2000. Standard Test Method for Measuring Liquid and Solid Material Fire Limits in Gaseous Oxidants



II.2. Entrecruzamiento de Resinas Novolaca Modificadas

II.2. Entrecruzamiento de resinas novolaca modificadas

Las resinas novolaca entrecruzan por adición de un agente de entrecruzamiento (comercialmente denominado endurecedor), entre los cuales el más utilizado, es la hexametilentetraamina (HMTA), llamada comúnmente hexa. Ésta se obtiene a partir de formaldehído y amoníaco (Esquema 2.1). La reacción es reversible a temperaturas elevadas, por encima de 250°C. La HMTA, también es utilizada como catalizador en la síntesis de resoles, ya que en solución acuosa se hidroliza fácilmente para dar compuestos metilamino. Otros agentes de curado utilizados para las novolacas son: hidroximetil derivados de fenol, bisoxazolinás, bisbenzoxazinás y resoles³¹.



Esquema 2.1. Síntesis de la hexametilentetraamina

Las resinas novolaca curadas con HMTA dan redes de elevada densidad de entrecruzamiento, sin embargo, en el curado se forman subproductos volátiles como formaldehído y amoníaco que generan poros en la estructura, causando fragilidad en los materiales finales y limitando sus aplicaciones a aquellas que no requieran elevada resistencia mecánica⁵⁵.

La reticulación de estas resinas es una reacción muy exotérmica que además viene acompañada de una contracción de la masa, por lo que siempre se añaden cargas en proporciones que pueden llegar hasta el 70%. Estas cargas disminuyen la contracción y el calor de reacción y además reducen el coste final del material. Dependiendo de la carga empleada, el material presenta diversas características, como son: mejor adhesión, mayor dureza y rigidez, resistencia química, menor absorción de agua, o aislamiento eléctrico. Entre las más habituales se encuentran la harina de madera, que posee muy buena adhesión con la resina, la harina de coco, más barata pero con peores

⁵⁵ W. Chen, J. Wu, M. Jiang, *Polymer*, **39**, 2867 (1998)

propiedades, la fibra de vidrio, que confiere dureza y rigidez, la sílice y la mica, que producen menor absorción de agua en la resina curada, la mica libre de hierro, para mejorar las propiedades de aislamiento eléctrico y el polvo de grafito, que aumenta la resistencia química, además de hacer a la formulación autolubrificante. También, se le añaden aceleradores (óxido cálcico magnésico), lubricantes (ácido esteárico, estearatos metálicos), pigmentos y/o plastificantes.

Una alternativa de curado de novolacas que evita que se generen los volátiles causantes de la fragilidad estructural, es el entrecruzamiento de la resina con un compuesto diepoxicídico^{56,57}. Sin embargo, estos materiales no resultan resistentes a la llama debido a que generalmente se utiliza un exceso de resina epoxi la cual presenta el inconveniente de ser un material de alta inflamabilidad⁵⁸.

En este trabajo, se han entrecruzado resinas novolaca modificadas con boro, con HMTA por ser el endurecedor más usado y así poder comparar los resultados obtenidos con las resinas novolaca convencionales. También se han entrecruzado las novolacas utilizando el diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA) con el objetivo de obtener materiales con mayor resistencia mecánica.

Para realizar este estudio, en primer lugar se prepararon distintas resinas novolaca modificadas con boro al 5, 25, 50 y 65% respecto a los grupos hidroxilo fenólicos totales de la novolaca de partida, la cual contenía un 16% de índice de hidroxilo. En la tabla 2.1 se representa el grado de modificación de las resinas novolaca obtenidas siguiendo el procedimiento ya comentado en el capítulo anterior, así como el contenido en boro y el índice de hidroxilo. La modificación se ha realizado con el compuesto organoborado óxido de bis(benzo-1,3,2-dioxaborolanilo) (**a**), debido a los buenos resultados obtenidos en la retardancia a la llama.

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

⁵⁷ M. Rutnakornpiturk, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1043 (2005)

⁵⁸ C. S. Tyberg, P. Shih, K. N. E. Verghese, A. C. Loos, J. J. Lesko, J. S. Riffle, *Polymer*, **41**, 9033 (2000)

Tabla 2.1. Características de las novolacas modificadas

Novolaca	Modif. (%)	I.OH (%)	B (%)
M-1	5	15.2	0.6
M-2	25	12.0	2.2
M-3	50	8.0	3.3
M-4	65	5.6	3.8

El grado de modificación de las resinas novolaca se calculó por RMN de ^1H y análisis elemental de boro. En la figura 2.1, se representa los espectros de RMN de ^1H de las diferentes novolacas modificadas después de haber sido purificadas.

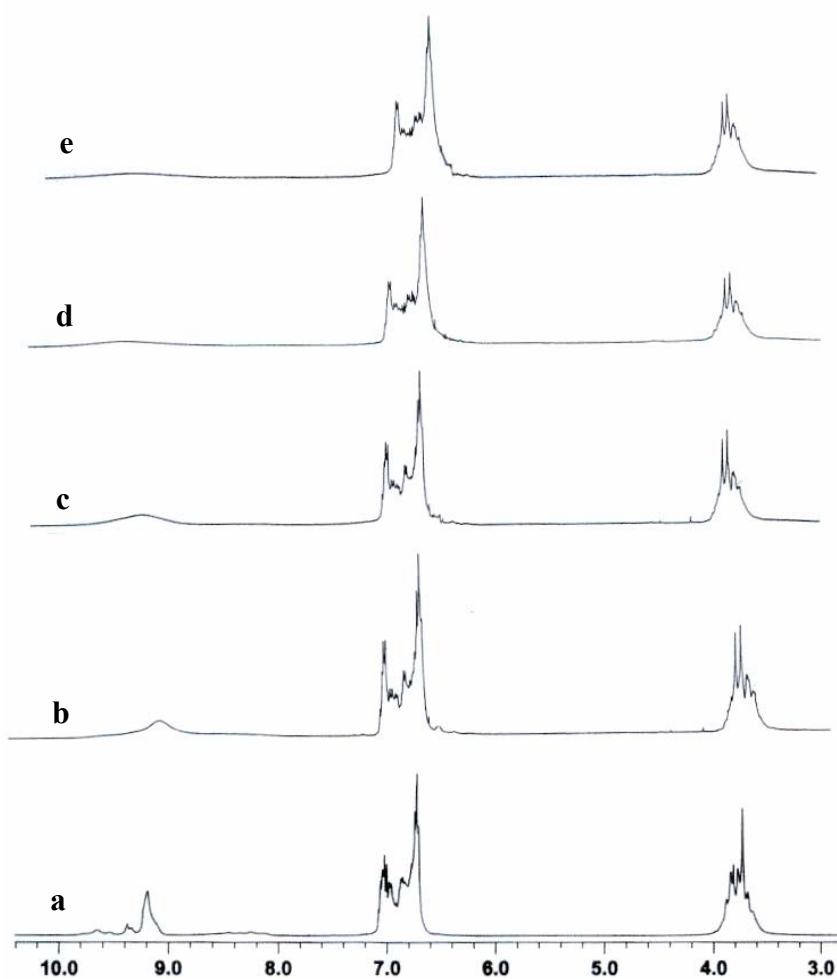


Figura 2.1. Espectros de RMN de ^1H en DMSO-d_6 de las resinas novolaca. Espectro
a: comercial, **b:** M-1, **c:** M-2, **d:** M-3, **e:** M-4

Tal y como se puede observar, al aumentar el grado de modificación de la novolaca, disminuye la banda correspondiente a los protones de los grupos hidroxilo fenólicos entre 10-8 ppm. Las señales correspondiente a los protones aromáticos de la unidad organoborada aparecen solapadas con la de los protones aromáticos de la unidad fenólica de la novolaca, entre 7.2-6.6 ppm, pero la intensidad de estas señales aumenta con el grado de modificación.

En la figura 2.2, se muestra la región de 1800 a 600 cm^{-1} de los espectros FT-IR, de las resinas obtenidas junto con la resina novolaca comercial. El espectro (a), correspondiente a ésta última, muestra las bandas de absorción típicas de sistemas fenólicos: vibración de flexión del hidroxilo en el plano desde 1500 a 1300 cm^{-1} , vibración de tensión del sistema carbono-oxígeno en la región 1200 a 1000 cm^{-1} y vibración de flexión fuera del plano del enlace C-H aromático desde 850 a 700 cm^{-1} . En el caso de las resinas modificadas, aparecen dos nuevas bandas a 1430 y 650 cm^{-1} correspondientes a las bandas de absorción de la vibración de tensión y flexión del enlace B-O⁵⁹, respectivamente. La primera de ellas, aparece solapada con la banda de la vibración de flexión del enlace O-H. Además, a medida que aumenta el grado de modificación de la resina, aumentan las bandas de absorción del enlace B-O, la de la vibración de tensión del enlace C-O a 1200 cm^{-1} y la de la vibración de flexión del C-H fuera del plano a 750 cm^{-1} , debido a que hay una mayor proporción del compuesto aromático de boro.

En todos los casos aparece la banda correspondiente a la vibración de tensión del OH en la región de 3600 a 3000 cm^{-1} , pero esta no muestra correlación con la modificación debido a que las resinas novolaca absorben humedad con facilidad.

⁵⁹ D. Peak, G. W. Luther, D. L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **67**, 2551 (2003)

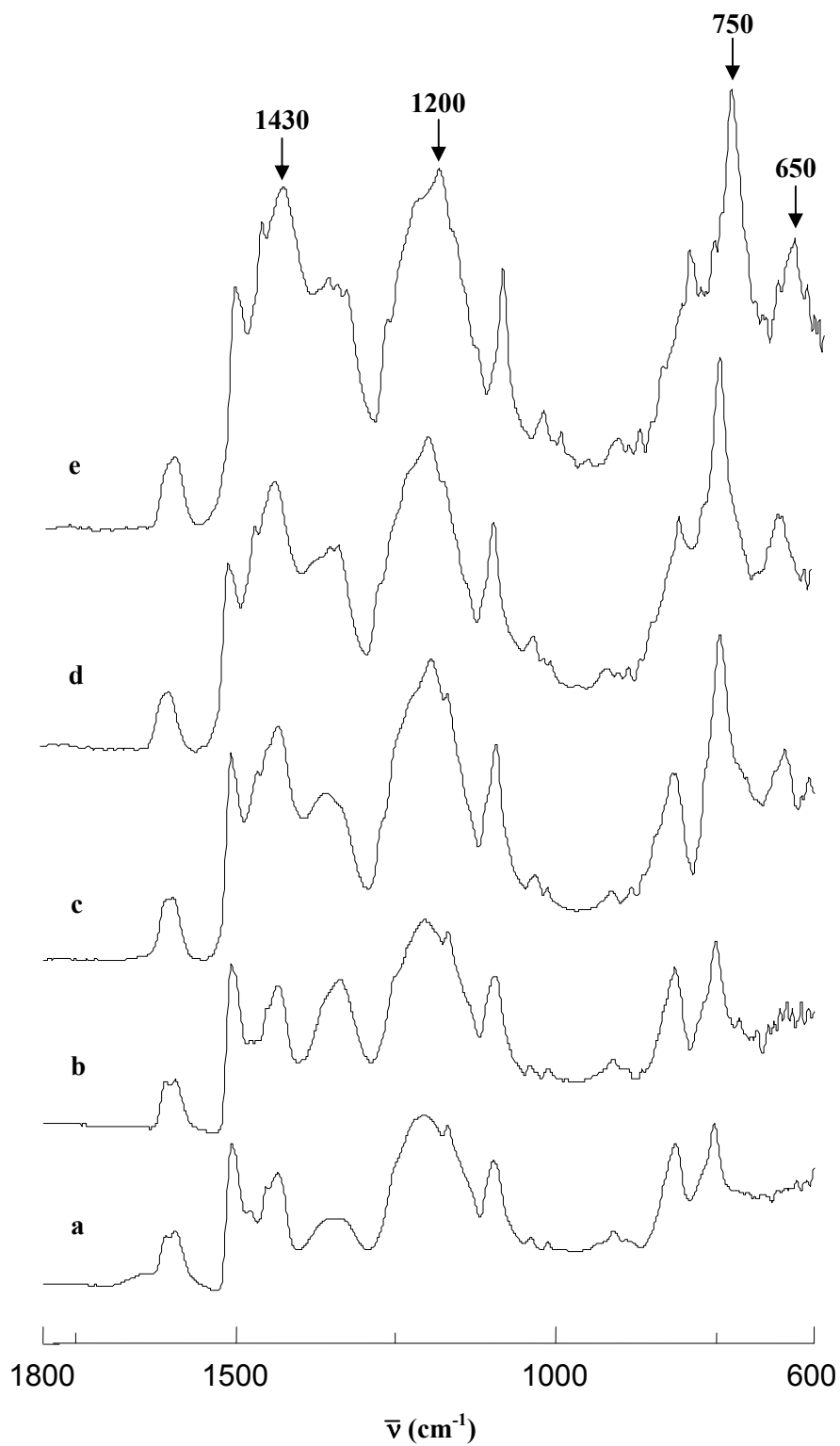


Figura 2.2. Espectros de absorbanza de IR de las resinas novolaca. Espectro **a**: comercial, **b**: M-1, **c**: M-2, **d**: M-3, **e**: M-4

A continuación se evaluaron las propiedades térmicas de las distintas resinas obtenidas mediante DSC y TGA.

Mediante DSC se determinaron los valores de la temperatura de transición vítrea, Tg, para la resina novolaca comercial y para las diferentes resinas novolaca modificadas con el compuesto de boro, obtenidos en un segundo barrido, que se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Valores de Tg de las diferentes resinas novolaca

*Resina	M	M-1	M-2	M-3	M-4
Tg (°C)	79	78	82	83	85

*M: comercial, M-1= modif. 5%, M-2= modif. 25%, M-3= modif. 50%, M-4= modif. 65%

Como puede observarse, los valores de la Tg obtenidos para las resinas modificadas, presentan un ligero aumento con el grado de modificación. El hecho de que no se observe un mayor incremento en los valores de Tg a pesar de la introducción de grupos aromáticos, que aumentan la rigidez del sistema, puede explicarse teniendo en cuenta que a mayor grado de modificación hay un menor porcentaje de grupos hidroxilo y por tanto, una menor proporción de puentes de hidrógeno que actuarían en sentido opuesto.

Para determinar la estabilidad térmica de las resinas novolaca modificadas con diferentes cantidades de boro, se han realizado análisis termogravimétricos bajo atmósfera inerte de nitrógeno y de aire. En la figura 2.3 se muestran las curvas de TGA y en la tabla 2.3 se recogen los valores correspondientes a las pérdidas de masa frente a la temperatura.

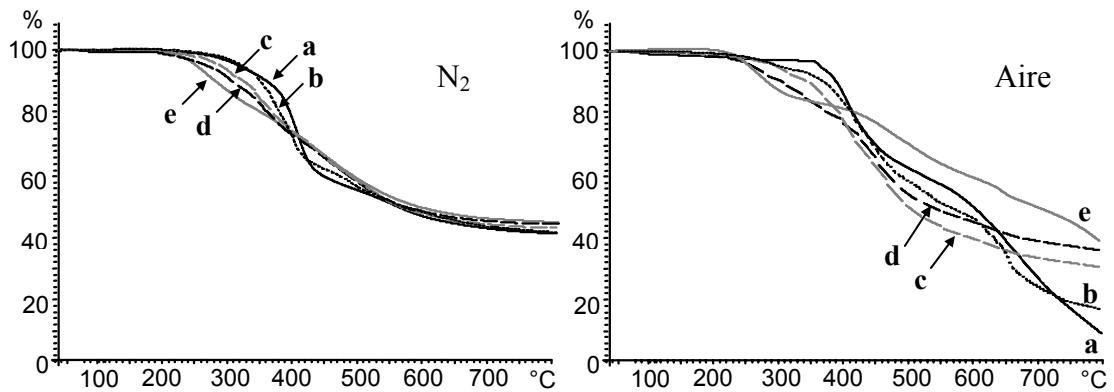


Figura 2.3. Curvas TGA (10°C/min, N₂, aire) de, **a:** M (—); **b:** M-1 (.....); **c:** M-2 (---); **d:** M-3 (---); **e:** M-4 (—)

En la tabla 2.3, podemos observar que las temperaturas correspondientes a la pérdida de masa del 10%, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire de todas las resinas novolaca modificadas, van disminuyendo gradualmente a medida que aumenta el contenido en boro. Como ya se demostró en el capítulo anterior, esta disminución en las temperaturas de pérdida de masa del 10% es debida a la pérdida de restos de catecol.

Tabla 2.3. Datos termogravimétricos de las novolacas modificadas y no modificada

*Resina	B (%)	LOI (% O ₂ v/v)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
			T _{10%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)	T _{10%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)
M	-	24.6	357	398/548	40	385	402/664	7
M-1	0.6	25.8	349	388/558	40	365	295/394/624	15
M-2	2.2	38.3	320	382/480	42	338	290/400/620	30
M-3	3.3	38.4	300	381/464	44	299	275/440/627	35
M-4	3.8	38.4	275	380/453	44	277	256/463/638	38

*M= comercial, M-1= modif. 5%, M-2= modif. 25%, M-3= modif. 50%, M-4= modif. 65%

Bajo atmósfera de nitrógeno, las temperaturas correspondientes a la primera velocidad máxima de pérdida de peso no varían significativamente, en cambio, las temperaturas correspondientes a la segunda velocidad máxima de pérdida de peso, disminuyen considerablemente al aumentar el contenido en boro, aunque este efecto no se manifiesta en la resina menos modificada (0.6% de B).

Bajo atmósfera de aire, para las novolacas modificadas aparece una primera velocidad máxima de pérdida de peso a temperaturas de alrededor de 300°C que disminuye al aumentar el contenido en boro, lo que es también atribuible a la pérdida de restos de catecol. En cuanto a la segunda velocidad máxima de degradación, se puede observar un notable aumento de la temperatura que puede atribuirse al cada vez mayor contenido de boro. A temperaturas superiores a 600°C para todas las resinas novolaca, aparece una tercera etapa de degradación que corresponde a la degradación oxidante del resto carbonado.

El residuo a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno, no muestra diferencias significativas entre las resinas novolaca modificadas y la no modificada. En cambio, bajo atmósfera de aire sí se observan grandes diferencias. Mientras que el residuo presente en la novolaca comercial es prácticamente inexistente, las novolacas modificadas con boro muestran un considerable % de residuo a 800°C, el cual aumenta con el contenido en boro. Este aumento es proporcional al contenido en boro, tal y como se representa en la figura 2.4, indicando que el boro juega un papel importante en la formación del residuo.

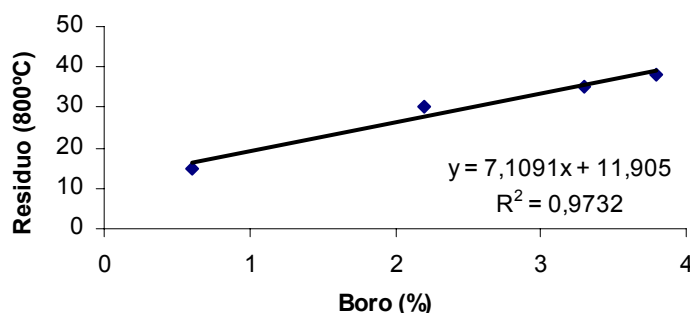


Figura 2.4. Representación gráfica del residuo a 800°C bajo atmósfera de aire frente al contenido en boro

Por último, se determinaron las propiedades retardantes a la llama de las distintas resinas novolaca, mediante el método ASTM-D-2683. Los valores del LOI se muestran en la tabla 2.3 (pág. 49), junto con el contenido de boro y el residuo a elevadas temperaturas.

Como se puede observar, para el caso de las resinas con un contenido de boro entre 2.2 y 3.8% (en peso), se necesita la misma cantidad mínima de oxígeno para mantener la combustión del material, LOI: 38.4%. En cambio, la resina con un contenido de boro del 0.6% presenta un valor inferior de LOI, 25.8%. Así, bajos contenidos en boro, ejercen sólo una ligera influencia en la retardancia a la llama, puesto que se pasa de un valor de LOI de 24.6 a 25.8%. Sin embargo, a medida que aumenta la modificación, se obtienen valores de LOI notablemente más elevados. Por tanto, se puede considerar que a partir de una cierta cantidad de boro en la resina, alrededor del 2%, el efecto que ejerce el boro en la retardancia a la llama es muy importante y no varía aunque se aumente la proporción del mismo.

II.2.1. Entrecruzamiento con HMTA

La HMTA es el agente de curado más comúnmente utilizado para resinas novolaca. Las resinas novolaca obtenidas con una relación 1/ 0.8 de fenol/ formaldehído se pueden curar adicionando entre 6-20% de HMTA, aunque estudios realizados demuestran que las que contienen entre 9-10% son las que mejores características reúnen para sus aplicaciones^{60,61}.

Las reacciones que tienen lugar durante el curado de una novolaca con HMTA se han investigado ampliamente por Solomon y colaboradores⁶²⁻⁶⁸. En una serie de estudios con compuestos modelo utilizando el 2,4- y 2,6-xilenol, *o*- y *p*-cresol o fenol y HMTA, estos investigadores demostraron que la formación de los puentes metileno se veía afectada por la estructura química inicial de la novolaca, es decir, el número de posiciones reactivas *orto* versus *para*, la concentración de HMTA y el pH.

Los principales intermedios generados en las reacciones iniciales entre posiciones reactivas *orto* de la novolaca y la HMTA son: hidroxibencilaminas y benzoxazinas⁶⁹⁻⁷² (Esquema 2.2). Además, se generan otros intermedios menos estables, como son: triazinas, diaminas, y en presencia de trazas de agua, alcoholes bencílicos y éteres (Figura 2.5). Intermedios similares, con la excepción de benzoxazinas, se forman cuando posiciones *para* reaccionan con HMTA (Esquema 2.2).

⁶⁰ A. Knop, W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, New York, (1979)

⁶¹ A. S. Lin, D. H. Solomon, X. Zhang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1347 (1999)

⁶² T. R. Dargaville, P. J. De Bruyn, A. S. C. Lim, M. G. Looney, A. C. Potter, D. H. Solomon, *J. Polym. Sci. Part A*, **35**, 1389 (1997)

⁶³ X. Zhang, M. G. Looney, D. H. Solomon, A. K. Whittaker, *Polymer*, **38**, 5835 (1997)

⁶⁴ X. Zhang, A. C. Potter, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 399 (1998)

⁶⁵ X. Zhang, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 405 (1998)

⁶⁶ X. Zhang, A. C. Potter, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 1957 (1998)

⁶⁷ X. Zhang, A. C. Potter, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 1967 (1998)

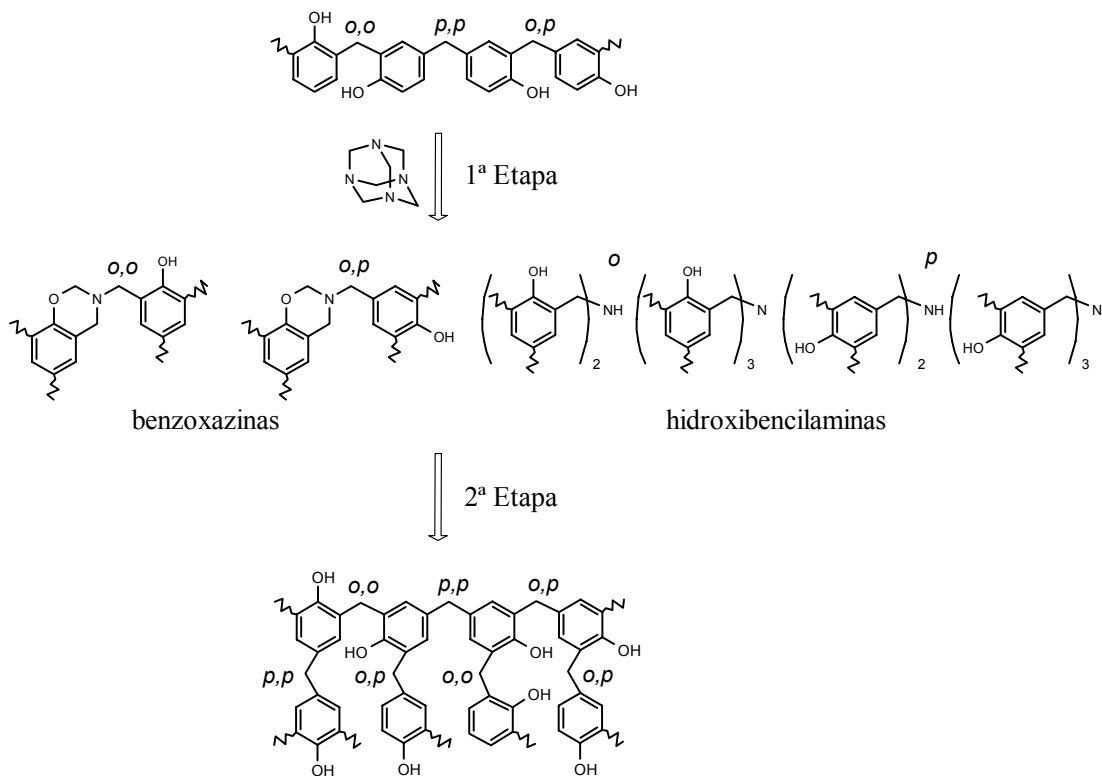
⁶⁸ X. Zhang, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 6153 (1998)

⁶⁹ P. W. Kopf, E. R. Wagner, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **11**, 939 (1973)

⁷⁰ S. A. Sojka, R. A. Wolfe, G. D. Guenther, *Macromolecules*, **14**, 1539 (1981)

⁷¹ M. J. Caulfield, D. H. Solomon, *Polymer*, **40**, 3041 (1999)

⁷² A. S. Bateman, M. J. Caulfield, J. R. Munton, D. H. Solomon, *Polymer*, **42**, 6339 (2001)



Esquema 2.2. Proceso de curado de una novolaca con HMTA

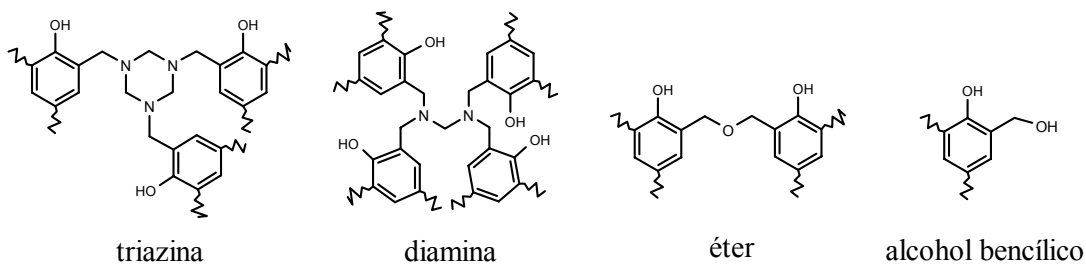
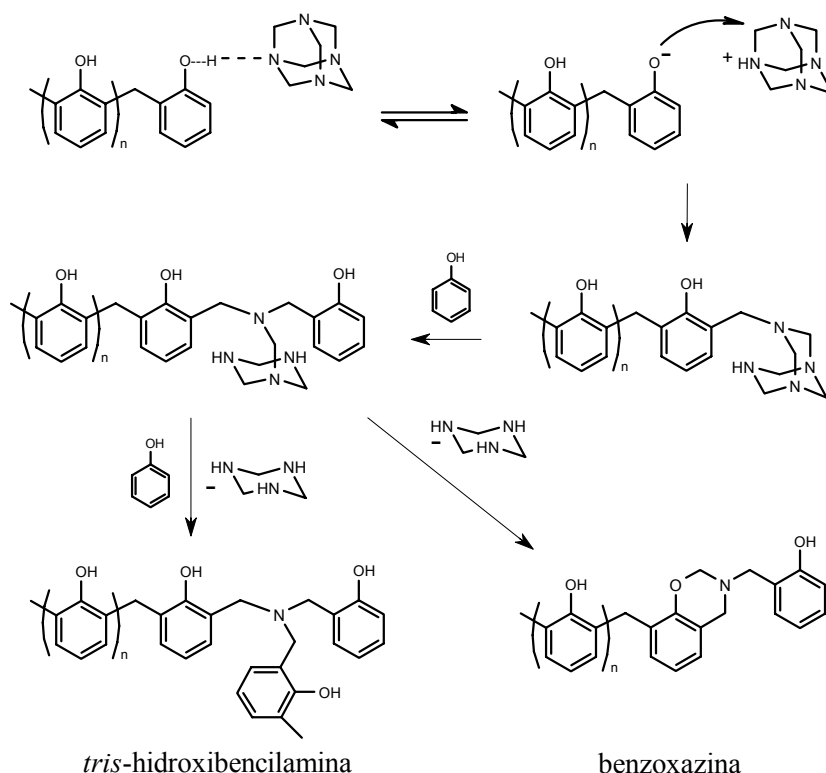


Figura 2.5. Compuestos intermedio menos estables (representados sólo los *orto*) generados en el curado de una novolaca con HMTA

Las hidroxibencilaminas se forman por consecutivas sustituciones electrófilas aromáticas de los anillos fenólicos por los metilenos de la HMTA (y derivados de la HMTA), tal y como se muestra en la esquema 2.3. Puesto que las resinas novolaca forman fácilmente enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares, un posible mecanismo en la obtención de estos intermedios, es la formación de estos puentes de

hidrógeno entre los grupos hidroxilo fenólicos y un nitrógeno de la HMTA. Así, se puede transferir un protón generando un ión fenolato, el cual cargado negativamente en posición *orto* o *para* ataca al carbono metilénico adyacente al nitrógeno cargado positivamente de la HMTA. Las benzoxazinas se forman por ataque nucleófilo del oxígeno fenólico en intermedios HMTA-fenol. A medida que progresa la reacción de curado, se van formando mayoritariamente puentes metileno, obtenidos a través de reacciones de descomposición térmica de los intermedios generados.



Esquema 2.3. Reacciones iniciales en el curado de una novolaca con HMTA

En las resinas novolaca siempre hay presente pequeñas cantidades de agua, lo que hace que tenga lugar algo de descomposición de HMTA por hidrólisis dando lugar a formaldehído y compuestos metil- y metilol-amina (Esquema 2.4)⁷³. De manera que el fenol puede reaccionar con el formaldehído favoreciendo el entrecruzamiento mediante

⁷³ Y. Ogata, A. Kawasaki, in J. Zabicky ed, Equilibrium Additions to Carbonyl Compounds, Vol. 2. The Chemistry of the Carbonyl Group, Interscience, London (1970)

formación de puentes metileno. Alternativamente, el fenol puede reaccionar con intermedios metilol amina y formaldehído para dar *orto*- o *para*-hidroxibencilaminas (reacciones tipo Mannich).

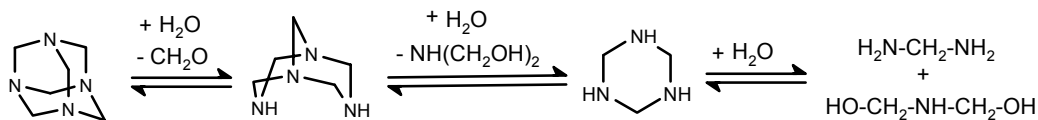
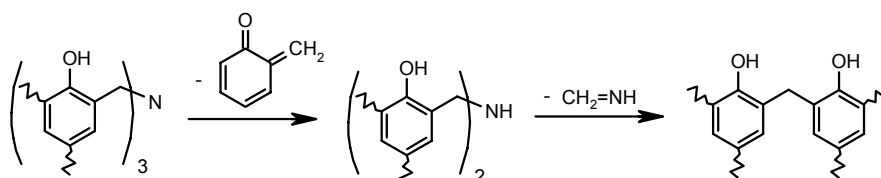


Figura 2.4. Descomposición de HMTA

La velocidad de formación de los puentes metileno depende de la velocidad de descomposición de los principales intermedios (hidroxibencilaminas y benzoxazinas), que a la vez depende de la estabilidad de dichos compuestos. Comparativamente, los intermedios *orto*- son más estables que los *para*-hidroxibencilamina debido a que los primeros pueden formar anillos de seis miembros entre el nitrógeno y el grupo hidroxilo fenólico mediante puentes de hidrógeno intramoleculares. Por la misma razón, las benzoxazinas son los intermedios más estables y descomponen a temperaturas superiores a 185°C. Si se cura con HMTA una novolaca del tipo “high ortho novolak” con una relación entre puentes metileno *o,o'*, *o,p'* y *p,p'* del orden de 58, 40 y 2% respectivamente, la reacción tiene lugar a temperaturas más bajas debido a la formación de intermedios relativamente inestables y la concentración de grupos nitrogenados en la novolaca final es baja. Sin embargo, cuando se cura una novolaca típica (relación entre uniones *o,o'*, *o,p'* y *p,p'* de 25, 49 y 26%), como es nuestro caso, la temperatura de reacción necesaria para descomponer intermedios *orto*, más estables térmicamente, es mayor, y la concentración de nitrógeno presente es significativamente más alta.

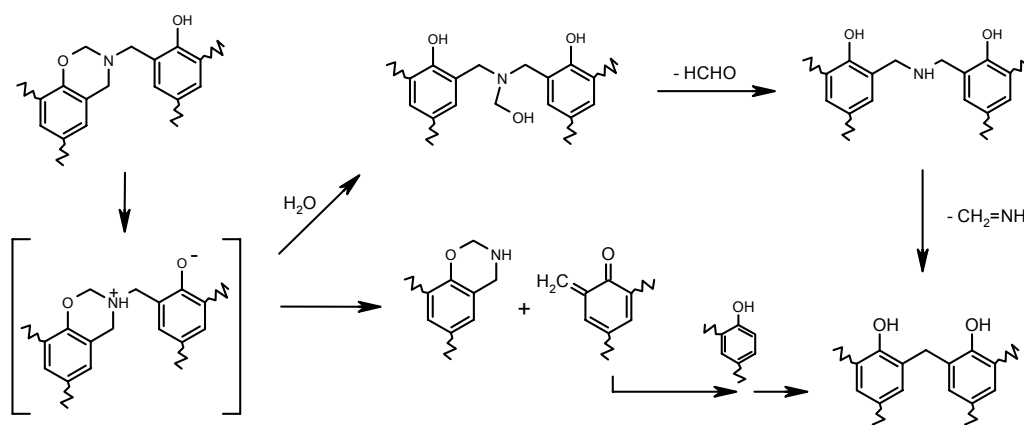
Como se ha comentado anteriormente, el pH de la composición novolaca/ HMTA también es un factor importante. Las novolacas son moderadamente ácidas mientras la HMTA es básica (pH= 7-10). Al disminuir el contenido de HMTA, disminuye el pH del sistema y consecuentemente, aumenta la reactividad de los intermedios de curado y se favorece su descomposición generándose puentes metileno.

La descomposición de los intermedios hidroxibencilamina se representa en el esquema 2.5. Las *tris*-hidroxibencilaminas eliminan 2-metilenciclohexadienona entre 90-120°C para dar *bis*-hidroxibencilaminas, las cuales descomponen a temperaturas más elevadas para formar puentes metileno liberando metilenimina.



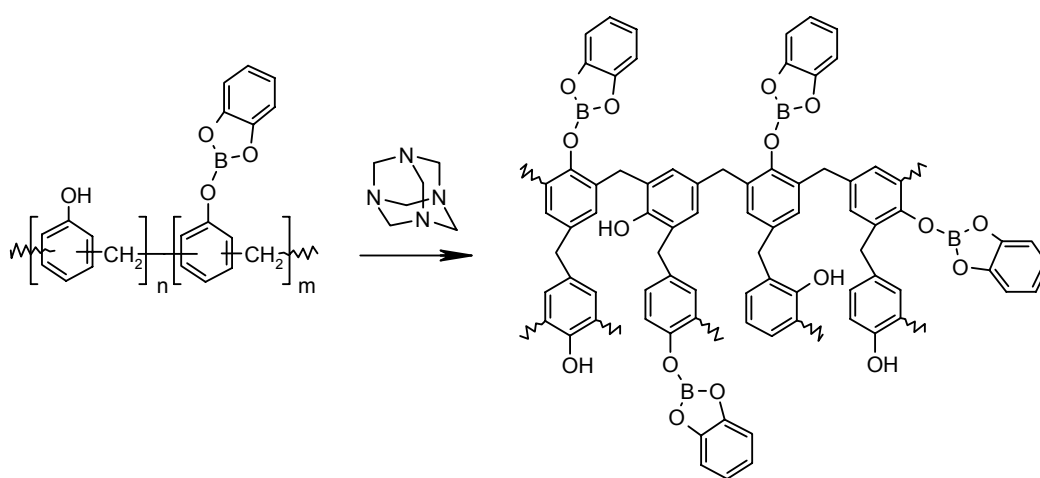
Esquema 2.5. Descomposición térmica de hidroxibencilaminas

Por otra parte, la descomposición de los intermedios benzoxazinas se representa en el esquema 2.6. Ésta ocurre sustancialmente a temperaturas por encima de 160°C y se inicia por transferencia de un protón del grupo hidroxilo fenólico al nitrógeno. Finalmente, se generan puentes metileno por ruptura de enlaces C-O en presencia de agua y posterior eliminación de formaldehído y metilenimina. Estos puentes también pueden formarse mediante ruptura de enlaces C-N y posterior reacción con fragmentos fenólicos.



Esquema 2.6. Descomposición térmica de benzoxazinas

Con estos antecedentes, en este trabajo se entrecruzaron las resinas novolaca modificadas con boro con un 9% (en peso) de HMTA (Esquema 2.7). El curado se realizó mediante reblandecimiento de la resina a 110°C y mezclando la cantidad correspondiente de HMTA, durante 10 minutos. Posteriormente, una vez se recuperó el estado vítreo de la resina, se trituro hasta obtener un polvo fino que se depositó en un molde de acero. A continuación se presó realizando diferentes etapas de calentamiento, para eliminar los volátiles que se desprenden durante el curado, y así obtener una muestra homogénea sin burbujas.



Esquema 2.7. Entrecruzamiento con HMTA de una resina novolaca modificada con boro

Las temperaturas de curado y postcurado de las diferentes resinas novolaca modificadas, se determinaron teniendo en cuenta las exotermas observadas por calorimetría diferencial de barrido.

En la figura 2.6 se representan las curvas dinámicas registradas por calentamiento a 10°C/ min en atmósfera de nitrógeno de las diferentes novolacas modificadas con HMTA. En la tabla 2.4 se recogen las entalpías de reacción, las temperaturas de inicio de la reacción (T_{onset}) y las temperaturas a las cuales la velocidad de entrecruzamiento es máxima (T_{max}) para cada sistema.

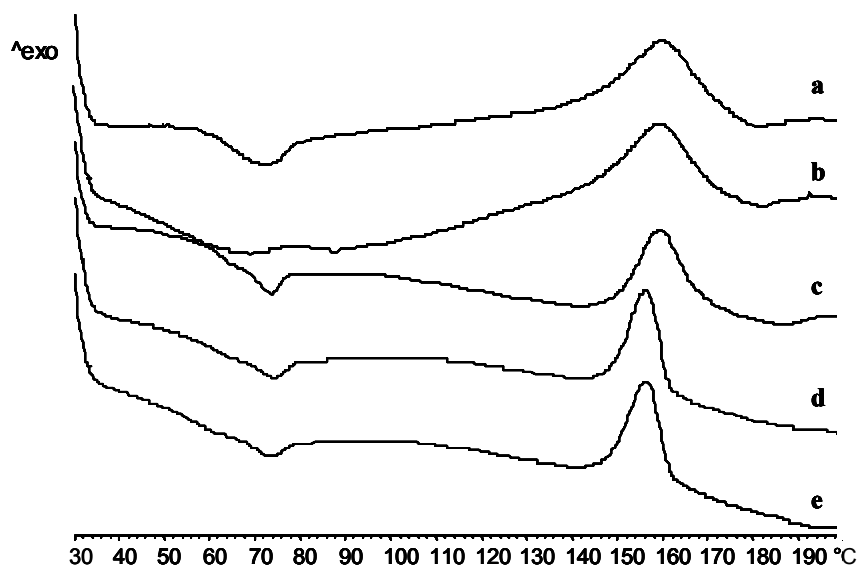


Figura 2.6. Curvas de DSC (10°C/ min) de, a: MH, b: MH-1, c: MH-2, d: MH-3, e: MH-4

Tabla 2.4. Valores de T_{onset} , T_{max} y ΔH obtenidas por DSC

*Resina	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	ΔH (J/g)
MH	139	160	88
MH-1	142	159	85
MH-2	150	159	72
MH-3	148	156	70
MH-4	148	156	70

*Resinas novolaca curadas con HMTA, MH: comercial, MH-1: modif. 5%, MH-2: modif. 25%, MH-3: modif. 50%, MH-4: modif. 65%

Las temperaturas máximas de las exotermas y las entalpías de entrecruzamiento no muestran un cambio significativo entre las diferentes resinas, lo que parece indicar que el boro presente en las resinas novolaca modificadas no influye en la reacción de entrecruzamiento. Como anteriormente se ha comentado, las temperaturas a las cuales transcurre el curado, corresponden a las diferentes descomposiciones de los intermedios y reacciones secundarias. La descomposición de las hidroxibencilaminas transcurre

entre 90-120°C y la de las benzoxazinas, intermedios más estables, tienen lugar a temperaturas superiores a 160°C dando lugar a la formación de los puentes metileno causantes de la red entrecruzada. Observando las T_{onset} , claramente hay una diferencia entre la novolaca comercial y la modificada al 5% y el resto de las novolacas con mayor grado de modificación, ya que las temperaturas iniciales de entrecruzamiento de éstas son mayores. Esto puede atribuirse a que a medida que hay un mayor grado de modificación de la novolaca, disminuye el número de grupos hidroxilo fenólicos y aumenta el impedimento estérico generado por el compuesto organoborado lo que dificulta la formación de los intermedios y por tanto, se inicia la reacción de curado a temperaturas superiores.

El proceso de entrecruzamiento y formación de los puentes metileno, se siguió por FTIR-ATR. Para la resina novolaca comercial y la modificada al 5%, se realizó el estudio a 140°C y para el resto de resinas, se llevó a cabo a 150°C.

En la figura 2.7 se representa la región entre 1800 y 600 cm^{-1} de los espectros registrados a distintos tiempos por FT-IR de la resina novolaca modificada al 50%. Como se puede observar, se produce la aparición y desaparición de algunas vibraciones a la vez que otras experimentan un aumento de intensidad. Estos cambios son debidos a la gran complejidad de la reacción de curado, puesto que tienen lugar múltiples reacciones y transcurre en varias etapas hasta obtener la red entrecruzada.

En la figura se puede observar la progresiva desaparición de la banda de tensión C-N a 1000 cm^{-1} y a 1305 cm^{-1} correspondientes a la HMTA (asignadas a partir del espectro FT-IR de dicho compuesto) y el progresivo aumento de la banda de flexión del enlace C-H, a 1480 cm^{-1} , correspondiente a la formación de nuevos puentes metileno. Es de señalar que junto a la señal a 1630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión del C=C aromático, que permanece invariable a lo largo de todo el proceso, aparece otra señal a 1670 cm^{-1} que aumenta su intensidad a medida que progresa la reacción y que no desaparece después del postcurado. Esta banda se ha asignado a la vibración de tensión C=N de los grupos azometino y no se observa cuando se produce el

entrecruzamiento con HMTA de una novolaca no modificada con boro^{74,75}. Esto sugiere una diferencia importante en el mecanismo de entrecruzamiento que debe atribuirse a la presencia del boro en la molécula.

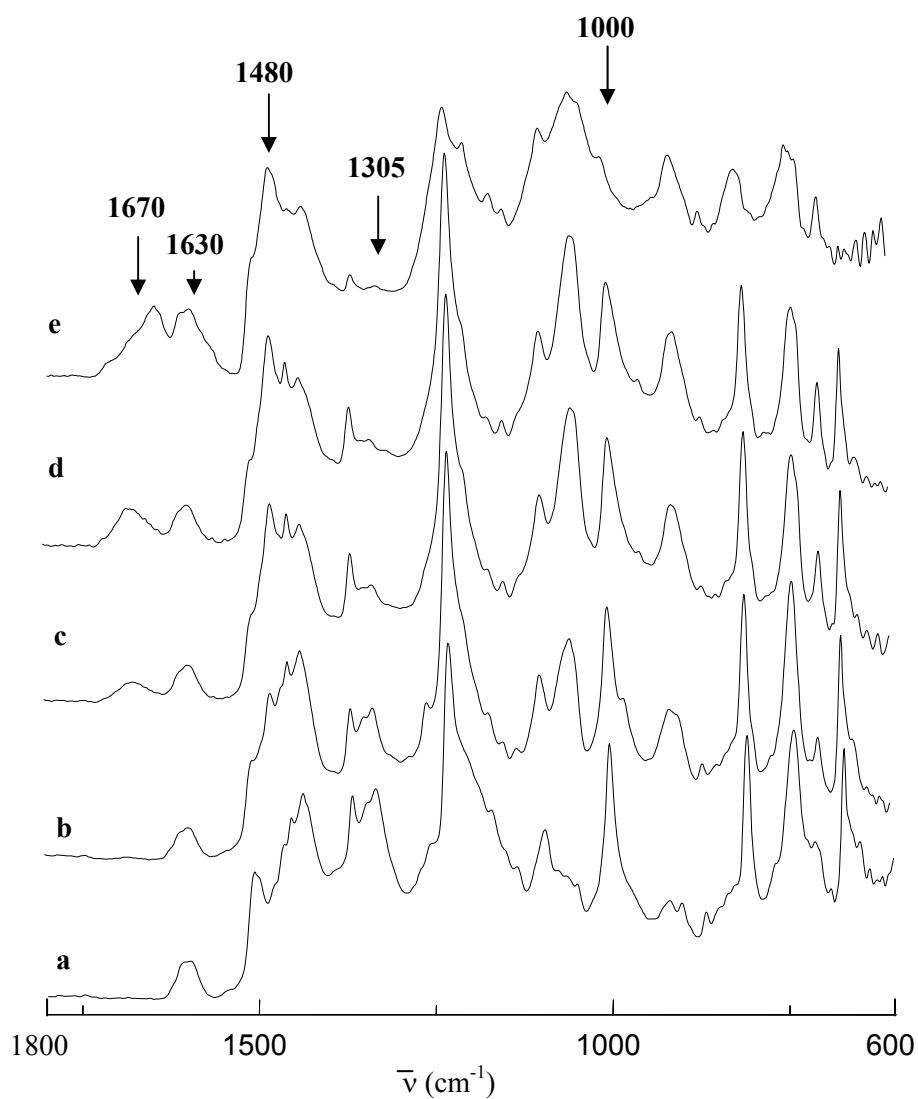


Figura 2.7. Secuencia de espectros de FTIR-ATR de la reacción de curado, a 150°C, de la resina novolaca modificada al 50%, **a:** inicial, **b:** 15 min, **c:** 60 min, **d:** 90 min, **e:** postcurado a 170°C, 60 min

⁷⁴ M. I. Aranguren, J. Borrajo, R. J. Williams, *J. Polym. Sci., Chem. Edn*, **20**, 311 (1982)

⁷⁵ J. Simitzis, K. Karagiannis, L. Zoumpoulakis, *Eur. Polym. J.*, **32**, 857 (1996)

Así mientras en una novolaca convencional cuando reacciona con HMTA las especies intermedias evolucionan rápidamente para formar puentes metileno, cuando reaccionan las novolacas modificadas con boro, éstas parecen ser menos reactivas probablemente como consecuencia de la coordinación del boro al nitrógeno, por lo que el porcentaje de grupos metileno formados será menor y es de esperar también lo sea la densidad de entrecruzamiento.

La presencia de estas unidades nitrogenadas sin reaccionar se pudo comprobar por el elevado contenido de nitrógeno determinado por análisis elemental en la novolaca modificada curada. Este comportamiento se observó en el resto de las novolacas modificadas siendo tanto más importante cuanto mayor era el contenido de boro.

El estudio de la evolución de las bandas a lo largo del tiempo, para los distintos sistemas novolaca modificada/ HMTA, permitió establecer los tiempos más adecuados de curado y postcurado que se describen en la parte experimental.

II.2.1.1. Evaluación de propiedades térmicas y termodinamomecánicas

Se han evaluado las propiedades térmicas y termodinamomecánicas mediante la utilización de DSC, TGA y DMTA. El análisis por DSC no permitió detectar las temperaturas de transición vítrea, puesto que no se observó una variación suficiente importante de la capacidad calorífica para ser asignada a la Tg.

Las curvas de TGA de los materiales obtenidos en el curado de las resinas novolaca con HMTA, en atmósfera de nitrógeno y de aire, se muestran en la figura 2.8.

Como se puede observar en la figura, las novolacas curadas modificadas presentan una menor estabilidad térmica que la novolaca curada sin modificar, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire.

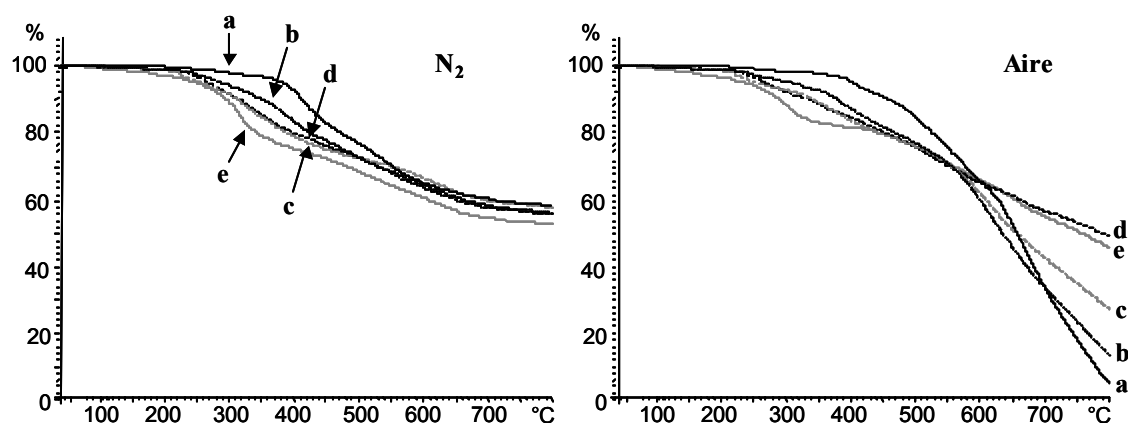


Figura 2.8. Curvas de TGA (10°C/min, N₂, aire) de, a: MH, b: MH-1, c: MH-2, d: MH-3, e: MH-4

En la tabla 2.5 se recogen los contenidos en boro (% en peso), las temperaturas correspondientes al 10% de pérdida de peso, las temperaturas a la velocidad máxima de degradación y los residuos a 800°C.

Tabla 2.5. Datos termogravimétricos de las distintas resinas novolaca curadas con HMTA

*Resina	B (%)	LOI (% O ₂ v/v)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
			T _{10%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)	T _{10%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)
MH	-	26.3	408	272/409 539	58	459	272/405 550/675	5
MH-1	0.4	27.8	346	250/386 575	57	380	246/318 388/617	15
MH-2	2.0	35.0	309	220/326 595	58	341	226/345 382/615	29
MH-3	2.9	35.2	307	260/330 556	57	336	265/349 535/669	49
MH-4	3.4	35.2	289	307/519 621	54	288	250/306 554/656	48

*Resinas novolaca curadas con HMTA, MH: comercial, MH-1: modif. 5%, MH-2: modif. 25%, MH-3: modif. 50%, MH-4: modif. 65%

Como puede observarse, las temperaturas correspondientes a la pérdida de masa del 10%, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire de todas las resinas novolaca modificadas curadas, muestran una disminución en comparación con la resina curada no modificada, la cual disminuye a medida que aumenta el contenido en boro. Este comportamiento también se había observado en las resinas novolaca modificadas de partida, habiéndose demostrado que la disminución en las temperaturas era debida a la pérdida de restos de catecol.

Bajo atmósfera de nitrógeno, las temperaturas correspondientes a la primera velocidad máxima de pérdida de peso para todas las resinas, entre 220 y 300°C, no presente en la degradación de las resinas novolaca de partida no entrecruzadas, hace pensar que sean debidas a los restos generados al reaccionar con HMTA durante el curado. Cabe destacar que la resina con mayor contenido de boro, MH-4, presenta valores significativamente más altos tanto para la primera velocidad máxima de degradación como para la segunda, lo que podría relacionarse con la mayor retención de los fragmentos nitrogenados por coordinación con el boro.

Bajo atmósfera de aire el proceso de degradación resulta todavía más complejo y aparece una primera velocidad máxima de pérdida de peso a temperaturas de alrededor de 260°C, tanto para las novolacas curadas modificadas como para la no modificada. Esta primera T_{max} también se observaba para las novolacas modificadas de partida (no para la novolaca comercial) cuyo valor disminuía al aumentar el contenido en boro y era atribuible a la pérdida de restos de catecol. Sin embargo, en este caso también se observa esta misma T_{max} para la novolaca curada no modificada, lo cual es indicativo de que ambas pérdidas, catecol y restos generados por la HMTA, deben producirse conjuntamente. A temperaturas superiores a 600°C para todas las resinas novolaca, aparece una última etapa de degradación que corresponde a la degradación oxidante del resto carbonado.

El residuo a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno, no muestra diferencias significativas entre las resinas novolaca curadas modificadas y la no modificada. En cambio, bajo atmósfera de aire se observan grandes diferencias. Mientras el residuo

presente en la novolaca comercial curada es prácticamente inexistente, las novolacas curadas modificadas con boro muestran un considerable % de residuo a 800°C, el cual aumenta con el contenido en boro.

Para estudiar la naturaleza de los productos desprendidos en cada etapa de degradación, se realizó un estudio por FT-IR. Así, la resina novolaca modificada al 50%, curada a 150°C durante 3 horas y postcurada a 170 °C durante 1 hora, se calentó a distintas temperaturas y se registraron sus espectros que se muestran en la figura 2.9.

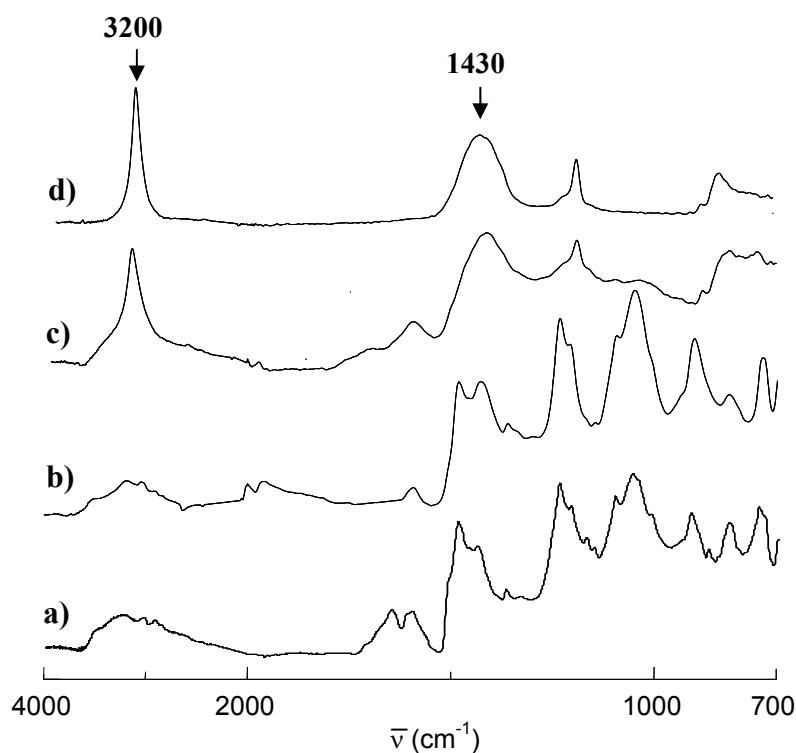


Figura 2.9. Espectros de absorbancia de FT-IR de la degradación de la resina novolaca modificada al 50%, **a**: inicial, **b**: 200°C, **c**: 400°C, **d**: 600°C

Cuando se calentó a 200°C durante 2 horas (espectro **b**), el cambio más importante observado, comparado con la novolaca de partida (espectro **a**), es la disminución de la banda a 1670 cm⁻¹ de la vibración de tensión de C=N asignada a compuestos azometínicos intermedios. Por tanto, como se había supuesto, la pérdida de peso

producida en la primera etapa de degradación de las resinas curadas, corresponde a la pérdida de los restos generados durante el curado con HMTA.

En la figura también se muestran los espectros de la resina curada, a 400°C durante 1 hora (espectro **c**) y a 600°C durante 1 hora (espectro **d**). Como se puede observar, a 400°C tiene lugar una disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos aromáticos y alifáticos. El espectro de la muestra a 600°C (**d**), muestra únicamente las bandas de absorción más intensas del espectro **c**, cuyas bandas corresponden a las de absorción del ácido bórico (Figura 2.10), vibración de tensión del O-H a 3200 cm^{-1} y del B-O a 1430 cm^{-1} . Por tanto, como era de esperar, la unidad borada se transforma durante la degradación en ácido bórico y no se elimina. Este ácido mediante deshidrataciones, da lugar a óxido de boro formando parte del residuo carbonoso final.

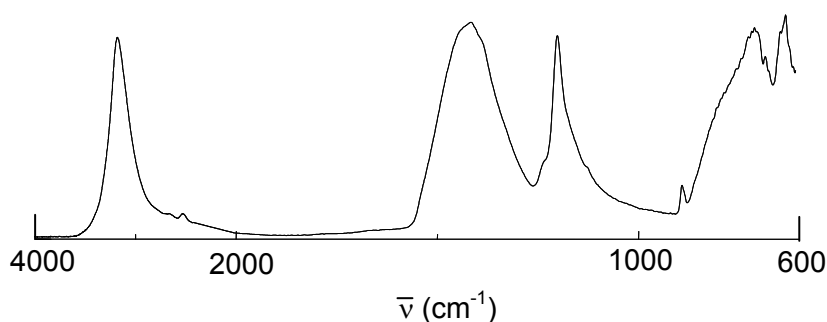


Figura 2.10. Espectro de FT-IR del ácido bórico

Para estudiar el efecto del contenido en boro de las diferentes resinas novolaca durante la degradación, a partir de los datos termogravimétricos, se ha representado la velocidad de pérdida de peso respecto a la pérdida de peso expresada en grado de conversión, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire.

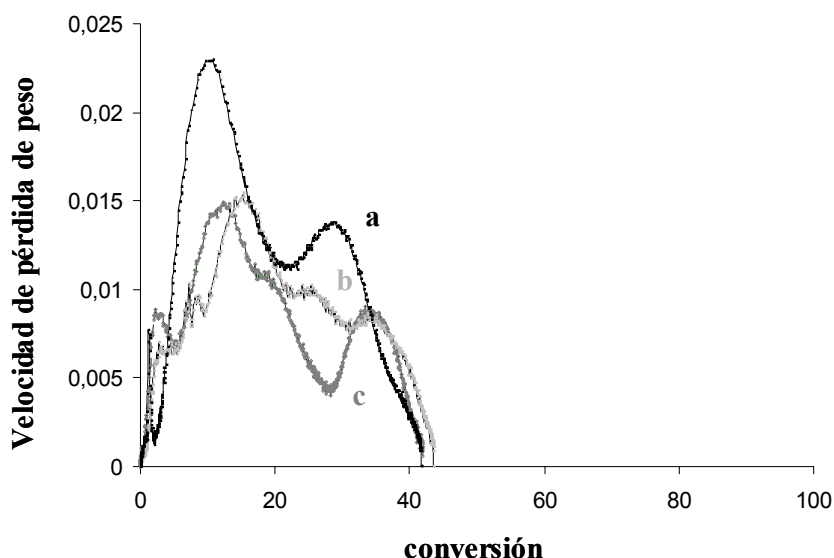


Figura 2.11. Velocidad de pérdida de peso en función del grado de conversión, en atmósfera de nitrógeno, para las resinas novolaca curadas, **a**: comercial, **b**: modif. 5% y **c**: modif. 50%

En la figura 2.11 se observan tres máximos de velocidad de pérdida de peso tanto para la resina novolaca sin modificar como para las modificadas al 5 y 50% (las resinas modificadas al 25 y 65% mostraron un comportamiento similar a la resina modificada al 50%). La primera máxima, alrededor del 5% de pérdida de peso, presenta una velocidad de pérdida menor que el resto de etapas de degradación, la cual es atribuible a la pérdida de compuestos secundarios producidos durante el curado. En los dos siguientes máximos de velocidad, alrededor del 15 y 35% de pérdida de peso, se observa claramente el efecto del boro. A bajos contenidos en boro, representación **b**, ya tiene lugar una disminución considerable de la velocidad de pérdida de peso con respecto a la novolaca sin modificar, disminución que se mantiene para mayores contenidos de boro (**c**). Este comportamiento en la velocidad, pone de manifiesto que el boro actúa formando una barrera térmica mediante la formación de un residuo intumesciente que retarda el proceso de degradación.

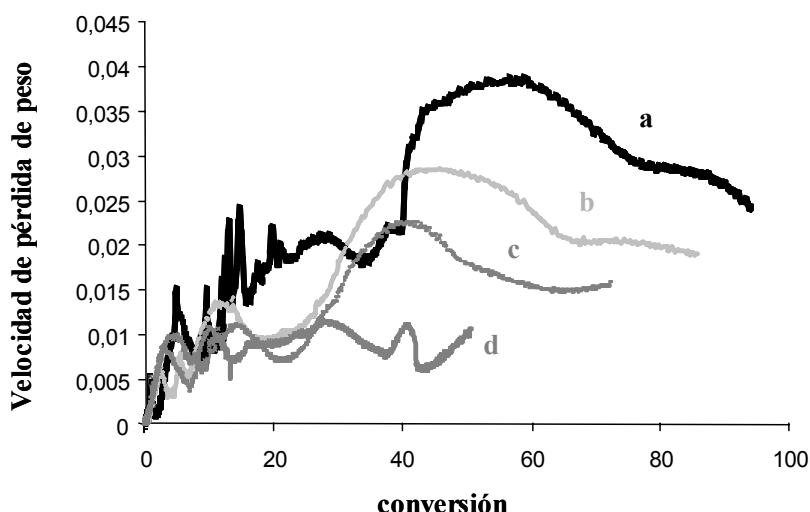


Figura 2.12. Velocidad de pérdida de peso en función del grado de conversión, en atmósfera de aire, para las resinas novolaca curadas, **a:** comercial, **b:** modif. 5%, **c:** modif. 25% y **d:** modif. 50%

En el caso de la degradación en aire, este comportamiento es más manifiesto. Así, como se puede observar en la figura 2.12, a medida que aumenta el grado de modificación de la resina, la pérdida de peso es menor y la velocidad máxima, entre 40-60% de pérdida de peso, también disminuye considerablemente. Por tanto, tal y como se había visto en atmósfera de nitrógeno, el efecto de la presencia de boro hace disminuir la velocidad de degradación de la muestra, pero además en atmósfera de aire, a medida que aumenta la cantidad de boro, la velocidad de degradación es menor, debido a que en presencia de aire se forma un mayor residuo intumesciente de óxido de boro en la superficie del polímero retrasando y evitando la degradación total de la muestra.

Tal y como se comenta en la parte de técnicas de caracterización, el análisis termodinamomecánico (DMTA) es uno de los métodos más empleados en la caracterización de las propiedades mecánicas de diferentes materiales. Además, nos permite obtener información de transiciones térmicas principales y secundarias, las cuales no son identificables por otros métodos de análisis térmico.

El comportamiento dinamomecánico de los materiales fenólicos convencionales ha sido escasamente descrito en la literatura, probablemente debido a la naturaleza extremadamente frágil de estos materiales, lo que hace que en la mayoría de los casos las resinas fenólicas sean comercializadas en forma de sistemas combinados con fibras o cargas, como pulpa de madera, fibra de vidrio o de carbono, que mejoran sus propiedades mecánicas y reducen costes.

Las propiedades dinamomecánicas de las resinas novolaca modificadas con boro y entrecruzadas con HMTA, fueron obtenidas realizando un barrido de temperaturas desde el estado vítreo hasta el estado caucho del material. Inicialmente se realizó un experimento desde -100°C para observar si se producían transiciones a bajas temperaturas debidas a la introducción del grupo borado, ya que las novolacas convencionales entrecruzadas con HMTA no las presentan⁷⁶, pero no se observó ninguna transición, por tanto, se continuaron los experimentos desde 35°C .

En la figura 2.13 se representa los módulos de almacenamiento en función de la temperatura para los diferentes sistemas. Los módulos se expresan en forma de logaritmo para evidenciar el cambio importante en las propiedades mecánicas durante la transición vítrea.

El valor del módulo de almacenamiento de una muestra sólida a temperatura ambiente da información de la rigidez del sistema, por tanto, de su resistencia a la deformación, determinando las condiciones límite de utilización de dicho material. En las curvas registradas se observan tres zonas características: la zona de menores temperaturas, entre 35°C y 95°C , correspondiente al estado vítreo del material y donde el módulo de almacenamiento no presenta cambios considerables al aumentar la temperatura; la zona de la transición vítrea, en la que las propiedades mecánicas cambian bruscamente y cuya pendiente y amplitud varía en función de la modificación de la resina; y finalmente, la zona de mayores temperaturas que corresponde al estado caucho del material.

⁷⁶ T. R. Hwang, S. M. Lee, Y. S. Song, J. W. Lee, ANTEC, *Soc. Plast. Eng.*, **3**, 3410 (2004)

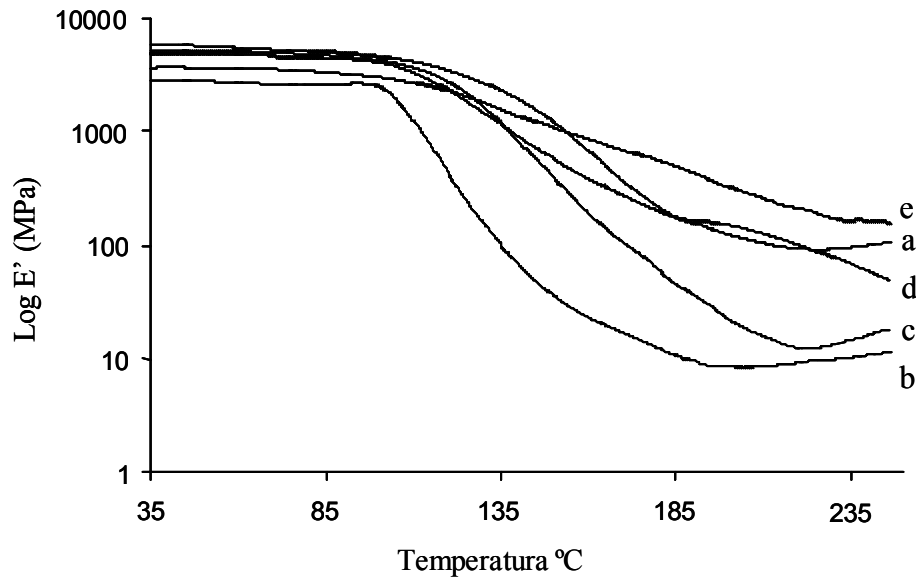


Figura 2.13. Logaritmo del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de las resinas novolaca curadas con HMTA, **a:** MH, **b:** MH-1, **c:** MH-2, **d:** MH-3, **e:** MH-4

Como puede observarse en la figura, el módulo de almacenamiento en el estado vítreo no sigue una correlación en función del grado de modificación de la novolaca de partida. El comportamiento en esta zona se relaciona con los cambios en la energía elástica almacenada al someter el material a pequeñas deformaciones debido a la resistencia al movimiento de los segmentos moleculares. Así, se relacionan los altos valores del módulo de almacenamiento con la elevada densidad de entrecruzamiento, aunque algunos autores discrepan que en el estado vítreo exista dicha dependencia de la rigidez con la densidad de entrecruzamiento, argumentando que ésta es más dependiente del volumen libre, de la interacción entre cadenas y del empaquetamiento molecular⁷⁷⁻⁷⁹. El módulo de almacenamiento en la zona vítrea está afectado por factores como la historia térmica y por el hecho de que el material no se encuentra en su estado de equilibrio. Por ello, su valor no resulta útil en el estudio de la densidad de entrecruzamiento sino que este parámetro debe evaluarse a partir del módulo de almacenamiento en el estado caucho.

⁷⁷ V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 812 (1985)

⁷⁸ E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu, *J. Mat. Sci.*, **24**, 69 (1989)

⁷⁹ N. Amdouni, H. Sautereau, J. F. Gerard, *Polymer*, **31**, 1245 (1990)

En el estado caucho la densidad de entrecruzamiento puede ser estimada del plateau del módulo elástico por la teoría de la elasticidad del caucho ($E' = \phi \nu RT$)⁸⁰, donde E' es el módulo de almacenamiento en la zona caucho ($T_g + 30^\circ\text{C}$), ϕ es el denominado *front factor*, cuyo valor es la unidad para cauchos ideales, R es la constante de los gases, T la temperatura a la que se efectúa la medición de E' y ν es la concentración de cadenas de la red, denominada también como densidad de entrecruzamiento o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado. Sin embargo, esta teoría es estrictamente válida para materiales de baja densidad de entrecruzamiento y por tanto, puede utilizarse únicamente para realizar comparaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento de termoestables.

En la figura 2.13, comparando las resinas novolaca modificadas, se observa que en el estado caucho a medida que aumenta el grado de modificación de la novolaca de partida aumenta la densidad de entrecruzamiento. Este efecto haría pensar que a medida que aumenta el número de anillos aromáticos en la resina, existe una mayor resistencia a los movimientos de cadena y por tanto, aumenta la capacidad de almacenar mejor la energía elástica, lo que se traduce en un mayor valor del módulo de almacenamiento. Si se compara el valor del módulo de almacenamiento de la novolaca comercial con los de las resinas modificadas, se observa que el valor del módulo de la novolaca comercial es mayor que el de las resinas novolaca modificadas al 5 y 25%, así, el efecto considerado por el número de anillos aromáticos, no seguiría la correlación anteriormente comentada y debe existir otro tipo de efecto que se debe tener en cuenta. La formación de enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares también dificulta el movimiento molecular y en consecuencia se obtiene un mayor valor del módulo. De acuerdo con esto, la novolaca comercial presentaría un módulo de almacenamiento mayor que las resinas poco modificadas al 5 y 25% y un menor valor que las resinas modificadas al 50 y 65%, debido a que el efecto en el número de anillos aromáticos tiene una mayor influencia en el módulo de almacenamiento que el efecto de enlaces por puentes de hidrógeno.

La representación gráfica de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) frente a la temperatura, permite detectar como máximos las distintas relajaciones, obteniendo

⁸⁰ A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. J. Indictor, *J. Polym. Sci.*, **54**, 175 (1961)

información cualitativa sobre la estructura del material. En función de la altura y anchura de la curva, se puede evaluar la densidad de entrecruzamiento y la homogeneidad de la red. En nuestro caso, no podemos obtener información de la representación gráfica de la $\tan \delta$ frente a la temperatura de las resinas modificadas al 25, 50 y 65%, por que no se observan claramente los máximos correspondientes a la temperatura de la transición vítrea, puesto que empiezan a degradar sobre los 200°C, motivo por el cual no se alcanza claramente un plateau en la zona caucho cuando se representa los módulos de almacenamiento.

En la figura 2.14 se representa el módulo de pérdidas frente a la temperatura de las diferentes resinas. El valor máximo del pico de este módulo se atribuye a la transición α , es decir a la Tg del material.

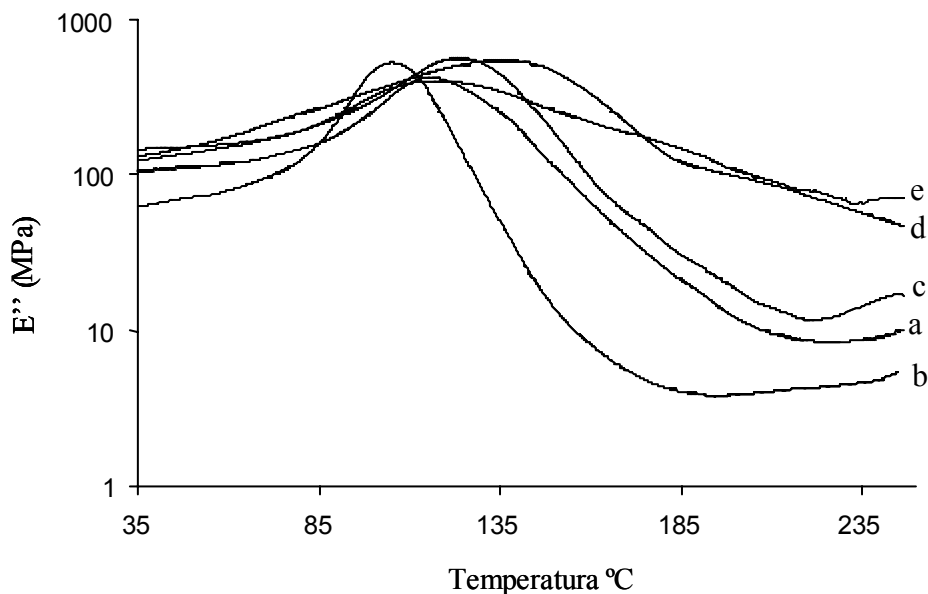


Figura 2.14. Módulo de pérdidas en función de la temperatura de las resinas novolaca curadas con HMTA, **a:** MH, **b:** MH-1, **c:** MH-2, **d:** MH-3, **e:** MH-4

Así pues los valores de la Tg de los materiales entrecruzados se han obtenido considerando este máximo del módulo de pérdidas (E'') que corresponde a la caída inicial del módulo de almacenamiento desde el valor del estado vítreo al valor del

estado caucho. Además, el máximo de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) también se asocia a la Tg, correspondiendo al punto medio de la variación del módulo de almacenamiento. En la tabla 2.6, se muestran los valores de la Tg obtenidos a partir de ambas medidas para las diferentes resinas novolaca, cuando se han podido determinar.

Como puede observarse en la tabla, los valores de Tg obtenidos mediante el máximo del módulo de pérdidas (E'') para las distintas resinas novolaca, presentan una tendencia ascendente con el grado de modificación, si bien para la resina de mayor grado de modificación no pudo determinarse un máximo dada la gran amplitud de la curva correspondiente. Este comportamiento está de acuerdo con la mayor rigidez introducida.

El hecho de que la resina modificada al 5% presente un menor valor de Tg que la novolaca sin modificar puede tener su explicación, tal como ya se ha comentado, en la menor contribución de los enlaces por puentes de hidrógeno.

Tabla 2.6. Valores de Tg de las diferentes resinas novolaca

*Resina	Tg (°C)	
	E''_{\max}	$\tan \delta_{\max}$
MH	116	139
MH-1	106	125
MH-2	124	-
MH-3	137	-
MH-4	-	-

*Resinas novolaca curadas con HMTA, MH: comercial, MH-1: modif. 5%, MH-2: modif. 25%, MH-3: modif. 50%, MH-4: modif. 65%

II.2.1.2. Propiedades retardantes a la llama

Las propiedades retardantes a la llama de las diferentes resinas novolaca entrecruzadas con HMTA, se han determinado por LOI. Estos valores se muestran en la tabla 2.5 (pág. 62), junto con el contenido en boro y los residuos a elevadas temperaturas.

Como se puede observar, las resinas entrecruzadas muestran el mismo comportamiento sobre la retardancia a la llama que las no entrecruzadas (Tabla 2.3, pág. 49), es decir, bajos contenidos en boro, 0.4%, ya ejercen una influencia en la retardancia a la llama, pasando de un valor de LOI de 26.3% a 27.8%. Esta influencia es mucho más significativa cuando el contenido de boro es superior, así a partir de un 2% de boro el valor del LOI pasa a ser de 35%, lo que significa unas excelentes propiedades de retardancia a la llama.

II.2.2. Entrecruzamiento con DGEBA

Como anteriormente se ha comentado, una alternativa al curado con HMTA es el entrecruzamiento de la resina novolaca con un compuesto diepoxídico³¹, reacción que ofrece la ventaja de que no se generan volátiles causantes de la fragilidad estructural. Sin embargo, estos materiales no resultan resistentes a la llama debido a que generalmente se utiliza un exceso de resina epoxi que presenta el inconveniente de ser un material de elevada inflamabilidad⁸¹. Para obtener materiales de alta resistencia mecánica y con buenas propiedades retardantes a la llama se ha descrito la utilización de resinas novolaca en exceso, ya que la naturaleza multifuncional del agente de curado permite controlar la densidad de entrecruzamiento. Para ello se deben utilizar resinas novolaca con un alto contenido fenólico, de forma que sus buenas propiedades retardantes a la llama sean retenidas mientras se modulan las propiedades mecánicas⁸².

En general, es de esperar que la dureza de la red entrecruzada aumente con el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento, es decir, al aumentar la relación novolaca/ epóxido. De la misma forma, la temperatura de transición vítrea de la red entrecruzada debería disminuir al aumentar la distancia entre puntos de entrecruzamiento. Sin embargo, en el caso de estos sistemas la densidad de entrecruzamiento no es el único factor que determina las propiedades físicas del material. Se ha descrito que al aumentar la relación novolaca/ epóxido, la densidad de entrecruzamiento disminuye a la vez que las interacciones entre cadenas aumentan debido al mayor número de unidades fenólicas libres que presentan la posibilidad de formar enlaces por puentes de hidrógeno^{81,82}.

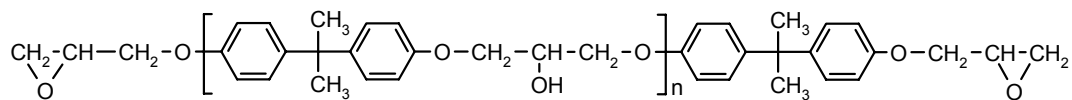
En este trabajo, se han entrecruzado las diferentes resinas novolaca modificadas con boro al 5, 25, 50 y 65% con el diepóxido DGEBA, mediante una relación molar fenol/ epoxi (1/1), para introducir la mayor cantidad de glicidilo en la estructura de la resina, con el fin de obtener materiales que reúnan las buenas propiedades mecánicas de

⁸¹ C. S. Tyberg, P. Shih, K. N. E. Verghese, A. C. Loos, J. J. Lesko, J. S. Riffle, *Polymer*, **41**, 9033 (2000)

⁸² C. S. Tyberg, K. Bergeron, M. Sankarapandian, P. Shih, A. C. Loos, D. A. Dillard, J. E. McGrath, J. S. Riffle, U. Sorathia, *Polymer*, **41**, 5053 (2000)

las resinas epoxi, las buenas propiedades térmicas de las novolacas y una mejora de las propiedades de retardancia a la llama gracias a la introducción de boro en la estructura.

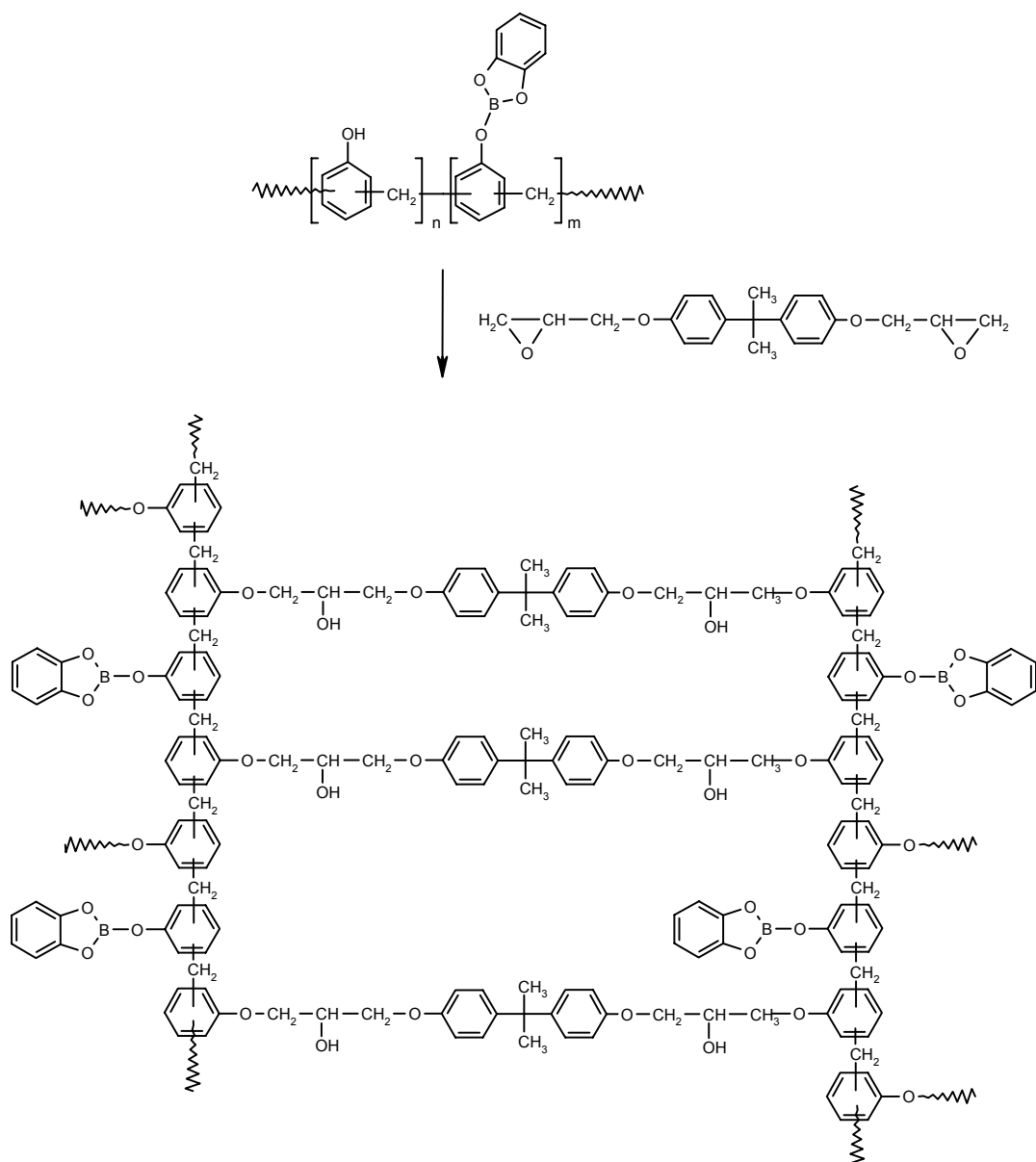
El diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), es la resina epoxi más simple (n: 0, 1, 2...), que en estado puro (n: 0) es un producto sólido que funde a 43°C, con Pm: 340. Las resinas comerciales de DGEBA, sin embargo, son líquidos viscosos, debido a que contienen cantidades variables de oligómeros diepoxídicos, que son prácticamente imposibles de evitar en la preparación industrial de las resinas. En el esquema 2.8 se muestra la estructura química de una resina epoxi convencional de DGEBA.



Esquema 2.8. Estructura de una resina epoxi DGEBA

Así, las diferentes resinas novolaca modificadas con boro se han entrecruzado con diferentes cantidades de DGEBA. Las cantidades de agente entrecruzante se han determinado en función del índice de hidroxilo presente en las diferentes novolacas modificadas, respetando la relación molar fenol/ epoxi (1/1).

Las resinas novolaca modificadas con boro entrecruzan térmicamente a temperaturas relativamente bajas en presencia de DGEBA, debido a que el boro presente en la estructura actúa como ácido de Lewis provocando la apertura del anillo epóxido. En el esquema 2.9 se muestra la reacción de entrecruzamiento con DGEBA de una resina novolaca modificada con boro.

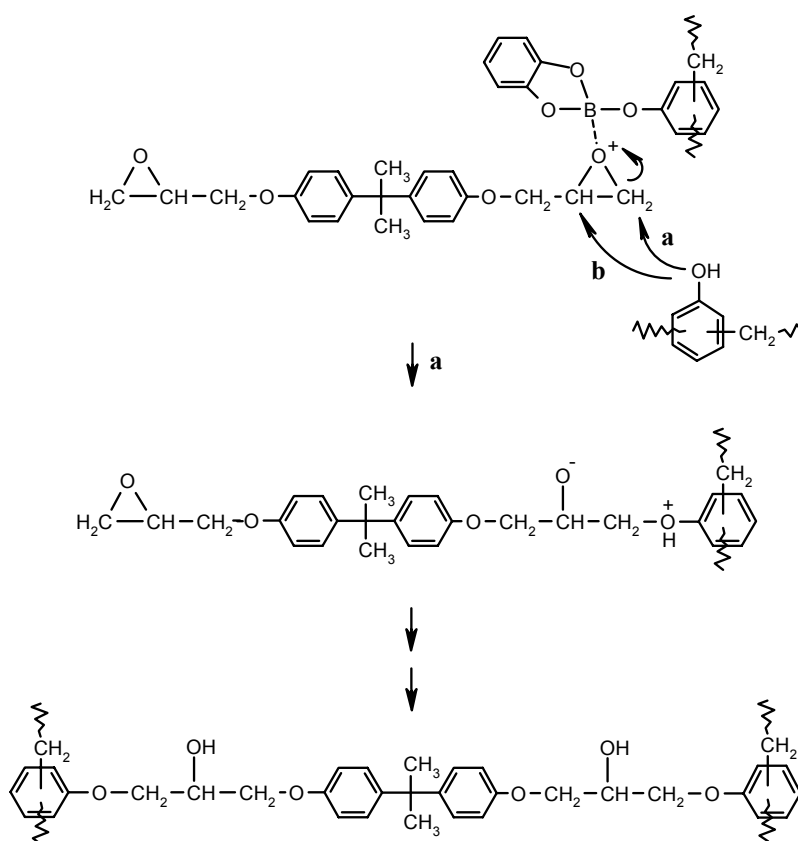


Esquema 2.9. Secuencia de reacción de curado con DGEBA de una resina novolaca modificada con boro

El mecanismo propuesto para la apertura del anillo epóxido se muestra en el esquema 2.10. El átomo de boro presenta tres electrones de valencia ($2s^2 2p^1$), necesita cinco electrones para completar el orbital p , por tanto, es deficiente en electrones⁸³. Por eso, la mayoría de los compuestos que contienen boro actúan como ácidos de Lewis¹³.

⁸³ P. Korn, F. Stohmann, Gran Enciclopedia Industrial, Tomo XII (1976)

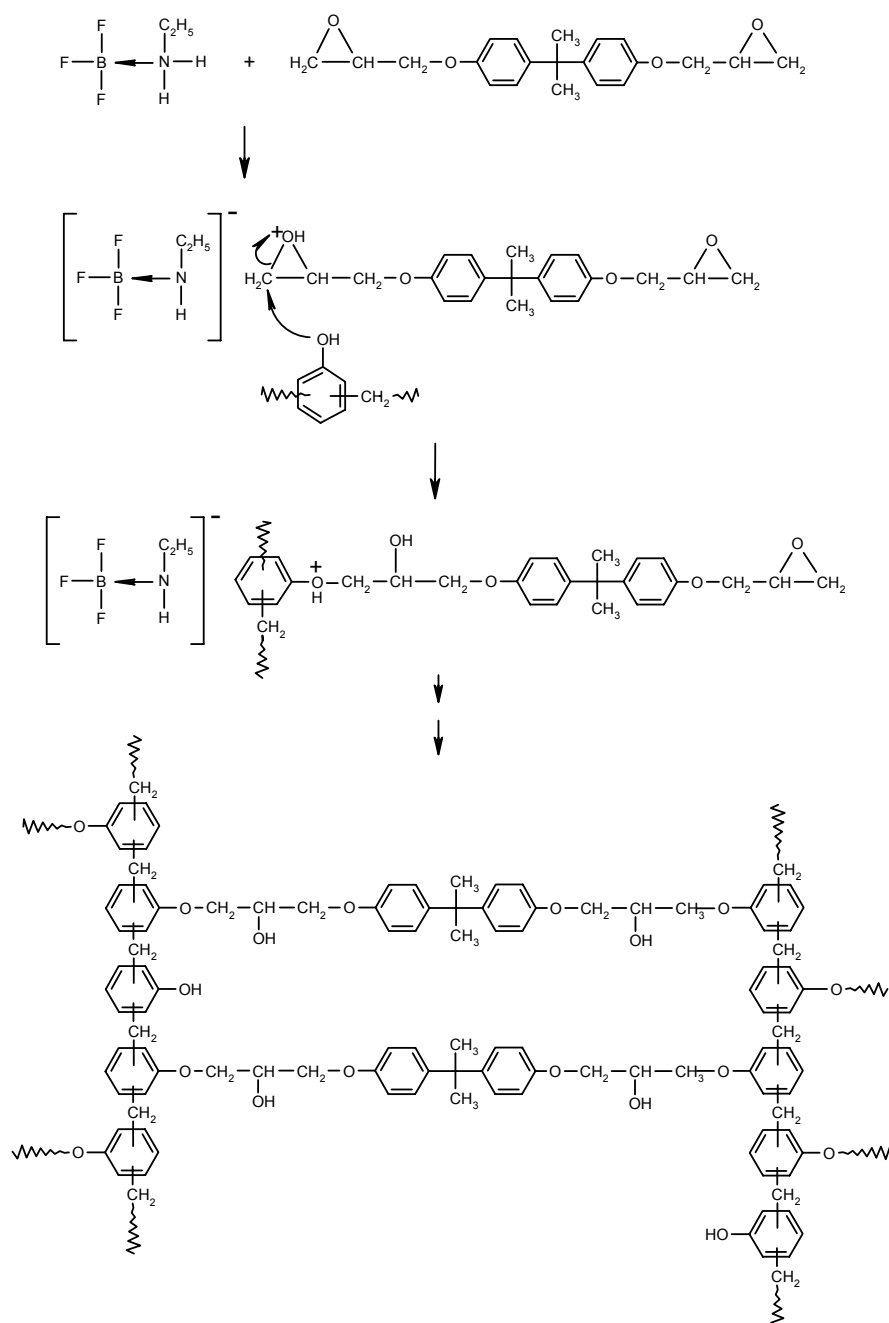
Además, el compuesto organoborado: óxido de bis(benzo-1,3,2-dioxaborolanilo) presenta una acidez elevada debido a que los anillos aromáticos retiran densidad electrónica de los átomos de oxígeno adyacentes al átomo de boro. Así, el boro se coordina al oxígeno del anillo epóxido aumentando su carácter electrófilo. Posteriormente, tiene lugar el ataque de los grupos hidroxilo de la novolaca a los anillos epóxido activados.



Esquema 2.10. Reacción de apertura del anillo epóxido

La novolaca comercial también se ha entrecruzado con DGEBA para poder comparar los resultados obtenidos en base a sus propiedades térmicas y mecánicas. Se han descrito distintos iniciadores para disminuir la temperatura de entrecruzamiento y permitir el curado de las resinas novolaca en condiciones más suaves⁸¹. En este caso, se ha entrecruzado utilizando como iniciador el complejo trifluoruro de boro

monoetilamina ($\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$)^{84,85}, cuyo mecanismo de reacción se representa en el esquema 2.11.



Esquema 2.11. Curado de una resina novolaca con DGEBA iniciada por $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$

⁸⁴ J. Harris, S. Temin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 523 (1966)

⁸⁵ M. Akatsuka, Y. Takezawa, S. Amagi, *Polymer*, **42**, 3003 (2001)

Las temperaturas a las cuales tienen lugar las reacciones de entrecruzamiento de las diferentes resinas, se han evaluado mediante calorimetría diferencial de barrido.

En la figura 2.15 se representan las curvas dinámicas registradas por calentamiento a 10°C/ min en atmósfera de nitrógeno de las diferentes novolacas modificadas y no modificada. En la tabla 2.7 se muestra el % de epoxi utilizado en el curado considerando el % de índice de hidroxilo presente en cada resina de partida, también se muestran las temperaturas de inicio de la reacción de curado (T_{onset}) y las temperaturas a las cuales la velocidad de entrecruzamiento es máxima (T_{max}). Las entalpías de reacción no se calcularon debido a la gran amplitud de las exotermas obtenidas.

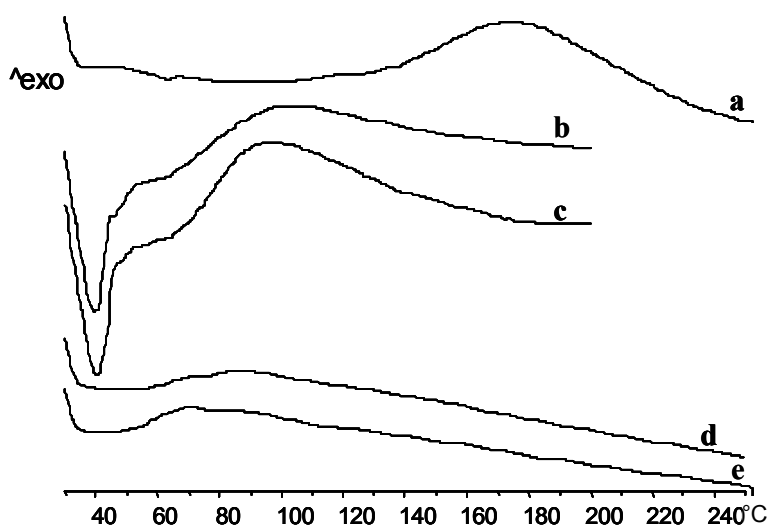


Figura 2.15. Curvas de DSC (10°C/ min) de las resinas novolaca, **a:** comercial, **b:** modif. 5%, **c:** modif. 25%, **d:** modif. 50%, **e:** nmodif. 65%

Como se puede observar en la figura, la exoterma de entrecruzamiento para la resina novolaca comercial entrecruzada con DGEBA utilizando como iniciador $BF_3 \cdot MEA$ (1% en peso respecto a anillo epóxido), aparece a temperaturas muy superiores a las de las exotermas de curado de las resinas novolaca modificadas con boro. Esta

exoterma presenta un pequeño hombro a 120°C asignado a la activación del complejo $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ ⁸⁴.

Tabla 2.7. Valores de T_{onset} y T_{max} obtenidas por DSC

*Resina	Epoxi (%)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
MD	16	126	174
MD-1	15.2	66	103
MD-2	12.0	65	97
MD-3	8.0	60	73/86
MD-4	5.6	58	71/84

*Resinas novolaca curadas con DGEBA, MD: comercial, MD-1: modif. 5%, MD-2: modif. 25%, MD-3: modif. 50%, MD-4: modif. 65%

Si comparamos las temperaturas del inicio de la reacción (T_{onset}) y las correspondientes a las de la velocidad máxima de curado de las resinas novolaca modificadas (T_{max}), se observa que a medida que aumenta el grado de modificación los valores de estas temperatura son inferiores, es decir, al aumentar el contenido en boro presente en la estructura de las resinas, la reacción de curado tiene lugar a temperaturas inferiores debido al efecto catalítico del boro.

El tiempo de la reacción de curado fue estudiado por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se registraron las curvas isotérmicas en atmósfera de nitrógeno calentando a alrededor de 10°C por debajo de las T_{max} para cada resina. En la figura 2.16 se muestra la isoterma obtenida a 70°C durante 180 min. de la novolaca modificada al 50%. Como se puede observar, en los primeros 20 min. se desprende calor que va disminuyendo progresivamente hasta los 50 min. Por tanto, la reacción de curado es muy rápida inicialmente y procede más lentamente hasta finalizar al cabo de una hora. Los mismos resultados fueron obtenidos para el resto de las resinas novolaca.

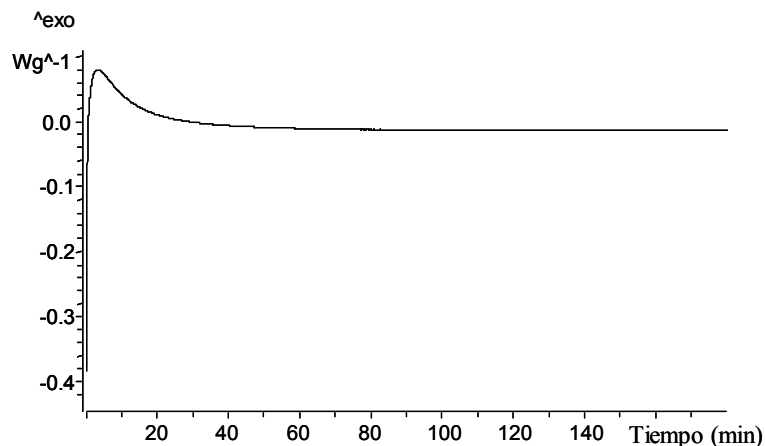


Figura 2.16. Isotherma obtenida por DSC, a 70°C durante 180 minutos, de la novolaca modificada al 50%

Para corroborar los resultados obtenidos por DSC, se estudió la reacción de curado mediante FTIR-ATR. En la figura 2.17 se muestra los espectros a temperatura ambiente de la resina novolaca de partida modificada al 50% (**a**) y del DGEBA (**b**). También se muestra una secuencia de espectros obtenidos en el curado de la resina novolaca modificada al 50% con el DGEBA (**c**).

El espectro de IR de la novolaca modificada al 50% (espectro **a**), muestra las señales típicas de una resina novolaca, además de la banda de vibración de tensión del enlace B-O a 1430 cm^{-1} (anteriormente comentadas). El espectro del DGEBA (espectro **b**) muestra las bandas típicas de los epóxidos, las vibraciones de tensión de enlace C-O, en la región de 1260 a 1240 cm^{-1} y de 950 a 860 cm^{-1} .

La evolución de la reacción de curado, se siguió mediante la desaparición de la banda de vibración de tensión del C-O del anillo epoxi, concretamente a 914 cm^{-1} . Como se puede observar en la figura, la resina novolaca de partida presenta una pequeña banda, de muy poca absorbancia a la misma frecuencia, por tanto, era de esperar que dicha banda no desapareciera totalmente.

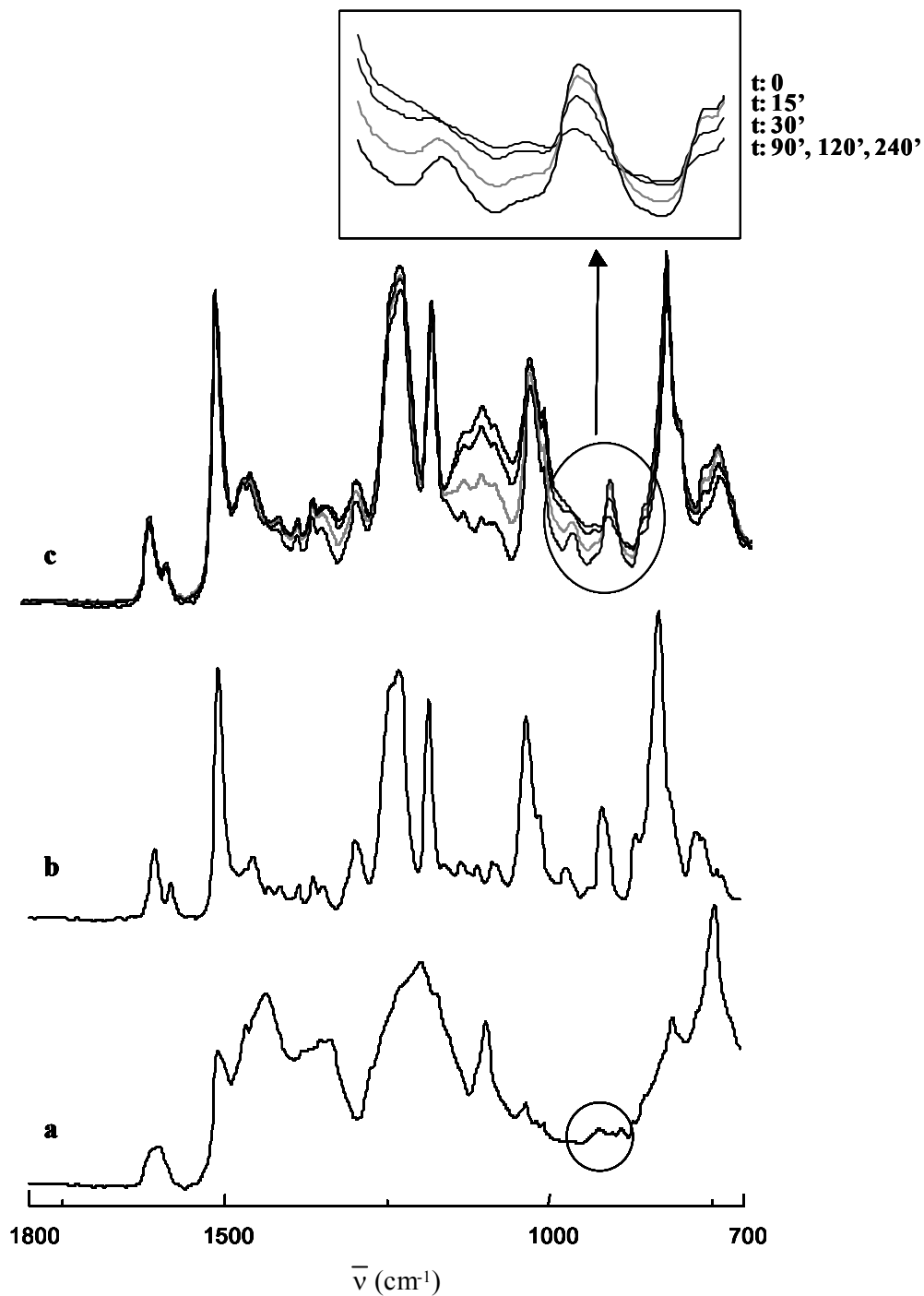


Figura 2.17. Espectros de absorbancia de IR, **a:** novolaca modificada al 50%, **b:** DGEBA, **c:** secuencia de espectros de la reacción de curado de la novolaca modifica al 50% con DGEBA

Observando la secuencia de espectros (c), se corroboran los resultados obtenidos mediante el estudio por DSC, es decir, inicialmente la reacción es muy rápida hasta

alcanzar los 30 minutos y posteriormente, va progresando lentamente hasta los 60 minutos. Al cabo de 90 minutos la banda disminuye ligeramente, pero a los 120 y 240 minutos permanece inalterada. Por tanto, la reacción de apertura del anillo epóxido puede considerarse completa después de 90 minutos a 70°C. Posteriormente, se realizó un segundo calentamiento a 100°C observándose que la reacción se completaba durante los primeros 30 minutos a 70°C. También se realizó un tercer calentamiento a 120°C observándose un comportamiento similar.

De acuerdo con todos estos resultados, se establecieron las condiciones de curado de las resinas, a temperaturas de 10°C por debajo de la T_{max} durante 3h.

II.2.2.1. Evaluación de propiedades térmicas y termodinamomecánicas

Se evaluaron las propiedades térmicas por DSC y TGA, y las propiedades termodinamomecánicas se determinaron mediante la utilización del DMTA.

Las temperaturas de transición vítrea, T_g , para las diferentes resinas curadas con DGEBA se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la figura 2.18 se representan las curvas dinámicas registradas por calentamiento a 20°C/min, en atmósfera de nitrógeno de las distintas resinas novolaca.

En principio cabría esperar que la temperatura de transición vítrea disminuyera con la proporción de DGEBA, puesto que este proporciona flexibilidad al sistema. Sin embargo, al observar los valores de T_g obtenidos para las diferentes resinas, este efecto es contrario, es decir, a medida que aumenta el contenido de DGEBA, aumenta la T_g .

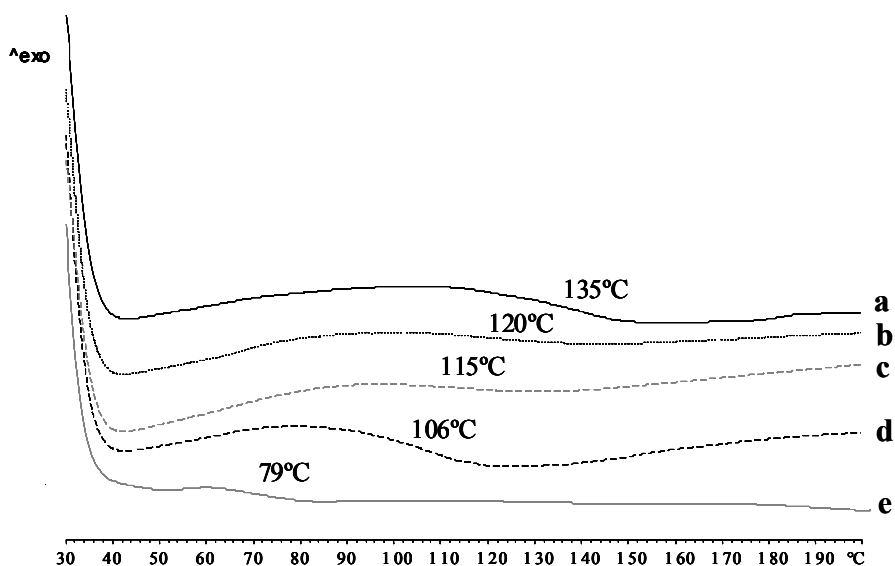
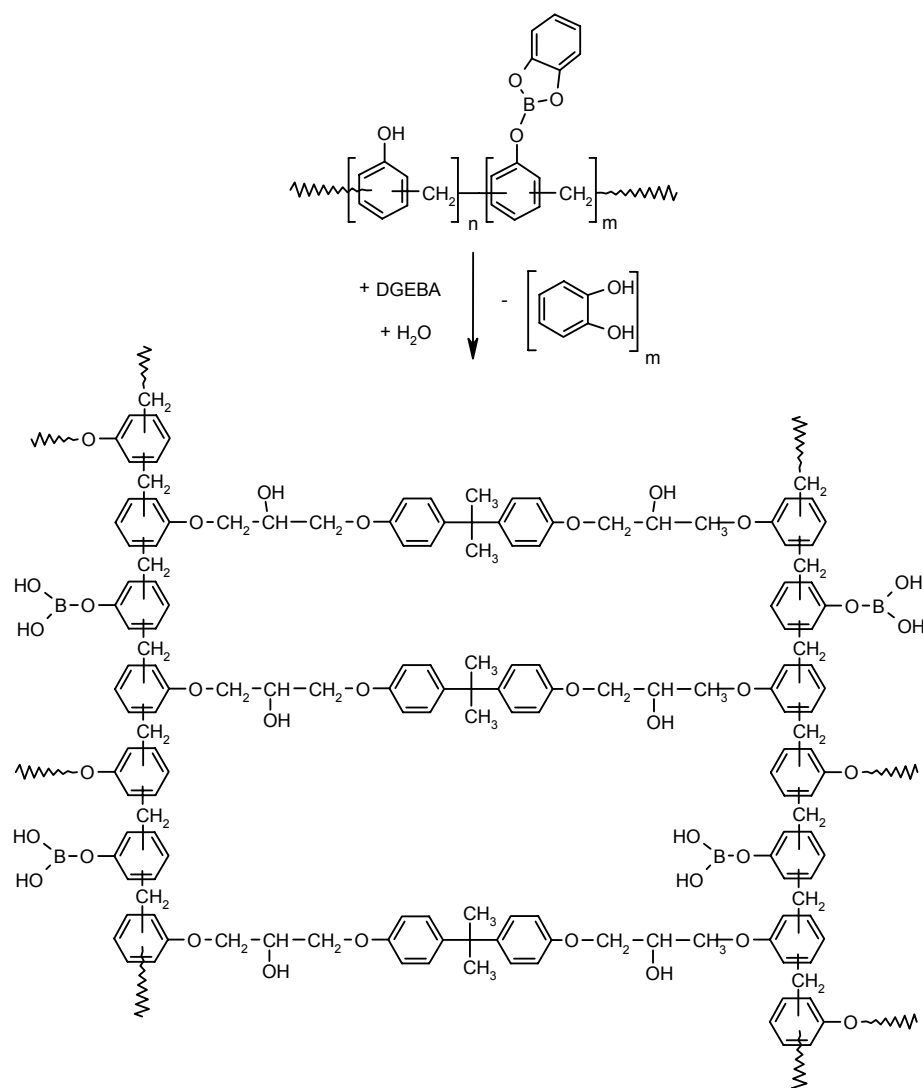


Figura 2.18. Curvas de DSC (20°C/ min) de las resinas novolaca curadas con DGEBA, a: MD, b: MD-1, c: MD-2, d: MD-3, e: MD-4

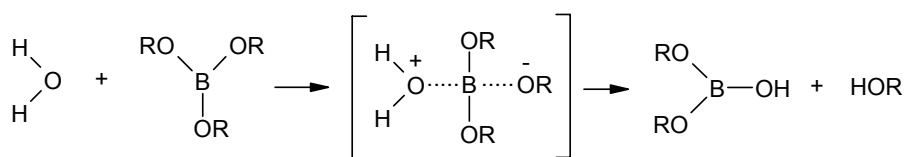
Como ya se ha comentado anteriormente, la densidad de entrecruzamiento no es el único factor que afecta a las propiedades físicas de estos materiales, ya que la existencia de fuerzas intermoleculares como enlaces por puentes de hidrógeno, explicaría este efecto contrario. Pero en nuestro caso, se ha adicionado una relación molar fenol/ epoxi (1/1) por lo que, aunque no reaccionen todos los grupos hidroxilo fenólicos, no puede explicarse la gran diferencia observada en los valores de Tg. Una posible explicación sería la formación de nuevos grupos hidroxilo por hidrólisis de los grupos organoborados durante el proceso de entrecruzamiento. Este proceso implica la pérdida de catecol, que puede quedar incorporado en la resina provocando una disminución en los valores de la Tg, y la formación de derivados del ácido bórico, tal como se muestra en el esquema 2.12.



Esquema 2.12. Reacción de curado con DGEBA de una resina novolaca modificada

Este mecanismo se ha propuesto en base a que está ampliamente descrito que el enlace B-O es susceptible a ataques nucleófilos, es decir, los compuestos alquil y arilboranos generalmente se hidrolizan rápidamente incluso en presencia de humedad atmosférica^{13,86} (Esquema 2.13).

⁸⁶ D. Barton, F. R. S and W. D. Ollis, The synthesis and reactions of organic compounds. Comprehensive Organic Chemistry. Ed. Board (1979)



Esquema 2.13. Hidrólisis de los compuestos organoborados

Los efectos estéricos son muy importantes en la reacción de hidrólisis, ya que si el borano presenta grupos voluminosos, el ataque del agua está impedido. Así cabe esperar que cuando el enlace B-O forme parte de una red entrecruzada, la hidrólisis de este enlace no tenga lugar.

Como el curado de las muestras no se realizó bajo atmósfera inerte, es posible que al inicio del curado la muestra absorbiera humedad y se hidrolizasen parcialmente algunos enlaces del compuesto organoborado, obteniéndose una estructura de la muestra curada como la representada en el esquema 2.12. Esto implicaría que en la estructura de la resina podría haber una cantidad determinada de catecol libre que actuaría como plastificante disminuyendo el valor de la transición vítrea de las resinas. Puesto que a medida que aumenta el grado de modificación, se podría formar más catecol, la resina presentaría una menor Tg, tal y como se observa en la figura 2.18.

Las curvas de TGA de los materiales obtenidos del curado con DGEBA de las resinas novolaca de distinto grado de modificación, en atmósfera de nitrógeno y de aire, parecen confirmar esta hipótesis (Figura 2.19).

Así, como se puede observar en las curvas de TGA, las novolacas curadas modificadas presentan una menor estabilidad térmica que la novolaca curada sin modificar, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire, observándose pérdidas a baja temperatura que podrían corresponder a la pérdida de catecol.

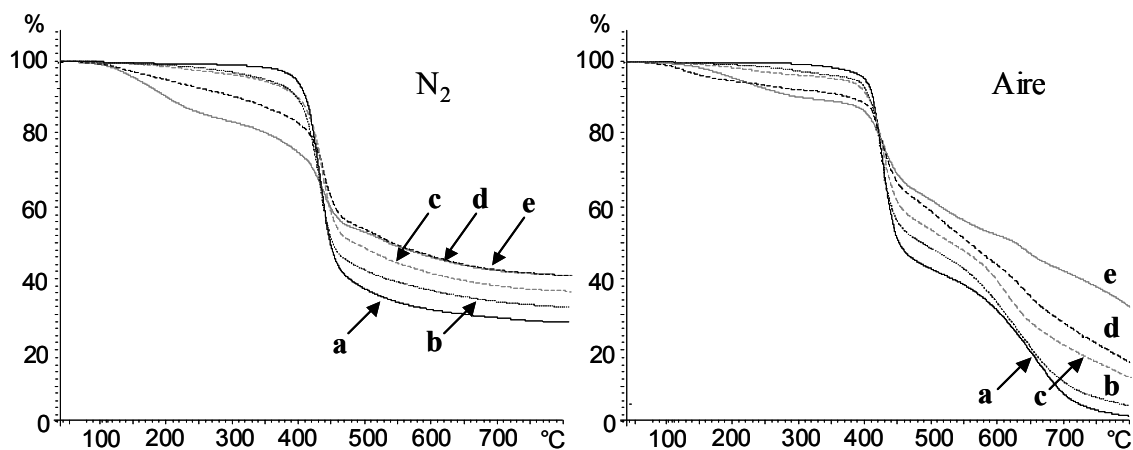


Figura 2.19. Curvas de TGA (10°C/min, N₂, aire) de las resinas novolaca, **a:** MD (—), **b:** MD-1 (.....), **c:** MD-2 (---), **d:** MD-3 (---), **e:** MD-4 (—)

En la tabla 2.8 se recogen los contenidos en boro (% en peso), las temperaturas correspondientes al 5% de pérdida de peso, las temperaturas a la máxima velocidad de degradación y los residuos a 800°C.

Tabla 2.8. Datos termogravimétricos de las distintas resinas novolaca curadas con DGEBA

*Resina	B (%)	LOI (% O ₂ v/v)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
			T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)
MD	-	25.7	386	421	27	396	420/654	0
MD-1	0.2	26.2	341	421	32	381	418/621	4
MD-2	0.9	26.9	329	425/504	36	360	420/503 615	11
MD-3	1.8	29.6	190	150/428 512	40	195	140/420 520/640	17
MD-4	2.3	30.0	160	155/426 512	42	203	160/424 506/643	31

*Resinas novolaca curadas con DGEBA, MD: comercial, MD-1: modif. 5%, MD-2: modif. 25%, MD-3: modif. 50%, MD-4: modif. 65%

Como se puede observar, las temperaturas correspondientes a la pérdida de masa del 5%, tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire de todas las resinas novolaca modificadas, muestran una disminución respecto a la resina no modificada, que es más importante cuanto mayor es el grado de modificación de la resina. Esta disminución en la temperatura de pérdida de peso también fue observada en las resinas novolaca modificadas de partida debida a la pérdida de restos de catecol, si bien no a temperaturas tan bajas como en este caso. En el caso de las resinas curadas a partir de novolacas modificadas al 50 y 65%, la presencia de cantidades importantes de catecol explicarían la primera baja temperatura T_{\max} encontrada tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire.

En todos los casos se observan etapas de degradación alrededor de 420°C, en atmósfera de nitrógeno, y a 420 y 650°C, en aire, que también aparecen en la novolaca comercial entrecruzada, por lo que deben atribuirse a fragmentaciones de la estructura básica, sin que intervengan enlaces con boro. Por otra parte, en el caso de las novolacas modificadas ($\geq 25\%$) se observa una degradación adicional alrededor de 510°C, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire, que sí debe corresponder a la ruptura de restos borados. La degradación que aparece a temperaturas superiores a 600°C bajo atmósfera de aire, debe corresponder a la degradación oxidante del resto carbonado.

El residuo a 800°C bajo atmósfera de nitrógeno, muestra un ligero aumento a medida que lo hace el grado de modificación. En cambio, bajo atmósfera de aire este aumento es considerable, así mientras que el residuo presente en la novolaca comercial curada es cero, en las novolacas curadas modificadas con boro existe un porcentaje cada vez más importante de residuo a 800°C, que aumenta con el contenido en boro.

Para estudiar los procesos producidos en cada etapa de degradación, se realizó un estudio por FTIR-ATR. Así, la resina novolaca modificada al 50%, curada a 70°C durante 3 horas, se calentó primero a 150°C durante 2h, después a 400°C durante 1h y finalmente a 600°C durante 1h.

En la figura 2.20 se muestra tres espectros de la secuencia registrada en la degradación de la resina a 150°C. Como se puede ver, al cabo de una hora de

calentamiento (espectro **b**) tiene lugar la disminución de las bandas de vibración: de tensión del enlace C-O, en la región de 1180 cm^{-1} , de las de flexión en el plano y fuera del plano del enlace C-H aromático, en la región de 1100 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , respectivamente, debidas a la pérdida de restos de catecol. En cambio, la banda de vibración del enlace B-O a 1430 cm^{-1} no disminuye. Después de 2h de calentamiento a 150°C (espectro **c**), no se observa un cambio significativo en la disminución de estas bandas, por tanto, la eliminación de la mayor parte de restos de catecol debe transcurrir durante la primera hora de calentamiento.

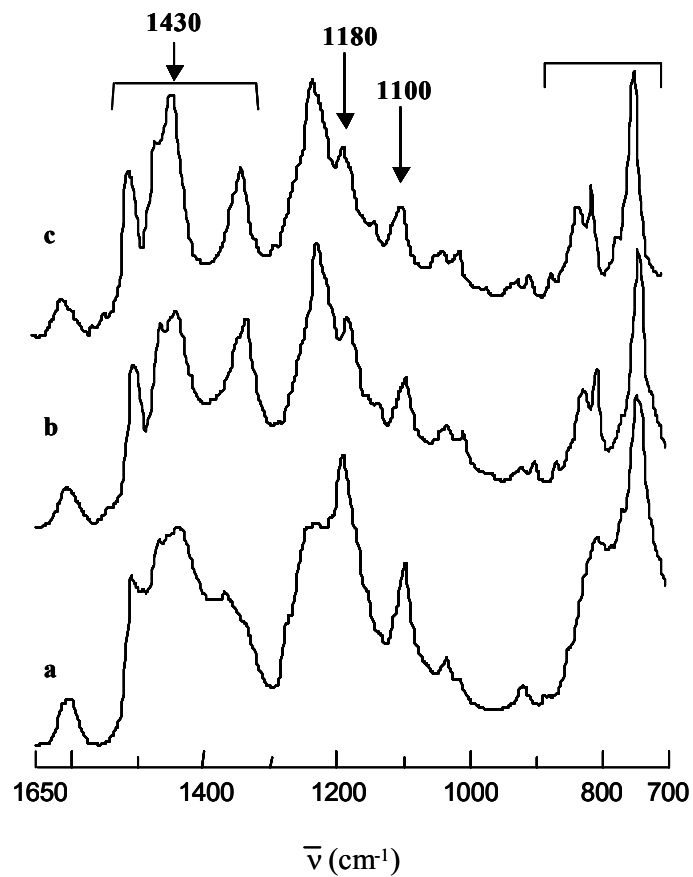


Figura 2.20. Espectros de absorbancia de FT-IR de la degradación de la resina novolaca modificada al 50% y curada con DGEBA a 150°C , **a**: tiempo inicial, **b**: al cabo de 1h, **c**: al cabo de 2h

En la figura 2.21 se muestran los espectros de la resina curada, después del calentamiento a 150°C durante 2h (espectro **a**), a 400°C durante 1h (espectro **b**) y a 600°C durante 1h (espectro **c**). A 400°C tiene lugar una pérdida de definición de las bandas, debido al avanzado estado de degradación. El espectro de la muestra a 600°C, muestra las típicas bandas de absorción del ácido bórico, la vibración de tensión del O-H a 3200 cm⁻¹ y del B-O a 1430 cm⁻¹, ya comentadas anteriormente. Por tanto, como en el caso del curado con HMTA, el boro se mantiene en el residuo a elevadas temperaturas en forma de ácido bórico el cual formará óxido de boro mediante la eliminación de agua.

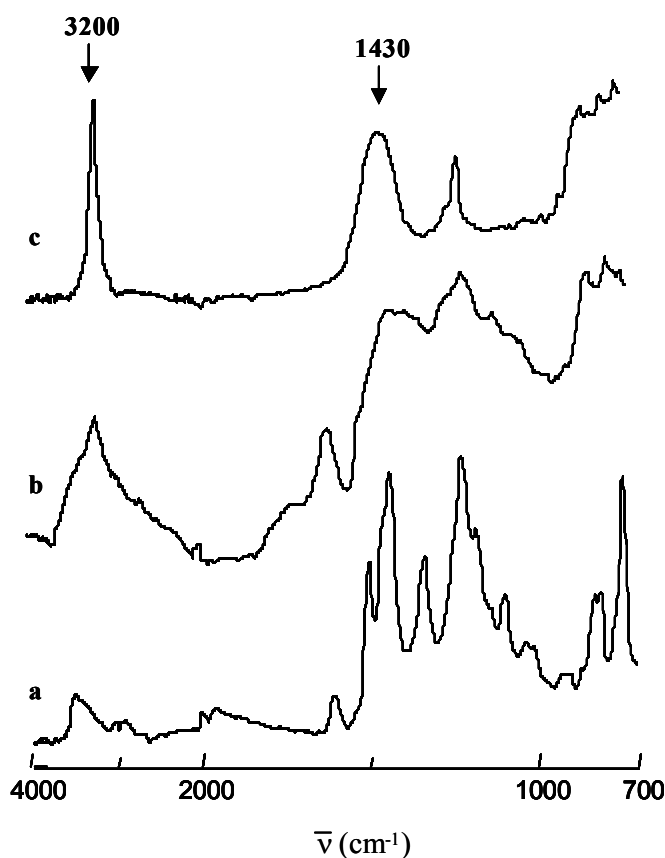


Figura 2.21. Espectros de absorbancia de FT-IR de la degradación de la resina novolaca modificada al 50% y curada con DGEBA, **a**: 150°C (durante 2h), **b**: 400°C (durante 1h), **c**: 600°C (durante 1h)

Para estudiar el efecto del boro en la degradación de las diferentes resinas novolaca, a partir de los datos termogravimétricos, se ha representado la velocidad de pérdida de peso respecto a la pérdida de peso (expresada en grado de conversión), tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire.

En la figura 2.22 se observa para todas las resinas novolaca, principalmente un máximo de velocidad de pérdida de peso, alrededor del 35%, pero esta velocidad de degradación va disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de boro en la resina. Por tanto, el residuo intumescente que proporciona el boro debe disminuir la velocidad de degradación de la resina.

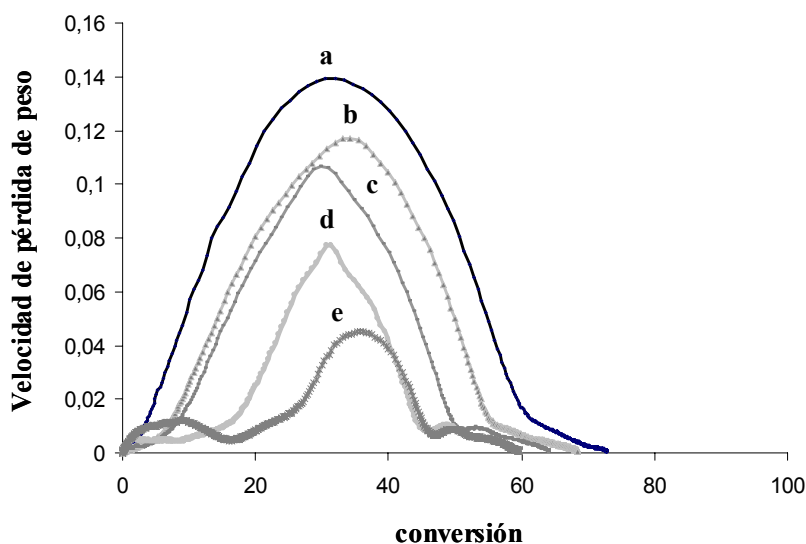


Figura 2.22. Velocidad de pérdida de peso en función del grado de conversión, en atmósfera de nitrógeno, para las resinas novolaca curadas, **a:** MD, **b:** MD-1, **c:** MD-2, **d:** MD-3, **e:** MD-4

Como se puede observar en la figura 2.23, en atmósfera oxidante tienen lugar un mayor número de etapas de degradación. La de mayor velocidad de pérdida de peso, muestra un comportamiento similar al observado bajo atmósfera de nitrógeno, pero a pérdidas de peso menores, alrededor del 25 % de pérdida. Esto parece indicar que el oxígeno acelera la formación del residuo intumescente, el cual no llega a degradar

totalmente. La etapa de degradación, debida a la degradación oxidante del resto carbonado, aparece a pérdidas de peso inferiores a medida que aumenta la modificación de la resina.

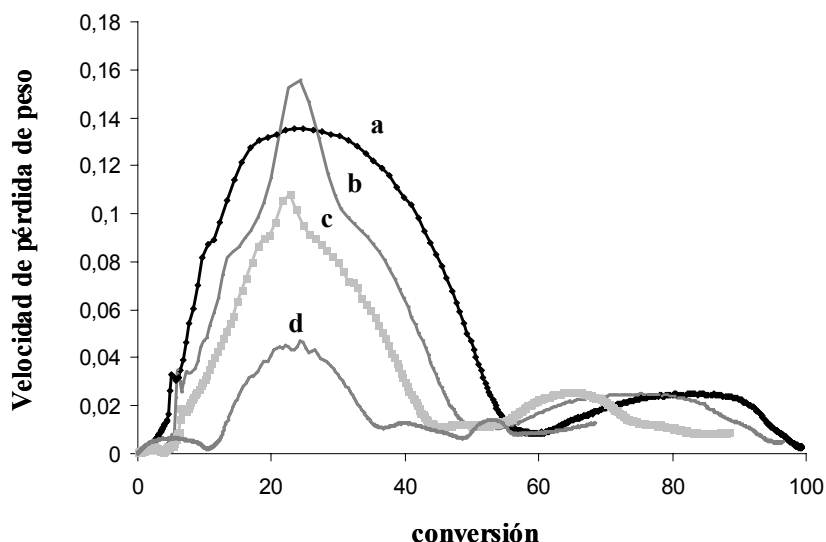


Figura 2.23. Velocidad de pérdida de peso en función del grado de conversión, en atmósfera de aire, para las resinas novolaca curadas, **a:** MD, **b:** MD-1, **c:** MD-2, **d:** MD-4

Se llevó a cabo mediante DMTA el estudio de las propiedades dinamomecánicas de las diferentes resinas modificadas con boro y de la comercial, entrecruzadas con DGEBA, con una relación molar fenol/ epoxi (1/1).

En la figura 2.24 se muestran los módulos de almacenamiento frente a la temperatura de las diferentes resinas. Se observa que los módulos de almacenamiento en el estado vítreo no siguen una correlación en función del grado de modificación o de la proporción de agente de curado, debido a que el módulo de almacenamiento en esta zona está afectado por factores como la historia térmica y por el hecho de que el material no se encuentra en su estado de equilibrio. Como anteriormente se ha comentado, su valor no resulta útil en el estudio de la densidad de entrecruzamiento sino que este parámetro debe evaluarse a partir del módulo de almacenamiento en el estado caucho.

Observando el módulo de almacenamiento en el estado caucho, éste disminuye al aumentar el grado de modificación de la resina, y por tanto, aumenta a medida que hay una mayor proporción de DGEBA. Así, al aumentar la cantidad de diglicidilo se obtienen sistemas con mayor densidad de entrecruzamiento. Otro efecto a tener en cuenta, es que al aumentar la modificación hay más compuesto organoborado presente y, posiblemente, una mayor proporción de catecol libre el cual actuaría disminuyendo la densidad de entrecruzamiento.

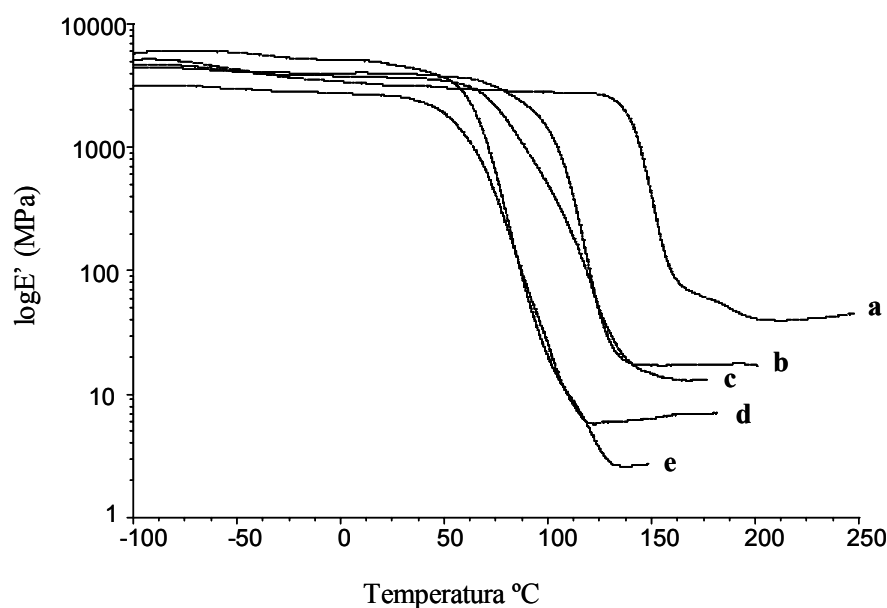


Figura 2.24. Logaritmo del módulo de almacenamiento en función de la temperatura de las resinas novolaca curadas con DGEBA, **a:** MD, **b:** MD-1, **c:** MD-2, **d:** MD-3, **e:** MD-4

En la figura 2.25 se representa la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) frente a la temperatura. Se observan como máximos tres relajaciones diferentes, una alrededor de -55°C , denominada transición γ , la cual se asocia al movimiento de segmentos $-\text{[CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O]-}$ resultantes de la apertura del epóxido⁸⁷. Una segunda transición, denominada transición β , poco intensa por encima de la temperatura ambiente, entre $15-30^{\circ}\text{C}$, la cual puede ser relacionada con la formación incompleta de la red entrecruzada, debido a la variedad de estructuras intermedias que no se incorporan a la red final o a la

⁸⁷ X. Yang, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, **25**, 2156 (1992)

existencia de distintas formas de entrecruzamiento. En este sentido, la intensidad de esta transición aumenta con el grado de modificación, así, mientras para la resina no modificada y la modificada al 5% esta transición es prácticamente inapreciable, para la resina más modificada, 65%, la transición β aparece con mayor intensidad y en un intervalo de temperaturas mucho más amplio. Finalmente, se observan las transiciones α asociadas a la transición vítrea, que aparecen entre 90 y 150°C y dependen de muchos factores como pueden ser, el grado de entrecruzamiento, las imperfecciones de la red entrecruzada o la densidad de entrecruzamiento.

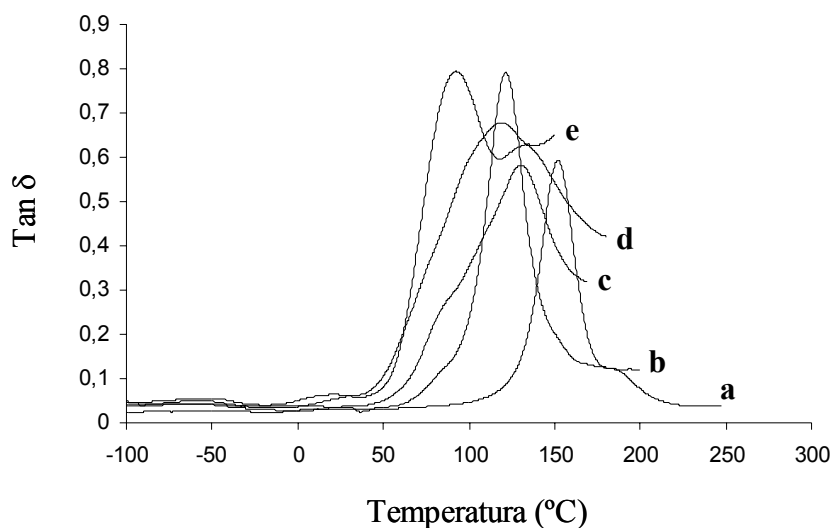


Figura 2.25. Tangente de pérdidas en función de la temperatura de las resinas novolaca curadas con DGEBA, **a:** MD, **b:** MD-1, **c:** MD-2, **d:** MD-3, **e:** MD-4

Dado que la tangente de pérdidas es la relación entre la componente viscosa y la componente elástica, se puede asumir que la disminución de la altura del pico está asociada a una menor movilidad segmental y a la existencia de un menor número de especies capaces de experimentar relajación. Por tanto, la altura del pico corrobora los resultados obtenidos sobre la densidad de entrecruzamiento para las diferentes resinas, observados en la representación de los valores del módulo de almacenamiento frente a la temperatura. Además, se observa que la amplitud del pico a media altura, tiene tendencia a aumentar a medida que el grado de modificación es mayor, por tanto debe

de haber un mayor número de puntos de ramificación, lo que produce una distribución de estructuras más amplia y en consecuencia el intervalo de temperaturas en el cual los diferentes segmentos de la red presentan movilidad se hace más grande, presentando así una menor homogeneidad en la red.

En la figura 2.26 se recogen las curvas del módulo de pérdidas de las distintas resinas entrecruzadas. Como se puede observar, también se aprecian las transiciones a bajas temperaturas y por encima de temperatura ambiente, las transiciones γ y β , anteriormente comentadas.

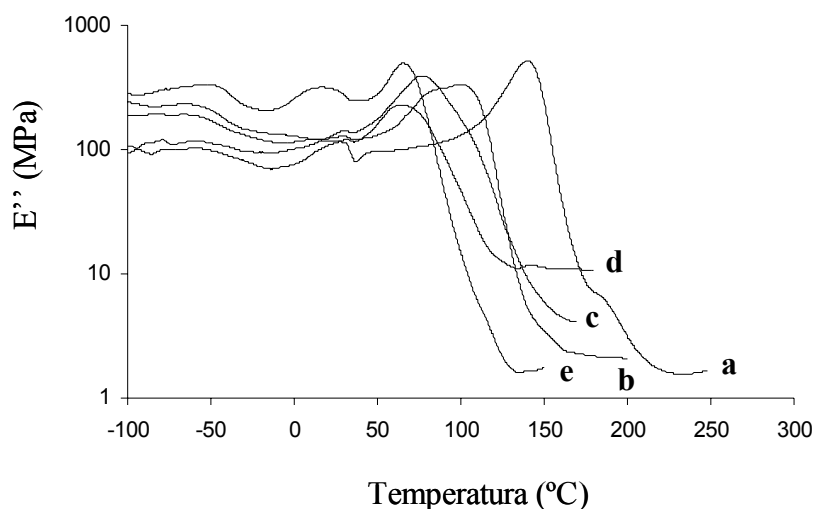


Figura 2.26. Módulo de pérdidas en función de la temperatura de las resinas novolaca curadas con DGEBA, **a:** MD, **b:** MD-1, **c:** MD-2, **d:** MD-3, **e:** MD-4

Los valores de la Tg de los materiales entrecruzados se han obtenido considerando el máximo del módulo de pérdidas (E'') y el máximo de la tangente de pérdidas (tan δ), y se recogen en la tabla 2.9. También se incluyen los valores de Tg determinados por DSC.

Tabla 2.9. Transiciones térmicas de las diferentes resinas novolaca entrecruzadas con DGEBA

*Resina	Transiciones secundarias			Tg (°C)	
	T γ (°C)	T β (°C)	$\frac{1}{2} \Delta C_p$	E'' _{max}	Tan δ _{max}
MD	-58	25	135	139	152
MD-1	-59	27	120	101	122
MD-2	-55	30	115	77	129
MD-3	-53	25	106	61	114
MD-4	-50	20	79	64	92

*Resinas novolaca curadas con DGEBA, MD: comercial, MD-1: modif. 5%, MD-2: modif. 25%, MD-3: modif. 50%, MD-4: modif. 65%

Como era de esperar los valores obtenidos de Tg a partir de los máximos de tan δ son mayores que los del máximo de E'' y de los obtenidos por DSC. Los valores de la Tg determinados mediante las dos técnicas siguen la misma tendencia ascendente conforme más reticulada está la resina, que coincide con la menor modificación y mayor proporción en DGEBA.

II.2.2.2. Propiedades retardantes a la llama

Las propiedades retardantes a la llama se han evaluado mediante los valores de LOI, los cuales se muestran en la tabla 2.8 (pág. 87).

Como se puede observar, cuando el contenido en boro en la resina es bajo, de 0.2 o 0.9% en peso, el valor del LOI sólo aumenta ligeramente, pasa de 25.7 a 26.2 o 26.9%. En cambio, cuando éste se encuentra en concentraciones superiores, de 1.8 a 2.3%, el valor del LOI aumenta considerablemente hasta un valor del 30%.

Si comparamos los resultados del LOI con los residuos a 800°C bajo atmósfera oxidante, se puede comprobar que a medida que aumenta el valor del LOI o % en boro, el % en peso del residuo a elevadas temperaturas aumenta. Por tanto, como ya se ha comentado anteriormente en el curado de las resinas con HMTA, el boro presente en forma de ácido bórico en el residuo crea una capa protectora que evita que los gases combustibles generados durante la combustión, pasen a la fase vapor evitando así, la propagación de la llama. Por otro lado, el ácido bórico al descomponer térmicamente, libera agua en una reacción endotérmica absorbiendo calor y diluyendo los volátiles de la fase gaseosa o formando una capa de vapor de agua sobre la fase sólida incrementando la efectividad de la capa protectora.



II.3. Sistemas Epoxi-Novolaca con Boro

II.3. Sistemas epoxi-novolaca con boro

Desde su aparición en los mercados, hacia 1950, las resinas epoxídicas han experimentado un continuo desarrollo, siendo hoy una de las familias de polímeros de condensación más importantes. Su empleo en la actualidad no llega a los valores de consumo de otros materiales poliméricos, sin embargo en términos de versatilidad, es posible que no haya otro tipo de polímeros para los que se hayan encontrado mayor número de aplicaciones. A pesar de las numerosas resinas desarrolladas hasta ahora, todavía más del 90% de la producción se basa en bisfenol A y epiclorhidrina, que son los materiales de partida para la síntesis de las resinas epoxi convencionales. Las propiedades de las resinas entrecruzadas dependen mucho del sistema de curado y del tipo de resina, pero en general estos materiales se caracterizan por alta dureza y resistencia, baja contracción al curar, alta adhesión a diversos sustratos, buena resistencia a los álcalis y versatilidad en la formulación⁸⁸⁻⁹⁰. De ahí que presenten un amplísimo rango de aplicaciones en campos de recubrimientos protectores, adhesivos, composiciones de moldeo, pavimentos, composites y microelectrónica⁹¹⁻⁹³.

Aunque comercialmente tienen un volumen mucho menor de producción, son también importantes las resinas epoxi-novolaca, estas resinas utilizadas como recubrimientos en polvo y como compuestos de moldeo, proporcionan buenas propiedades a elevadas temperaturas, resistencia química, dureza y flexibilidad^{94,95}. Sin embargo, la inflamabilidad de estas resinas epoxi constituye una de sus principales limitaciones.

Actualmente, el uso de resinas epoxi bromadas es predominante, aunque presentan el inconveniente de que en la combustión desprenden gases halogenados que son

⁸⁸ M. Ochi, Y. Shimizu, Y. Nakanishi, Y. Murata, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 397 (1997)

⁸⁹ J. Y. Shieh, C. S. Wang, *Polymer*, **42**, 7617 (2001)

⁹⁰ C. H. Lin, J. M. Huang, C. S. Wang, *Polymer*, **43**, 2959 (2002)

⁹¹ H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, Inc. New York (1967)

⁹² C. A. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2on Ed, Marcel Dekker, Inc. New York (1988)

⁹³ B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxi Resins*, 2on Ed, Chapman & Hall, New York (1994)

⁹⁴ M. S. Bhatnagar, *Epoxy Resins*, Vol. 3, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salomone, Ed. CRC Press, Boca Raton (1996)

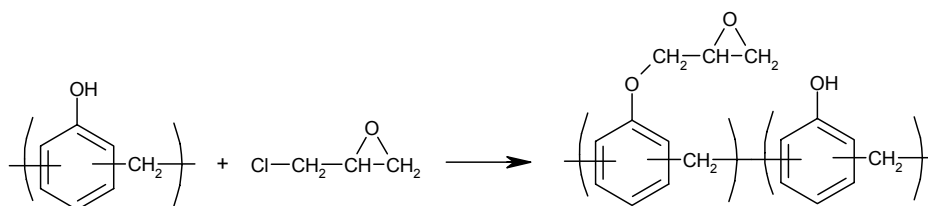
⁹⁵ A. Vanaja, R. M. V. G. K. Rao, *Europ. Polym. J.*, **38**, 187 (2002)

tóxicos medioambientalmente y para la salud humana, además de ser muy corrosivos⁹⁶. Por ello, para evitar estos problemas, la tendencia actual es la utilización de retardantes a la llama libres de halógenos, que permanezcan unidos covalentemente a la cadena polimérica con una mínima influencia sobre las propiedades físicas y mecánicas del polímero⁹⁷. En este sentido, se han descrito sistemas epoxi-novolaca que contienen compuestos organofosforados dando lugar a materiales con buenas propiedades retardantes a la llama⁹⁸⁻¹⁰⁰.

En este trabajo se han sintetizado resinas epoxi-novolaca, con diferente proporción de epóxido, que posteriormente se han modificado con un compuesto organoborado, con el fin de obtener materiales resistentes a la llama con las buenas propiedades de las resinas epoxi y de las resinas novolaca.

Síntesis de resinas epoxi-novolaca

Las resinas epoxi-novolaca se pueden preparar por reacción de la resina novolaca con un exceso de epiclorhidrina (ECH) en presencia de un catalizador. Su estructura se representa en el esquema 3.1.



Esquema 3.1. Síntesis de epoxi-novolacas a partir de epiclorhidrina

⁹⁶ C. S. Wang, J. R. Berman, L. L. Walker, A. Mendoza, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1315 (1991)

⁹⁷ G. Camino, Intumescent Fire Retardant Epoxy Resins, Vol.7, S. Al-Malaika, A. Golovoy, C. A. Wilkie, Eds. Chemistry and Technology of Polymer Additives. Backwell Science, London (1999)

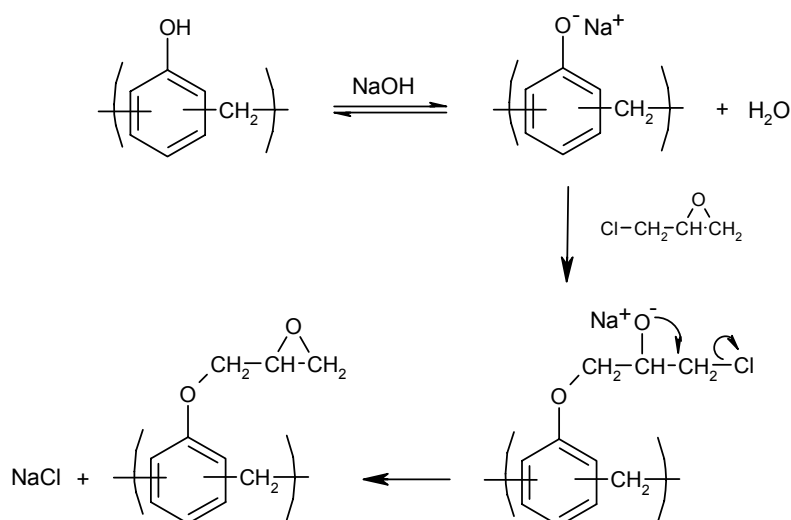
⁹⁸ C. S. Wang, J. Y. Shieh, *Polymer*, **39**, 5819 (1998)

⁹⁹ C. H. Lin, C. S. Wang, *Polymer*, **42**, 1869 (2001)

¹⁰⁰ C. H. Lin, C. S. Wang, *Polymer Preprints*, **43**, 908 (2002)

La reacción entre grupos hidroxilo fenólicos y epoxi puede ser catalizada por una gran variedad de ácidos, bases, sales de amonio cuaternarias, aminas terciarias o fosfinas^{101,102}.

Cuando se hace reaccionar la novolaca y epíclorhidrina en medio básico^{103,104}, el mecanismo de reacción (Esquema 3.2) se inicia mediante la formación del fenolato correspondiente por reacción del compuesto fenólico con la base. El nucleófilo generado ataca al anillo epóxido provocando la apertura del ciclo, el cual posteriormente se cierra debido a la presencia del cloro en posición β al alcóxido.



Esquema 3.2. Mecanismo de la síntesis de resinas epoxi-novolaca en medio básico

A pesar de que este método está muy extendido a nivel industrial, la utilización de un medio básico fuerte y la presencia de agua, favorece la obtención de subproductos, como pueden ser halohidrinatos, dioles y oligómeros resultantes de la reacción del glicidilo con nucleófilos presentes en el medio, que pueden constituir en algunos casos

¹⁰¹ R. W. Biernath, D. S. Soane, J. S. Salamone, J. S. Riffle, Ed. Cure Kinetics of Epoxy Cresol Novolac Encapsulant for Microelectronic Packaging, Contemporary Topic in Polymer Science, Advances in New Material, Plenum Press, New York, Vol. 7, p. 103 (1992)

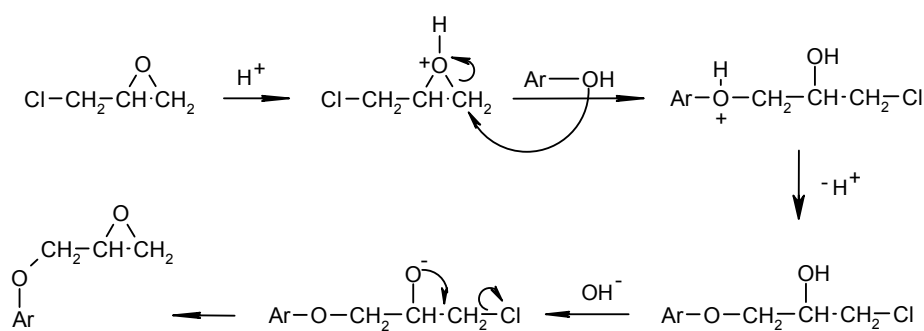
¹⁰² D. Gagnebien, P. Madec, E. Marechal, *Europ. Polym. J.*, **21**, 273 (1985)

¹⁰³ G. T. Veulag, Methoden der Organischen Chemie Band VI/3. Houben Weyl. Ed. Georg Thieme 424 (1965)

¹⁰⁴ Braun-Cherdrom-Kern, Prácticas de Química Macromolecular, Instituto de Plásticos y Caucho (1968)

un porcentaje elevado del producto final. En nuestro caso, se realizaron algunos ensayos mediante este método, pero se obtuvieron sistemas complejos y con bajos contenidos de epóxido.

Otro método de obtención de epoxi-novolacas es mediante catálisis por ácidos de Lewis. Esta síntesis transcurre en dos etapas (Esquema 3.3): en la primera tiene lugar la reacción del compuesto fenólico y la epiclorhidrina protonada para dar una halohidrina y en la segunda, la halohidrina formada se trata en medio básico suave generando de nuevo el epóxido mediante una sustitución nucleófila intramolecular.



Esquema 3.3. Mecanismo de la síntesis de resinas epoxi-novolaca en medio ácido

La desventaja principal en este caso, es la formación de un elevado porcentaje de halohidrinias homólogas como resultado de la reacción del grupo hidroxílico secundario con otras moléculas de epiclorhidrina.

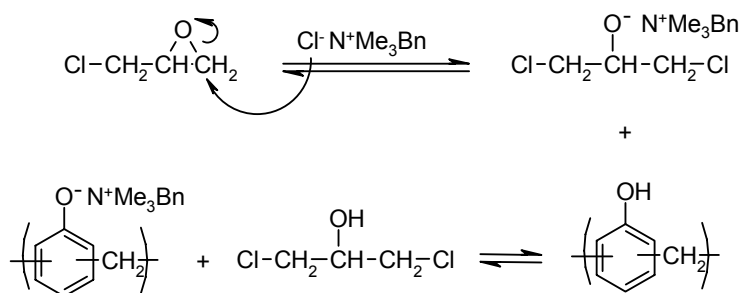
Una tercera ruta sintética, ampliamente desarrollada en nuestro laboratorio y utilizada en nuestro caso para obtener epoxi-novolacas, consiste en la reacción de un fenol o ácido carboxílico con un exceso de epiclorhidrina utilizando cloruro de benziltrimetilamonio (BTMA) como catalizador^{105,106}. Esta vía nos permitió obtener epoxi-novolacas en condiciones relativamente suaves evitando la presencia de medios ácidos o básicos y en ausencia de agua.

¹⁰⁵ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P. A. Martínez, *Tetrahedron*, **41**, 763 (1985)

¹⁰⁶ A. Mantecón, V. Cádiz, A. Serra, P. A. Martínez, *Angew. Makomol. Chem.* **156**, 37 (1988)

El papel de la sal de amonio es doble, por una parte aporta un anión nucleófilo (Cl^-) que ataca al anillo epóxido y por otro lado, el ión amonio cuaternario actúa de contraión de todas las especies aniónicas intermedias aumentando su carácter nucleófilo.

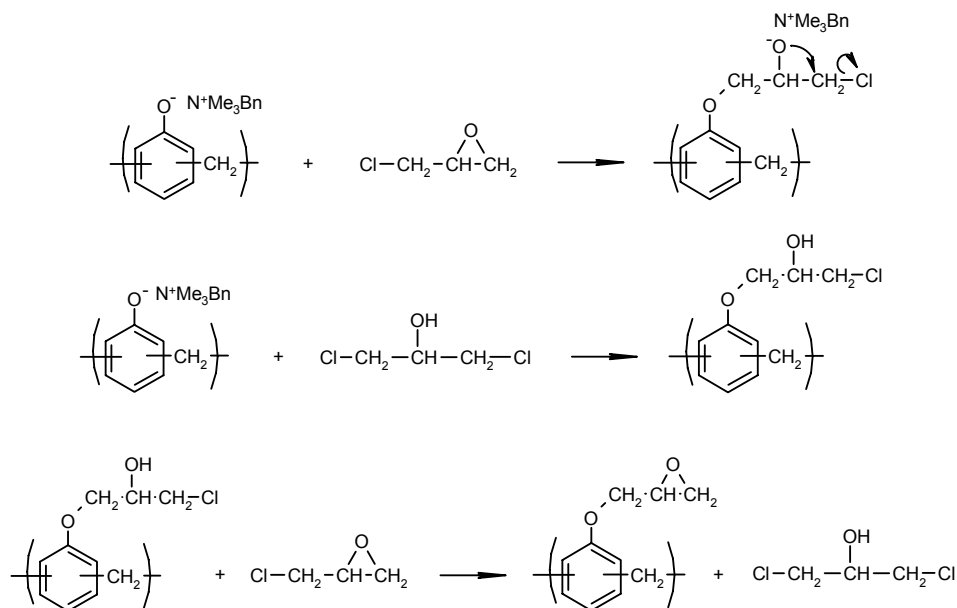
Hammet postuló la formación de un ión derivado de la epiclorhidrina en equilibrio con la forma cerrada del epóxido merced a la presencia del ión Cl^- en el medio de reacción¹⁰⁷. En la primera etapa de la reacción (Esquema 3.4) se produce un ataque nucleófilo del ión cloruro al anillo epóxido para dar lugar a un alcoholato de amonio cuaternario. Este alcoholato presenta un equilibrio ácido base con el reactivo fenólico, desplazado hacia la formación del fenolato de amonio y una molécula de 1,3-dicloro-2-propanol.



Esquema 3.4. Generación del fenolato en presencia de BTMA

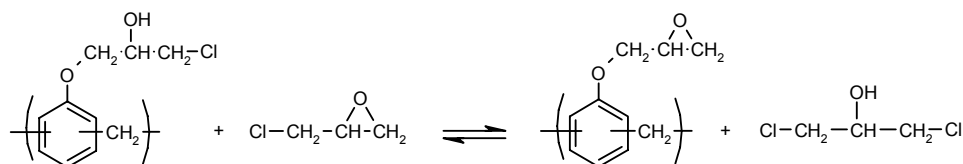
De esta manera la nucleofilia del fenolato aumenta notablemente debido a la voluminosidad de la sal de amonio cuaternaria que va a favorecer la sustitución nucleófila, la cual puede transcurrir por dos vías diferentes, sobre la propia epiclorhidrina o sobre la clorhidrina de la epiclorhidrina (Esquema 3.5).

¹⁰⁷ L. P. Hammet, Physical Organic Chemistry, 2on Ed. McGraw-Hill Co. Inc. New York (1970)



Esquema 3.5. Mecanismo de obtención de resinas epoxi-novolaca en presencia de BTMA

Una posible reacción paralela a la descrita anteriormente, corresponde a la formación de halohidrinas por protonación del alcoholato intermedio por parte del fenol, del 1,3-dicloro-2-propanol o por la presencia de restos de humedad. Es por este motivo que algunos autores recomiendan llevar a cabo esta reacción en ausencia de agua. Una manera de minimizar la formación de estas halohidrinas es mediante la presencia de un gran exceso de epiclorhidrina, debido a que en presencia de sales de amonio cuaternarias existe un equilibrio entre la halohidrina derivada del fenol y la forma oxiránica de la misma, encontrándose el equilibrio desplazado hacia la derecha cuando hay un exceso de epiclorhidrina en el medio (Esquema 3.6)¹⁰⁸.



Esquema 3.6. Equilibrio entre la halohidrina formada y la ECH presente en exceso

¹⁰⁸ W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.*, 1589 (1951)

Por tanto, para minimizar la obtención de halohidrinatas, las resinas epoxi-novolaca se obtuvieron mediante una relación hidroxilo/ ECH (1/30) en presencia de 1% de BTMA. La resina novolaca utilizada, fue la misma novolaca comercial empleada en los capítulos anteriores, la cual contenía un 16% de índice de hidroxilo.

Con el objetivo de obtener resinas epoxi-novolaca con diferente grado de modificación con boro, se sintetizaron dos tipos de resinas epoxi-novolaca con diferente proporción de grupos glicidilo. Para sintetizar estas resinas, previamente se realizó un estudio de modificación de la novolaca con el exceso de epiclorhidrina y a diferentes tiempos de reacción.

Partiendo en todos los ensayos de la misma cantidad de epiclorhidrina, relación hidroxilo/ epoxi (1/30), se detuvo la reacción a distintos tiempos prefijados. Mediante RMN de ^1H , se determinó la cantidad de epiclorhidrina introducida en la resina novolaca, teniendo en cuenta la relación del área de la señal de los protones fenólicos y la de la señal correspondiente a los protones aromáticos. Como referencia se preparó una resina novolaca totalmente modificada con epiclorhidrina lo que permitió establecer la relación anterior para el 100% de modificación. De esta forma por comparación con estos valores de integración se pudo cuantificar aproximadamente los grados de modificación para los distintos tiempos de reacción (Tabla 3.1).

Como se puede observar en la tabla, la reacción de modificación de la novolaca con epiclorhidrina transcurre rápidamente durante los primeros 30 min alcanzando un grado de modificación del 75%, el cual se mantiene al cabo de 1h. Posteriormente, la reacción transcurre lentamente hasta alcanzar el 90% de modificación al cabo de 3h. El ensayo **A**, se realizó dejando reaccionar la resina con la epiclorhidrina 17h comprobándose que la modificación fue completa, mediante RMN de ^1H , por la desaparición de las señales correspondientes a los protones fenólicos.

Tabla 3.1. Relación entre el tiempo de reacción con la modificación de la novolaca obtenidos por RMN de ^1H

Ensayo	Tiempo (min)	*Integración OH fenólico	Modif. (%)
A	1020	0	100
B	180	3.8	90
C	60	9	75
D	30	9	75
E	15	12.5	65
F	7	35	0

*Considerando 100 el valor de integración de la señal de los protones aromáticos

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la tabla 3.1, se decidió sintetizar en mayor escala dos resinas epoxi-novolaca con diferente grado de modificación, parando la reacción al cabo de 12 y 60 min. Mediante RMN de ^1H en DMSO- d_6 de ambas resinas (Figura 3.1), se determinó que la modificación en el primer caso era del 65% y en el segundo caso, del 85%.

Como se puede observar en la figura 3.1, los espectros de ^1H de ambas resinas presentan las señales de los protones del grupo glicidilo **a**, **a'** y **b**, por debajo de 3.5 ppm, parcialmente solapadas, lo que no permitió su cuantificación. También se observan señales, de distinta intensidad, por encima de 8 ppm correspondientes al protón del hidroxilo fenólico que confirman que la modificación no ha sido en ninguno de los dos casos completa. Además de estas señales, vale la pena destacar la presencia de un hombro a 4.2 ppm (**f**) que se puede asignar a un CH-OH y un singlete intenso a 5.5 ppm, característico de los protones hidroxílicos secundarios en DMSO- d_6 ¹⁰⁹. Estas dos señales son indicativas de la apertura del grupo epóxido.

¹⁰⁹ O. L. Chapman, R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1256 (1964)

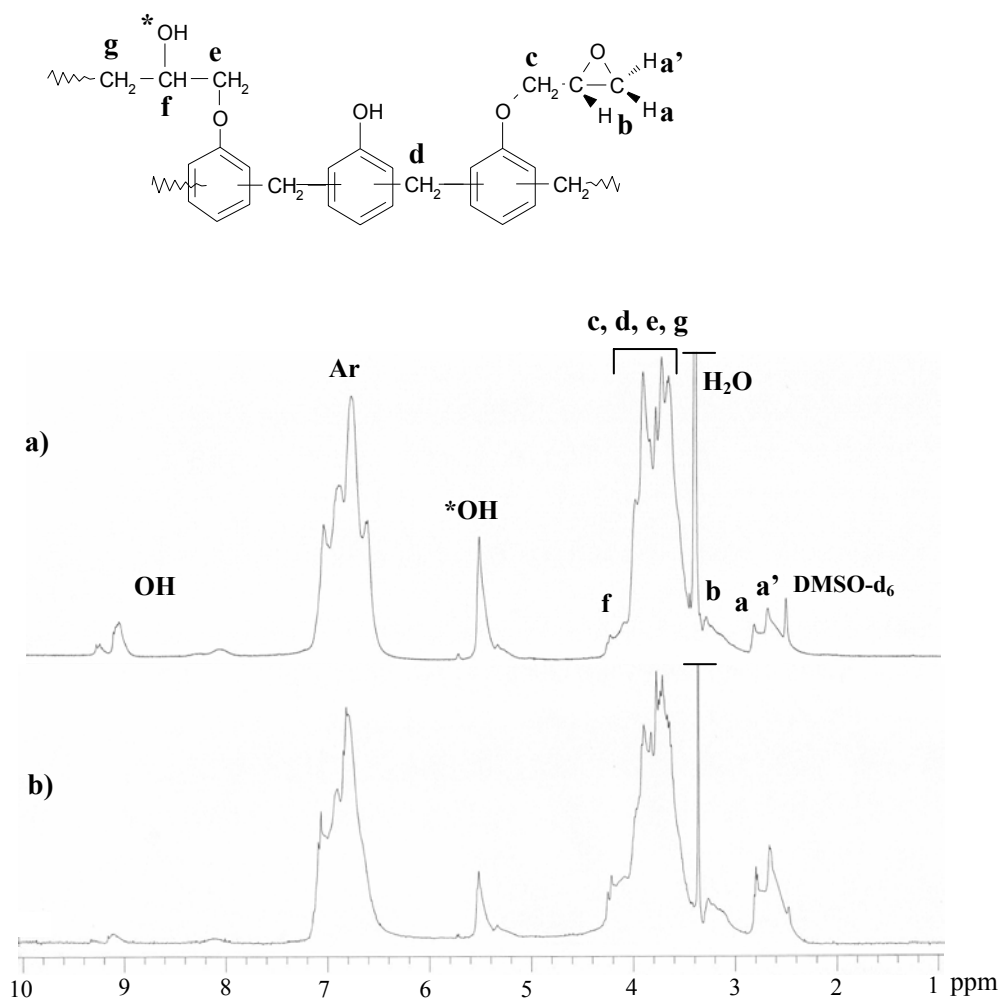


Figura 3.1. RMN de ^1H (DMSO-d_6) de las resinas epoxi-novolaca modificadas: **a)** 65% y **b)** 85%

Las resinas epoxi-novolaca también se caracterizaron por RMN de ^{13}C (Figura 3.2), las señales se asignaron mediante la correlación entre ^1H y ^{13}C (gHSQC). Como se puede observar, la resina novolaca comercial (espectro **a**) muestra las señales típicas de una resina fenol formaldehído: carbonos cuaternarios hidroxílicos (158-152 ppm), carbonos *para* (135-131 ppm), anillos fenólicos mono y disustituidos y fenol libre (131-115 ppm), *p,p'*-metileno (38 ppm), *o,p'*-metileno (30 ppm) y *o,o'*-metileno (25 ppm)^{31,110}. Los espectros de las resinas novolaca modificadas con epíclorhidrina, muestran las señales típicas de la resina novolaca comercial, además de las señales

¹¹⁰ B. Ottenbours, P. Adriaensens, B. Reekmans, R. Carleer, D. Vanderzande, J. Gelan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1364 (1995)

correspondientes al grupo glicidilo (**3**, **4**, **5**). Como se puede observar, la resina epoxi-novolaca con un mayor grado de modificación (espectro **c**) presenta una relación de intensidades mayor de las señales del anillo epoxi que la resina menos modificada (espectro **b**).

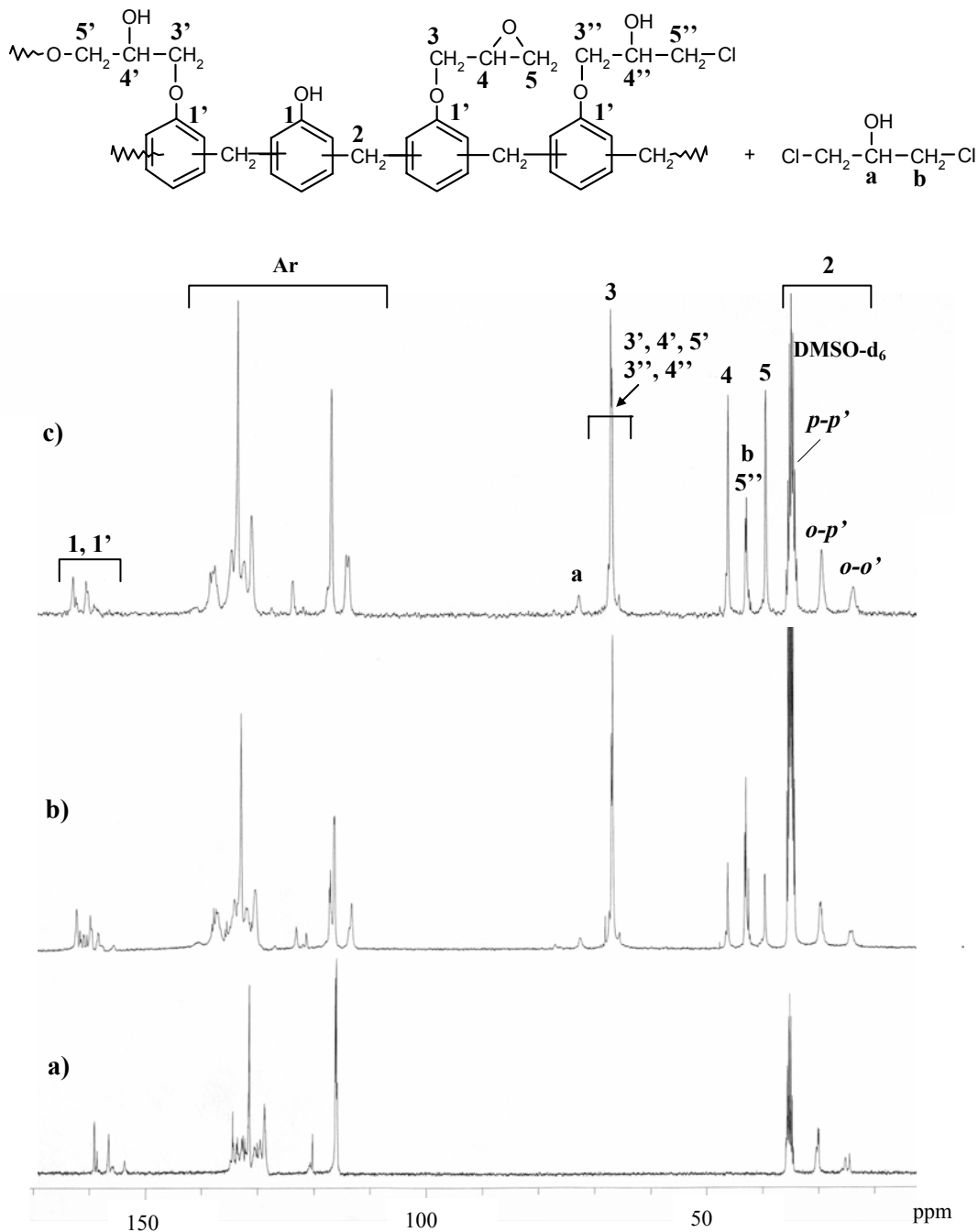


Figura 3.2. RMN de ¹³C (DMSO-d₆) de, **a**: novolaca comercial, **b**: resina epoxi-novolaca modificada al 65% y **c**: modificada al 85%

Además, junto a la señal del carbono metileno **3** pueden observarse otras señales de distinta intensidad que de acuerdo con experiencias DEPT corresponden a carbonos metínicos y metilénicos, asignables por su desplazamiento a las unidades glicídicas abiertas, representadas en la figura por los carbonos **4'**, **4''**, **3'**, **3''** y **5'** respectivamente. También, se pueden observar distintas señales metilénicas alrededor de 46 ppm, que por su desplazamiento pueden asignarse a grupos $\text{CH}_2\text{-Cl}$. Una de éstas, junto con el carbono metínico de baja intensidad que aparece a 74 ppm, puede relacionarse con la presencia de restos de 1,3-dicloro-2-propanol formado durante la reacción a partir de la epiclorhidrina y que no se habría eliminado totalmente en el proceso de lavado de las resinas novolaca. Sin embargo, como se puede observar en la figura, la intensidad del carbono metínico (**a**) de este subproducto es muy baja en ambos espectros de la novolaca modificada, por lo que se puede concluir que la cantidad de este producto presente en la resina es del todo despreciable.

El resto de señales de mayor intensidad tienen que corresponder al $\text{CH}_2\text{-Cl}$ (**5''**) de grupos halohidrina. Por comparación con modelos, los correspondientes carbonos metilénicos O-CH_2 (**3''**) y metínico CH-OH (**4''**) de esta unidad halohidrina, aparecen al mismo desplazamiento que los considerados anteriormente para la unidad glicídica abierta, por lo que constituyen el resto de señales solapadas que se observan a 67-68 ppm.

Los resultados de la caracterización micro estructural de las epoxi-novolacas sintetizadas, demuestra que aunque el grado de modificación alcanzado es elevado, parte de los grupos glicidilo introducidos han reaccionado y se encuentran en forma de unidades $[\text{O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O}]$ y $[\text{O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-Cl}]$. Por comparación de la intensidad de las señales asignadas para cada uno de estos grupos y mediante el establecimiento de un sistema de ecuaciones, se pudo estimar el porcentaje de apertura en cada uno de los casos. Así, para la novolaca modificada en un 65% existe aproximadamente un 17% de grupos glicidilo, un 18% de grupo glicidilo abierto y un 30% de halohidrina. En el caso de la novolaca modificada al 85%, presenta un 51% de grupos glicidilo, un 19% de glicidilo abierto y un 15% de halohidrina.

Los valores de modificación también se determinaron a partir de las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del anillo aromático con grupos hidroxilo, en los restos sin modificar, o alcóxido en los modificados (Figura 3.3). Teniendo en cuenta que la suma de las integraciones de los dos grupos de señales corresponde al total de los Ar-O presentes en la resina, se determinó la modificación teniendo en cuenta la integración de cada grupo de señales. Los resultados obtenidos fueron concordantes con los obtenidos anteriormente por RMN de ^1H .

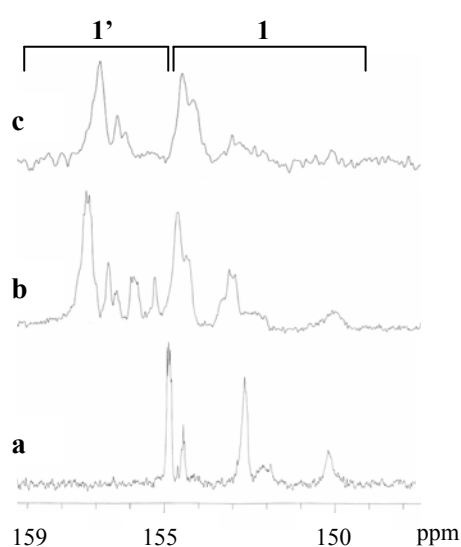


Figura 3.3. RMN de ^{13}C (DMSO-d_6) de los carbonos cuaternarios hidroxílicos, **a**: novolaca comercial, **b**: resina epoxi-novolaca modificada al 65% y **c**: modificada al 85%

Las resinas epoxi-novolaca también se caracterizaron por FT-IR. En la figura 3.4 se representan los espectros de las resinas epoxi-novolaca modificada al 65% (espectro **a**) y modificada al 85% (espectro **b**). Como se puede observar, la banda de vibración de tensión del C-O del anillo epoxi a 914 cm^{-1} , presenta una mayor absorbancia en el espectro **b**, que corresponde a la epoxi-novolaca con un mayor contenido de grupos glicídilo (51%) y por tanto, con una menor proporción de grupos OH, lo que también se refleja por la menor absorción, en la región de $3500\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$, de la vibración asociada a la tensión del enlace O-H.

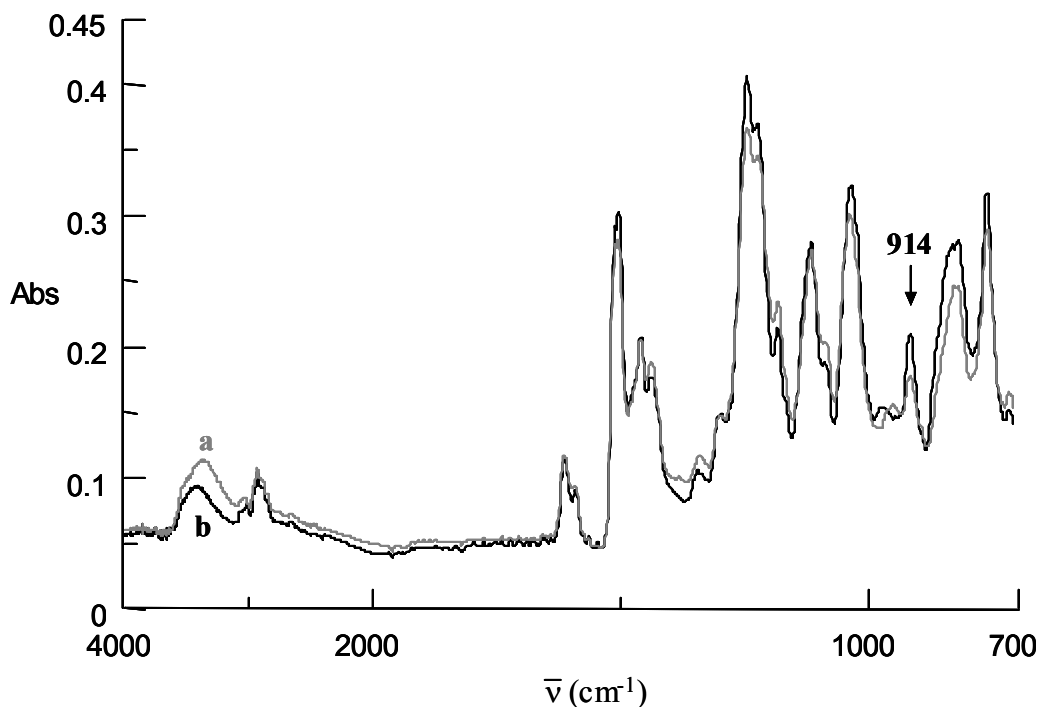


Figura 3.4. Espectros de FT-IR de las resinas epoxi-novolaca modificadas al, **a:** 65% y **b:** 85%

Síntesis de resinas epoxi-novolaca modificadas con boro

Se pensó en modificar las resinas epoxi-novolaca sintetizadas anteriormente con los compuestos organoborados descritos en el apartado II.1: óxido de bis (benzo-1,3,2-dioxaborolano) (**a**) y óxido de bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano) (**b**), por la facilidad en la síntesis de estos compuestos, a parte de su buena solubilidad en varios disolventes orgánicos.

Previamente a la modificación de las resinas, se realizaron varios ensayos con los compuestos organoborados para comprobar su reactividad frente a grupos glicídilo. Concretamente, se hizo reaccionar el compuesto (**a**) con un exceso de glicidol, tanto en tolueno como en tetrahidrofurano anhidro, a reflujo y temperatura ambiente. Como era de esperar, el compuesto organoborado, que actúa como ácido de Lewis, provocaba la apertura del anillo oxiránico dando lugar a la polimerización del glicidol. Además, se producía la reacción de esterificación del grupo hidroxilo del monómero quedando el compuesto organoborado unido al polímero. En la figura 3.5 se muestra el esquema de

reacción de (a) con el glicidol y el espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción, obtenido en tolueno.

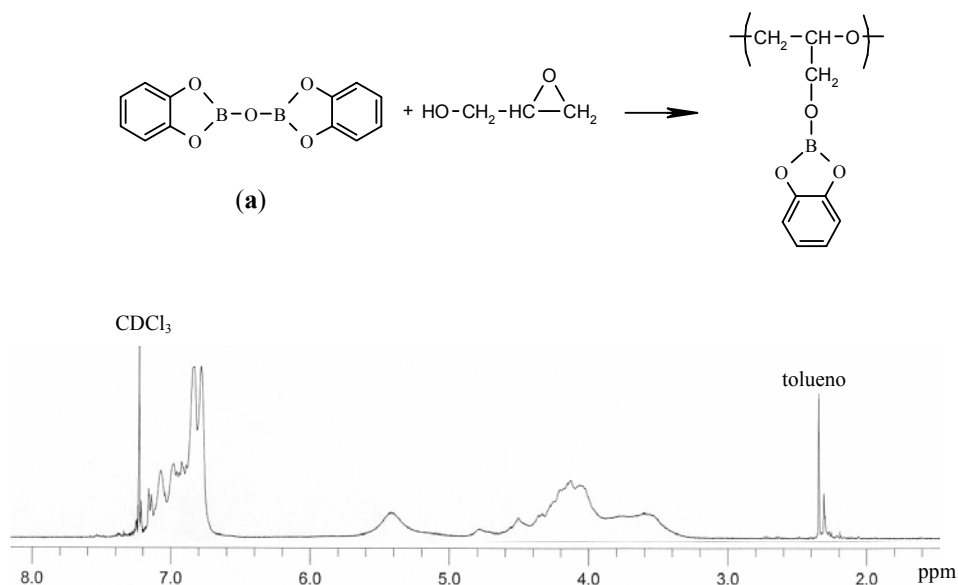
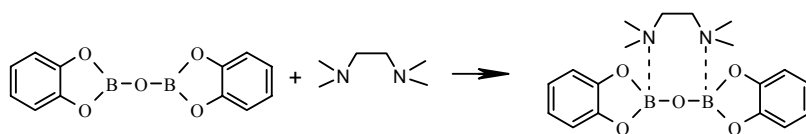


Figura 3.5. Esquema de reacción de (a) con el glicidol. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de reacción

El desplazamiento de algunas señales del poliglicidol (entre 4 y 3 ppm) hacia campos más bajos, sugiere que el compuesto organoborado está unido a la estructura del polímero resultante, puesto que el boro provocaría el desapantallamiento de dichas señales, obteniéndose una estructura similar a la mostrada en el esquema de la figura 3.5. Aparece además una señal a 5.4 ppm que debe corresponder a restos de catecol.

Para evitar la polimerización del glicidol, se sintetizó un aducto del compuesto (a) con la diamina, N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina, con el fin de atenuar el carácter ácido de Lewis del boro (Esquema 3.7).



Esquema 3.7. Síntesis del aducto de (a)

Así, se hizo reaccionar este aducto con glicidol, con el objetivo de formar el correspondiente producto de esterificación sin provocar la polimerización del glicidol. Sin embargo, por RMN de ^1H y ^{13}C , se observó que el aducto era tan estable que además de no provocar la apertura del anillo epóxido, no reaccionaba con el glicidol.

Se realizó el mismo ensayo para el compuesto organoborado derivado del pinacol (**b**). Este compuesto se hizo reaccionar con un exceso de glicidol en tolueno anhidro, obteniendo una mezcla de productos, entre ellos, glicidol libre y una pequeña cantidad de glicidol abierto observado en la figura 3.6 por la aparición de las señales a 4.25 ppm del protón CH-OH (**d**) y a 5.8 ppm del protón hidroxilo, sin producirse la polimerización del glicidol. Esto pone de manifiesto, como anteriormente se había comentado, que el compuesto (**b**) presenta un menor carácter de ácido de Lewis que el compuesto derivado del catecol (**a**). Por tanto, se escogió este compuesto organoborado derivado del pinacol para la modificación de las resinas epoxi-novolaca, puesto que interesaba obtener resinas epoxi-novolaca modificadas con boro con los grupos glicidilo inalterados.

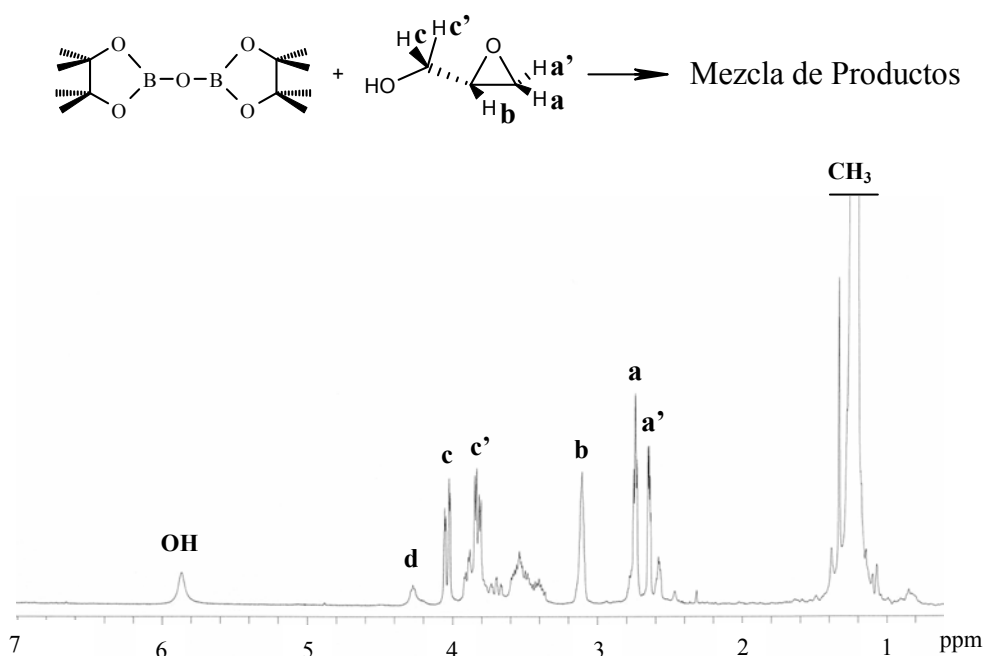
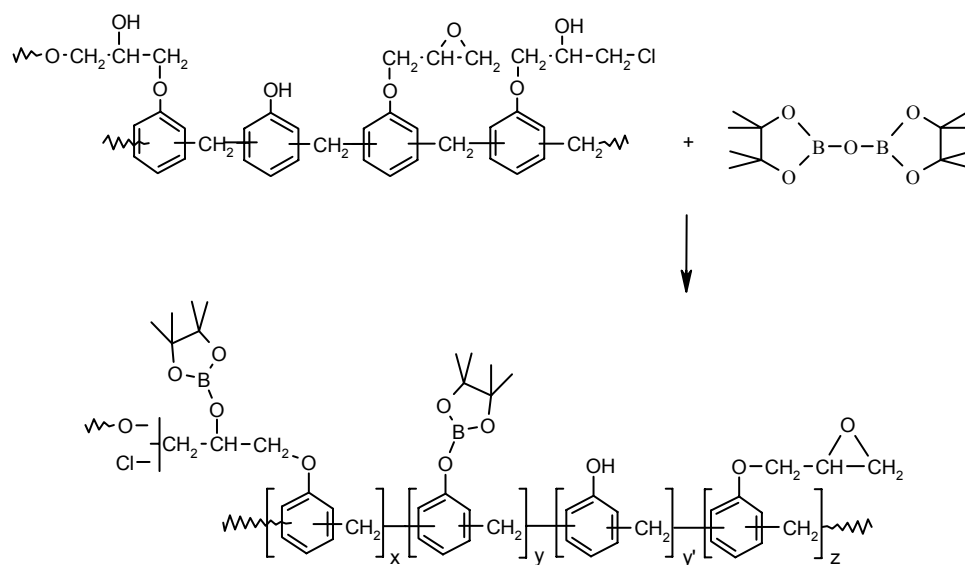


Figura 3.6. Esquema de reacción del compuesto (**b**) con glicidol. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de reacción

Las síntesis de las resinas epoxi-novolaca modificadas con boro (Esquema 3.8) se realizaron en tolueno mediante la utilización de un soxhlet para eliminar azeotrópicamente el agua formada durante la reacción. Una vez concluida la reacción, el disolvente se eliminó bajo presión reducida calentando a 80°C. Las cantidades de reactivo borado (**b**) añadido fueron calculadas para obtener resinas con un contenido de boro entre 1 y 4%, porcentajes que ya se había visto que resultaban efectivos para conferir propiedades retardantes a la llama.



Esquema 3.8. Síntesis de resinas epoxi-novolaca modificadas con boro

Las resinas obtenidas resultaron insolubles en los disolventes habituales, por lo que deben presentar un cierto grado de entrecruzamiento que podría ser debido a la reacción de apertura del anillo oxiránico por los hidroxilos secundarios presentes en la resina. Este bajo grado de entrecruzamiento, permitió caracterizar las muestras por RMN mediante hinchamiento de éstas en DMSO- d_6 . En la figura 3.7 se muestran los espectros de RMN de 1H correspondientes a, la resina epoxi-novolaca modificada al 65% (**EN-A**) (espectro **a**), el producto resultante de la reacción de esta resina con el compuesto de boro (**EN-A3**), después de 4 y 48 horas de reacción (espectro **c** y **b**, respectivamente).

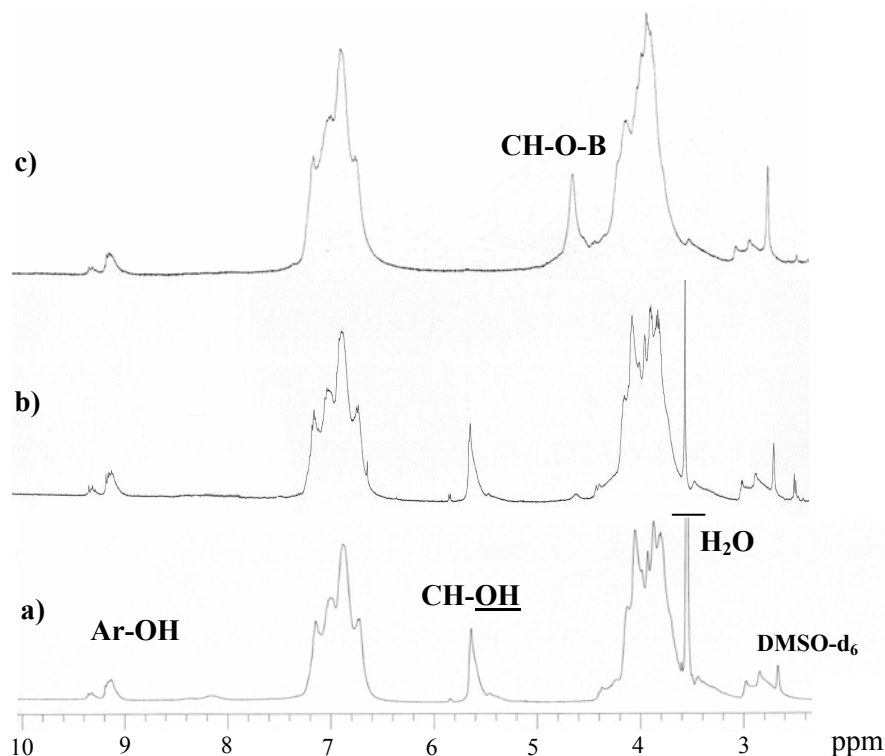


Figura 3.7. Espectros de RMN de ^1H de, **a:** resina epoxi-novolaca modificada al 65% (**EN-A**), **b:** resina epoxi-novolaca modificada con boro después de 4 h de reacción y **c:** después de 48 horas de reacción (**EN-A3**)

Como puede observarse, tiene lugar la desaparición de la señal correspondiente al protón hidroxilo alifático, una disminución de la señal de los protones hidroxilo fenólicos y la aparición de una nueva señal a 4.5 ppm asignada al protón metínico CH-O-B. Por tanto, como era de esperar, los hidroxilos alifáticos reaccionan más rápidamente con el compuesto de boro que los hidroxilos fenólicos. Así, se han obtenido resinas epoxi-novolaca con diferente porcentaje de grupos hidroxilo fenólicos en función del contenido de boro introducido.

En la tabla 3.2 se muestran las diferentes resinas epoxi-novolaca modificadas con boro, el % de boro de las muestras determinados por análisis elemental y el % de grupos hidroxilo fenólicos obtenidos por RMN de ^1H .

Tabla 3.2. Valores de % de boro y grupos hidroxilo fenólicos de las resinas epoxi-novolaca

*Resina	Boro (%)	OH fenólicos (%)
EN-A	-	35
EN-A1	1.4	26
EN-A2	2.4	17
EN-A3	3.8	6
EN-B	-	15
EN-B1	1.2	10
EN-B2	2.0	6
EN-B3	3.3	2

*Resinas novolaca modificadas con ECH al, EN-A: 65% y EN-B: 85%. EN-A1, -A2, -A3 y EN-B1, -B2, -B3, modificadas con distinta proporción de boro a partir de EN-A y EN-B, respectivamente

Las resinas epoxi-novolaca se caracterizaron por FT-IR. En la figura 3.8 se muestran los espectros de absorbancia, en la región de 1650 a 650 cm^{-1} , de las resinas modificadas al 65% con distintas proporciones de boro: EN-A, EN-A1, EN-A2, EN-A3. A medida que aumenta el contenido en boro, las bandas correspondientes a la vibración de tensión y flexión B-O, a 1430 y 650 cm^{-1} , incrementan. Además, pueden verse las bandas correspondientes a la vibración de flexión simétrica del enlace C-H del CH_3 del compuesto organoborado a 1385 y 1370 cm^{-1} , desdoblada por la presencia del grupo $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ dando un doblete.

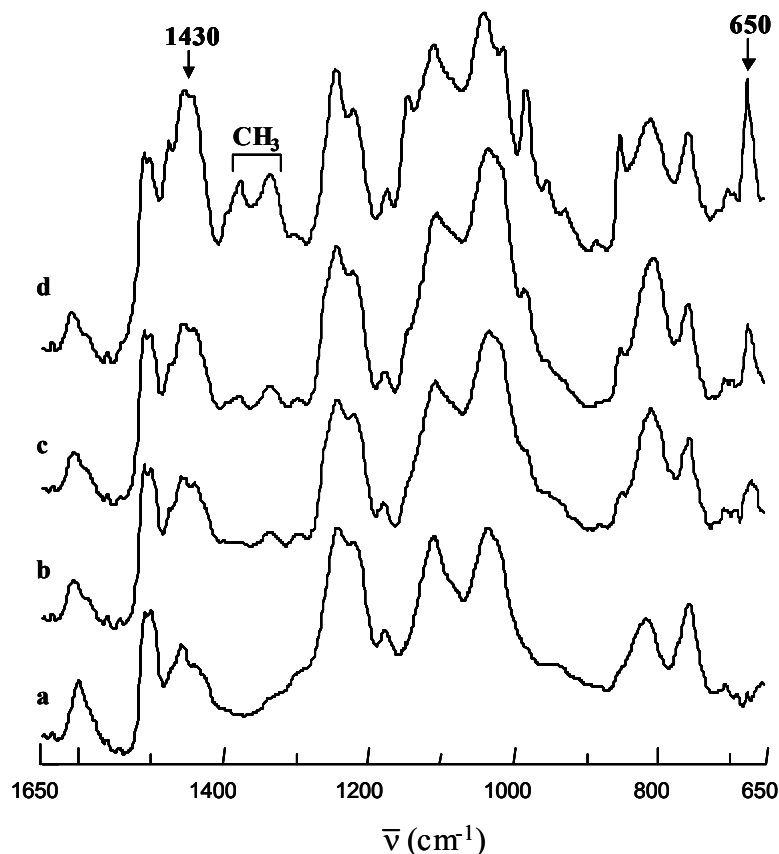


Figura 3.8. Espectros de absorbancia de IR de las resinas epoxi-novolaca, **a:** EN-A, **b:** EN-A1, **c:** EN-A2 y **d:** EN-A3

En la figura 3.9 se muestran los espectros de absorbancia, en la región de 1650 a 650 cm^{-1} , de las resinas modificadas al 85% con distintas proporciones de boro: EN-B, EN-B1, EN-B2, EN-B3. Como en el caso anterior, a medida que aumenta el grado de modificación de la resina, la absorción de las bandas correspondientes: a la vibración B-O (a 1430 y 650 cm^{-1}) y a la vibración de flexión simétricas del enlace C-H del CH_3 desdoblada por la presencia del grupo $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ entre 1385 a 1365 cm^{-1} , aumentan. Además se observa que la banda asignada a la vibración de tensión del C-O del anillo epoxi (a 914 cm^{-1}) no varía significativamente, por tanto, se puede considerar que contienen la misma cantidad de anillos epoxi en su estructura. La presencia de la banda del anillo epóxido evidencia que el entrecruzamiento producido es solamente parcial, puesto que aún queda glicidilo por reaccionar.

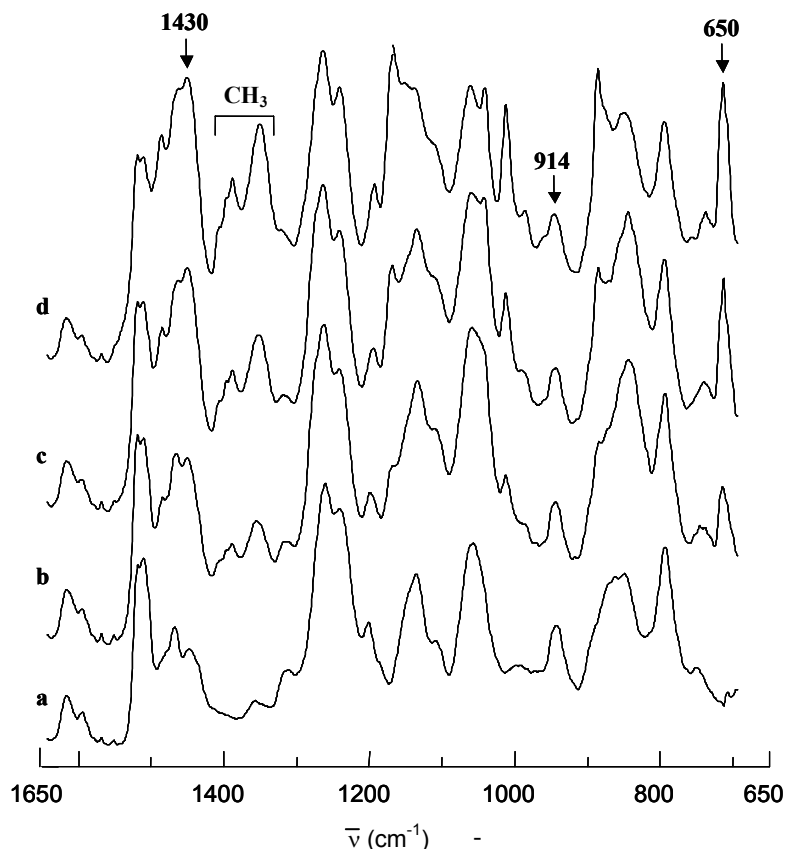
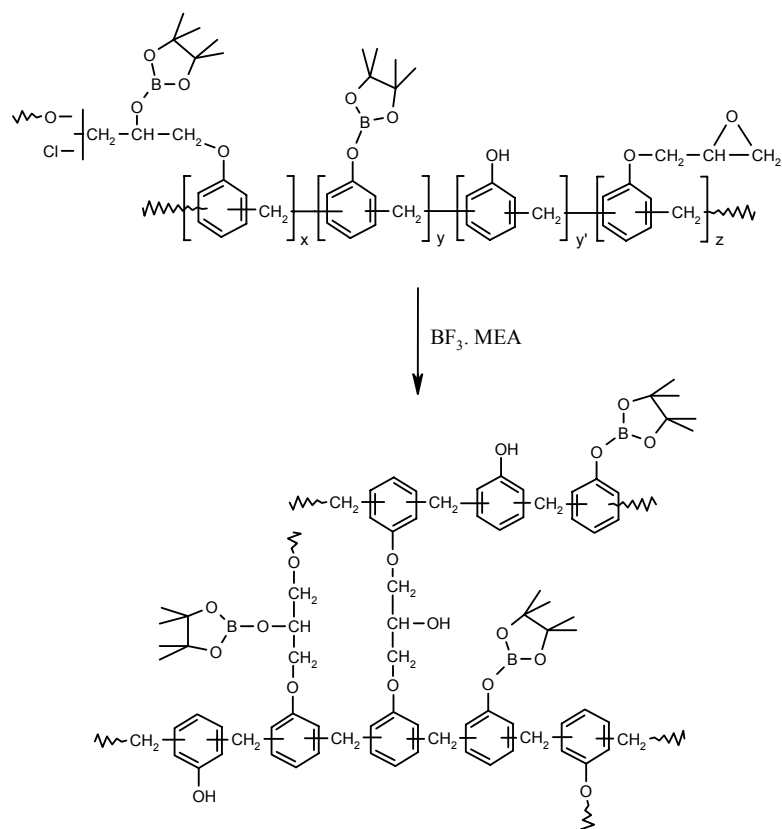


Figura 3.9. Espectros de absorbancia de IR de las resinas epoxi-novolaca, **a:** EN-B, **b:** EN-B1, **c:** EN-B2 y **d:** EN-B3

Para la mayoría de las aplicaciones, las resinas deben estar completamente entrecruzadas. Este proceso conduce a materiales termoestables de magníficas propiedades y se puede llevar a cabo a través de los grupos epóxido presentes en las resinas por reacción con una gran variedad de reactivos, que actúan como agentes de curado. La química del entrecruzamiento de las resinas epoxídicas es sumamente amplia pues no solamente puede producirse el curado mediante la formación de enlaces covalentes con los agentes de entrecruzamiento polifuncionales, sino que los mismos grupos epoxi, como éteres cíclicos que son, pueden polimerizar mediante mecanismos de apertura de ciclo en presencia de catalizadores de muy diversa naturaleza. De ahí, que inicialmente se pensó en entrecruzar térmicamente las resinas epoxi-novolacas modificadas con boro, ya que el boro presente actuaría como ácido de Lewis iniciando la apertura del ciclo oxiránico.

Se realizó un estudio de curado por DSC, mediante calentamientos dinámicos de 30 a 250°C a 10 y 20 °C/ min, para observar si térmicamente los sistemas epoxi-novolaca modificadas con boro continuaban reaccionando, pero no se observó ninguna exoterma de entrecruzamiento. Está descrito que a temperaturas superiores a 300°C, los compuestos oxiránicos experimentan la apertura del anillo por reacción con compuestos fenólicos, además de producirse homopolimerización del compuesto⁵⁶. También se han descrito distintos iniciadores que disminuyen la temperatura de entrecruzamiento y evitan la homopolimerización del epóxido. Entre los más efectivos se ha utilizado ampliamente el complejo trifluoruro de boro monoetilamina ($\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$), cuyo mecanismo de iniciación se mostró en el esquema 2.11 (pág. 78). Por tanto en nuestro caso se eligió este complejo como catalizador para llevar a cabo el entrecruzamiento de las resinas epoxi-novolaca modificadas y no modificadas. Una posible estructura de las resinas epoxi-novolaca modificadas con boro y entrecruzadas con $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$, se muestra en el esquema 3.9.



Esquema 3.9. Curado con $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ de las resinas epoxi-novolaca modificadas con boro

La temperatura a la cual tiene lugar la reacción de entrecruzamiento de las diferentes resinas, se ha estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido.

En la figura 3.10 se representan las curvas dinámicas registradas por calentamiento a 10°C/ min en atmósfera de nitrógeno de las diferentes resinas epoxi-novolaca modificadas con boro y no modificada (EN-A, EN-A1, EN-A2 y EN-A3) con un 1% en peso de BF₃· MEA respecto a equivalente epoxi. En la figura 3.11 se representan las correspondientes curvas dinámicas de las resinas (EN-B, EN-B1, EN-B2 y EN-B3). En la tabla 3.3 se muestra el % de boro de cada resina y las temperaturas a las cuales la velocidad de entrecruzamiento es máxima (T_{max}). Las entalpías de reacción no se pudieron determinar por la no recuperación de la línea base de las exotermas de entrecruzamiento.

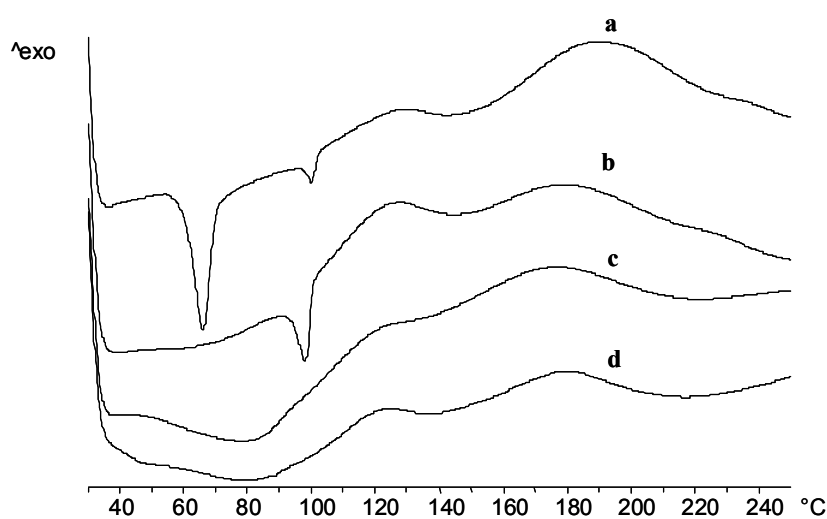


Figura 3.10. Curvas de DSC (10°C/ min) de, **a:** EN-A, **b:** EN-A1, **c:** EN-A2, **d:** EN-A3

Como se puede observar en ambas figuras, en las curvas de los diferentes sistemas, aparece alrededor de 95°C la fusión del iniciador (BF₃· MEA) y las exotermas de entrecruzamiento presentan un hombro, alrededor de 125°C, asignado a la activación del iniciador⁸⁵. Cabe notar que en la curva de la resina EN-A (**a**), alrededor de 65°C, se observa la Tg del material de partida.

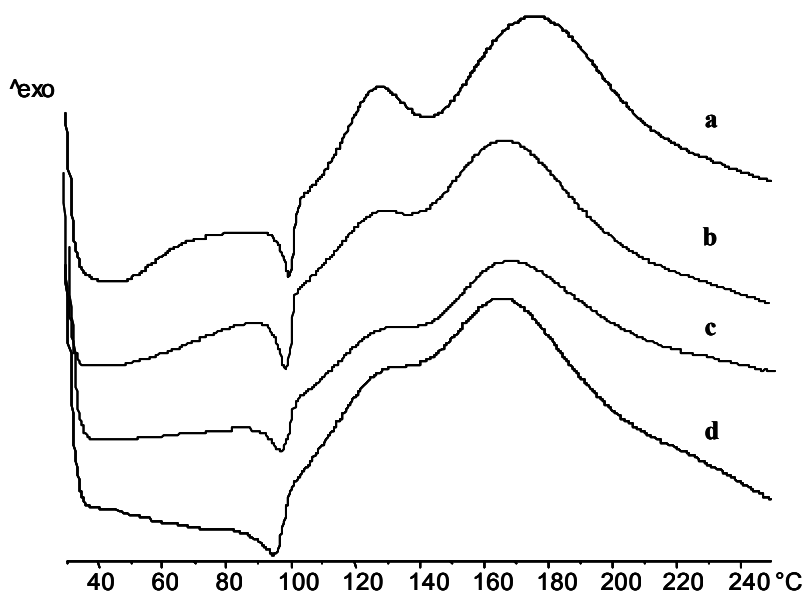


Figura 3.11. Curvas de DSC (10°C/ min) de, **a:** EN-B, **b:** EN-B1, **c:** EN-B2, **d:** EN-B3

Tabla 3.3. Valores de % en boro, % de índice de hidroxilo teórico y T_{max} 's obtenidas por DSC

*Resina	Boro (%)	T_{max}
ENC-A	-	129/ 190
ENC-A1	1.4	127/ 179
ENC-A2	2.4	127/ 177
ENC-A3	3.8	125/ 179
ENC-B	-	128/ 176
ENC-B1	1.2	128/ 168
ENC-B2	2.0	128/ 168
ENC-B3	3.3	130/ 165

*Resinas resultantes del curado con $BF_3 \cdot MEA$

Tal y como se ha comentado anteriormente, en el curado de las resinas epoxi-novolaca se adicionó un 1% de iniciador con respecto al equivalente epoxi teórico de

cada resina. Por tanto, considerando que cada familia de resinas **A** o **B** contiene la misma cantidad de anillos epoxi, se adicionó la misma cantidad de iniciador. Observando las T_{max} , estos valores son ligeramente superiores en el caso de las resinas epoxi-novolaca, pero las resinas modificadas de una misma familia presentan aproximadamente el mismo valor de T_{max} . Por tanto, la cantidad de compuesto organoborado presente en las resinas no influye en la temperatura de máxima velocidad de entrecruzamiento.

El tiempo de reacción de curado de las resinas epoxi-novolaca con el complejo $BF_3 \cdot MEA$, se estudió mediante FTIR-ATR. En la figura 3.12 se muestra la secuencia de espectros obtenidos en el curado de la resina epoxi-novolaca (**EN-A**) a $170^\circ C$.

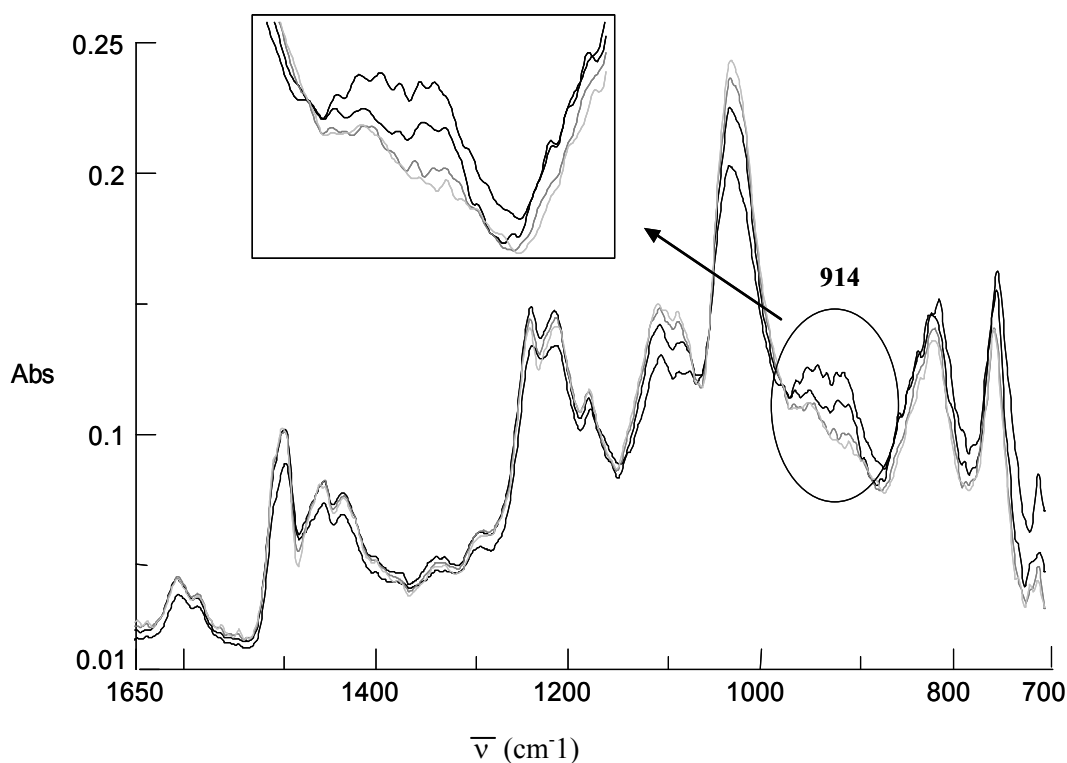


Figura 3.12. Secuencia de espectros de absorbancia de IR del curado de la resina epoxi-novolaca EN-A con $BF_3 \cdot MEA$ a $170^\circ C$

La evolución de la reacción de curado, se estudió mediante el seguimiento de la desaparición de la banda a 914 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del C-O del anillo epoxi. En la figura 3.12, sólo se representan algunos espectros, a tiempo inicial cero y al cabo de 15, 90 y 120 min. Con la información de toda la secuencia de espectros registrados, se observa que la reacción inicialmente es rápida durante los primeros 30 min y posteriormente, va progresando más lentamente hasta los 60 min. Después de 90 min, la banda sólo disminuye ligeramente y permanece inalterada a tiempos mayores (120 y 240 min). Por tanto, la reacción de apertura del anillo epoxi finaliza alrededor de los 90 min a 170°C . Posteriormente, se realizó un segundo calentamiento a 190°C durante 1h, pero este espectro no mostraba diferencias significativas con el espectro registrado a 170°C al cabo de 120 min. Este ensayo también se realizó para el resto de resinas, obteniéndose el mismo comportamiento en la evolución de la reacción.

Finalmente, se pudieron establecer las condiciones de trabajo para el curado de las resinas, a temperaturas de 20°C por debajo de la T_{max} durante 3h y mediante un posterior curado a temperaturas de 20°C por encima de la T_{max} de 1h.

Las diferentes familias de resinas epoxi-novolaca curadas, se caracterizaron por FTIR. En la figura 3.13 se muestran los espectros de absorbancia de la familia de resinas: ENC-A, ENC-A1, ENC-A2 y ENC-A3, y en la figura 3.14 se muestran los de la familia ENC-B, ENC-B1, ENC-B2 y ENC-B3.

Como puede verse en ambas figuras, a medida que aumenta el grado de modificación de la resina, la absorción de las bandas correspondientes a: la vibración B-O (a 1430 y 650 cm^{-1}), la vibración de flexión del enlace C-H del CH_3 (flexión antisimétrica entre 1470 y 1435 cm^{-1} y simétrica entre 1385 y 1365 cm^{-1}) y la vibración de esqueleto del C-H (entre 1175 a 1165 cm^{-1} , 1170 a 1140 cm^{-1} y 840 a 790 cm^{-1}), aumentan, tal y como se observaba en el caso de las resinas sin curar. Pero además, si comparamos los espectros de las dos familias de resinas antes (Figuras 3.8 y 3.9) y después de curar (Figuras 3.13 y 3.14) se observa la desaparición de la banda de vibración de tensión del C-O del anillo epoxi (a 914 cm^{-1}).

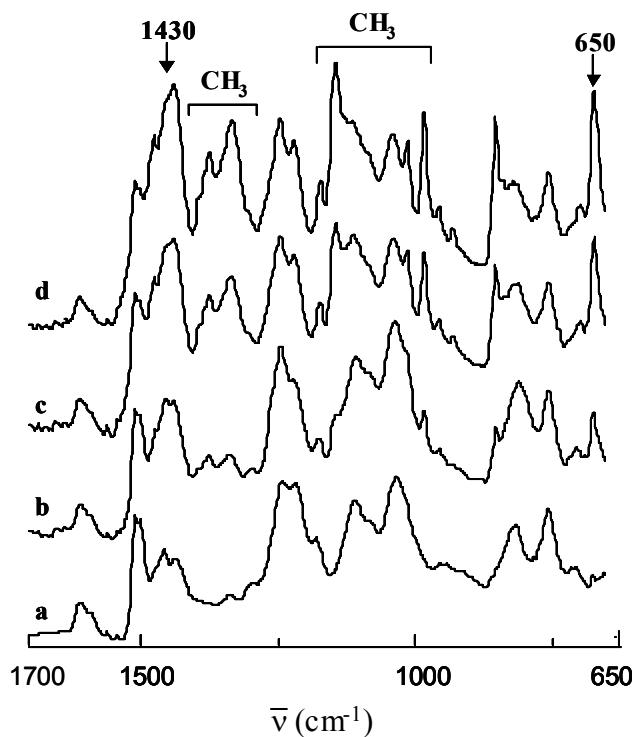


Figura 3.13. Espectros de absorbancia de FT-IR de las resinas, **a:** ENC-A, **b:** ENC-A1, **c:** ENC-A2, **d:** ENC-A3

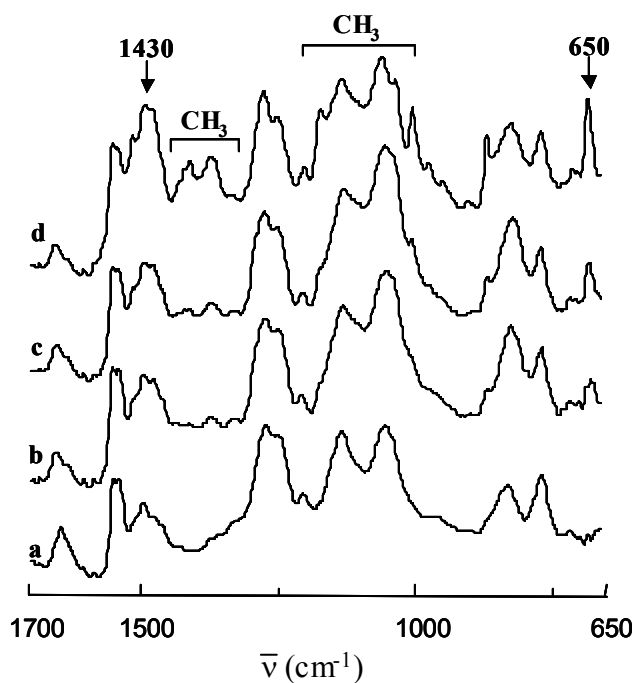


Figura 3.14. Espectros de absorbancia de FT-IR de las resinas, **a:** ENC-B, **b:** ENC-B1, **c:** ENC-B2, **d:** ENC-B3

II.3.1 Evaluación de propiedades térmicas y termodinamomecánicas

Se evaluaron las propiedades térmicas por DSC y TGA, y las propiedades termodinamomecánicas mediante la utilización del DMTA.

Las temperaturas de transición vítrea de las resinas epoxi-novolaca entrecruzadas con $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ no se pudieron determinar mediante el calorímetro diferencial de barrido, puesto que no se observó una variación suficiente importante de la capacidad calorífica para ser asignada a la Tg. Pero si se pudo determinar los valores de la Tg, de las resinas epoxi-novolaca de partida (EN-A y EN-B) y de las modificadas con boro parcialmente entrecruzadas (EN-A1, EN-A2, EN-A3; EN-B1, EN-B2, EN-B3). En la figura 3.15 se representan las curvas dinámicas registradas por calentamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de nitrógeno de las distintas resinas epoxi-novolaca.

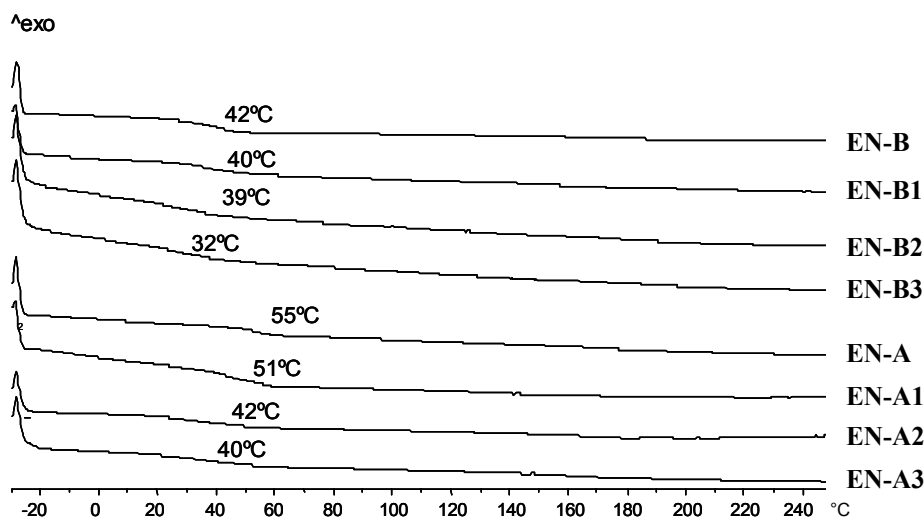


Figura 3.15. Curvas de DSC ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) de las resinas epoxi-novolaca parcialmente entrecruzadas

Las resinas epoxi-novolaca que no contienen boro, EN-A (Tg: 55°C) y EN-B (Tg: 42°C), presentan valores de Tg inferiores a la novolaca comercial de partida (Tg: 79°C). En principio era de esperar que los valores de Tg disminuyeran con la proporción de epóxido en la resina, puesto que proporciona al sistema una mayor flexibilidad, además

de disminuir la posibilidad de formación de enlaces por puentes de hidrógeno. Esta disminución en los valores de la T_g , también se observa para las resinas modificadas y parcialmente entrecruzadas, cuyos valores no son comparables debido al desconocimiento del grado de entrecruzamiento de cada resina.

A continuación se muestran las curvas de TGA de las resinas totalmente entrecruzadas por la adición de $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$: ENC-A, ENC-A1, ENC-A2, ENC-A3 (Figura 3.16) y ENC-B, ENC-B1, ENC-B2, ENC-B3 (Figura 3.17), en atmósfera de nitrógeno y de aire.

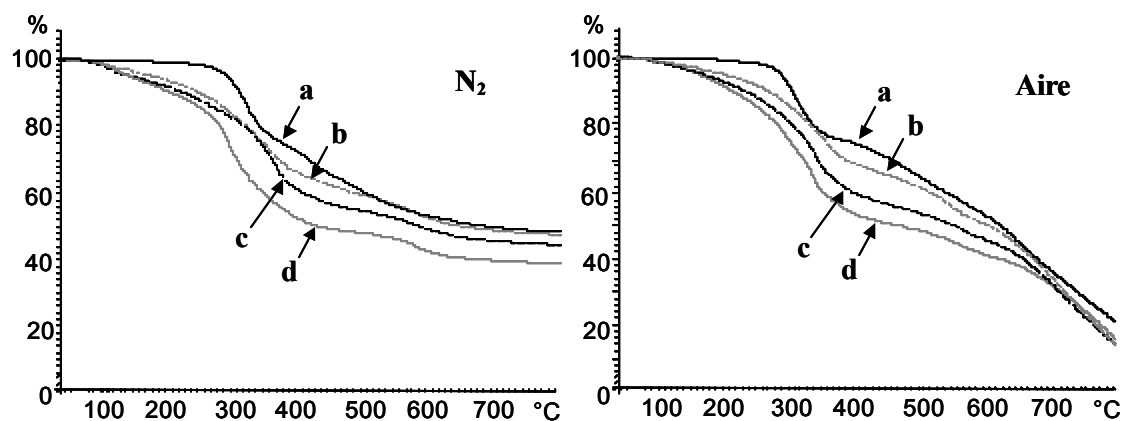


Figura 3.16. Curvas de TGA (10°C/min, N₂, aire) de, a: ENC-A (—), b: ENC-A1 (.....), c: ENC-A2 (---), d: ENC-A3 (—)

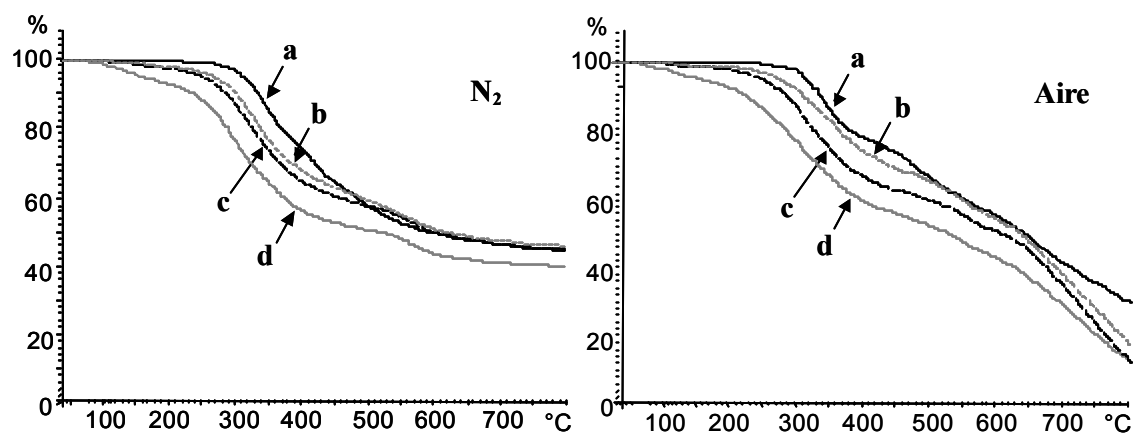


Figura 3.17. Curvas de TGA (10°C/min, N₂, aire) de, a: ENC-B (—), b: ENC-B1 (.....), c: ENC-B2 (---), d: ENC-B3 (—)

Como se puede observar en las curvas de TGA para las dos familias de resinas curadas, las epoxi-novolacas modificadas presentan una menor estabilidad térmica que las resinas no modificadas, tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera oxidante. Las curvas de TGA de las resinas parcialmente entrecruzadas, presentan las mismas etapas de degradación y transcurren a temperaturas similares que las de las resinas totalmente entrecruzadas, con la excepción de que estas últimas presentan un residuo ligeramente mayor a elevadas temperaturas.

En la tabla 3.4 se recogen los datos del contenido en boro (% en peso), la temperatura correspondiente al 5% de pérdida de peso, la temperatura de la velocidad máxima de degradación y los residuos a 800°C.

Tabla 3.4. Datos termogravimétricos de las dos familias de resinas epoxi-novolaca curadas

*Resina	B (%)	LOI (% O ₂ v/v)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
			T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{800°C} (%)
ENC-A	-	25.4	282	317/413	47	285	303/490 660	20
ENC-A1	1.4	25.5	163	140/346 564	46	196	351/547 740	15
ENC-A2	2.4	25.4	128	115/357 581	43	164	336/555 740	16
ENC-A3	3.8	25.4	130	115/282 574	38	158	333/579 750	17
ENC-B	-	23.0	311	341/430	47	312	339/477 673	30
ENC-B1	1.2	23.2	267	314/551	48	272	360/555 670	20
ENC-B2	2.0	23.1	250	310/565	47	246	309/555 720	14
ENC-B3	3.3	23.2	163	118/297 565	42	159	111/304 554/711	15

*Resinas epoxi-novolaca modificadas con ECH al 65% (familia A) y al 85% (familia B)

Se observa que tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire, las temperaturas correspondientes a la pérdida de masa del 5% de las resinas epoxi-novolaca modificadas con boro, muestran una disminución considerable en comparación con las resinas no modificadas. Esta disminución sólo mostrada en las resinas novolaca modificadas, hace pensar que es debida al compuesto organoborado.

Como se pudo comprobar en el apartado II.1.1 (pág. 38) de los estudios de pirólisis, de los sistemas novolaca modificados con el compuesto organoborado derivado del pinacol (**b**), a bajas temperaturas tenía lugar la eliminación de pinacol y parte del contenido de boro en forma de 2-hidroxi-4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano (**I'**). Por tanto, se puede asumir que las resinas epoxi-novolaca modificadas a temperaturas bajas eliminan pinacol y parte del compuesto organoborado, de ahí, que los residuos a 800°C, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire, no sean superiores a los residuos de las resinas epoxi-novolaca sin modificar.

Bajo atmósfera de nitrógeno como de aire, como consecuencia de la eliminación de restos de pinacol y parte del compuesto organoborado, aparece una primera T_{\max} , alrededor de 120°C, que se manifiesta con más claridad en las resinas con un mayor grado de modificación. Las terceras etapas de degradación de las resinas modificadas, que corresponden a la segunda T_{\max} de las resinas no modificadas, transcurren a temperaturas superiores, por tanto, el residuo de boro que se va formando durante la degradación hace disminuir la velocidad de degradación, pero el contenido de boro final en el resto carbonado, debe de ser bajo por la escasa influencia en el residuo a 800°C.

Bajo atmósfera de aire, para todas las resinas epoxi-novolaca, a temperaturas superiores a 650°C, aparece una tercera etapa de degradación que corresponde a la degradación oxidante del resto carbonado, la cual se retarda a medida que aumenta la modificación, alcanzando valores superiores a 700°C.

Para estudiar la pérdida de peso en cada etapa de degradación, se realizó un estudio por FTIR-ATR. Para ello, se utilizó la resina epoxi-novolaca con un mayor contenido en boro (**ENC-A3**), la cual se había curado a 165°C durante 3h y postcurado a

200°C durante 1h. La resina se calentó a 160°C durante 2h, a 360°C durante 1h y a 550°C durante 1h.

En la figura 3.18 se muestra el espectro de la resina (**ENC-A3**) curada (espectro **a**), después del calentamiento a 160°C durante 2h (espectro **b**), a 360°C durante 1h (espectro **c**) y a 550°C durante 1h (espectro **d**). Después de haber calentado la muestra a 160°C durante 2h (espectro **b**), las bandas de absorción correspondientes al pinacol: la vibración de flexión del enlace C-H del CH₃ (flexión antisimétrica entre 1470 y 1435 cm⁻¹ y simétrica entre 1385 y 1365 cm⁻¹) y la vibración de esqueleto del C-H (entre 1175 a 1165 cm⁻¹, 1170 a 1140 cm⁻¹ y 840 a 790 cm⁻¹), disminuyen en comparación con la resina curada de partida (espectro **a**). Además, también se observa una disminución de la banda de vibración del enlace B-O (a 1430 cm⁻¹).

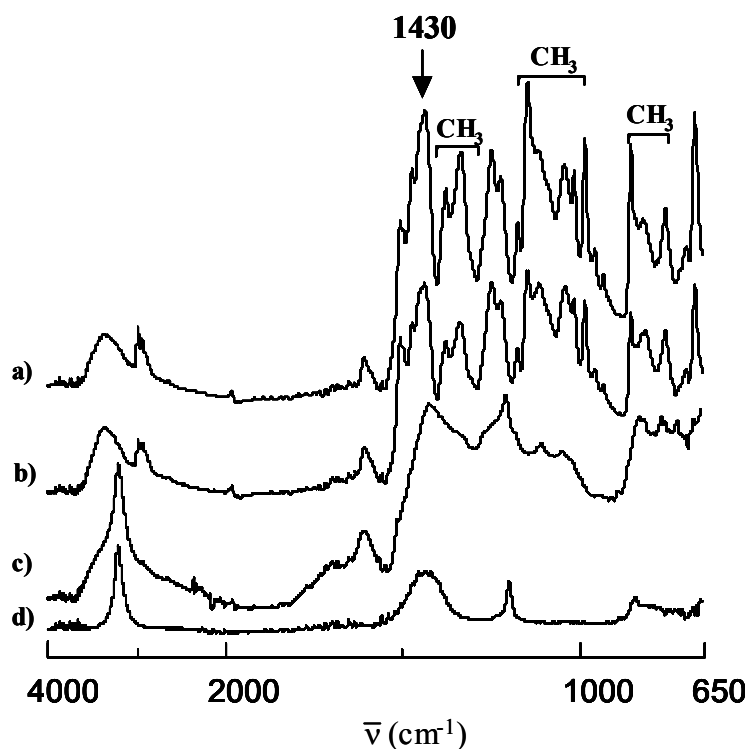
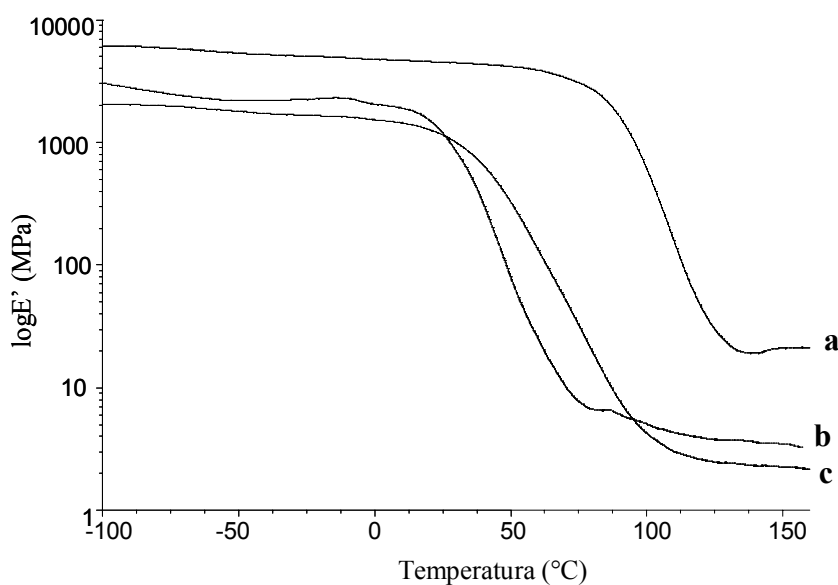


Figura 3.18. Espectros de absorbancia de FTIR de la degradación de la resina ENC-A3, **a:** resina curada, **b:** resina después de un calentamiento a 160°C (durante 2h), **c:** a 360°C (durante 1h), **d:** a 550°C (durante 1h)

Por tanto, la suposición que se había realizado durante la discusión de los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico, se corrobora con estos resultados de FTIR, es decir, parte del compuesto organoborado se pierde durante la degradación. La muestra después de un calentamiento a 550°C durante 1h (espectro **d**), muestra las bandas de absorción típicas del ácido bórico: la vibración de tensión del O-H a 3200 cm^{-1} y del B-O a 1430 cm^{-1} . Por tanto, en el residuo final hay una pequeña cantidad de ácido bórico, pero con una concentración muy inferior a la introducida.

Se llevó a cabo mediante DMTA el estudio de las propiedades dinamomecánicas de las dos familias de resinas: ENC-A, ENC-A1, ENC-A2, ENC-A3 y ENC-B, ENC-B1, ENC-B2, ENC-B3.

En la figura 3.19 y 3.20, se muestra la representación gráfica de los módulos de almacenamiento frente a la temperatura de las dos familias de resinas epoxi-novolaca, A y B, respectivamente. No se pudieron determinar las propiedades de las resinas más modificadas (ENC-A3 y ENC-B3) mediante la mordaza “3-Point Bending”, debido a la flexibilidad del material, pero si se pudieron determinar sus valores de Tg mediante la mordaza “Shear Sandwich”.





II.4. Parte Experimental

Reactivos y disolventes

Los reactivos utilizados en la síntesis de los diferentes compuestos, fueron los siguientes:

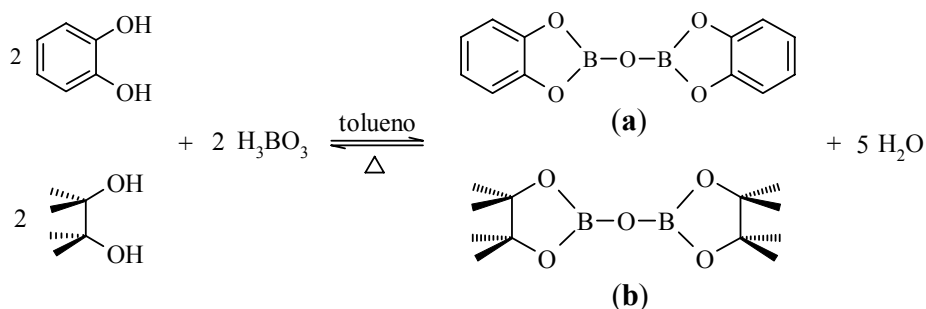
- Ácido bórico: Panreac
- Catecol: Aldrich
- Pinacol: Aldrich
- 2,6-Dimetilfenol: Aldrich
- Novolaca comercial (IQUO18075): cedida por Aismalibar S.A.
- Hexametilentetraamina (HMTA): Aldrich
- Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA): Aldrich
- Epiclorhidrina (ECH): Fluka
- Cloruro de benziltrimetilamonio (BTMA): Fluka
- Trifluoruro de boro monoetilamina (BF₃· MEA): Aldrich
- Sulfato de magnesio anhidro: Panreac

Los reactivos se usaron tal y como se recibieron y los disolventes de uso habitual en el laboratorio, fueron destilados y secados con los agentes desecantes adecuados en cada caso.

El tamiz molecular de 4Å en perlas, se activó calentándolo a 300°C durante 24 horas y posteriormente se enfrió bajo argón.

Modificación de resinas novolaca con boro

Síntesis del óxido de bis(benzo-1,3,2-dioxaborolanilo) (a) y del óxido de bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolanilo) (b)¹¹²



En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un Dean-Stark, una mezcla de catecol (15.4 g, 0.14 mol) o pinacol (16.5 g, 0.14 mol), ácido bórico (8.7 g, 0.14 mol) y tolueno (50 ml), se calentó a 110°C con agitación continua durante 4h o 6h respectivamente, eliminando el agua azeotrópicamente. El tolueno se eliminó a presión reducida y el producto se purificó mediante sublimación obteniendo un polvo blanco en ambos casos. Se obtuvieron 16.9 g de (a) con R= 95% o 17.5 g de (b) con R= 92%.

(a) ¹H-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 7.24 (4H, dd), 7.13 (4H, dd)

¹³C-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 147.5 (C), 122.9 (CH), 112.5 (CH)

¹¹B-RMN (CDCl₃/BF₃·OEt₂, δ, ppm): 22.6

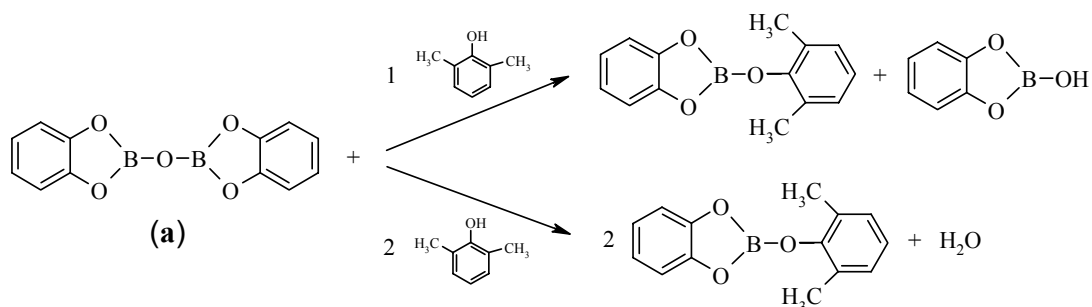
(b) ¹H-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 1.18 (24H, s)

¹³C-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 82.7 (C), 22.2 (CH₃)

¹¹B-RMN (CDCl₃/BF₃·OEt₂, δ, ppm): 20.3

¹¹² A. Lang, J. Knizek, H. Nöth, S. Shur, M. Thomann, *Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 901 (1997)

Síntesis de 2-(2,6-dimetilfenoxi)-benzo-[1,3,2]dioxaborolano



El éster borónico deseado se obtuvo a partir de 2,6-dimetilfenol y (a) usando relaciones molares (1:1) y (2:1) respectivamente, es decir, una relación molar de OH:B de (1:2) y (1:1).

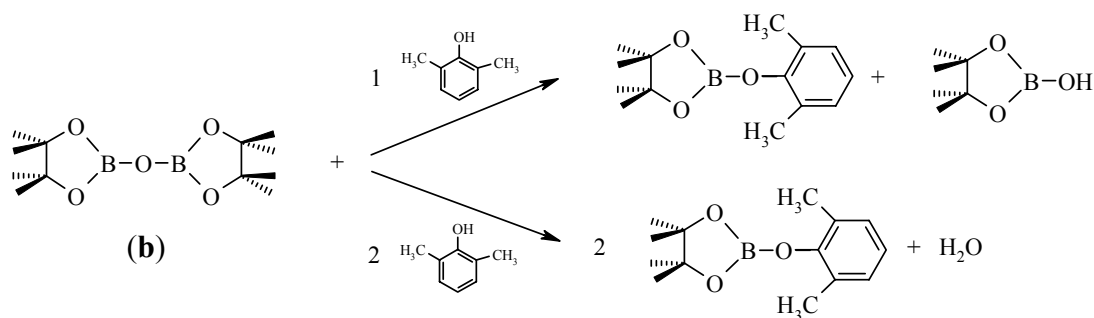
En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un Soxhlet, relleno de tamiz molecular 4Å y conectado a un condensador con un tubo de cloruro de calcio, se adicionó 2,6-dimetilfenol (6.1 g, 0.05 mol o 12.2 g, 0.1 mol), (a) (12.7 g, 0.05 mol) y tolueno anhidro (60 ml) y se llevó a reflujo con agitación durante 2h o 4h. Después de la eliminación del disolvente a presión reducida, el producto se obtuvo como un aceite marrón.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 7.00 (2H, dd), 6.97 (2H, d), 6.91 (2H, dd), 6.88 (1H, t), 2.14 (6H, s)

¹³C-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 149.8 (C), 147.7 (C), 129.0 (C), 124.5 (CH), 123.1 (CH), 122.8 (CH), 112.7 (CH), 16.6 (CH₃)

¹¹B-RMN (CDCl₃/BF₃·OEt₂, δ, ppm): 22.4

Síntesis de 2-(2,6-dimetilfenoxi)-4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano



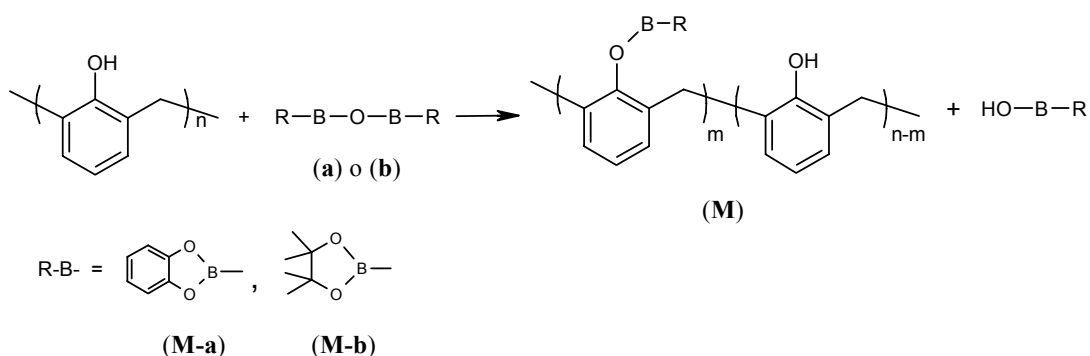
Este compuesto se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que en el éster borónico anterior, pero usando 2,6-dimetilfenol (6.1 g, 0.05 mol o 12.2 g, 0.1 mol) y (b) (13,5 g, 0.05 mol). El producto se obtuvo después de 8h o 24h de reacción como un aceite marrón.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 6.99 (2H, d), 6.88 (1H, t), 2.20 (6H, s), 1.27 (12H, s)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 150.5 (C), 128.4 (C), 123.4 (CH), 120.1 (CH), 83.3 (C), 24.8 (CH_3), 16.8 (CH_3)

$^{11}\text{B-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, δ , ppm): 20.2

Síntesis de resinas novolaca modificadas con boro



La resina novolaca comercial se modificó con **(a)** o **(b)** usando dos relaciones molares de OH:B (1:2) y (1:1) obteniéndose **(M-a)** y **(M-b)**. Estas modificaciones se llevaron a cabo por un procedimiento similar a la síntesis anterior, pero en este caso, utilizando dioxano/tolueno en una relación 1/3 (v/v), debido a la baja solubilidad de la resina en tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y bajo reflujo durante 48h. Después de la eliminación del disolvente a presión reducida, el producto se obtuvo como un fino polvo anaranjado.

Mediante este procedimiento, pero adicionando la cantidad necesaria de **(a)**, se obtuvieron resinas novolaca modificadas con grados de modificación del 5, 25, 50 y 65%.

Novolaca comercial

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 9.8-8.2 (m), 7.1-6.5 (m), 4.0-3.4 (m)

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 160-152 (C), 133-112 (CH), 40-25 (CH_2)

FT-IR (cm^{-1}): 3400 (vib. tensión O-H), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1500-1300 (vib. flexión O-H), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático)

(M-a)

^1H -RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 9.2-8.7 (m), 7.1-6.5 (m), 4.0-3.4 (m)

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 164-152 (C), 133-112 (CH), 40-25 (CH_2)

^{11}B -RMN (DMSO- d_6 / $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, δ , ppm): 22.5

FT-IR (cm^{-1}): 3400 (vib. tensión O-H), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1500-1300 (vib. flexión O-H), 1430 (vib. tensión B-O), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático), 650 (vib. flexión B-O)

(M-b)

^1H -RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 9.6-9.0 (m), 7.2-6.4 (m), 4.0-3.2 (m), 1.2 (m)

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 164-152 (C), 133-112 (CH), 82 (C), 40-25 (CH_2), 24 (CH_3)

^{11}B -RMN (DMSO- d_6 / $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, δ , ppm): 20.2

FT-IR (cm^{-1}): 3400 (vib. tensión O-H), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1500-1300 (vib. flexión O-H), 1430 (vib. tensión B-O), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático), 650 (vib. flexión B-O)

Entrecruzamiento de las resinas novolaca modificadas

Entrecruzamiento con HMTA

Las resinas novolaca con diferente grado de modificación, obtenidas a partir de la modificación de la resina comercial con el derivado del catecol (**a**), se entrecruzaron con un 9% en peso de HMTA. En la tabla 1 se recogen los datos de temperaturas, tiempos de curado y postcurado.

Tabla 1. Datos del curado con HMTA de las novolacas modificadas

*Resina	T^a (°C), t (min) Curado	T^a (°C), t (min) Postcurado
MH	145, 120	165, 90
MH-1	145, 120	165, 90
MH-2	150, 120	170, 90
MH-3	150, 120	170, 90
MH-4	150, 120	170, 90

*Nov. comercial: MH, nov. modificadas al 5%: MH-1, 25%: MH-2, 50%: MH-3, 65%: MH-4

El entrecruzamiento de las muestras se llevó a cabo mediante moldeo por compresión, utilizando una prensa hidráulica manual equipada con dos platos calefactores refrigerados con agua. De esta forma, se obtuvieron muestras homogéneas y con las dimensiones adecuadas para posteriormente poder realizar análisis termodinamomecánico y ensayos de retardancia a la llama mediante el LOI.

Previamente se reblandecieron las muestras a 90°C y se mezclaron con agitación manual con el endurecedor durante 15 minutos. Posteriormente, el polvo fino obtenido con la ayuda de un mortero y desgasificado por tratamiento a 90 °C a vacío durante 30

minutos, se colocó en un marco de acero cuadrado de 65 x 65 x 3 mm³ sostenido entre dos placas de acero de 77 x 77 x 6 mm³. Para evitar la adhesión de la muestra en el acero, se utilizó papel de teflón de 0.3 mm de espesor entre el marco y las dos placas. El curado se realizó aplicando 0.1 MPa de presión, pero ésta se dejaba de aplicar a cada intervalo de temperatura para eliminar volátiles, es decir, inicialmente se subió la temperatura a 20°C/ min hasta alcanzar los 100°C y se mantuvo durante 5 minutos sin presión, posteriormente, se subió a 145 o 150°C y transcurridos los 10 minutos a esta temperatura, se volvió a eliminar la presión hasta que se dejó de observar el desprendimiento de volátiles. Finalmente, se acabó de curar y postcurar las muestras, bajo presión y durante el tiempo establecido.

MH

FT-IR (cm⁻¹): 3400 (vib. tensión O-H), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1500-1300 (vib. flexión O-H), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático)

MH-1, -2, -3, -4

FT-IR (cm⁻¹): 3400 (vib. tensión O-H), 1670 (vib. tensión C=N), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1500-1300 (vib. flexión O-H), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático)

Entrecruzamiento con DGEBA

Las diferentes resinas novolaca modificadas con el derivado del catecol (**a**), se entrecruzaron con DGEBA mediante una relación molar fenol/ epoxi (1/1). En el caso del entrecruzamiento de la novolaca comercial se adicionó un 1% del iniciador BF₃·MEA. En la tabla 2 se recogen los datos del curado para cada resina, es decir, la cantidad de agente entrecruzante en % en peso, además de la temperatura y tiempo de curado.

El entrecruzamiento de las muestras se llevó a cabo mediante moldeo por compresión, utilizando el mismo procedimiento que en el curado con HMTA. Pero en este caso, las muestras se mezclaron y reblandecieron con el endurecedor a 60°C durante 15 minutos. Posteriormente, se desgasificaron por tratamiento a 60°C durante 1 hora.

Tabla 2. Datos del curado con DGEBA de las novolacas modificadas

*Resina	Epoxi (%)	T^a (°C), t (min) Curado
MD	16	165, 180
MD-1	15.2	90, 180
MD-2	12.0	85, 180
MD-3	8.0	70, 180
MD-4	5.6	70, 180

*Nov. comercial: MD, nov. modificadas al 5%: MD-1, 25%: MD-2, 50%: MD-3, 65%: MD-4

MD

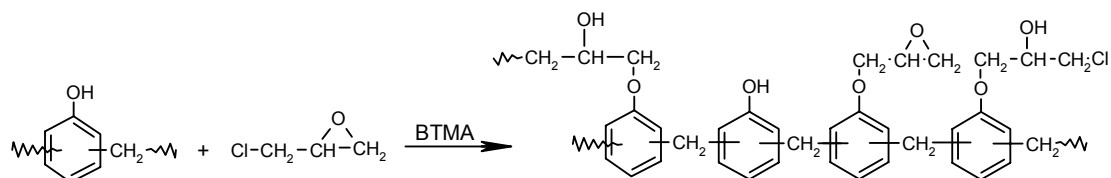
FT-IR (cm⁻¹): 3060-3020 (vib. tensión C-H aromático), 2940-2845 (vib. tensión C-H de CH₂), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático)

MD-1, -2, -3, -4

FT-IR (cm⁻¹): 3060-3020 (vib. tensión C-H aromático), 2940-2845 (vib. tensión C-H de CH₂), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1430 (vib. tensión B-O), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático), 650 (vib. flexión B-O)

Modificación de resinas epoxi-novolaca con boro

Síntesis de resinas epoxi-novolaca



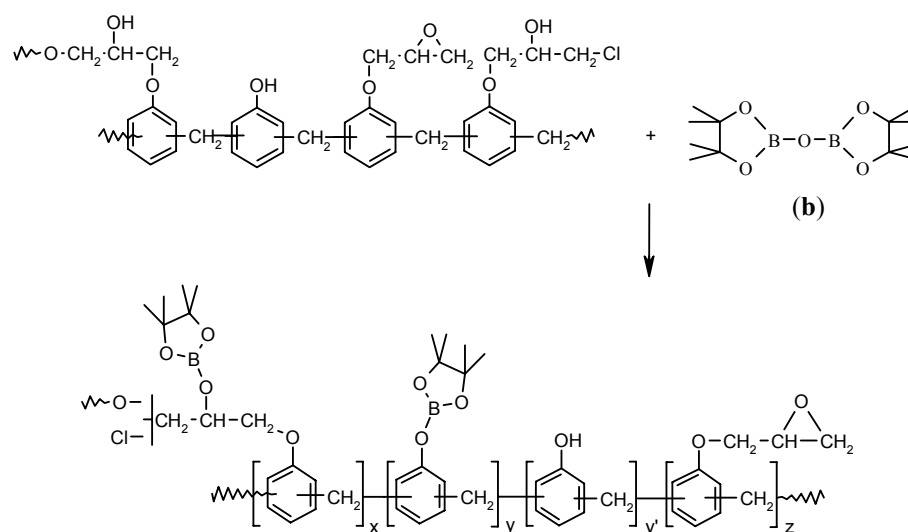
En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un refrigerante, una mezcla de novolaca comercial (10 g, 1 mol), BTMA (0.016 g, 1% respecto OH) y epiclorhidrina (221 ml, 30 mol), se calentaron a 117°C con agitación continua durante 12 min o 60 min, obteniéndose dos resinas con diferente grado de modificación. La epiclorhidrina en exceso se eliminó a presión reducida y el catalizador (BTMA) por extracción con agua. Después de la eliminación del disolvente a presión reducida, se obtuvo un polvo amarillento en ambos casos. Se obtuvieron 13.5 g y 12.3 g, respectivamente. Las resinas sintetizadas (**EN-A** y **EN-B**) presentaban un 65 y 85% de modificación.

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 9.6-8.0 (m), 7.2-6.4 (m), 5.6-5.2 (m), 4.4-3.4 (m), 3.4-3.0 (m), 2.8-2.4 (m)

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 164-152 (C), 140-112 (CH), 72 (CH), 68 (CH, CH_2), 48 (CH), 45 (CH_2), 40 (CH_2), 39-25 (CH_2)

FT-IR (cm^{-1}): 3400 (vib. tensión O-H), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1500-1300 (vib. flexión O-H), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 914 (vib. tensión C-O anillo epoxi), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático)

Síntesis de resinas epoxi-novolaca con boro



Las dos resinas epoxi-novolaca sintetizadas anteriormente, se modificaron con el derivado de pinacol **(b)** para obtener resinas con un contenido de boro entre 1 y 4%.

En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un Soxhlet, relleno de tamiz molecular 4Å y conectado a un condensador con un tubo de cloruro de calcio, se adicionaron las resinas epoxi-novolaca (3 g), **(b)** (0.7, 1.4, 2.8 g) o (0.5, 1.1, 2.1 g); tolueno anhidro (60 ml) y se llevó a reflujo con agitación durante 48h. Después de la eliminación del disolvente a presión reducida, se obtuvieron sólidos con diferentes tonalidades naranja (EN-A1, EN-A2, EN-A3 y EN-B1, EN-B2, EN-B3).

FT-IR (cm^{-1}): 3400 (vib. tensión O-H), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1500-1300 (vib. flexión O-H), 1470-1435 (vib. flexión antisimétrica C-H del CH_3), 1430 (vib. tensión B-O), 1383 y 1368 (vib. flexión simétrica C-H del CH_3), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 914 (vib. tensión C-O anillo epoxi), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático), 650 (vib. flexión B-O)

Entrecruzamiento térmico con BF₃· MEA

Las diferentes resinas epoxi-novolaca, se entrecruzaron térmicamente con un 1% en peso de BF₃· MEA. En la tabla 3 se recogen los datos del curado para cada resina.

Tabla 3. Datos del entrecruzamiento térmico de las resinas epoxi-novolaca

*Resina	T^a (°C), t (min) Curado	T^a (°C), t (min) Postcurado
ENC-A	170, 180	210, 60
ENC-A1	160, 180	200, 60
ENC-A2	160, 180	200, 60
ENC-A3	160, 180	200, 60
ENC-B	155, 180	195, 60
ENC-B1	150, 180	190, 60
ENC-B2	150, 180	190, 60
ENC-B3	150, 180	190, 60

*Resinas epoxi-novolaca curadas sin modificar: ENC-A y ENC-B, y modificadas con boro: ENC-A1 (1.4%), ENC-A2 (2.4%), ENC-A3 (3.8%) y ENC-B1 (1.2%), ENC-B2 (2.0%), ENC-B3 (3.3%)

El entrecruzamiento de las muestras se llevó a cabo por moldeo por compresión, utilizando el mismo procedimiento que en el curado con HMTA o DGEBA de las resinas novolaca modificadas. Previamente al entrecruzamiento, las muestras se desgasificaron por tratamiento a 90°C durante 1 hora.

ENC-A y ENC-B

FT-IR (cm⁻¹): 3060-3020 (vib. tensión C-H aromático) 2940-2845 (vib. tensión C-H de CH₂), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático)

ENC-A1, -A2, -A3 y ENC-B1, -B2, -B3

FT-IR (cm^{-1}): 3060-3020 (vib. tensión C-H aromático) 2940-2845 (vib. tensión C-H de CH_2), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1470-1435 (vib. flexión antisimétrica C-H de CH_3), 1430 (vib. tensión B-O), 1383 y 1368 (vib. flexión simétrica C-H de CH_3), 1200-1000 (vib. tensión C-O), 850-700 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático), 650 (vib. flexión B-O)

Parte 2



III. Polímeros Estirénicos

Introducción y antecedentes

El estireno o vinilbenceno ($C_6H_5CH=CH_2$) es uno de los monómeros vinílicos de mayor producción. Es muy reactivo y homopolimeriza o copolimeriza con facilidad con ácidos fuertes y peróxidos como iniciadores de la reacción de polimerización¹¹³. Puede reaccionar violentamente si las condiciones de polimerización no se controlan debidamente, con lo que el monómero es inhibido con productos como el *p-terc*-butilcatecol. Este inhibidor necesita trazas de oxígeno para ser eficaz, por tanto para evitar la prepolimerización, el monómero debe de mantenerse frío y con niveles de inhibidor y oxígeno adecuados.

El poliestireno (PS) junto con sus derivados pueden actuar como centros electrodonadores o electro-aceptores con lo que además de polimerizar por vía radical pueden ser polimerizados por vía iónica bajo diversas condiciones de reacción¹¹⁴. Sin embargo, el método de polimerización radical es el más empleado comercialmente para la producción de poliestireno. La iniciación puede ser por vía térmica o mediante la utilización de iniciadores de tipo radicalario tales como peróxidos, azocompuestos, perésteres o perácidos. El estireno por si mismo puede generar radicales libres durante su calentamiento para iniciar la reacción de polimerización, dando polímeros de alto peso molecular con altas conversiones, sin necesidad de la presencia de un iniciador.

La polimerización radical de estireno puede realizarse por cualquiera de las técnicas conocidas para las reacciones de polimerización por adición: masa, solución, suspensión o emulsión, siendo las tres primeras las más utilizadas comercialmente. La polimerización aniónica se utiliza fundamentalmente para la obtención de copolímeros de bloque tales como cauchos de poli(estireno-co-isopreno) o poli(estireno-co-butadieno), en la obtención de poliestirenos con grupos finales funcionalizados o reactivos que puedan dar lugar a la obtención de polímeros dendríticos, o copolímeros de injerto o bien ser utilizados en posteriores polimerizaciones como un

¹¹³ K.E. Coulter, H. Kehde, B.F. Hiscock, Styrene and Related Monomers in E.C. Leonard, Ed. Vinyl Monomers. Wiley-Interscience, New York (1969)

¹¹⁴ G. Odian, Principles of Polymerisation, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1991)

macromonómero¹¹⁵. Los usos comerciales de poliestireno catiónico son prácticamente inexistentes debido a la baja temperatura de polimerización requerida, la dificultad en el control del peso molecular y en la eliminación de los restos del catalizador. La polimerización de poliestireno con catalizadores de coordinación da lugar a polímeros estereorregulares. Así, se puede obtener poliestireno altamente isotáctico a partir de catalizadores obtenidos por reacción de alquilos de aluminio con tetracloruro de titanio.

El estireno puede copolimerizar con una gran variedad de monómeros, lo que amplía notablemente su uso y aplicaciones. Los copolímeros de mayor producción son: estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-metacrilato de metilo (SMMA), estireno-butadieno (SBR), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), estireno-anhídrido maleico (SMA), estireno-divinilbenceno (SDVB) y estireno- α -metilestireno (SAMS)¹¹⁶.

El polibutadieno o el poliisopreno se puede incorporar al poliestireno con objeto de mejorar su resistencia al impacto dando lugar a productos comerciales que se conocen como poliestirenos de alto impacto (HIPS)¹¹⁷.

Otro campo de aplicación son las espumas de poliestireno. Se han descrito numerosos procesos en los últimos 50 años para la preparación de estas espumas, utilizadas en un gran número de aplicaciones. En general, el procedimiento está basado en la adición a la resina polimérica de compuestos que por descomposición generan elementos gaseosos capaces de provocar la expansión, o bien hidrocarburos de bajo punto de ebullición que durante el proceso de transformación o por moldeo en caliente originan la expansión del material.

Los polímeros estirénicos presentan una gran versatilidad de uso. El poliestireno se utiliza en juguetes, ordenadores, accesorios de cocina, decoración, etc. Los copolímeros SAN, encuentran aplicaciones en el sector técnico como electrónica, carcasas para electrodomésticos y acumuladores, bobinas para cintas magnetofónicas,

¹¹⁵ M.J. Folkes. Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier Applied Publishers, Ltd., Barking, UK (1985)

¹¹⁶ A. Davis, D. Sims, Weathering of Polymers, Applied Science Publishers, London (1983)

¹¹⁷ Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterisation, Reactions & Applications. Edited by G. Allen and J.C. Bevington. Pergamon Press (1989)

etc. Los copolímeros SBR se utilizan como recubrimientos de látex, los cuales presentan una excelente adhesión a fibras textiles y se emplean en la industria en la fabricación de alfombras y enmoquetados. El HIPS puede ser moldeado y por su reducido coste, transformación rápida, estabilidad de formas y rigidez elevada, tiene amplias aplicaciones en artículos domésticos, embalajes, vasos, electrodomésticos, etc. Las espumas de PS se utilizan para envoltorios, como aislante, como sustitutivos o complementos de madera en la fabricación de muebles y en la industria del automóvil.

Generalmente, se confiere al poliestireno propiedades retardantes a la llama, adicionando aditivos aromáticos o cicloalifáticos bromados (como el tetrabromuro de acetileno o el hexabromociclododecano). Estos compuestos presentan una limitada estabilidad térmica (~ a 200°C), pero suficiente para las aplicaciones del poliestireno. Estos compuestos de bromo también se pueden emplear con un sinérgico, como es el caso del óxido de antimonio, que permite concentraciones más bajas de los aditivos totales para alcanzar la efectividad requerida, además de permitir una reducción de costes¹¹⁸. Sin embargo, como anteriormente se ha comentado, estos compuestos retardantes a la llama incrementan las cantidades de humo y productos de descomposición tóxicos que se desprenden durante la combustión del material, especialmente dibenzofuranos y dibenzodioxinas polibromadas, además de la liberación de gases fuertemente ácidos como el HBr. En consecuencia, representan un peligro de contaminación ambiental, además de perjudicar el material por corrosión. Por otra parte, como también se ha comentado anteriormente, los aditivos presentan una serie de desventajas solventadas cuando el grupo responsable de la retardancia a la llama se encuentra enlazado covalentemente al polímero.

Actualmente, las investigaciones se centran en la búsqueda de retardantes a la llama reactivos, libres de halógenos, que respeten el medio ambiente y no resulten agresivos. En este sentido, se han descrito copolimerizaciones de estireno y metil metacrilato con compuestos organofosforados¹¹⁹⁻¹²² y con compuestos de silicio¹²³.

¹¹⁸ J. R. Ebdon, M.S. Jones, Flame Retardants, Polymeric Materials Encyclopedia, Vol.4, p. 2412, Ed. J.C. Salomone, CRC Press (1996)

¹¹⁹ J. R. Ebdon, D. Price, B. J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G. J. Milnes, L. K. Cunliffe, *Polym. Degrad. Stabil.*, **69**, 267 (2000)

También se ha descrito la modificación química de poliestireno con compuestos organoborados¹⁶. Con el mismo objetivo y teniendo en cuenta los antecedentes, en este trabajo, se propone la obtención de polímeros con boro químicamente enlazado, vía homopolimerización de monómeros vinílicos borados y por copolimerización de estos monómeros vinílicos con estireno.

Resultados y discusión

III.1. Síntesis y polimerización de monómeros estirénicos monofuncionales con boro

Se realizó una revisión bibliográfica con la finalidad de obtener de forma simple un monómero estirénico con boro, que posteriormente se homo y copolimerizaría con estireno. Así, para introducir la unidad estirénica se eligió el cloruro de 4-vinilbencilo y como reactivo borado, el ácido fenilborónico, ya que presenta una elevada estabilidad térmica e hidrolítica.

Además del compuesto estirénico con boro, se sintetizó el monómero homólogo sin él, para posteriormente homo y copolimerizar con estireno, y así, poder comparar sus propiedades con los polímeros con boro.

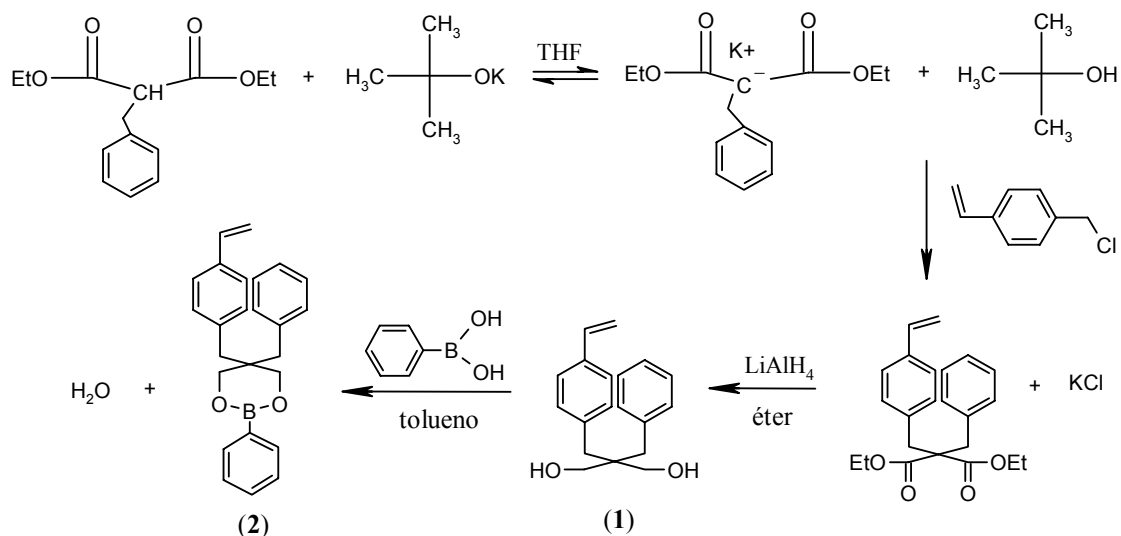
En el esquema 1.1 se muestra la síntesis del compuesto estirénico con boro, el 5-bencil-2-fenil-5-(4-vinilbencil)-[1,3,2]dioxaborinano (**2**) y el correspondiente sin boro, el 2-bencil-2-(4-vinilbencil)propano-1,3-diol (**1**).

¹²⁰ 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)

¹²¹ D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 227 (2002)

¹²² D. Price, K. J. Bullett, L. K. Cunliffe, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, *Polym. Degrad. Stabil.*, **88**, 74 (2005)

¹²³ J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 181 (2004)



Esquema 1.1. Síntesis de los monómeros vinílicos

El compuesto estirénico sin boro, se realizó mediante dos etapas de reacción bien establecidas¹²⁴ y con buen rendimiento. La primera etapa, consiste en la obtención del enolato del bencilmalonato de dietilo en presencia de una base, *tert*-butóxido de potasio, el cual posteriormente reacciona con un exceso de cloruro de 4-vinilbencilo para dar el 2-bencil-2-(4-vinilbencil)malonato de dietilo. La segunda etapa, consiste en la reducción del éster con tetrahidruro de litio y aluminio dando lugar al diol correspondiente (1). Este compuesto se caracterizó por análisis elemental, espectrometría de masas, FT-IR y RMN de ¹H y ¹³C.

El monómero estirénico con boro (2), se llevó a cabo por esterificación del ácido fenilborónico con el diol (1), teniendo en cuenta la reactividad de este compuesto frente a alcoholes¹²⁵. El producto resultante se caracterizó igualmente por análisis elemental, espectrometría de masas, FT-IR y RMN de ¹H y ¹³C.

En la figura 1.1 se muestran los espectros de absorbancia de FT-IR del compuesto estirénico con boro (espectro a) y del diol (espectro b). Como se puede observar, ambos

¹²⁴ H. Kamogawa, T. Hirose, M. Nanasawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **56**, 3517 (1983)

¹²⁵ A. Davis, I. Turchi, B. Maryanoff, R. Hutchins, *J. Org. Chem.*, **37**, 1583 (1972)

espectros muestran, entre otras bandas, la banda característica de absorción de la vibración de tensión del doble enlace C=C vinílico, a 1630 cm^{-1} , la banda de absorción correspondiente a la vibración de tensión del doble enlace C=C aromático en el plano, a 1600 y 1500 cm^{-1} y las bandas de vibración de tensión del enlace C-H aromático desde 3080 a 3030 cm^{-1} . Como bandas diferenciadoras, en el espectro del diol se observa la banda de absorción de la vibración de tensión del enlace O-H, a $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y para el compuesto de boro, se observa la vibración de tensión del enlace B-O a 1308 cm^{-1} (asignada a partir del espectro de absorbancia del ácido fenilborónico).

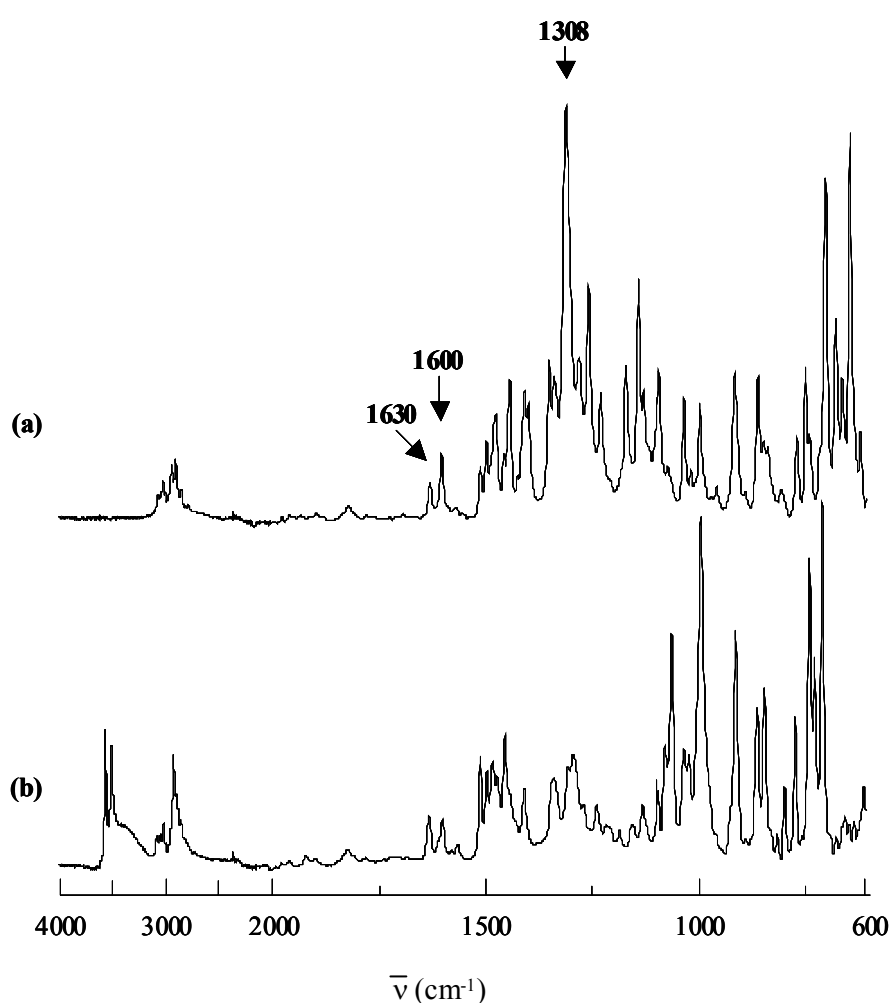


Figura 1.1. Espectros de absorbancia de FT-IR de los compuestos vinílicos, **a:** del organoborado y **b:** del diol

En la figura 1.2 y 1.3 se muestran los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C , respectivamente, del diol (**1**). En el espectro de RMN de ^1H , se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos por encima de 7 ppm, las señales típicas de los protones vinílicos entre 6.8 a 5.2 ppm, la señal de los protones en posición bencílica a 2.7 ppm y la de los protones metilol a 3.5 ppm, además de la señal de los protones hidroxílicos a 2.3 ppm. Las señales del espectro de RMN de ^{13}C , se asignaron mediante la realización de un DEPT y mediante cálculos empíricos¹²⁶.

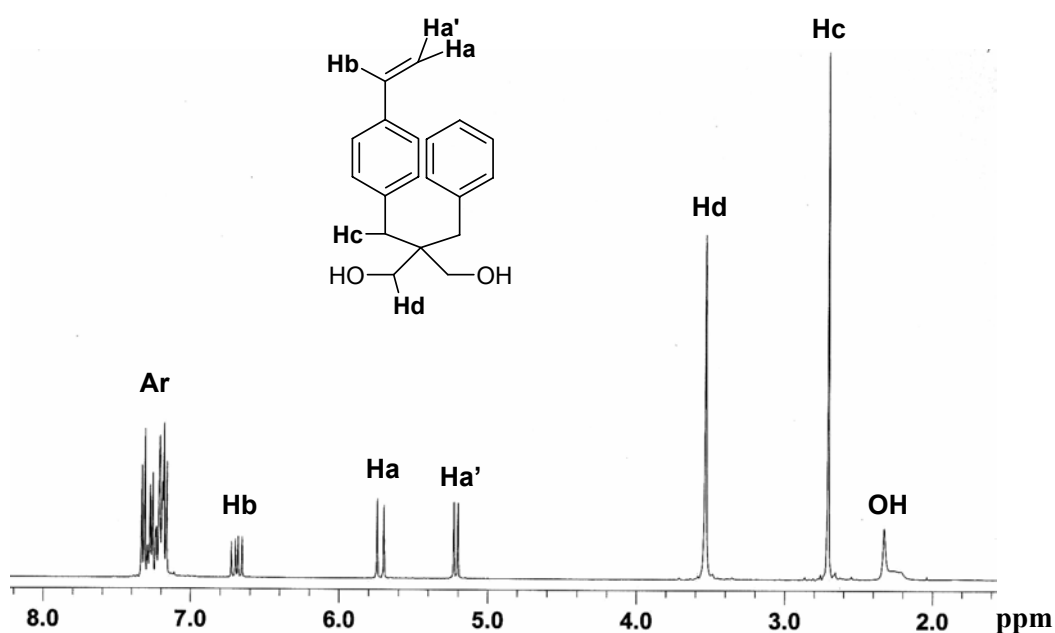


Figura 1.2. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del compuesto diol

¹²⁶ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tablas para determinación estructural por métodos espectroscópicos, 3^a Ed., Springer (1998)

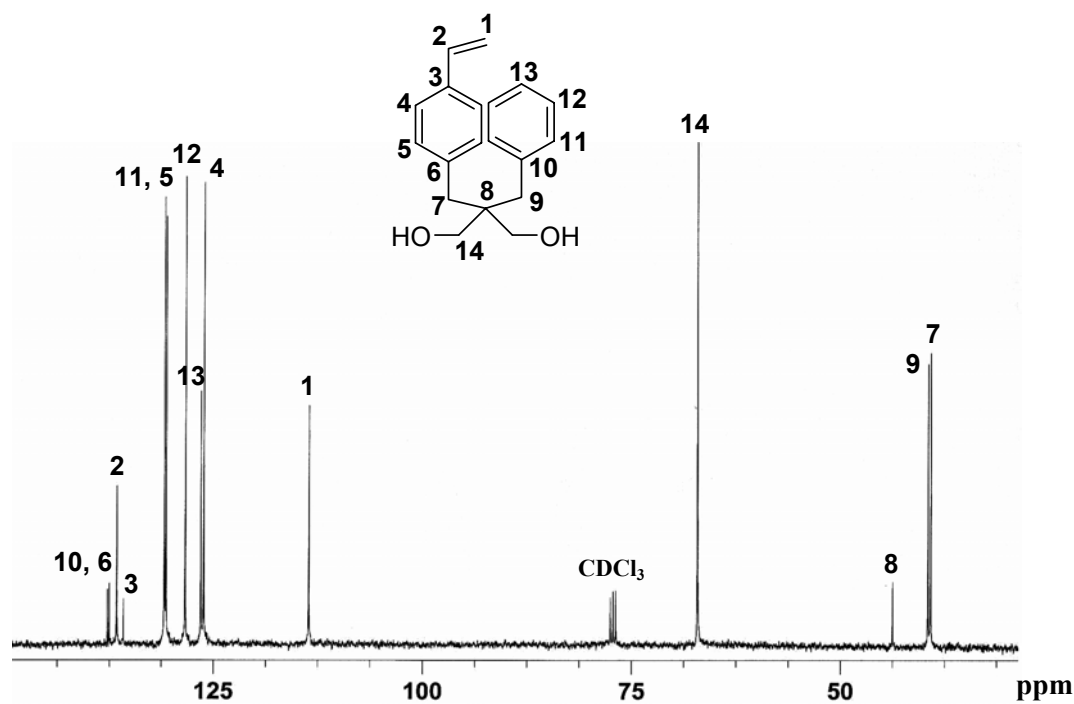


Figura 1.3. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) del compuesto diol

En la figura 1.4 y 1.5 se muestran los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C , respectivamente, del compuesto organoborado (2). En el espectro de RMN de ^1H , las diferencias observadas respecto al compuesto sin boro (1) son, la desaparición de la señal de los protones hidroxílicos, la mayor complejidad de las señales de los protones aromáticos, debido a la introducción de un nuevo anillo aromático y el desapantallamiento de los protones metileno (H_d), debido a que el boro retira densidad electrónica.

Como se puede observar en la figura 1.5, el número de señales de ^{13}C del compuesto organoborado, aumentan con respecto a las señales del diol, a parte de haber un desplazamiento de algunas señales. Asimismo las señales se asignaron mediante la realización de un DEPT y mediante cálculos empíricos¹²⁶.

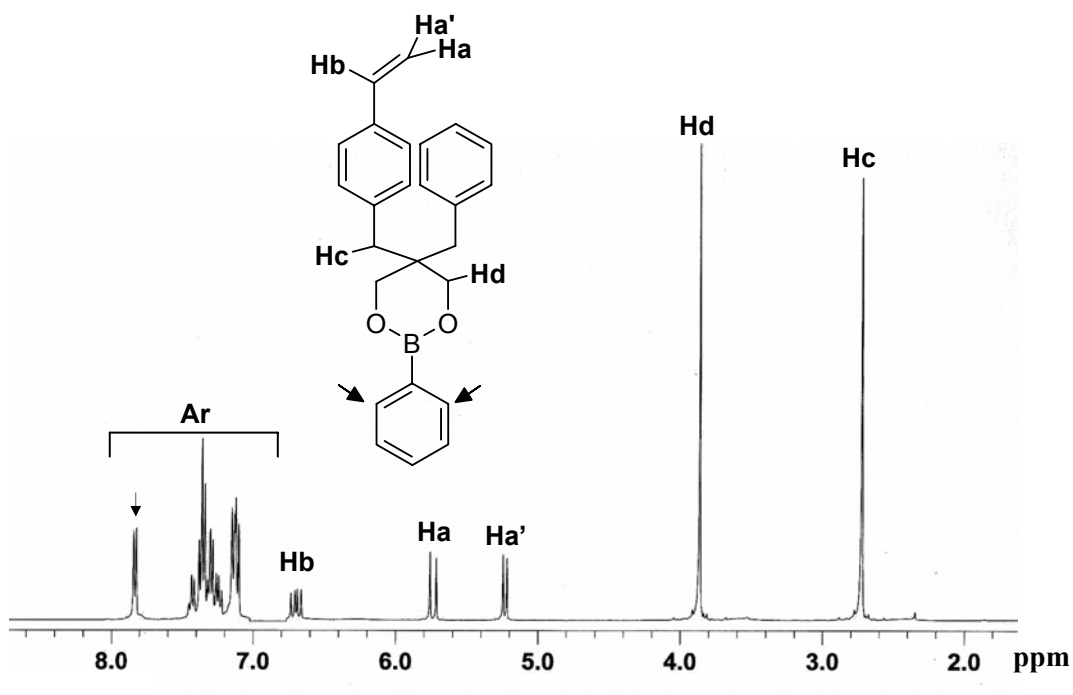


Figura 1.4. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del compuesto organoborado

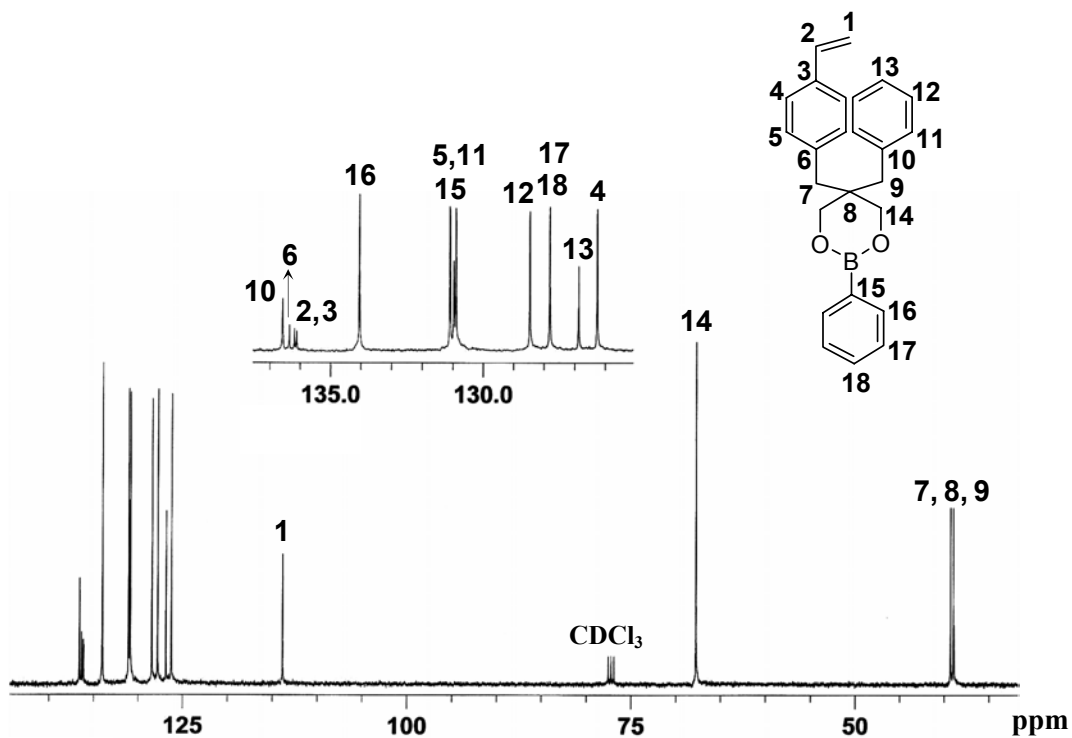
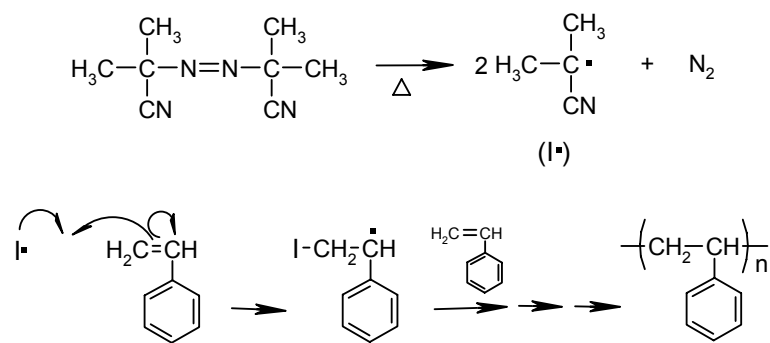


Figura 1.5. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) del compuesto organoborado

Una vez caracterizados los monómeros de partida, se realizó la homopolimerización de estos monómeros vinílicos mediante el procedimiento habitual seguido en la polimerización del estireno, es decir, mediante una polimerización radicalaria a 60°C en tolueno, utilizando como iniciador el 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN). Se sintetizó poliestireno como polímero de referencia en la determinación de las propiedades térmicas. Este polímero se caracterizó por FT-IR y RMN de ^1H y de ^{13}C . También, se determinó su peso molecular promedio mediante SEC, utilizando patrones de poliestireno, obteniendo valores de Mn: 71000 y Mw: 89000, y una polidispersidad de 1.2¹²⁷.

En el esquema 1.2 se muestra la reacción de polimerización del estireno por vía radicalaria, utilizando como iniciador el AIBN. Térmicamente tiene lugar la disociación homolítica del AIBN para dar radicales libres. Posteriormente, hay una adición de este radical a una molécula de monómero para formar una especie activa radicalaria, que reacciona con más moléculas de monómero en la etapa de propagación ocasionando el crecimiento de la cadena debido a las sucesivas adiciones. La etapa de terminación transcurre por reacciones bimoleculares entre radicales, reacciones que pueden producirse mediante combinación o mediante desproporcionamiento, o mediante una mezcla de ambos¹²⁸.

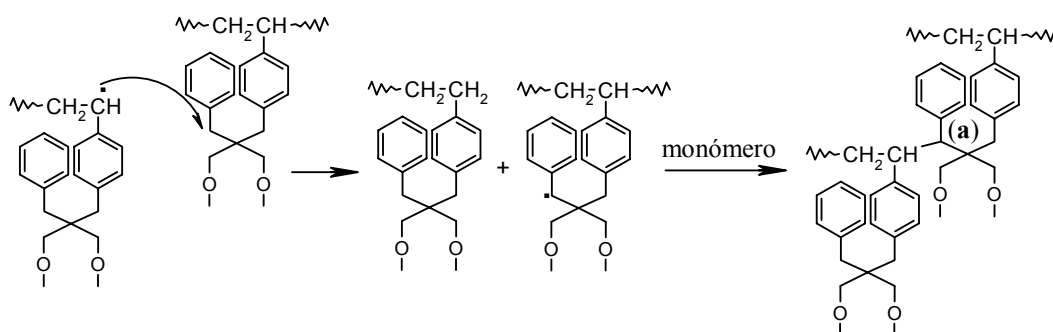


Esquema 1.2. Polimerización de estireno vía radicalaria

¹²⁷ Y. Einaga, T. Fujisawa, *Polymer*, **43**, 5105 (2002)

¹²⁸ A. Gallardo, A. E. Lozano, *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, Vol. 1, p. 37, Ed. CSIC, Madrid (2004)

Como ya se ha comentado, el homopolímero del monómero estirénico con boro y del diol, se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento y utilizando el mismo iniciador. En este caso sin embargo, los homopolímeros resultaron entrecruzados, puesto que no eran solubles en ningún disolvente aunque sí se hinchaban en algunos de ellos. Este entrecruzamiento, puede ser debido a reacciones de transferencia de cadena en posiciones reactivas como las bencílicas, que podrían generar nuevos radicales capaces de polimerizar^{129,130} (Esquema 1.3).



Esquema 1.3. Reacciones de transferencia de cadena

Con la finalidad de observar las reacciones de transferencia de cadena que pueden darse durante la polimerización, se realizó un espectro de RMN de correlación entre ¹H y ¹³C (gHSQC), para observar el nuevo carbono metínico (a) que se formaría en la posición bencílica, debido a la adición radicalaria en este centro activo. Sin embargo, no pudo detectarse esta señal puesto que cálculos empíricos indican que este nuevo carbono metínico presentaría el mismo desplazamiento químico que el carbono metínico de la cadena principal. Con el mismo objetivo, se realizó un estudio de polimerización mediante FTIR-ATR, que tampoco permitió extraer información debido a que continuamente se van formando nuevos enlaces C-H cuya banda de absorción no se diferencia de la banda del enlace C-H generado en la posición bencílica.

¹²⁹ C. A. Barson, J. C. Bevington, B. J. Hunt, *Polymer*, **39**, 1345 (1998)

¹³⁰ M. C. Davis, J. V. Dawkins, D. J. Hourston, *Polymer*, **46**, 1739 (2005)

En la figura 1.6 se muestran los espectros más significativos en la polimerización del monómero diol. Estos espectros, se han obtenido a partir de toda una secuencia de espectros realizados cada 30 segundos durante 3 horas.

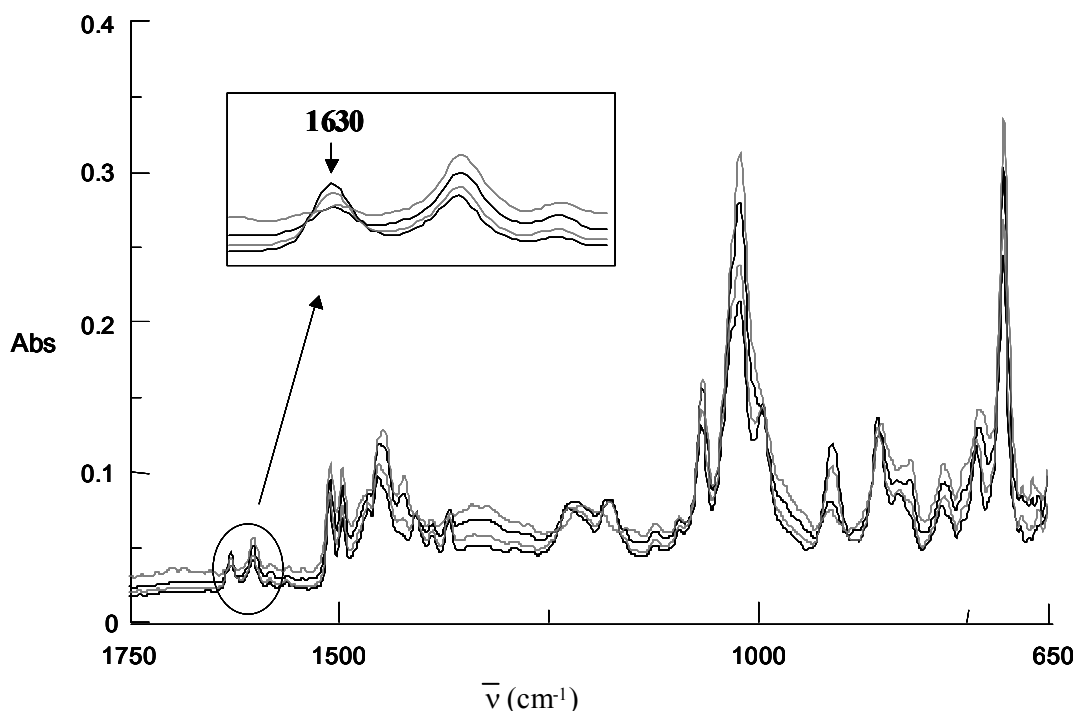


Figura 1.6. Secuencia de espectros de FT-IR de la polimerización del monómero estirénico diol a 70°C

Como se puede observar en la figura y como era de esperar, la principal banda de absorción que presenta cambios, es la banda de absorción de la vibración C=C vinílico, la cual disminuye muy rápidamente durante los primeros minutos de reacción, hasta la desaparición total al cabo de 2h.

Con el fin de realizar un estudio del efecto del boro en las propiedades de este tipo de polímeros, también se sintetizaron copolímeros en distinta proporción con estireno. Concretamente, se realizaron dos copolímeros con relaciones molares de monómeros de boro/estireno: 30/70 y 70/30, utilizando el mismo procedimiento que en la síntesis de los homopolímeros. También se sintetizaron los copolímeros a partir del monómero sin boro con estireno, utilizando las mismas relaciones molares que en el caso anterior.

Todos los homopolímeros y copolímeros, se caracterizaron por FT-IR y RMN de ^1H y ^{13}C (hinchándolos en unos casos en CDCl_3 y en otros en DMSO-d_6).

En la figura 1.7 se muestran los espectros de RMN de ^{13}C del poliestireno, del homopolímero del compuesto de boro y de los copolímeros de los monómeros de boro:estireno, en relaciones molares 70:30 y 30:70, en la región de 75 a 30 ppm. El espectro **a**, muestra las señales típicas de poliestireno atáctico, observándose claramente la sensibilidad del carbono metilénico, básicamente de tetrada y donde una de las secuencias de tetrada presenta una mayor sensibilidad de hexada¹³¹. En el espectro del homopolímero de boro (**b**), se observan nuevas señales con respecto al poliestireno y presenta una mayor complejidad. Estas señales han sido asignadas a partir del monómero de partida. Comparando los espectros **b** y **c** en la zona donde aparecen los carbonos metilénicos y metínicos, entre 75 y 30 ppm, se observa claramente que a mayor relación molar de estireno (espectro **c**, 30:70), la señal correspondiente al carbono metínico (**2**) del poliestireno, aumenta. Por tanto, las intensidades en las señales de carbono, corroboran la relación molar de cada monómero en el copolímero.

La sensibilidad en la tacticidad de los carbonos metilénicos, en el caso de los polímeros que contienen boro, no se observa claramente, debido a que los espectros se realizaron en estado gel en el disolvente deuterado y no por disolución como en el caso del poliestireno.

¹³¹ J. C. Randall, Polymer Sequence Determination. Carbon 13-NMR Method, p. 117, Academic Press (1977)

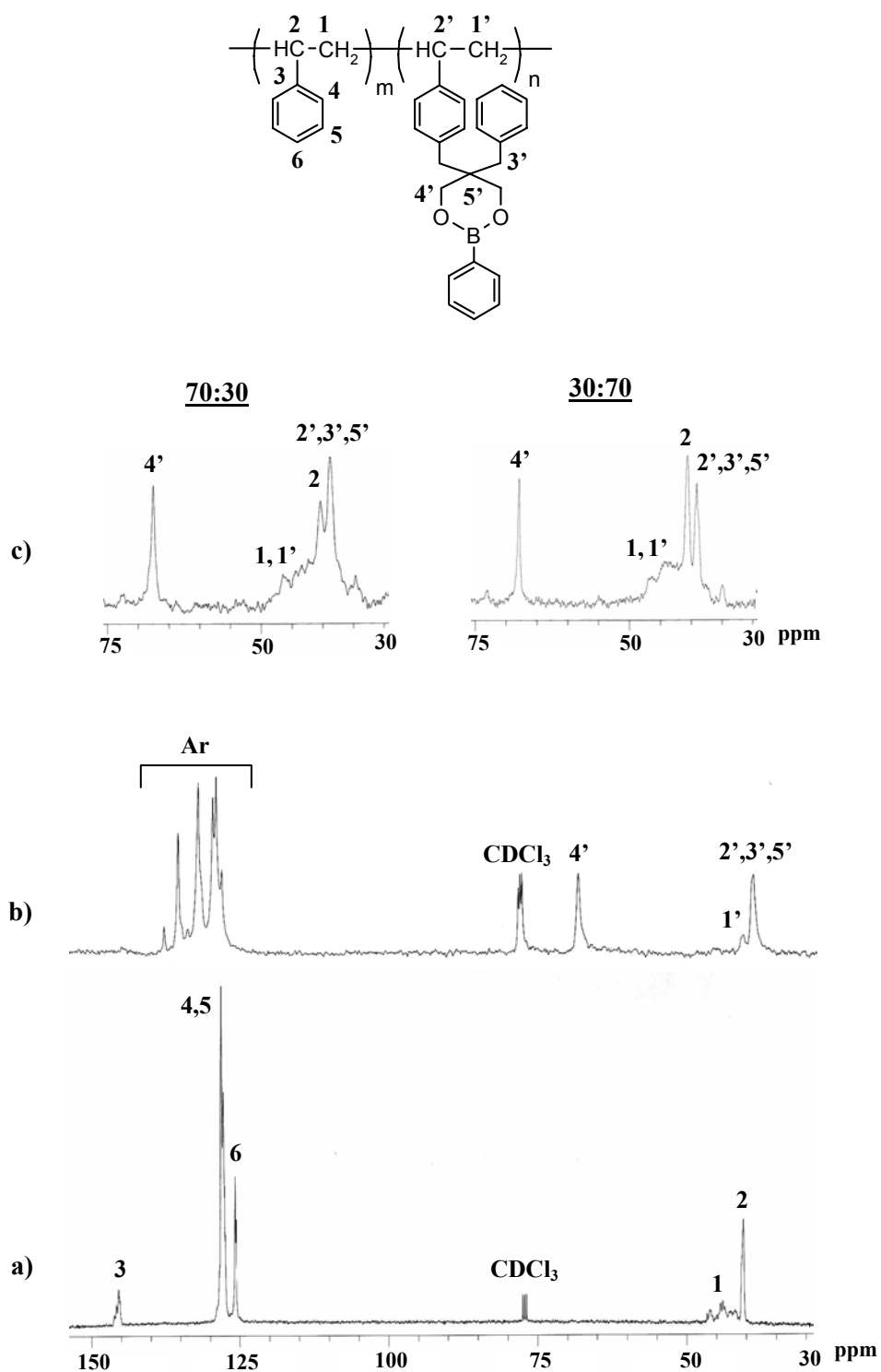


Figura 1.7. Espectros de RMN de ^{13}C de los polímeros: a) PS, b) Homop.Boro, c) Cop.Boro:ST (70:30) y (30:70)

En la figura 1.8 se muestran los espectros de absorción de PS, del homopolímero obtenido a partir del diol y de los copolímeros diol:ST (30:70) y (70:30).

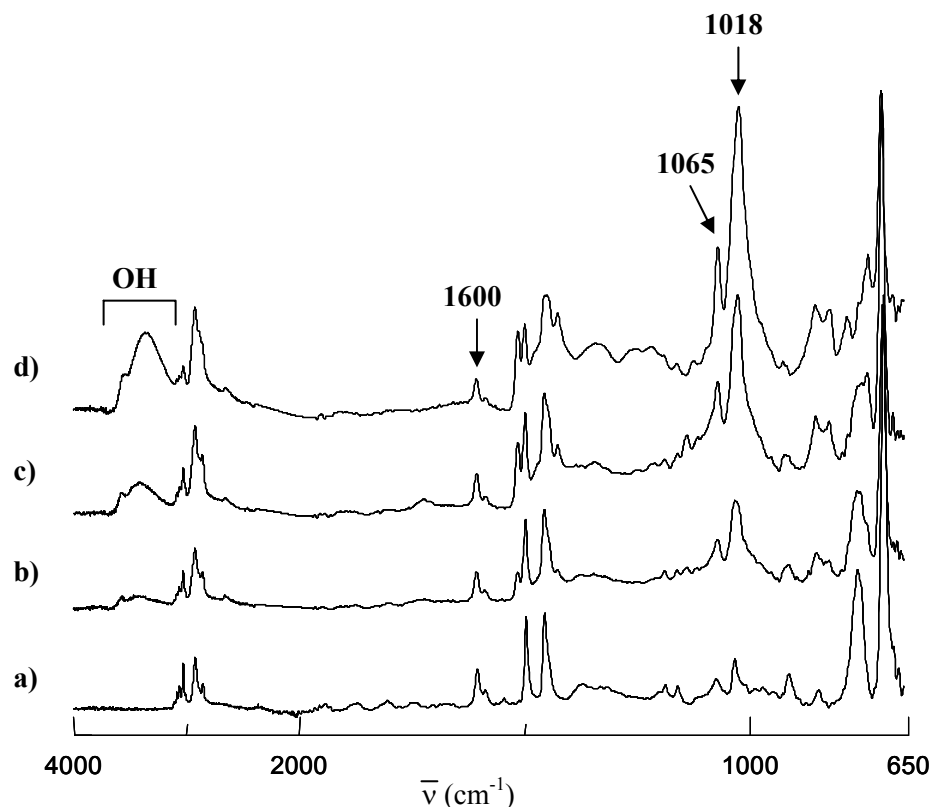


Figura 1.8. Espectros de absorción de FT-IR de, **a:** PS, **b:** cop. diol:ST (30:70), **c:** cop. diol:ST (70:30), **d:** homop. diol

A medida que aumenta la relación molar en monómero diol frente a estireno en los copolímeros, aumenta la absorción de las bandas de la vibración de tensión del enlace C-O, a 1065 cm^{-1} , la vibración de tensión del O-H, entre $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ y la vibración de flexión en el plano del enlace C-H aromático, a 1018 cm^{-1} , que corresponden a la unidad repetitiva del diol, claramente observadas en el homopolímero del diol. En todos los espectros de absorción de los polímeros, la banda correspondiente a la absorción de la vibración del enlace C=C vinílico, a 1630 cm^{-1} , no aparece, por tanto, los extremos de cadena insaturados de los polímeros no se observan por FT-IR, debido a su bajo contenido.

En la figura 1.9 se muestran los espectros de absorción, en la región de 1700 a 600 cm^{-1} (la región de 4000 a 1700 cm^{-1} no muestra una diferencia significativa), del PS, del homopolímero que contiene boro y de los copolímeros boro:ST (30:70) y (70:30).

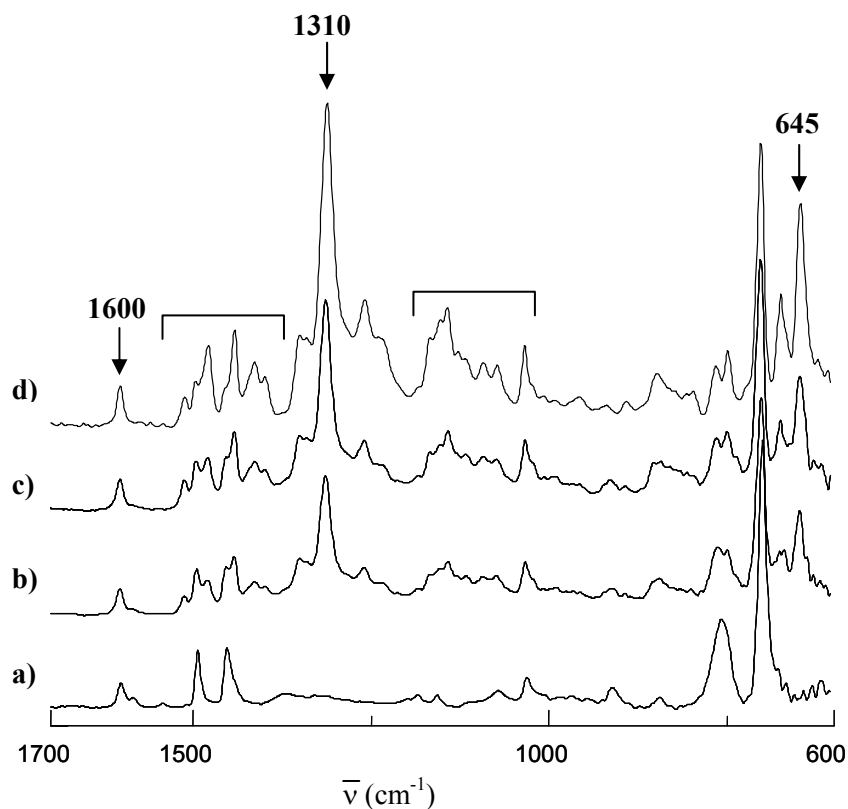


Figura 1.9. Espectros de absorción de FT-IR de, **a:** PS, **b:** cop. boro:ST (30:70), **c:** cop. boro:ST (70:30), **d:** homop. Boro

En la figura se observa que a medida que hay una mayor relación molar en monómero organoborado respecto a estireno, las bandas de absorción correspondientes a la unidad repetitiva que contiene el boro, aumentan. Las bandas más significativas corresponden a la vibración de tensión y flexión del enlace B-O a 1310 y 645 cm^{-1} , respectivamente.

III.1.1. Evaluación de las propiedades térmicas

En primer lugar se estudiaron los diferentes polímeros por calorimetría diferencial de barrido (DSC). De esta forma se determinaron los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , para el poliestireno y para los homo y copolímeros con boro y sin boro. Estos valores se muestran en la figura 1.10.

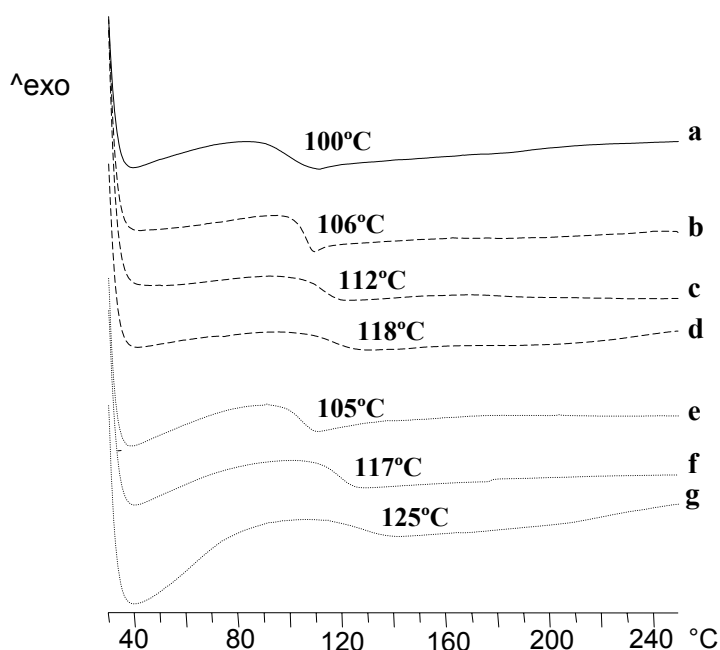


Figura 1.10. Curvas dinámicas de DSC (20°C/ min) de **a:** PS, **b:** cop.Boro:ST (30:70), **c:** cop.Boro:ST (70:30), **d:** homop.Boro, **e:** cop.Diol:ST (30:70), **f:** cop.Diol:ST (70:30), **g:** homop.Diol

Como puede observarse, los valores de T_g para los copolímeros, aumentan a medida que hay una mayor relación molar de monómero diol u organoborado y este valor es mayor en el caso de los homopolímeros del diol (125°C) y del organoborado (118°C) que en el del estireno (100°C). Esto es debido a que en el caso de los polímeros con boro, se introduce un anillo aromático que proporciona rigidez al sistema y en el caso de los polímeros que presentan grupos alcohol, estos pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno disminuyendo la movilidad de la cadena. Además, otro factor a

tener en cuenta, es que estos polímeros están parcialmente entrecruzados, por tanto, como era de esperar, presentan valores de Tg mayores que el poliestireno.

Para determinar la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados, se han realizado análisis termogravimétricos bajo atmósfera de nitrógeno y de aire. En las figuras 1.11 y 1.12, se muestran las curvas de TGA en nitrógeno y aire, respectivamente. En la tabla 1.1 se recogen los valores correspondientes al porcentaje en peso de boro, la conversión, la temperatura al 5% de pérdida de masa, las temperaturas a las cuales la velocidad de degradación es máxima y el residuo a 700°C.

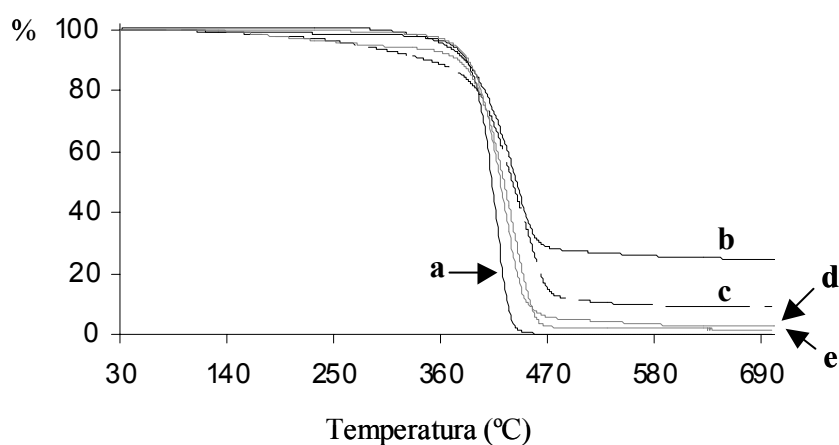


Figura 1.11. Curvas TGA (10°C/ min, N₂) de los polímeros, **a:** PS, **b:** homop. B, **c:** cop. B:ST (70:30), **d:** homop. Diol, **e:** cop. Diol:ST (70:30)

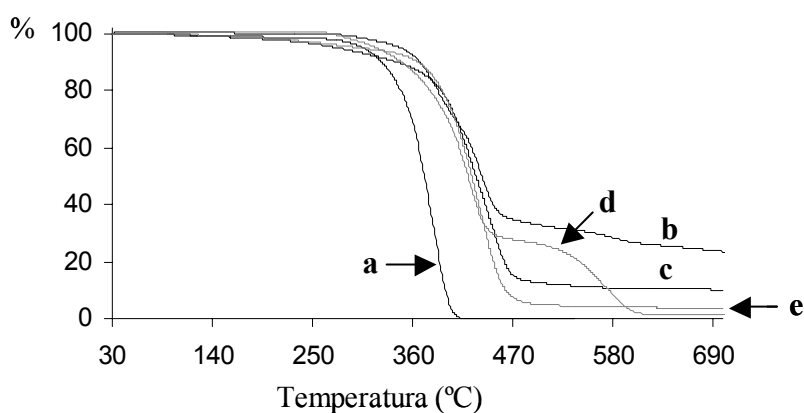


Figura 1.12. Curvas TGA (10°C/ min, aire) de los polímeros, **a:** PS, **b:** homop. B, **c:** cop. B:ST (70:30), **d:** homop. Diol, **e:** cop. Diol:ST (70:30)

En las figuras no se representan las curvas de TGA de los copolímeros B:ST o Diol:ST (30:70), debido a que muestran prácticamente el mismo comportamiento en la degradación térmica que los copolímeros B:ST o Diol:ST (70:30).

Tabla 1.1. Datos termogravimétricos de los diferentes polímeros

Polímero	¹ B (%)	² Conv (%)	LOI (% O ₂ v/v)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
				T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{700°C} (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{700°C} (%)
PS	-	-	17.2	371	415	0	306	388/560	0
Diol:ST (30:70)	-	-	18.2	310	439	1	298	434/570	1
Diol:ST (70:30)	-	-	18.6	320	436	2	302	434/575	3
PDiol	-	-	18.9	373	427	3	319	424/578	2
B:ST (30:70)	1.5	83	20.6	309	435	7	298	435/579	8
B:ST (70:30)	2.1	80	20.8	310	443	9	300	434/578	10
PB	2.5	87	21.4	372	439	24	354	434/582	24

¹ % en boro de la muestra determinado por análisis elemental de boro

² Conversión de la reacción teniendo en cuenta el % en boro teórico y determinado de la muestra

Bajo atmósfera inerte de nitrógeno, las temperaturas al 5% de pérdida de masa de los copolímeros, son inferiores a las de los homopolímeros. Las temperaturas correspondientes a la velocidad máxima de pérdidas, aumentan ligeramente respecto al poliestireno, pero sin mostrar una correlación entre los diferentes polímeros. El residuo a 700°C, tanto para el poliestireno como para los polímeros que contienen monómero diol, es prácticamente nulo, en cambio, para el caso de los polímeros que contienen boro, éste aumenta a medida que hay una mayor cantidad de boro en la muestra.

Bajo atmósfera oxidante, las temperaturas al 5% de pérdida de masa, son prácticamente iguales para todos los polímeros, excepto para el homopolímero de boro, el cual presenta una mayor estabilidad térmica. Las temperaturas correspondientes a la primera velocidad máxima de pérdidas, aumentan considerablemente en todos los polímeros, comparándolas con el poliestireno. Además, a temperaturas superiores a 550°C aparece una segunda etapa de degradación (poco acentuada en el poliestireno y los copolímeros, y muy acentuada en el homopolímero de boro y diol), que corresponde a la degradación oxidante del resto carbonado. El residuo a 700°C, presenta prácticamente el mismo comportamiento que bajo atmósfera inerte, es decir, mientras que para el poliestireno y los polímeros que contienen monómero diol, es prácticamente nulo, para los polímeros que contienen boro aumenta a medida que incrementa el contenido en boro.

En la literatura se han descrito ampliamente estudios de degradación térmica del poliestireno¹³²⁻¹³⁵. En general los polímeros estirénicos son estables, debido a la rigidez de la cadena que proporcionan los anillos aromáticos, pero estos se degradan térmicamente mediante reacciones de despolimeración, a través de radicales libres, es decir, el polímero sufre la escisión de la cadena principal dando lugar a productos de la misma estructura pero de menor peso molecular.

La degradación consiste en una etapa inicial de formación de radicales libres, que va seguida de reacciones de transferencia de cadena de estos radicales, que propagan la despolimerización (Esquema 1.4). En presencia de oxígeno, se produce la degradación termooxidativa, que transcurre mediante reacciones rápidas de escisión de cadena a través de la reacción de macrorradicales con el oxígeno para dar hidroperóxidos. Los hidroperóxidos son térmicamente inestables y se fragmentan homolíticamente para dar radicales libres tipo alcóxido e hidroxilo.

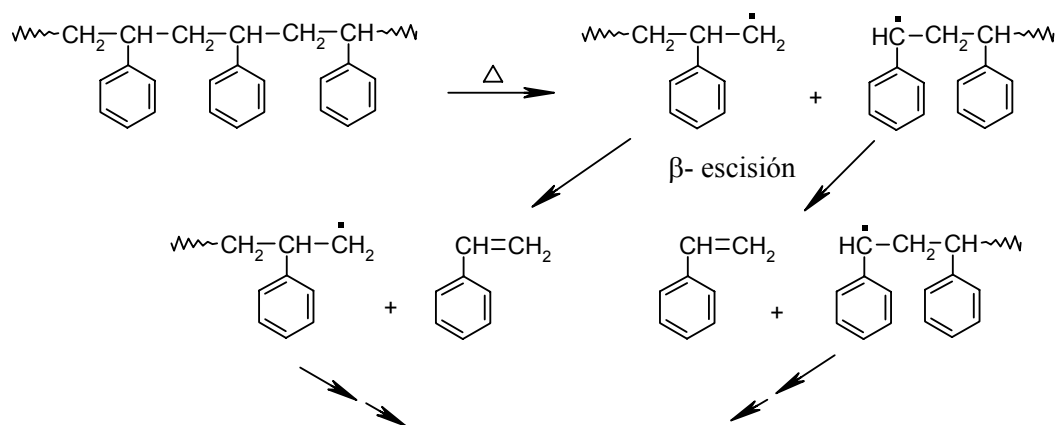
¹³² D. Daoust, S. Bormann, R. Legras, J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 721 (1981)

¹³³ A. Marcilla, M. Beltran, *Polym. Degrad. Stabil.*, **50**, 117 (1995)

¹³⁴ F. Bertini, G. Audisio, J. Kiji, M. Fujita, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68-69**, 61-81 (2003)

¹³⁵ J. K. Pandey, K. R. Reddy, A. P. Kumar, R. P. Singh, *Polym. Degrad. Stabil.*, **88**, 234 (2005)

También se han identificado, mediante análisis por cromatografía de gases/ masas, los productos de pirólisis del poliestireno, en aire, a 300, 400, 500 y 600°C¹³⁶. En todas las temperaturas, el producto mayoritario de pirólisis es el estireno (54.9, 76.2, 67.0 y 57.9%, respectivamente). También se detectan, entre otros productos, benzaldehído, metilbenceno, etilbenceno, alilbenceno, α -metilestireno, acetofenona, naftaleno y bifenilo.



Esquema 1.4. Despolimerización del poliestireno

A continuación se llevó a cabo un estudio de la degradación térmica de los polímeros con boro a distintas temperaturas, por FT-IR, para comprobar si a elevadas temperaturas el boro permanecía en el residuo. Las temperaturas se escogieron teniendo en cuenta las etapas de degradación observadas por TGA.

La figura 1.13 muestra los espectros de absorbancia de la degradación del copolímero boro:ST (30:70), después de un calentamiento durante 1h, a 360°C y a 550°C. Como se puede observar, después del calentamiento a 360°C (espectro **b**) las bandas de absorción no están bien definidas debido al avanzado estado de degradación, donde predomina un residuo carbonoso. Después del calentamiento a 550°C (espectro **c**), el residuo carbonoso desaparece totalmente, obteniéndose un residuo que proviene del compuesto organoborado que presenta las bandas de absorción típicas del ácido

¹³⁶ S. M. Lomakin, E. V. Koverzanova, S. V. Usachev, N. G. Shilkina, G. E. Zaikov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3300 (2002)

bórico. El mismo espectro a 550°C se obtuvo para el resto de polímeros con boro. Por tanto, la degradación de estos compuestos da lugar a ácido bórico, el cual se descompone liberando agua mediante la absorción de calor del proceso de descomposición, además de diluir los volátiles en la fase gaseosa y generar un recubrimiento intumescente que incrementa la efectividad de la capa protectora.

Está descrito que la frecuencia de la banda de absorción de la vibración de tensión del enlace B-O, varía en función del entorno de este enlace, así se observa, que en el caso del ácido bórico aparece a 1430 cm^{-1} y a 1310 cm^{-1} en el ácido fenilborónico¹³⁷.

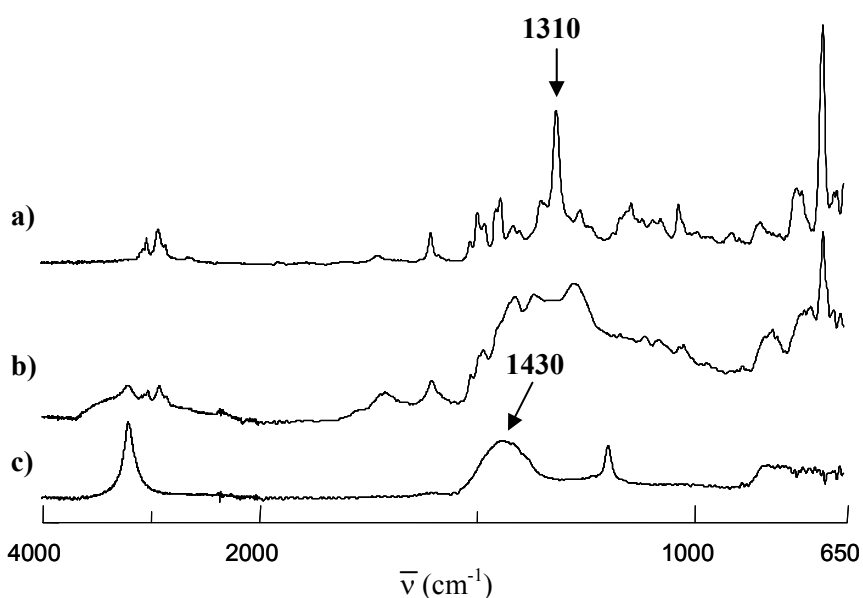


Figura 1.13. Espectros de absorbancia (FT-IR) obtenidos a partir de la degradación del copolímero Boro:ST (30:70), **a)** copolímero sin degradar, **b)** a 360°C y **c)** a 550°C

Con la finalidad de estudiar el efecto del boro durante la degradación térmica, bajo atmósfera de nitrógeno y de aire, se ha representado la velocidad de pérdida de peso respecto a la pérdida de peso, expresada en grado de conversión, a partir de los datos termogravimétricos obtenidos anteriormente.

¹³⁷ T. Ishi-i, K. Nakashima, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **54**, 8679 (1998)

En la figura 1.14 se representa la velocidad de pérdida de peso frente a la conversión de los homopolímeros, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire.

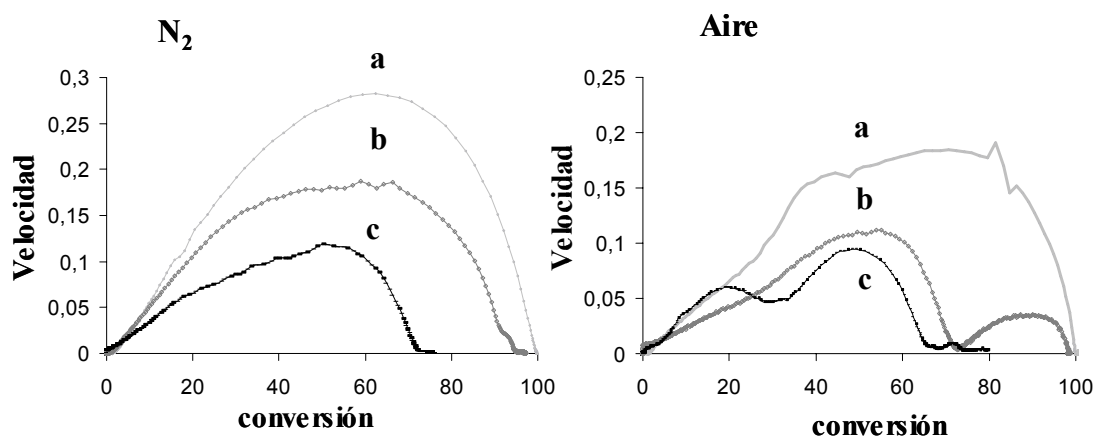


Figura 1.14. Velocidad de pérdida de peso en función del grado de conversión de **a:** poliestireno, **b:** homopolímero diol, **c:** homopolímero boro

Como puede observarse en la figura, en atmósfera de nitrógeno, sólo hay un máximo de velocidad de pérdida de peso que disminuye en el caso de los homopolímeros diol y boro respecto al poliestireno. Este efecto en la disminución de la velocidad de degradación, es atribuible al parcial entrecruzamiento que presentan estas muestras, el cual dificulta el proceso de la despolimerización. Pero, si comparamos los dos homopolímeros parcialmente entrecruzados, claramente se observa que el polímero que contiene boro presenta una degradación más lenta que el polímero diol, por tanto, el boro presente en la estructura polimérica actúa minimizando la velocidad de degradación y evitando que ésta sea total como en los otros dos casos. Así, se confirma que el boro actúa también en el caso de estos polímeros, formando una barrera térmica mediante la formación de un residuo intumesciente que retarda el proceso de degradación.

Bajo atmósfera oxidante, la velocidad de pérdida de peso en función de la conversión, presenta un comportamiento similar a bajo atmósfera inerte, es decir, la velocidad de degradación disminuye para los polímeros parcialmente entrecruzados y

ésta es menor para el homopolímero con boro. La diferencia significativa, es la aparición de más de una etapa de degradación, que como anteriormente se ha comentado, aparece a elevadas temperaturas y corresponde a la degradación oxidante del resto carbonado.

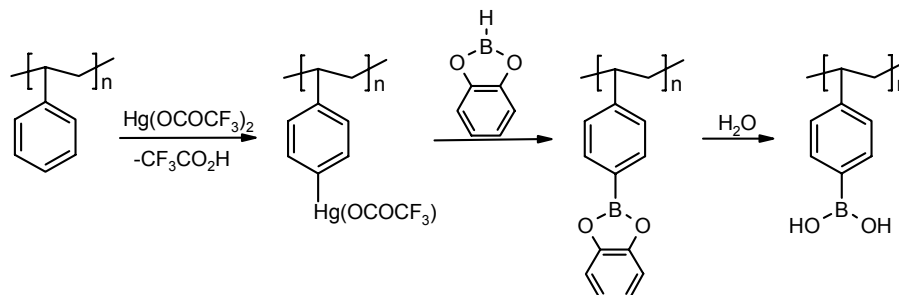
III.1.2. Propiedades retardantes a la llama

Finalmente, se analizó el comportamiento de estos polímeros frente a la llama utilizando el método ASTM-D-2683 (LOI). En la tabla 1.1 (pág. 177) se recogen los valores obtenidos del LOI junto con el contenido en boro y residuos a elevadas temperaturas, permitiendo así, la comparación entre estos valores.

Como se puede observar, tanto los polímeros que contienen unidades monoméricas diol como organoboradas, presentan un mayor valor de índice de oxígeno que el poliestireno, que aumenta al incrementar la relación de estos monómeros frente a estireno. Si comparamos los polímeros parcialmente entrecruzados entre sí, claramente se observa que los polímeros que contienen boro presentan un mayor valor de índice de oxígeno. A medida que aumenta el contenido en boro, que coincide con un aumento del residuo a 700°C (en ambas atmósferas), incrementa la mínima cantidad de oxígeno necesaria para mantener la combustión. Por tanto, el efecto que anteriormente se había comentado del modo de actuación del ácido bórico, formado durante la degradación de estos polímeros, se pone de manifiesto en los resultados del LOI.

Ebdon, Hunt y colaboradores¹⁶, realizaron un estudio sobre la retardancia a la llama de poliestireno modificado con catecolborano. Este estudio consistió en la modificación de poliestireno con catecolborano, previa metalación con trifluoroacetato de mercurio. Finalmente, este polímero en presencia de agua se hidrolizaba dando lugar a un ácido borónico (Esquema 1.5). Los polímeros modificados con diferente proporción de compuesto organoborado, mejoraban considerablemente las propiedades de retardancia a la llama del poliestireno. Los valores del LOI obtenidos para estos

sistemas se recogen en la tabla 1.2 junto con los valores obtenidos para nuestros sistemas.



Esquema 1.5. Modificación de poliestireno con catecolborano

Tabla 1.2. Valores de LOI y % en boro, de poliestireno modificado con diferentes cantidades de catecolborano (PSC) y de los polímeros sintetizados a partir de nuestro monómero con boro (PSB)

Polímero	Boro (%)	LOI (%O ₂ v/v)
PSC	10.7	25.4
	10.9	25.4
	11.7	27.3
PSB	1.5	20.6
	2.1	20.8
	2.5	21.4

Como se puede observar, nuestro método de introducir boro vía polimerización o copolimerización (PSB), como máximo ha permitido introducir un 2.5% en peso de boro, que corresponde al homopolímero de boro. Estos bajos contenidos en boro han permitido mejorar las propiedades de retardancia a la llama del poliestireno (LOI: 17.2%). Sin embargo, en el caso del poliestireno modificado con catecolborano (PSC), se introduce entre 10-12% de boro, obteniendo una considerable mejoría sobre la retardancia. Por tanto, la cantidad de boro presente en este tipo de polímeros estirénicos,

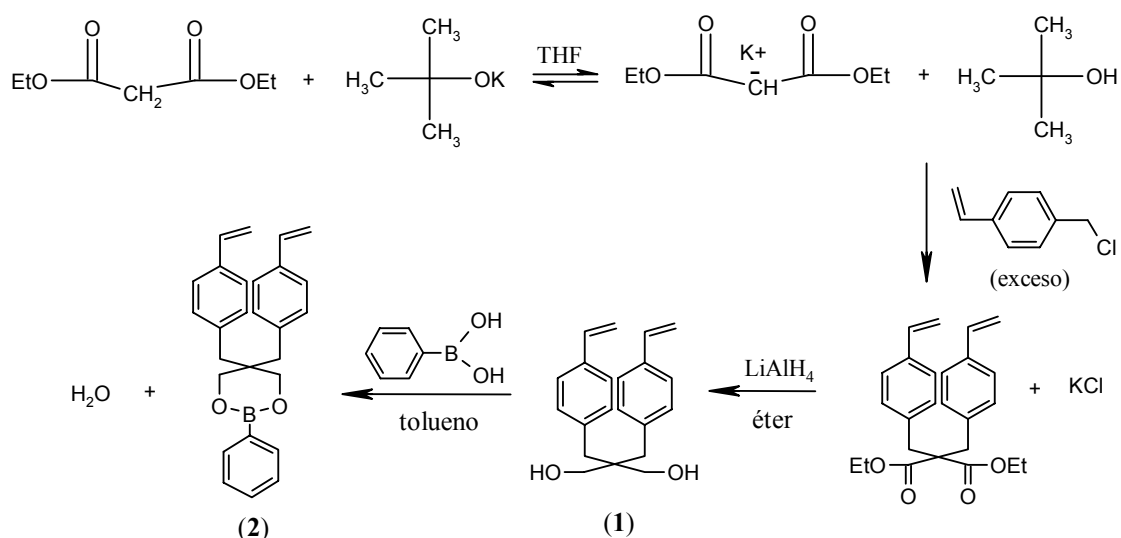
es un factor importante a considerar, es decir, a mayor contenido en boro en el polímero, se obtienen mejores propiedades en la retardancia a la llama.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en la retardancia a la llama de los polímeros basados en monómeros monofuncionales (parcialmente entrecruzados), se sintetizaron los correspondientes monómeros difuncionales, para obtener sistemas poliméricos densamente entrecruzados, con el fin de mejorar su estabilidad térmica.

III.2. Síntesis y polimerización de monómeros estirénicos difuncionales con boro

Como en el caso de los monómeros monofuncionales, también se sintetizó el monómero difuncional homólogo sin boro, para posteriormente copolimerizar con estireno y poder comparar sus propiedades con el polímero con boro.

En el esquema 2.1 se muestra la síntesis del monómero difuncional con boro, el 5,5-bis(4-vinilbencil)-2-fenil-[1,3,2]dioxaborinano (**2**) y el correspondiente sin boro, el 2,2-bis(4-vinilbencil)propano-1,3-diol (**1**)



Esquema 2.1. Síntesis de los monómeros difuncionales

Estos dos monómeros se sintetizaron utilizando el mismo procedimiento que en el caso de los monómeros monofuncionales, pero en lugar de partir del bencilmalonato de dietilo, se utilizó el malonato de dietilo y se adicionó un exceso de cloruro de 4-vinilbencilo. Los dos monómeros se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de masas, FT-IR y RMN de ¹H y ¹³C.

En la figura 2.1 se muestran los espectros de absorbancia de FT-IR del monómero difuncional con boro (espectro **a**) y del diol (espectro **b**). Como se puede observar en ambos espectros, entre otras bandas, aparece la banda característica de absorción de la vibración de tensión del doble enlace C=C vinílico, a 1630 cm^{-1} , la banda de absorción correspondiente a la vibración de tensión del doble enlace C=C aromático en el plano, a 1600 cm^{-1} y las bandas de vibración de tensión del enlace C-H aromático desde 3080 a 3030 cm^{-1} . Como bandas diferenciadoras, en el espectro del diol se observa la banda de absorción de la vibración de tensión del enlace O-H, a $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y para el compuesto de boro, se observa la vibración de tensión del enlace B-O a 1310 cm^{-1} .

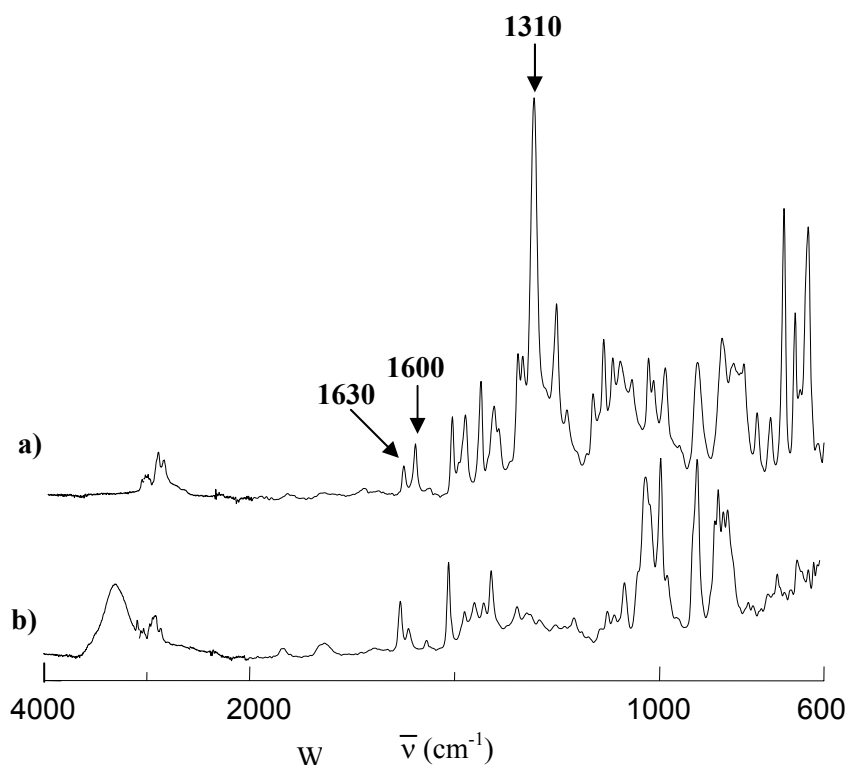


Figura 2.1. Espectros de absorbancia de FT-IR de los monómeros vinílicos difuncionales, **a:** del organoborado y **b:** del diol

En la figura 2.2 y 2.3 se muestran los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C del monómero difuncional diol (**1**). En el espectro de RMN de ^1H , se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos, concretamente dos dobletes, a 7.3 y a 7.1 ppm, las señales típicas de los protones vinílicos a 6.7, 5.7 y 5.2 ppm, la señal de los

protones en posición bencílica a 2.7 ppm y la de los protones metilol a 3.6 ppm, además de la señal de los protones hidroxílicos a 1.9 ppm. Las señales del espectro de RMN de ^{13}C , se asignaron mediante la realización de un DEPT y mediante cálculos empíricos¹²⁶.

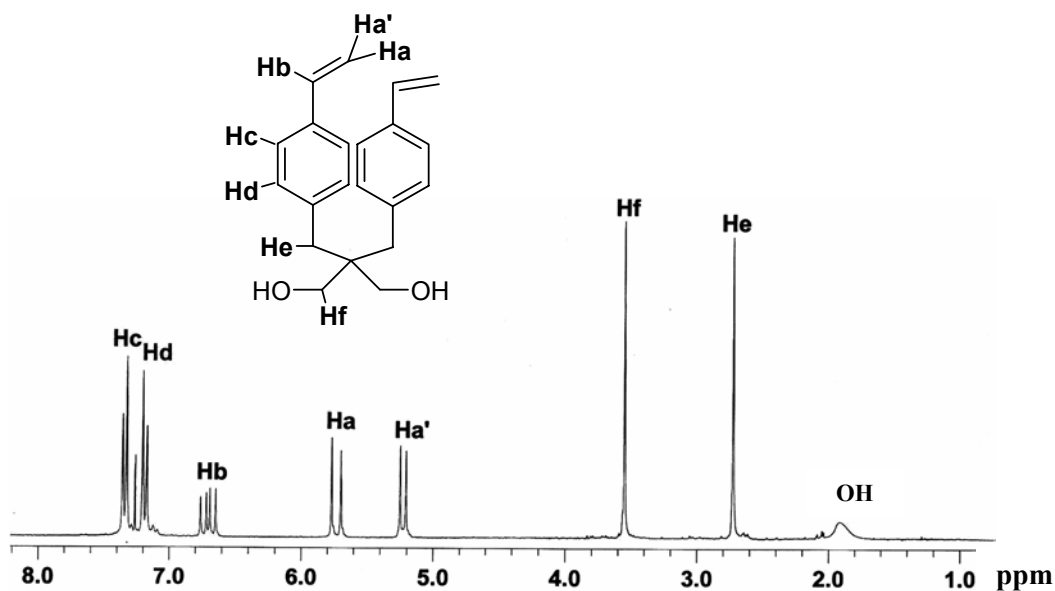


Figura 2.2. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del compuesto diol

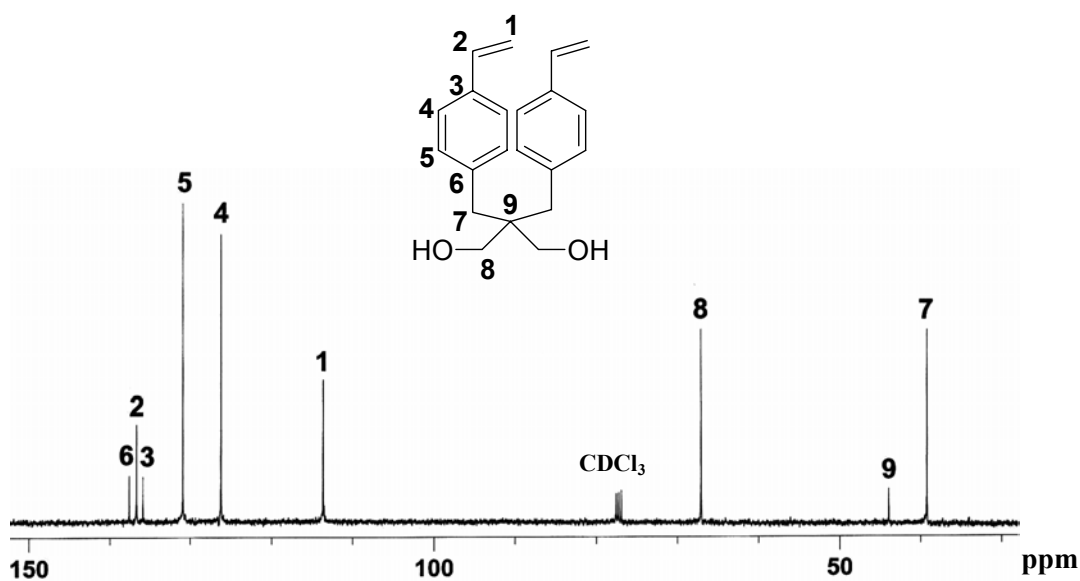


Figura 2.3. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) del compuesto diol

En la figura 2.4 y 2.5 se muestran los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C del compuesto organoborado difuncional (**2**). En el espectro de RMN de ^1H , las diferencias observadas respecto al compuesto sin boro (**1**) son, la desaparición de la señal de los protones hidroxílicos a 1.9 ppm, la mayor complejidad de las señales de los protones aromáticos, aunque perfectamente se distinguen las señales que provienen de cada anillo aromático y el ligero desapantallamiento de los protones metileno (Hd) de 3.6 a 3.9 ppm, debido al efecto del boro, el cual retira densidad electrónica de su entorno.

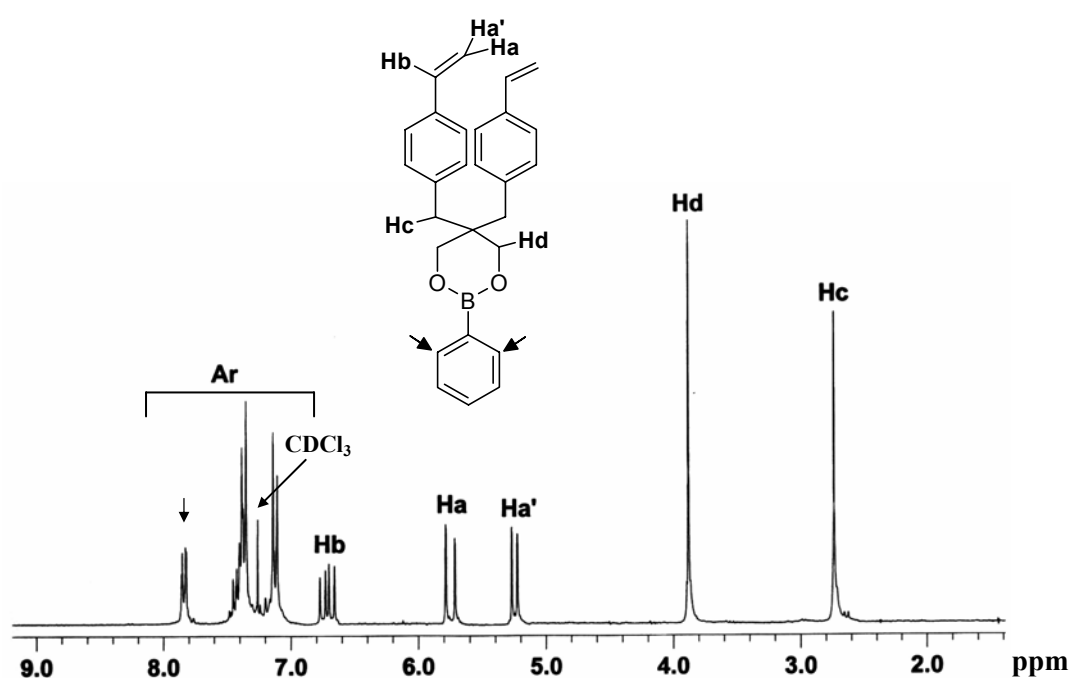


Figura 2.4. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del compuesto organoborado

Como se puede observar en la figura 2.5, el número de señales de ^{13}C del compuesto organoborado aumenta respecto al diol, hay un desplazamiento de algunas señales y la señal correspondiente al carbono cuaternario (C_9) no se observa. Las señales se asignaron mediante la realización de un DEPT y mediante cálculos empíricos¹²⁶.

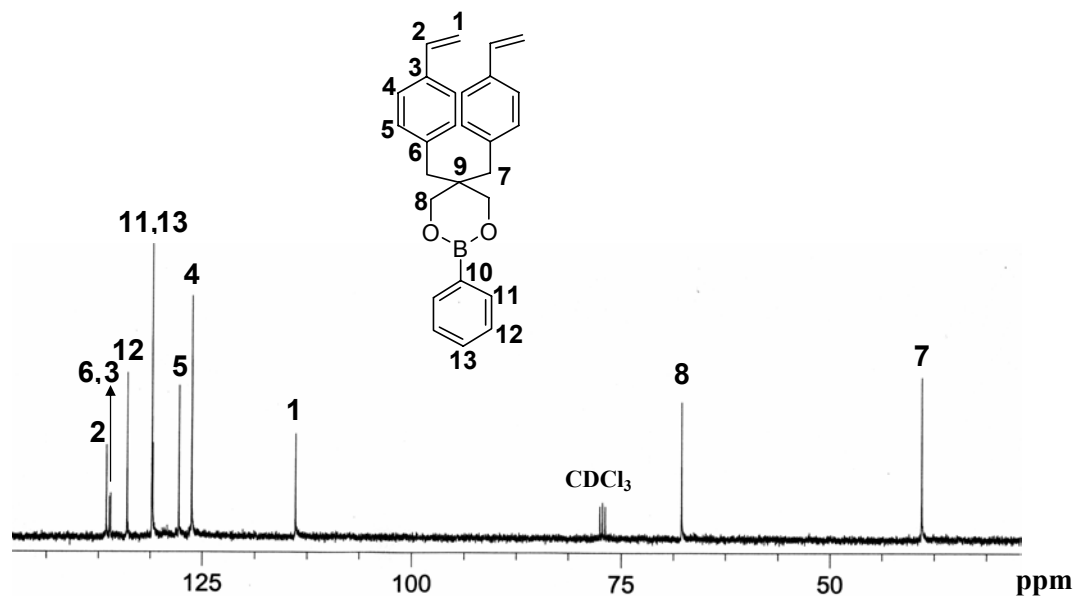


Figura 2.5. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) del organoborado

Una vez caracterizados los monómeros difuncionales, se llevó a cabo la copolimerización de éstos con estireno, mediante el mismo procedimiento que en la copolimerización de los monómeros monofuncionales, es decir, mediante una polimerización radicalaria a 60°C en tolueno, utilizando como iniciador el AIBN.

Se sintetizaron copolímeros con diferente proporción en monómero estireno. Concretamente, se realizaron copolímeros con relaciones molares de monómero boro o diol/estireno: 10/90, 30/70 y 70/30 (no se obtuvieron los correspondientes homopolímeros, debido a que a medida que se aumentaba la proporción en monómero difuncional, se llegaba antes al estado de gelificación haciendo más difícil la propagación de la polimerización por problemas de difusión). Los copolímeros resultantes presentaban un elevado grado de entrecruzamiento, no eran solubles, ni se hinchaban en ningún disolvente. Estos copolímeros se caracterizaron por FT-IR.

En la figura 2.6 se muestran los espectros de absorbancia del PS y de los copolímeros diol:ST (10:90), (30:70) y (70:30).

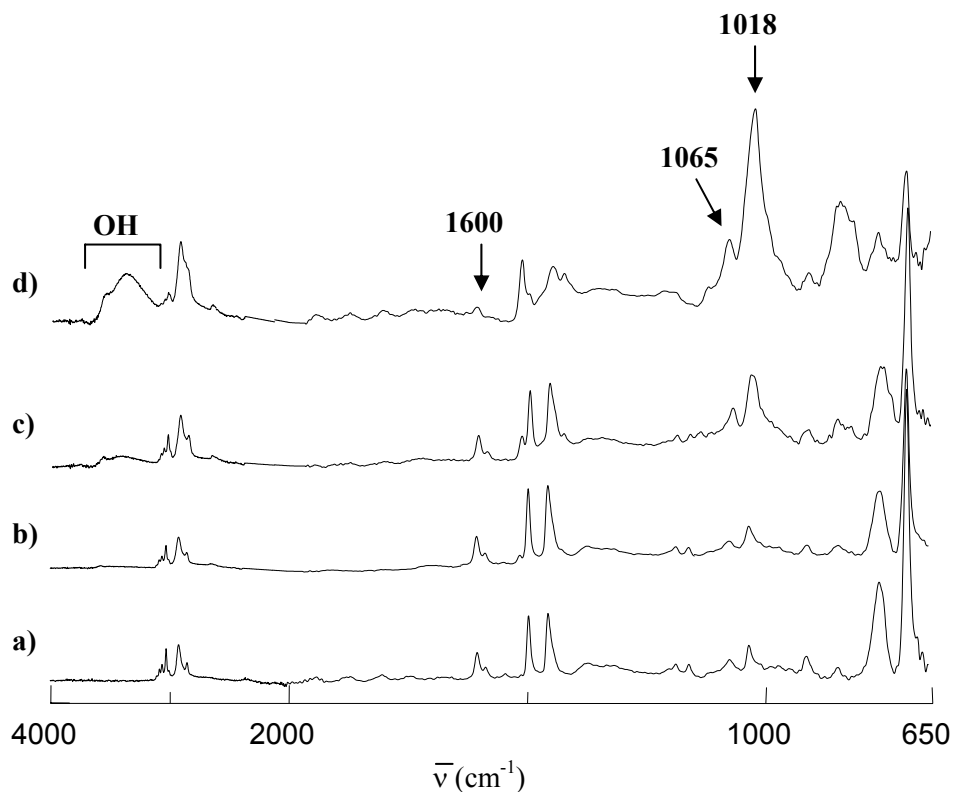


Figura 2.6. Espectros de absorbancia de FT-IR de, **a:** PS, **b:** cop. diol:ST (10:90), **c:** cop. diol:ST (30:70), **d:** cop. diol:ST (70:30)

Como se puede observar en la figura, a medida que aumenta la relación molar en monómero diol frente a estireno, aumenta la absorción de las bandas de la vibración de tensión del enlace C-O, a 1065 cm^{-1} , la vibración de tensión del O-H, entre $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ y la vibración de flexión en el plano del enlace C-H aromático, a 1018 cm^{-1} , que corresponden a la unidad repetitiva del diol.

En la figura 2.7 se muestran los espectros de absorbancia de la región que aporta información ($1700\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$), del PS y de los copolímeros boro:ST (10:90), (30:70) y (70:30). Los cambios a destacar son que a medida que hay una mayor relación molar en monómero organoborado respecto a estireno, las bandas de absorción correspondientes a la vibración de tensión y flexión del enlace B-O a 1310 cm^{-1} y 645 cm^{-1} , aumentan. Además, varía la absorción de otro tipo de bandas como las de la vibración de flexión del enlace C-H del $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}-$ de la cadena principal.

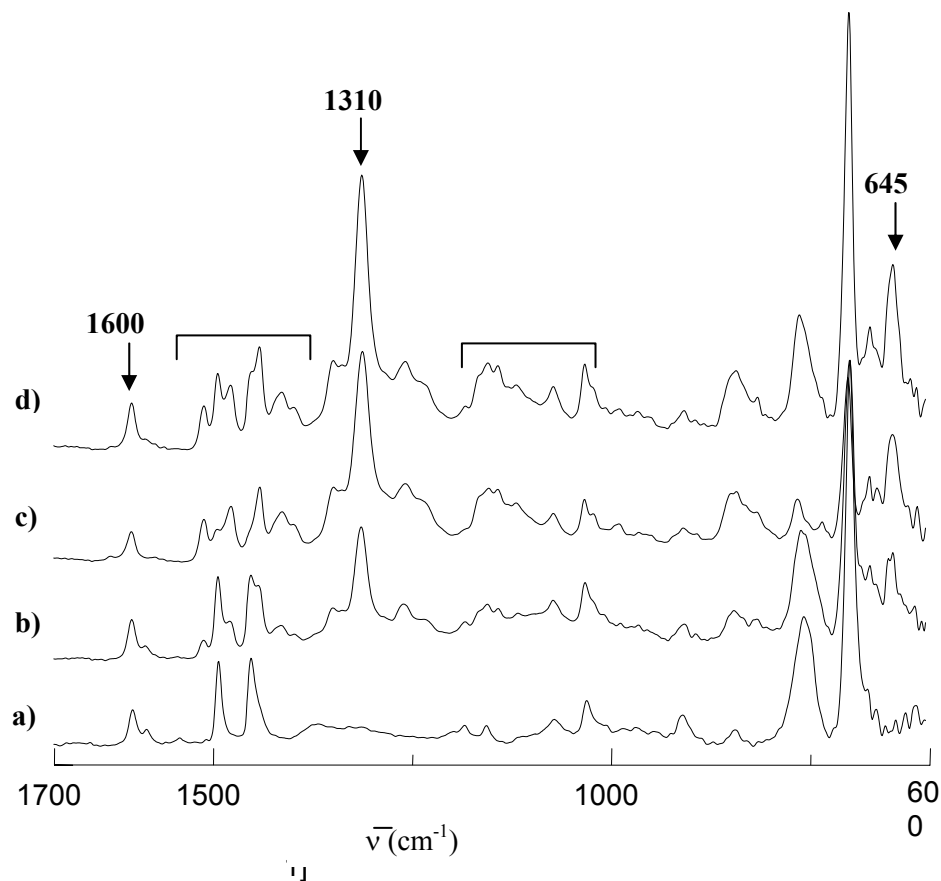


Figura 2.7. Espectros de absorbancia de FT-IR de, **a:** PS, **b:** cop. boro:ST (10:90), **c:** cop. boro:ST (30:70), **d:** cop. boro:ST (70:30)

III.2.1. Evaluación de propiedades térmicas

En primer lugar se estudiaron los diferentes copolímeros por calorimetría diferencial de barrido, pero no se pudieron determinar las temperaturas de transición vítrea, puesto que no se observó una variación suficientemente importante de la capacidad calorífica para ser asignada a la T_g . Este efecto se puede atribuir al elevado grado de entrecruzamiento de las muestras.

Para determinar la estabilidad térmica de los diferentes copolímeros, se realizaron análisis termogravimétricos bajo atmósfera de nitrógeno y de aire. En la figura 2.8 y 2.9, se muestran las curvas de TGA del poliestireno y de los copolímeros Diol:ST y

Boro:ST ambos en relación molar (70:30). Como se puede observar, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire, los copolímeros presentan una mayor estabilidad térmica que el PS.

En la tabla 2.1 se recogen los valores correspondientes al porcentaje en peso de boro, la conversión, la temperatura al 5% de pérdida de masa, las temperaturas a las cuales la velocidad de degradación es máxima y el residuo a 700°C.

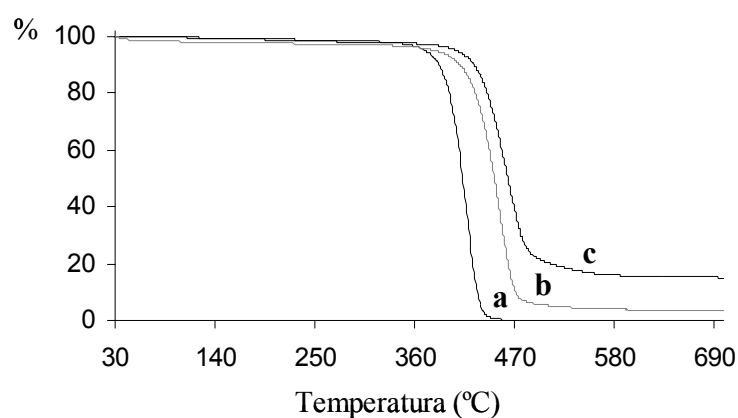


Figura 2.8. Curvas TGA (10°C/ min, N₂) de los polímeros, **a:** PS, **b:** Diol:ST (70:30), **c:** B:ST (70:30)

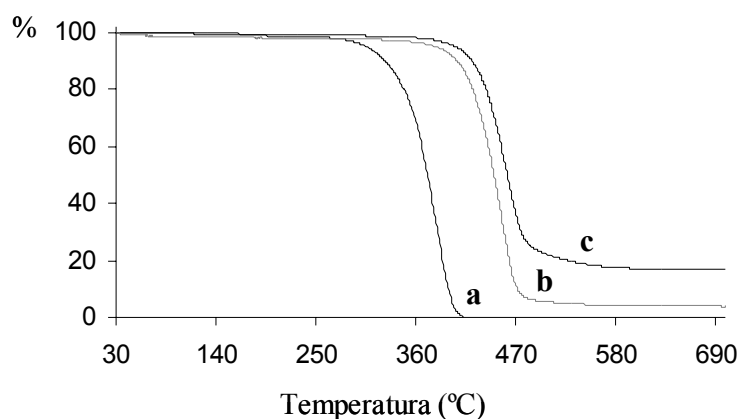


Figura 2.9. Curvas TGA (10°C/ min, aire) de los polímeros, **a:** PS, **b:** Diol:ST (70:30), **c:** B:ST (70:30)

Tabla 2.1. Datos termogravimétricos de los diferentes polímeros

Polímero	¹ B (%)	² Conv (%)	LOI (% O ₂ v/v)	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
				T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{700°C} (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{700°C} (%)
PS	-	-	17.2	371	415	0	306	388/560	0
Diol:ST (10:90)	-	-	17.6	379	418	2	322	391/570	0
Diol:ST (30:70)	-	-	18.5	388	455	3	377	448/570	3
Diol:ST (70:30)	-	-	18.5	382	456	4	381	456/573	4
B:ST (10:90)	0.6	75	18.3	380	423	5	325	417/575	7
B:ST (30:70)	1.2	69	20.5	400	449	9	391	446/580	12
B:ST (70:30)	1.6	62	20.6	406	462	15	403	463/583	17

¹% en boro de la muestra determinado por análisis elemental de boro

²Conversión de la reacción respecto al % en boro teórico y determinado de la muestra

Tal y como se recoge en la tabla, el contenido en boro determinado en los copolímeros (0.6, 1.2 y 1.6%), es considerablemente menor que el teórico (0.8, 1.7 y 2.5%), puesto que la gelificación transcurría a tiempos de reacción bajos. Así, se obtuvieron conversiones del 75, 69 y 62%. Si comparamos los resultados de conversión de estos sistemas respecto a los copolímeros obtenidos a partir de los monómeros monofuncionales (Tabla 1.1, pág. 177), como era de esperar, estos últimos presentan mayores conversiones (alrededor del 80%) puesto que la gelificación no transcurría hasta tiempos de reacción más elevados.

Bajo atmósfera inerte de nitrógeno, las temperaturas al 5% de pérdida de masa de los copolímeros aumentan respecto al poliestireno. Éstas son ligeramente superiores en el caso de los polímeros con boro. Las temperaturas correspondientes a la velocidad

máxima de pérdidas, aumentan a medida que incrementa la proporción en monómero difuncional. El residuo a 700°C, tanto para el poliestireno como los polímeros que contienen monómero diol, es prácticamente nulo, en cambio, para el caso de los polímeros que contienen boro, éste aumenta a medida que hay una mayor cantidad de boro en la muestra.

Bajo atmósfera oxidante, las temperaturas del 5% de pérdida de masa, para los copolímeros, aumentan considerablemente a mayor proporción del compuesto difuncional. Estas son ligeramente superiores en el caso de los copolímeros con boro. Las temperaturas correspondientes a la velocidad máxima de pérdidas, aumentan a medida que hay una mayor proporción en compuesto difuncional. El residuo a 700°C para todos los polímeros, presenta prácticamente el mismo valor que bajo atmósfera inerte para los copolímeros diol y valores superiores para los copolímeros de boro.

Si comparamos los datos termogravimétricos de estos sistemas entrecruzados, obtenidos a partir de monómeros difuncionales (Tabla 2.1), con los sistemas anteriores con menor grado de entrecruzamiento, obtenidos a partir de monómeros monofuncionales (Tabla 1.1, pág.177), como era de esperar, los sistemas con mayor grado de entrecruzamiento, presentan una mayor estabilidad térmica que se atribuye a la menor movilidad de las cadenas y por tanto, a una mayor dificultad de escisiones de las mismas¹³⁸.

Como en el caso de los polímeros obtenidos mediante monómeros monofuncionales, se llevó a cabo un estudio por FT-IR, de la degradación térmica de estos copolímeros con boro a 360 y 550°C, para comprobar si el boro permanecía a elevadas temperaturas. Para todos los casos, a elevada temperatura (550°C) el espectro de absorbancia mostraba las señales típicas del ácido bórico. Por tanto, todos estos polímeros estirénicos que contienen boro generan ácido bórico como residuo.

¹³⁸ P. S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, C.G.C.E. Van Sittert, V. Djokovic, A. S. Luyt, *Materials Letters*, **58**, 361 (2004)

III.2.2. Propiedades retardantes a la llama

Finalmente, se analizó el comportamiento de estos polímeros frente a la llama utilizando el método ASTM-D-2683 (LOI). En la tabla 2.1 se recogen los valores obtenidos del LOI junto con el contenido en boro y residuos a elevadas temperaturas.

Como puede observarse, tanto los polímeros que contienen unidades monoméricas diol como organoboradas, presentan un mayor valor de índice de oxígeno que el poliestireno, pero este valor, es considerablemente mayor en el caso de los polímeros que contienen boro. Además, a medida que aumenta el contenido en boro, que coincide con un aumento del residuo a 700°C, se obtienen valores de LOI superiores.

Con la finalidad de relacionar los valores del LOI con el contenido en boro, en la figura 2.10 se muestra una representación gráfica de ambas variables tanto para los polímeros obtenidos a partir de monómeros monofuncionales como para los difuncionales.

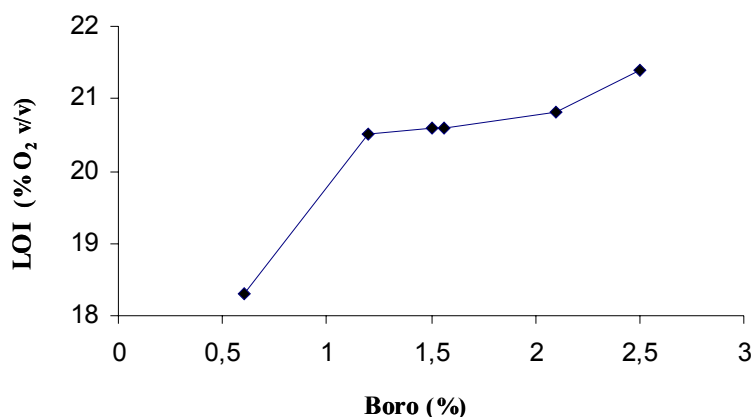


Figura 2.10. Representación gráfica de los valores del LOI frente al contenido en boro de los diferentes polímeros

En la figura se observa que no existe una relación lineal entre los valores del LOI y el contenido en boro, pero si existe una tendencia, es decir, hay una progresión ascendente de los valores del LOI a niveles muy bajos (menores del 1% en boro) y a

niveles superiores del 2% en boro. Además, existe una zona entre 1 al 2% en boro, donde se mantiene prácticamente constante el valor del LOI. Por tanto, como anteriormente se había comentado y comprobado en los estudios realizados por Ebdon y Hunt¹⁶, es necesario un elevado contenido en boro, como mínimo superior al 3%, para que se observe un efecto más importante en la retardancia a la llama de este tipo de polímeros estirénicos.



III.3. Parte Experimental

Reactivos y disolventes

Los reactivos utilizados en la síntesis de los diferentes compuestos, fueron los siguientes:

- Estireno (ST): Aldrich
- 2,2'-Azo-*bis*-isobutironitrilo (AIBN): Acros
- Malonato de dietilo: Aldrich
- Bencilmalonato de dietilo: Aldrich
- Cloruro de 4-vinilbencilo: Aldrich
- Tetrahidruro de litio y aluminio (LiAlH₄): Aldrich
- Ácido fenilborónico: Aldrich
- *Terc*-butóxido de potasio: Aldrich
- Sulfato de magnesio anhidro: Panreac

Todos los reactivos se usaron tal y como se recibieron excepto el estireno y el AIBN, que se purificaron mediante los métodos establecidos.

Los disolventes de uso habitual en el laboratorio, fueron destilados y secados con los agentes desecantes adecuados en cada caso.

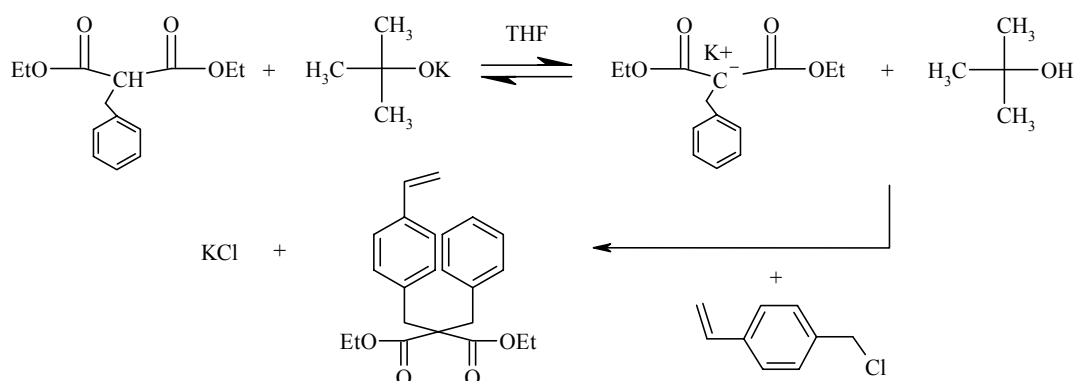
El tamiz molecular de 4Å en perlas, se activó calentándolo a 300°C durante 24 horas y posteriormente se enfrió bajo argón.

Síntesis de monómeros estirénicos monofuncionales

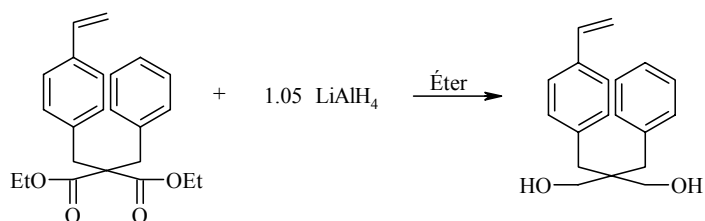
Síntesis de 2-bencil-2-(4-vinilbencil)propano-1,3-diol

En un matraz de fondo redondo de 500 ml con una solución de *tert*-butóxido de potasio (11.2 g, 1 mol) en tetrahidrofurano anhidro (350 ml) y bajo argón, se adicionó bencilmalonato de dietilo (25 g, 1 mol) dando lugar a la precipitación de la correspondiente sal. Posteriormente, se añadió cloruro de 4-vinilbencilo (15.2 g, 1 mol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 4h, adicionando un pequeño exceso de *tert*-butóxido de potasio y de cloruro de 4-vinilbencilo durante el transcurso de la reacción.

La sal formada, KCl, se eliminó mediante extracción con agua destilada y diclorometano y el cloruro de 4-vinilbencilo en exceso mediante cromatografía de columna, usando como eluyentes éter de petróleo y acetato de etilo. El 2-bencil-2-(4-vinilbencil)malonato de dietilo se obtuvo como un líquido amarillento con un rendimiento del 77%.



En un matraz de fondo redondo de 250 ml con una solución de tetrahidruro de litio y aluminio (4.0 g, 1.05 mol) en éter anhidro (300 ml) se adicionó gradualmente una solución de 2-bencil-2-(4-vinilbencil)malonato de dietilo (36.6 g, 1 mol) en el mismo disolvente. El exceso de tetrahidruro de litio y aluminio se descompuso adicionando acetato de etilo. Posteriormente el producto de reacción se filtró y la solución etérea se secó con sulfato de magnesio anhidro y se eliminó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvo un líquido amarillento con un rendimiento del 86%.



¹H-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 7.3-7.1 (9H, m), 6.7 (1H, dd, J_t: 17.6, J_c: 10.9), 5.7 (1H, d, J_t: 17.6), 5.2 (1H, d, J_c: 10.9), 3.5 (4H, s), 2.7 (4H, s), 2.4 (2H, s)

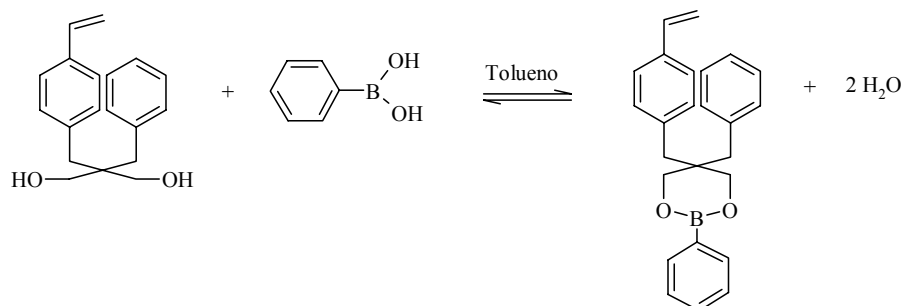
¹³C-RMN (CDCl₃/TMS δ, ppm): 137.8 (C aromático), 137.6 (C aromático), 136.6 (CH vinílico), 136.0 (C aromático), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 128.3 (CH), 126.5 (CH), 126.1 (CH), 113.5 (CH₂ vinílico), 67.0 (CH₂-OH), 45 (C), 42.4 (CH₂), 42.2 (CH₂)

FT-IR (cm⁻¹): 3569, 3512 (vib. tensión O-H), 3060-3020 (vib. tensión C-H aromático), 2960-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1630 (vib. tensión C=C vinilo), 1600 (vib. tensión C=C aromático)

MS (M⁺, 282) *m/z* 282 (10), 173 (37), 155 (29), 129 (13), 117 (100), 91 (74), 77 (7), 65 (10)

AE: C₂₁H₂₅O₂ (282.39); Calc. (%) C: 80.81, H: 7.85; Det. (%) C: 80.90, H: 7.81

Síntesis de 5-bencil-2-fenil-5-(4-vinilbencil)-[1,3,2]dioxaborinano



En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un Soxhlet, relleno de tamiz molecular 4Å y un condensador conectado a una corriente de argón, se adicionaron (9.0 g, 1 mol) de 2-bencil-2-(4-vinilbencil)propano-1,3-diol y 50 ml de tolueno. Después de 10 minutos de agitación y disolución del compuesto, se añadió ácido fenilborónico (3.9 g, 1 mol). La mezcla de reacción se reflujo durante 2h y mediante eliminación azeotrópica del agua formada se obtuvo el producto deseado. Se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento del 99%.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 7.8-7.1 (14H, m), 6.7 (1H, dd, J_t : 17.6, J_c : 10.9), 5.7 (1H, d, J_t : 17.6), 5.2 (1H, d, J_c : 10.9), 3.9 (4H, s), 2.7 (4H, s)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 136.6 (C aromático), 136.4 (C aromático), 136.2, 136.1 (CH vinílico, C aromático), 134.1 (CH), 131.1, 131.0, 130.9 (CH, C aromático), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 126.9 (CH), 126.3 (CH), 113.9 (CH_2 vinílico), 67.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 39.3, 39.0, 38.9 (CH_2 , C)

$^{11}\text{B-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, δ , ppm): 27.2

FT-IR (cm^{-1}): 3050-3020 (vib. tensión C-H aromático), 2945-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1630 (vib. tensión C=C vinilo), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1308 (vib. tensión B-O), 645 (vib. flexión B-O)

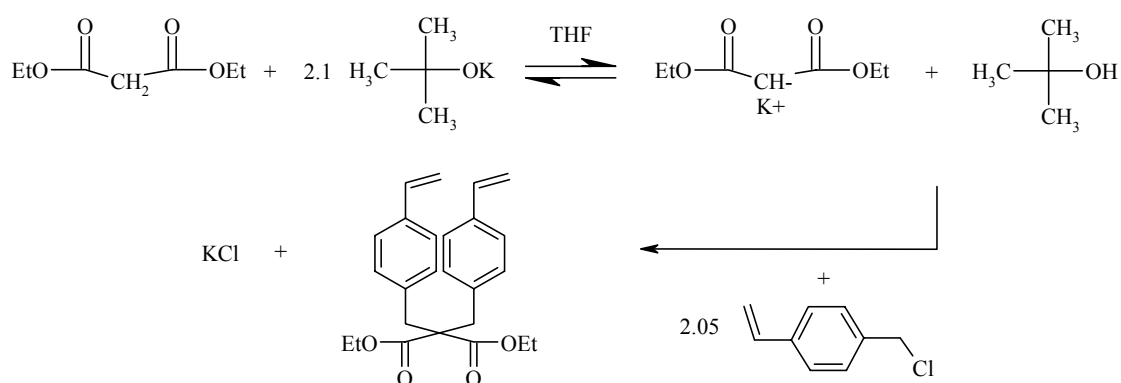
MS (M^+ , 368) m/z 368 (14), 207 (10), 159 (14), 147 (8), 129 (12), 118 (74), 91 (100), 77 (10), 44 (82)

AE: C₂₁H₂₅O₂ (368.30); Calc. (%) C: 81.53, H: 6.84; Det. (%) C: 81.44, H: 6.92

Síntesis de monómeros estirénicos difuncionales

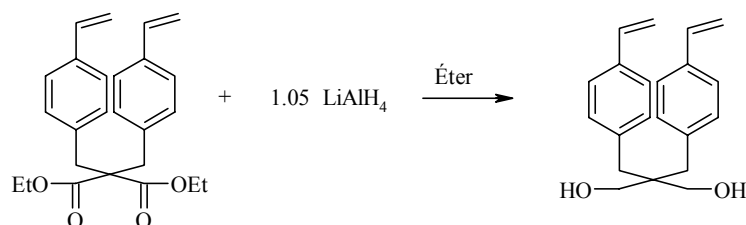
Síntesis de 2,2-bis(4-vinilbencil)propano-1,3-diol

Procediendo como en la síntesis del monómero monofuncional 2-bencil-2-(4-vinilbencil)propano-1,3-diol, a una solución de *terc*-butóxido de potasio (23.5 g, 2.1 mol) en tetrahidrofurano anhidro (350 ml), se adicionó malonato de dietilo (16 g, 1 mol). Posteriormente, se añadió cloruro de 4-vinilbencilo (31.2 g, 2.05 mol) calentando la mezcla de reacción a reflujo durante 4h. El cloruro de 4-vinilbencilo en exceso se eliminó mediante cromatografía de columna usando como eluyentes éter de petróleo y acetato de etilo. Se obtuvo el 2,2-bis(4-vinilbencil)malonato de dietilo como un líquido amarillento con un rendimiento del 77%.



A un matraz de fondo redondo de 250 ml con una solución de tetrahidruro de litio y aluminio (2 g, 1.05 mol) en éter anhidro (100 ml) se adicionó gradualmente una solución de 2,2-bis(4-vinilbencil)malonato de dietilo (20 g, 1 mol) en el mismo disolvente. El exceso de tetrahidruro de litio y aluminio se descompuso adicionando acetato de etilo. Posteriormente el producto de reacción se filtró y la solución etérea se

secó con sulfato de magnesio anhidro y se eliminó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento del 85%.



¹H-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm, J, Hz): 7.3 (4H, d, J_o: 8.1), 7.1 (4H, d, J_o: 8.1), 6.7 (2H, dd, J_i: 17.6, J_c: 10.9), 5.7 (2H, d, J_i: 17.6), 5.2 (2H, d, J_c: 10.9), 3.6 (4H, s), 2.7 (4H, s), 1.9 (2H, s)

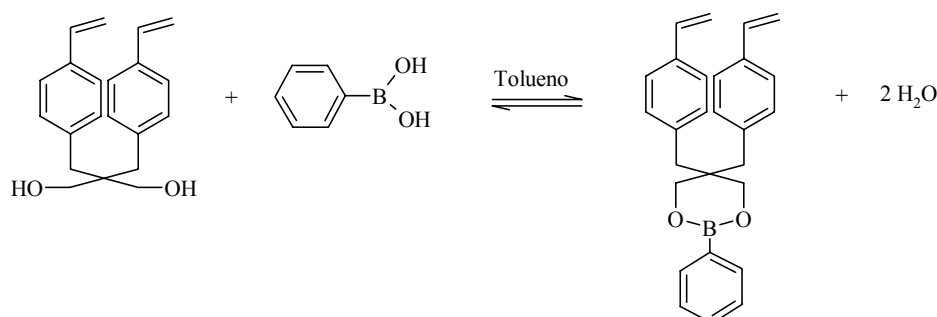
¹³C-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 137.4 (C aromático), 136.5 (CH vinílico), 135.7 (C aromático), 130.7 (CH), 126.0 (CH), 113.4 (CH₂ vinílico), 66.8 (CH₂-OH), 43.8 (C), 39.0 (CH₂)

FT-IR (cm⁻¹): 3450-3100 (vib. tensión O-H), 3090-3000 (vib. tensión C-H aromático), 2920-2860 (vib. tensión C-H alifático), 1627 (vib. tensión C=C vinilo), 1607 (vib. tensión C=C aromático)

MS (M⁺, 309) *m/z* 309 (1), 278 (42), 143 (42), 130 (10), 117 (100), 91 (15), 77 (8), 44 (30)

AE: C₂₁H₂₅O₂ (309.44); Calc. (%) C: 81.52, H: 8.14; Det. (%) C: 81.44, H: 7.99

Síntesis de 5,5-bis(4-vinilbencil)-2-fenil-[1,3,2]dioxaborinano



En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con un Soxhlet, relleno de tamiz molecular 4Å y un condensador protegido con argón, se adicionaron (10.1 g, 1 mol) de 2,2-bis(4-vinilbencil)propano-1,3-diol y 50 ml de tolueno. Después de 10 minutos de agitación y disolución del compuesto, se añadió ácido fenilborónico (4.0 g, 1 mol). La mezcla de reacción se refluxó durante 2h y mediante eliminación azeotrópica del agua formada se obtuvo el producto deseado. Se eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento del 99%.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm, J, Hz): 7.8-7.0 (13H, m), 6.7 (2H, dd, J_t : 17.6, J_c : 10.9), 5.7 (2H, d, J_t : 17.6), 5.2 (2H, d, J_c : 10.9), 3.9 (4H, s), 2.7 (4H, s)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 136.6 (CH vinílico), 136.2, 136.1 (C aromático), 134.0 (CH), 131.1 (CH), 131.0 (CH), 127.8 (CH), 126.3 (CH), 113.9 (CH_2 vinílico), 67.8 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 39.0 (CH_2)

$^{11}\text{B-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, δ , ppm): 27.7

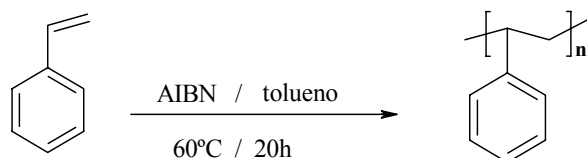
FT-IR (cm^{-1}): 3060-3000 (vib. tensión C-H aromático), 2960-2000 (vib. tensión C-H alifático), 1629 (vib. tensión C=C vinilo), 1601 (vib. tensión C=C aromático), 1310 (vib. tensión B-O), 645 (vib. flexión B-O)

MS (M^+ , 395) m/z 395 (6), 278 (81), 276 (33), 264 (43), 199 (40), 159 (62), 147 (100), 142 (45), 130 (43)

AE: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2$ (395.34); Calc. (%) C: 82.03, H: 7.14; Det. (%) C: 81.95, H: 7.21

Síntesis de polímeros estirénicos

Síntesis de poliestireno



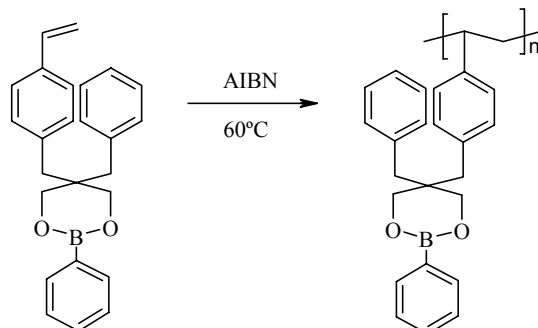
En un shlenck de 100 ml se adicionaron 0.19 g de AIBN (0.3% molar), 45 ml de estireno y 36 ml de tolueno (80% v/v). La mezcla se desgasificó mediante sucesivos ciclos de congelación y vacío. Posteriormente, se calentó bajo argón a 60°C durante 20h. El polímero obtenido se recuperó mediante precipitación en metanol y posterior reprecipitación en cloroformo/ metanol, dando lugar a un polvo fino blanco con un rendimiento del 80%.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 7.2-6.8 (H_m, H_p), 6.2-6.8 (H_o), 2.4-1.6 (CH), 1.6-1.2 (CH₂)

¹³C-RMN (CDCl₃/TMS, δ, ppm): 147-145 (C), 130-127 (CH_o, CH_m), 126 (CH_p), 48-41 (CH₂), 40 (CH)

FT-IR (cm⁻¹): 3060-3020 (vib. tensión C-H aromático), 2920-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1600 y 1492 (vib. tensión C=C aromático), 1451 (vib. flexión C-H de CH₂), 1366 (vib. flexión C-H de CH), 695 (vib. flexión fuera del plano C-H aromático)

Síntesis del homopolímero de 5-bencil-2-fenil-5-(4-vinilbencil)-[1,3,2]dioxaborinano



Utilizando el mismo procedimiento que en la síntesis de poliestireno, se homopolimerizó el monómero 5-bencil-2-fenil-5-(4-vinilbencil)-[1,3,2]dioxaborinano. La polimerización se llevó a cabo a 60°C durante 20h. El polímero obtenido se purificó mediante extracción con diclorometano, posterior filtración y eliminación de los restos de disolvente bajo presión reducida, dando lugar a un polvo fino blanco con un rendimiento del 90%.

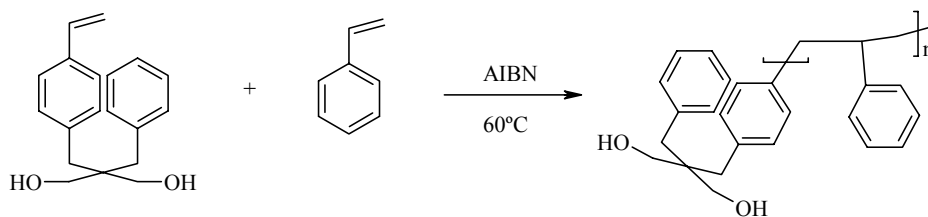
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 8.0-7.6 (H_o borónico), 7.6-6.8 (H_m , H_p), 6.2-6.8 (H_o), 4.0-43.2 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.8-2.2 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 1.8-1.4 (CH), 1.4-1.0 (CH_2)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 146-126 (C, CH aromático), 67.7 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 42-40 (CH_2), 40-37 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$, C y CH)

FT-IR (cm^{-1}): 3060-3000 (vib. tensión C-H aromático), 2930-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1600 y 1492 (vib. tensión C=C aromático), 1451 (vib. flexión C-H de CH_2), 1366 (vib. flexión C-H de CH), 1310 (vib. tensión B-O), 645 (vib. flexión B-O)

$^{11}\text{B-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, δ , ppm): 27.3

Síntesis de copolímeros estireno/ 2-bencil-2-(4-vinilbencil)propano-1,3-diol



Utilizando el mismo procedimiento que en la síntesis de poliestireno, se obtuvieron diferentes copolímeros con relaciones molares de (30:70 y 70:30) de estireno: 2-bencil-2-(4-vinilbencil)propano-1,3-diol.

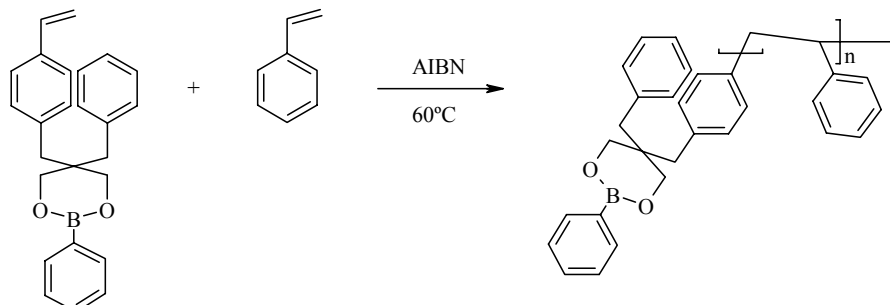
La copolimerización se llevó a cabo a cabo a 60°C durante 40h. El polímero se purificó de la misma forma que en el apartado anterior obteniéndose como un polvo fino blanco.

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 7.6-6.7 (H aromático), 6.6-6.0 (OH), 4.8-4.3 ($\underline{\text{CH}_2}$ -OH), 3.2-2.7 ($\underline{\text{CH}_2}$ -Ar), 2.4-1.6 (CH), 1.6-1.2 (CH_2)

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 /TMS, δ , ppm): 142-135 (C aromático), 130-124 (CH aromático), 61.8 (CH_2 -OH), 43.8 (C), 37.4 ($\underline{\text{CH}_2}$ -Ar), 48-41 (CH_2), 40 (CH)

FT-IR (cm^{-1}): 3550-3100 (vib. tensión O-H), 3060-3000 (vib. tensión C-H aromático), 2940-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1600 y 1492 (vib. tensión C=C aromático), 1451 (vib. flexión C-H de CH_2), 1366 (vib. flexión C-H de CH)

Síntesis de copolímeros estireno/ 5-bencil-2-fenil-5-(4-vinilbencil)-[1,3,2]dioxaborinano



Utilizando el mismo procedimiento que en la síntesis anterior, se obtuvieron diferentes copolímeros con relaciones molares de (30:70 y 70:30) de estireno: 5-bencil-2-fenil-5-(4-vinilbencil)-[1,3,2]dioxaborinano.

La copolimerización se llevó a cabo a 60°C durante 40h y se obtuvo un polvo blanco.

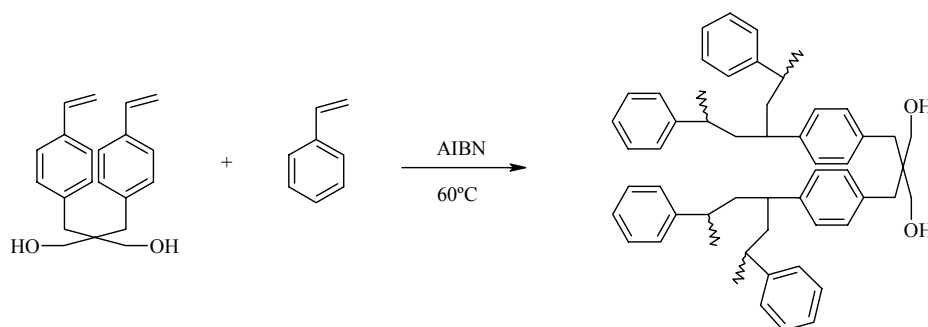
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 8.0-7.6 (H_o borónico), 7.6-6.8 (H_m , H_p), 6.2-6.8 (H_o), 4.0-4.3.2 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.8-2.2 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.0-1.0 (CH , CH_2)

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3/TMS , δ , ppm): 146-124 (C, CH aromático), 67.5 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 46-40 (CH_2), 40.2 (CH PS), 40-32 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$, C y CH)

FT-IR (cm^{-1}): 3060-3000 (vib. tensión C-H aromático), 2930-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1600 y 1492 (vib. tensión C=C aromático), 1451 (vib. flexión C-H de CH_2), 1366 (vib. flexión C-H de CH), 1312 (vib. tensión B-O), 645 (vib. flexión B-O)

$^{11}\text{B-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, δ , ppm): 27.3

Síntesis de copolímeros estireno/ 2,2-bis(4-vinilbencil)propano-1,3-diol

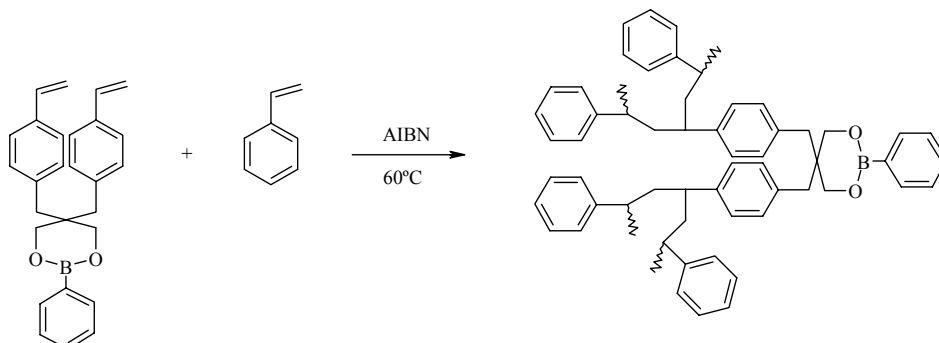


Utilizando el mismo procedimiento que en síntesis anteriores, se obtuvieron diferentes copolímeros con relaciones molares de (30:70, 70:30 y 90:10) de estireno: 2,2-bis(4-vinilbencil)propano-1,3-diol.

La copolimerización se llevó a cabo a 60°C durante 40h. El estado de gelificación se empezó a observar en los diferentes copolímeros durante las 5 primeras horas de reacción, siendo inferior a medida que aumentaba la proporción de monómero difuncional. El polímero obtenido se purificó como en las síntesis anteriores, dando lugar a un polvo fino blanco.

FT-IR (cm^{-1}): 3550-3100 (vib. tensión O-H), 3060-3000 (vib. tensión C-H aromático), 2960-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1451 (vib. flexión C-H de CH_2), 1366 (vib. flexión C-H de CH)

Síntesis de copolímeros estireno/ 5,5-bis(4-vinilbencil)-2fenil-[1,3,2]dioxaborinano



Utilizando el mismo procedimiento que en la síntesis anterior, se obtuvieron diferentes copolímeros con relaciones molares de (30:70, 70:30 y 90:10) de estireno: 5,5-bis(4-vinilbencil)-2fenil-[1,3,2]dioxaborinano.

La copolimerización se llevó a cabo a 60°C durante 40h. El estado de gelificación se empezó a observar en los diferentes copolímeros durante las 4 primeras horas de reacción, siendo inferior a mayor proporción de monómero difuncional. El copolímero se obtuvo como un polvo blanco.

FT-IR (cm^{-1}): 3060-3000 (vib. tensión C-H aromático), 2930-2900 (vib. tensión C-H alifático), 1600 (vib. tensión C=C aromático), 1451 (vib. flexión C-H de CH_2), 1366 (vib. flexión C-H de CH), 1310 (vib. tensión B-O), 645 (vib. flexión B-O)



IV. Técnicas de Caracterización

Análisis elemental

Los análisis elementales cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, se realizaron en un microanalizador Carlo Erba EA 1108 y los análisis cuantitativos de boro se llevaron a cabo en un ICP (Inductively Coupled Plasma) plasma 400 del Perkin Elmer. Las muestras previamente fueron sometidas al proceso de digestión correspondiente a la normativa EPA (Environmental Protection Agency), mediante el uso del aparato “*Microwave Assisted Acid Digestion*” con el objetivo de reducir las interferencias de materia orgánica.

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR, ATR)

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Bruker Equinox 55 con transformada de Fourier. El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa OPUS v3.1. Las muestras se registraron en forma de pastilla de KBr. El seguimiento de las reacciones y degradaciones, mediante procedimientos isotérmicos, se llevó a cabo en un espectrofotómetro FTIR-ATR (reflectancia total atenuada) JASCO-680 con control de temperatura y un cristal de diamante donde se colocaba la muestra.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

En la caracterización de los diferentes compuestos, se realizaron espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B . Estos fueron registrados mediante un espectrómetro Varian Gemini 300 o 400 Hz con transformada de Fourier, operando a 300 MHz o 400 MHz para ^1H , a 75.4 MHz o 100.6 MHz para ^{13}C y a 96.3 MHz para ^{11}B . Como disolventes deuterados se utilizó el cloroformo (CDCl_3) y el dimetilsulfóxido (DMSO-d_6). Las constantes de acoplamiento se expresan en Hz y los desplazamientos químicos se indican en ppm tomando como referencia interna el tetrametilsilano (TMS). Los

espectros de ^{11}B se referenciaron utilizando un patrón externo, el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, a un desplazamiento de 0 ppm.

Los experimentos bidimensionales de gradiente (gHSQC y gCOSY) se realizaron en el espectrofotómetro Varian Gemini 400.

Cromatografía

Para distinguir los diferentes compuestos en cromatografía por capa fina se utilizaron placas de gel de sílice soportadas sobre aluminio 60 F₂₅₄ suministradas por Merck. Los compuestos aromáticos se identificaron mediante luz ultravioleta y los grupos epóxidos, mediante un sistema de revelado específico¹³⁹.

En la cromatografía flash se utilizó sílica-gel 60 ACC Chromagel con un tamaño de partícula entre 40-63 micrones suministrada por SDS, arena de mar estéril y se trabajó con presión de aire.

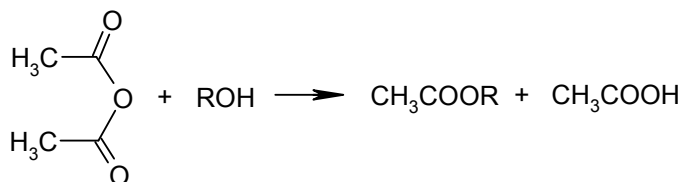
Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Las muestras se degradaron a diferentes temperaturas mediante un horno (Carbolite) conectado a un condensador, que permitía recoger los diferentes volátiles por arrastre de un flujo de nitrógeno o aire, se analizaron en el cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 con columna capilar Ultra 2 (entrecruzada al 5% PH ME Siloxane) acoplado a un detector cuadrupolar Hewlett Packard 5989 A, provisto de doble fuente de ionización por impacto electrónico e ionización química (rango de 45-600, impacto electrónico 70 eV y temperatura de fuente de ionización 250°C). También se utilizó este equipo en la determinación de la pureza de los monómeros.

¹³⁹ J. G. Buchanan, J. C. P. Schwartz, *J. Chem. Soc.*, 4773 (1962)

Determinación del índice de hidroxilo

La determinación de grupos OH de las resinas fenólicas se llevó a cabo mediante análisis químico por valoración con anhídrido acético en piridina¹⁴⁰.



Inicialmente se prepara una solución de anhídrido acético en piridina al 12%, partiendo de anhídrido acético puro y piridina recién destilada y anhidra. Esta se valora con una disolución de NaOH (1.5 N) estandarizada con biftalato potásico, para determinar exactamente la concentración de anhídrido acético. Posteriormente, en un erlenmeyer se adiciona 0.50 g de muestra a analizar y 20 ml de la solución de anhídrido acético y se lleva a reflujo (75°C) durante 3 horas. Después, se añade 50 ml de agua destilada para que todo el anhídrido acético que no ha reaccionado se encuentre en forma de ácido acético, además de 50 ml de tolueno para separar mediante dos fases el producto de esterificación. La solución resultante se valora con la NaOH estandarizada, obteniendo así el volumen de NaOH necesario para neutralizar el anhídrido acético en exceso. El mismo procedimiento se lleva a cabo, pero sin muestra, para realizar el blanco.

Finalmente, se realizan los cálculos pertinentes para determinar el índice de hidroxilo, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{A \times N(\text{NaOH}) \times \text{OH} \times 100}{\text{Gramos de muestra} \times 1000} = \% \text{ OH}$$

donde A: ml NaOH gastados en el blanco – ml NaOH gastados en la muestra, OH: 17g/mol.

¹⁴⁰ S. Siggia, Quantitative Organic Analysis, Wiley Interscience Publication, fourth Ed., New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1979)

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que mide el cambio de calor de un sistema determinado cuando sufre una transición inducida por un cambio térmico, mediante la medida de la energía transferida, en forma de flujo de calor, entre dos sistemas a un tiempo dado¹⁴¹. Es decir, mide los efectos térmicos asociados a cambios físicos o químicos de una sustancia, cuya temperatura aumenta o disminuye a velocidad constante. Esta técnica nos permite determinar los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , de cristalización, T_c , de fusión, T_m , así como los valores de calor específico, ΔC_p , entalpías de fusión, ΔH_m , y cristalización, ΔH_c .

Los estudios calorimétricos se llevaron a cabo mediante la utilización de dos equipos Mettler Toledo, DSC821e y DSC822e. Este último, permite realizar experimentos a baja temperatura (desde -150°C). La calibración de la temperatura de ambos equipos, se realizó mediante la utilización de muestras estándar de indio (P.f: 156.6°C), plomo (P.f: 327.4°C) y zinc (P.f: 419.5°C), y el flujo de calor se calibró con una muestra de indio.

El tratamiento de los datos se realizó con el programa STAR de la misma casa comercial. Se trabajó aproximadamente con 5 mg de muestra, utilizando cápsulas de aluminio perforadas y bajo atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 100 ml/ min. Las temperaturas de transición vítrea de los diferentes materiales, se obtuvieron a partir de un segundo dinámico a $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Las experiencias dinámicas para determinar entalpías de curado de las mezclas homogéneas, preparadas por reblandecimiento del prepolímero con el agente entrecruzante y posterior enfriamiento, se realizaron a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

¹⁴¹ V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Ed. Hanser Publishers, New York (1994)

Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría es una técnica que analiza los cambios de la masa de una muestra mientras se la somete a un programa de temperatura¹⁴². Dicho programa es la mayoría de las veces dinámico, es decir, consiste en un aumento lineal de la temperatura, pero también se pueden llevar a cabo ensayos isoterms evaluándose las variaciones de la masa de la muestra en función del tiempo. Esta técnica permite obtener información tanto sobre la composición de la muestra (volátiles, monómeros, aditivos, cargas, etc.) como sobre su estabilidad térmica y su proceso de degradación. La medida puede llevarse a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno o argón) o bien en atmósfera oxidante (oxígeno o aire) pudiéndose determinar el residuo final, el cual puede ser relacionado con la inflamabilidad de un polímero¹⁴³. Así, los materiales resistentes a la llama se caracterizan por presentar una elevada estabilidad térmica en condiciones anaeróbicas y un residuo elevado a alta temperatura.

Los análisis termogravimétricos se realizaron mediante una termobalanza Mettler Toledo TGA/ SDTA851e/ LF/ 1100. La temperatura de la termobalanza se calibró utilizando dos estándar de indio (P.f: 156.6°C) y aluminio (P.f: 660.6°C).

El tratamiento de los datos se realizó con el programa STAR de la misma casa comercial. Se trabajó entre 10-15 mg de muestra y con intervalos de temperatura de 30 a 700°C o 30 a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/ min. Estos análisis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y aire sintético con un flujo de 100 ml/ min.

Análisis termodinamomecánico (DMTA)

El análisis termomecanodinámico consiste en la imposición de una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra de estudio a lo largo de un rango de temperaturas⁴⁴. El tipo de deformación impuesta puede ser de varios tipos: de tensión,

¹⁴² D. Campbell, J. R. White, *Polymer Characterization, Physical Techniques*, Ed. Chapman and Hall, p. 301, London (1989)

¹⁴³ D. W. Van Krevelen, *Polymer*, **16**, 615 (1975)

de flexión, de torsión, etc. Debido al carácter viscoelástico de los polímeros, si la frecuencia de la tensión que produce la deformación es muy alta o la temperatura es baja, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente de relajarse y se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material y la deformación que se produce en el mismo. La técnica mide esta diferencia de fase mediante la tangente de delta ($\tan \delta$), que es la relación entre el módulo elástico (que es una medida de la energía que puede ser recuperada de la deformación producida) y el módulo de pérdida, que está relacionado con la energía desipada por el material viscoelástico. Las variaciones bruscas de la $\tan \delta$ indican en que temperatura se produce una transición térmica, no sólo la T_g y la T_m , sino también transiciones de pequeños movimientos moleculares de las cadenas de polímeros o de sus grupos laterales. Además, por representación de otros parámetros como el módulo elástico o módulo de pérdida frente a la temperatura, puede obtenerse más información de las propiedades viscoelásticas de los polímeros.

Los análisis termodinamomecánicos se realizaron en un aparato TA DMA 2928, mediante adquisición informática de datos con el programa Universal Analysis suministrado por TA Instruments. La calibración se llevó a cabo según las especificaciones del aparato. Se operó con fijaciones tipo 3-Point Bending y Shear Sandwich a una frecuencia fija de 1Hz y con rangos de temperatura entre -100 a 250 °C o 35 a 250 °C. La velocidad de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y la fuerza aplicada en tensión de 0.01 Newtons. Las muestras analizadas se trataron con una cortadora Struers con disco de diamante de 20 mm de diámetro, obteniéndose unas medidas de $30 \times 10 \times 0.8$ mm³.

Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

La cromatografía de exclusión por tamaños permite determinar la distribución de pesos moleculares y los distintos promedios como son el peso molecular promedio en número (\overline{M}_n) y en peso (\overline{M}_w)¹⁴⁴. Esta técnica consiste básicamente en hacer pasar una

¹⁴⁴ J. V. Dawkins, Size Exclusion Chromatography, Comprehensive Polymer Science, Vol. 1, p. 231, G. Allen y J. C. Bevington Eds., Pergamon Press, Oxford (1989)

solución de polímero a través de una columna con un relleno microporoso. Este relleno presenta una distribución determinada de diámetros de poro que hace que las moléculas de gran tamaño, es decir, de gran volumen hidrodinámico, tengan poco acceso a estos poros y las de menor tamaño se retengan con más facilidad, de forma que se produce un fraccionamiento por tamaño molecular que eluyen a tiempos distintos. Así pues, relacionando el tiempo de elución con el peso molecular, mediante el calibrado correspondiente, se pueden determinar distribuciones de pesos moleculares y pesos moleculares en sistemas poliméricos.

La determinación de los pesos moleculares promedios en peso y número, se realizaron mediante un sistema cromatográfico constituido por una bomba Waters 510, una precolumna Waters SHODEX K800P, tres columnas lineales en serie: la primera (K80M, con intervalo 2×10^3 - 4×10^6 , 47300 platos teóricos/ m), la segunda (PL Gel 5μ MIXED-D, con intervalo 2×10^2 - 4×10^5 , 70800 platos teóricos/ m) y la tercera (PL Gel 3μ MIXED-E, con intervalo 10^2 - 3×10^4 , 97200 platos teóricos/ m) y un detector de índice de refracción (RID-6A de Shimadzu). El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa Caliber™ GPC/ SEC Versión 5.1 para MS Windows de Polymer Laboratories.

Como disolvente de trabajo se utilizó el tetrahidrofurano (Panreac, UV-IR-HPLC para análisis instrumental) previamente desgasificado. En cada ensayo se inyectó del orden de 0.6 mg de muestra a través de un loop de 100 μ l. Todas las muestras se filtraron a través de un filtro MILLEX-FG de 0.2 μ m, inyectándose por triplicado.

La calibración se realizó utilizando seis patrones de poliestireno de Polymer Laboratories, de Mp: 400000, 90000, 66000, 10100, 29300 y 3250.

Índice de oxígeno limitante (LOI)

El índice de oxígeno limitante es una técnica estándar (ASTM-D-2683), que determina la mínima concentración de oxígeno (expresada en tanto por ciento de

volumen), en una corriente de gas formada por una mezcla de oxígeno y nitrógeno, necesaria para mantener la combustión en llama^{53,54}. Esta técnica es una de las más utilizadas a nivel de laboratorio en la determinación de las propiedades de retardancia a la llama de los materiales. Consiste en fijar verticalmente la muestra a quemar dentro de una columna de vidrio de una determinada dimensión (altura de 450 mm como mínimo y 75 mm de diámetro). En función del tipo de muestra (rígida, flexible, celulosa, tipo film, etc.) se utiliza un soporte de fijación determinado. Dentro de la columna, se hace pasar un flujo determinado de gas formado por una mezcla de oxígeno y nitrógeno secos, en la proporción deseada y el aparato registra en todo momento, el índice de oxígeno que circula entorno a la muestra. Una vez calibrado el aparato (según especificaciones), se procede a quemar mediante un encendedor de gas de un determinado diámetro de orificio (1 a 3 mm), formando una llama entre 6 a 25 mm de longitud. La llama se pone en contacto con la muestra durante 10 segundos y después de su retirada, se empieza a calcular el tiempo en que se mantiene la combustión. Si la muestra mantiene la combustión durante tiempos superiores a 3 minutos, se ha de reducir la concentración de oxígeno de la mezcla, hasta que la muestra queme durante un periodo de 3 minutos. En el caso de muestras tipo film, la medida del índice de oxígeno se determina por la distancia (mm) de propagación de la llama en la muestra.

Los valores de índice de oxígeno se determinaron mediante el aparato Stanton Redcroft con analizador de oxígeno y con un flujo de gas de 10.6 l/ min. Las muestras analizadas se obtuvieron por moldeo por compresión, con unas dimensiones de 100 x 6 x 3 mm³ para los sistemas basados en novolaca y 100 x 6 x 4 mm³ para los sistemas estirénicos. La calibración se llevó a cabo mediante el protocolo que adjunta las especificaciones del aparato.



V. Conclusiones/ Conclusions

Parte 1

- La reacción de los compuestos organoborados sintetizados con 2,6-dimetilfenol es cuantitativa, observándose una mayor reactividad para el compuesto organoborado derivado del catecol.
- En la reacción de modificación de la resina novolaca comercial con los compuestos organoborados se alcanza un *plateau* del 65% de modificación.
- Las resinas novolaca modificadas con los compuestos organoborados derivados del catecol y pinacol, presentan una menor estabilidad térmica que la novolaca comercial, debido a la pérdida de restos de catecol, pinacol y 2-hidroxi-4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano, respectivamente.
- La reacción de entrecruzamiento con HMTA de las resinas novolaca modificadas con el derivado del catecol, transcurre más lentamente y en menor extensión que la de la resina novolaca comercial, debido a que tiene lugar la coordinación del nitrógeno de especies intermedias generadas en la reacción, con el boro presente en la resina novolaca.
- Las resinas novolaca entrecruzadas con HMTA presentan una ligera disminución en la estabilidad térmica respecto a las no entrecruzadas. Esta disminución, se hace más importante a medida que aumenta el grado de modificación de la resina, puesto que además, hay una contribución por pérdida de restos de catecol. Este efecto también se manifiesta en las resinas novolaca modificadas curadas con DGEBA.
- El entrecruzamiento en condiciones suaves de la resina novolaca comercial con DGEBA precisa la adición de un catalizador, en cambio las resinas novolaca modificadas con boro entrecruzan sin la necesidad de adicionar catalizador, puesto que el boro presente en la resina actúa como tal.

- La modificación de las resinas epoxi-novolaca con el derivado del pinacol, transcurre principalmente por los grupos hidroxilo de las halohidrinas y por los de los grupos glicidilos abiertos presentes, dando lugar a resinas parcialmente entrecruzadas.
- El entrecruzamiento de las resinas novolaca con HMTA o DGEBA y de las epoxi-novolaca en presencia de un catalizador, permite obtener materiales con una buena integridad mecánica, pudiéndose establecer relaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento.
- La degradación térmica de las resinas novolaca y epoxi-novolaca modificadas, genera ácido bórico a elevadas temperaturas formando un residuo intumesciente que retarda el proceso de degradación y evita que ésta sea total.
- Las resinas novolaca modificadas con el derivado del catecol, con contenidos de boro entre 2 y 4%, presentan valores del LOI elevados $\geq 38\%$. Además, existe una relación lineal ascendente entre el contenido de boro de las resinas y el residuo formado a 800°C bajo atmósfera de aire.

Parte 2

- Los nuevos monómeros estirénicos con boro sintetizados: el 5-bencil-2-fenil-5-(4-vinilbencil)-[1,3,2]dioxaborinano y el 5,5-bis(4-vinilbencil)-2-fenil-[1,3,2]dioxaborinano, presentan una buena estabilidad térmica y a la humedad.
- Todos los nuevos polímeros preparados por vía radical presentan entrecruzamiento debido, posiblemente, a reacciones de transferencia de cadena de las posiciones bencílicas.
- Los polímeros obtenidos a partir de los monómeros monofuncionales con boro y sin boro, presentan una estabilidad térmica similar al poliestireno, en cambio, los

obtenidos a partir de monómeros difuncionales, especialmente los que contienen boro, muestran una mayor estabilidad térmica.

- Los polímeros estirénicos que contienen boro, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire, presentan un mayor residuo a elevadas temperaturas comparados con los homólogos sin boro y con el poliestireno, cuyos residuos son prácticamente nulos.
- La degradación térmica a elevadas temperaturas de los polímeros estirénicos con boro genera ácido bórico, el cual forma un residuo intumescente que retarda el proceso de degradación y evita la degradación total de la muestra.
- Existe una tendencia ascendente de los valores del LOI con el contenido de boro, siendo necesario contenidos de al menos el 3% para obtener buenas propiedades retardantes a la llama.

The conclusions drawn from the various studies of the present thesis can be summarized as follows:

Part 1

- The synthesized organoboron compounds react quantitatively with 2,6-dimethylphenol but the catechol derivative shows higher reactivity than the pinacol derivative.
- The modification of the commercial novolac resin with organoboron compound reaches a plateau at a modification degree of 65%.
- The thermal stability of boron-containing novolac resins is lower than that of commercial novolac resin because catechol, pinacol and 2-hydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane moieties are lost by heating.
- The crosslinking of boron-modified novolac resin with hexamethylenetetraamine (HMTA) is slower and less extensive than that of commercial novolac resin because of the nitrogen coordination from intermediate species with boron.
- The thermal stability of novolac resins crosslinked with (HMTA) is lower than that of non crosslinked ones. This difference is more significant when the modification degree increases.
- The crosslinking of commercial novolac resins with DGEBA needs a catalyst to be added while the crosslinking of boron-containing novolac resins does not because the boron itself acts as a catalyst.
- The epoxy-novolac resins react with boron compounds mainly through the hydroxylic groups from halohydrin and opened glycidylic groups.

- The thermal degradation of boron-containing novolac resins and boron-containing epoxy-novolac resins generates boric acid at high temperatures to give an intumescent char that slows down the degradation and prevents it from being total.
- Novolac resins modified with catechol derivative (%B between 2 and 4%) show high LOI values (above 38%). Moreover, there is an increasing ratio between the boron content and the char at 800°C under air atmosphere.

Part 2

- The novel synthesized boron styrenic monomers —5-benzyl-2-phenyl-5-(4-vinylbenzyl)-[1,3,2]dioxaborinane and 5,5-bis(4-vinylbenzyl)-2-phenyl-[1,3,2]dioxaborinane— show good thermal stability and resistance to moisture.
- All polymers obtained by radical polymerization show different crosslinking degrees because of chain transfer reactions in the benzylic position.
- The thermal stability of polymers from monofunctional boron styrenic monomers is similar to that of polystyrene. However, the thermal stability of polymers from difunctional boron styrenic monomers is higher than that of polystyrene.
- Boron-containing styrenic polymers, under nitrogen and air atmospheres, yield more char at high temperatures than polystyrene or styrenic polymers without boron.
- The thermal degradation of boron-containing styrenic polymers generates boric acid at high temperatures and gives an intumescent char that slows down the degradation and prevents it from becoming total.
- LOI values increase with boron content but boron contents need to be above 3% if the flame retardant properties are to be good.



VI. Bibliografía

- ¹ Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 7, p. 154, Ed. John Wiley & Sons (1988)
- ² G. C. Ramsay, V. P. Dowling, *Materials Forum*, **19**, 163 (1995)
- ³ R. R. Hindersinn, Fire and Polymers: Hazards, Identification and Prevention, ACS Symposium Series 425, G. L. Nelson, ed. (1990)
- ⁴ J. H. Troitzsch, International Plastics Flammability Handbook, 2^a Ed., Hanser, Munich (1990)
- ⁵ J. Green, Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke Suppression-A Review FMC Corporation, P. O. Box 8, Princeton, NJ 08543 (1996)
- ⁶ J.R. Ebdon, M.S. Jones, Flame Retardants, Polymeric Materials Encyclopedia, Vol.4, p. 2397, Ed. J.C. Salomone, CRC Press (1996)
- ⁷ J.M. Barrales, *Revista de Plásticos Modernos*, **75**, 503 (1998)
- ⁸ G. Camino, R. Delobel, Intumescence. Fire Retardancy of Polymeric Materials. A. F. Grand, C.A. Wilkie Eds. Marcel Dekker, New York (2000)
- ⁹ W. J. Connolly, A. M. Thornton, *Mod. Plastics*, **43**, 154 (1965)
- ¹⁰ H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, New Linear Polymers, Mc Graw Hill, New York (1965)
- ¹¹ R. M. Aseeva, G. E. Zaikov, Combustion of Polymeric Materials, Hanser, Munich (1981)
- ¹² Shui-Yu Lu, Ian Hamerton. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 1661 (2002)
- ¹³ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, p. 612, 2^a Ed. (1967)
- ¹⁴ S. Bourbigot, M. L. Bras, R. Leeuwendal, K. K. Shen, D. Schubert, *Polym. Degrad. Stabil.*, **64**, 419 (1999)
- ¹⁵ A. B. Morgan, J. L. Jurs, J. M. Tour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1257 (2000)
- ¹⁶ P. Armitage, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, M. S. Jones & F. G. Thorpe, *Polym. Degrad. Stabil.*, **54**, 387 (1996)
- ¹⁷ G. Liang, J. Fan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1623 (1999)
- ¹⁸ J. Gao, Y. Liu, L. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 19 (1999)
- ¹⁹ J. Gao, Y. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1054 (2000)
- ²⁰ J. Gao, Y. Liu, *Europ. Polym. J.*, **37**, 207 (2001)
- ²¹ Y. Liu, J. Gao, R. Zhang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 495 (2002)
- ²² M. O. Abdalla, A. Ludwick, T. Mitchell, *Polymer*, **44**, 7353 (2003)

- ²³ J. Gao, L. Xia, Y. Liu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 71 (2004)
- ²⁴ R. E. Myers, E. D. Dickens, E. Licursi, R. E. Evans, *J. Fire Sci.*, **3**, 432 (1985)
- ²⁵ B. Czuprynski, J. Paciorek, *Polymer*, **44**, 552 (1999)
- ²⁶ L. H. Baekeland, *US Patent* 942, 699 (1907)
- ²⁷ P. W. Kopf, Phenol-formaldehyde Resins. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, p. 45, John Willey & Sons, Inc. New York (1988)
- ²⁸ A. Knop, V. Bohmer, L. A. Pilato, Phenol-Formaldehyde Resins. Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, 35, p. 611, Pergamon Press, Great Britain (1989)
- ²⁹ A. Fukuda, Phenolic Resin. Polymeric Materials Science Encyclopedia, Vol. 7, p. 5035, J.C. Salamone, Ed. CRC Press, Boca Raton (1996)
- ³⁰ P. J. Bruyn, L. M. Foo, A. S. C. Lim, M. G. Looney, D. H. Solomon, *Tetrahedron*, **53**, 13915 (1997)
- ³¹ A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, Phenolic Resins, Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, Springer-Verlag, Berlin (2000)
- ³² J. Liu, H. Ishida, Benzoxazine Monomers and Polymers (New Phenolic Resins by Ring Opening Polymerization). Polymeric Materials Science Encyclopedia, Vol. 2, p. 484, J. C. Salamone, Ed. CRC Press. Boca Raton (1996)
- ³³ M. J. Lozano, E. A. González, A. F. Johnson, S. W. Tsui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1811 (1998)
- ³⁴ M. H. Choi, I. J. Chung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2316 (2003)
- ³⁵ J. Gao, Y. Liu, L. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 19 (1999)
- ³⁶ J. Gao, Y. Liu, F. Wang, *Europ. Polym. J.*, **37**, 207 (2001)
- ³⁷ Y. Liu, J. Gao, R. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 495 (2002)
- ³⁸ M.O. Abdalla, A. Ludwick, T. Mitchell, *Polymer*, **44**, 7353 (2003)
- ³⁹ J. Gao, L. Xia, Y. Liu, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 71 (2004)
- ⁴⁰ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, p. 655, 2^a Ed. (1967)
- ⁴¹ H. Steinberg, Organoboron Chemistry, Vol. 1, Wiley Interscience, New York (1964)
- ⁴² G. Srivastava, P. N. Bhardwaj, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 524 (1978)
- ⁴³ T. Yamagistri, M. Nomoto, S. Yamashita, T. Yamazaki, Y. Nakamoto, S. Ishida, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 423 (1998)
- ⁴⁴ E. A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Vol. 1, Academic Press (1997)

- ⁴⁵ M. Dekker, Thermal Stability of polymers, Conley RT Ed., New York (1970)
- ⁴⁶ N. M. Emanuel, G. E. Zaikov, Z. K. Maisus, Oxidation of Organic Compounds. Effect of Media, Pergamon Press, Oxford (1984)
- ⁴⁷ D. W. Van Krevelen, *Polymer*, **16**, 615 (1975)
- ⁴⁸ J. Hetper, M. Sobera, *J. Chromatogr. A*, **833**, 277 (1999)
- ⁴⁹ G. M. Brauer, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **8**, 3 (1965)
- ⁵⁰ C. A. Lytle, W. Bertsch, M. McKinley, *J. Anal. Appl. Pyrol*, **45**, 12 (1998)
- ⁵¹ Smith March, March's Advanced Organic Chemist, Fifth Edition, Wiley interscience (2001)
- ⁵² Underwriters Laboratories. UL-94: Standard for Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 4th Ed., Underwriters Laboratories: Reserch Triangle Park, NC (1991)
- ⁵³ Annual Book of ASTM standars, Vol 08.02 (1995)
- ⁵⁴ STD. ASTM G125-ENGL 2000. Standard Test Method for Measuring Liquid and Solid Material Fire Limits in Gaseous Oxidants
- ⁵⁵ W. Chen, J. Wu, M. Jiang, *Polymer*, **39**, 2867 (1998)
- ⁵⁶ C.A. May, Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 2on Ed, Marcel Dekker, Inc. New York (1988)
- ⁵⁷ M. Rutnakornpiturk, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1043 (2005)
- ⁵⁸ C. S. Tyberg, P. Shih, K. N. E. Verghese, A. C. Loos, J. J. Lesko, J. S. Riffle, *Polymer*, **41**, 9033 (2000)
- ⁵⁹ D. Peak, G. W. Luther, D. L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **67**, 2551 (2003)
- ⁶⁰ A. Knop, W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, New York, (1979)
- ⁶¹ A. S. Lin, D. H. Solomon, X. Zhang, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1347 (1999)
- ⁶² T. R. Dargaville, P. J. De Bruyn, A. S. C. Lim, M. G. Looney, A. C. Potter, D. H. Solomon, *J. Polym. Sci. Part A*. **35**, 1389 (1997)
- ⁶³ X. Zhang, M. G. Looney, D. H. Solomon, A. K. Whittaker, *Polymer*, **38**, 5835 (1997)
- ⁶⁴ X. Zhang, A. C. Potter, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 399 (1998)
- ⁶⁵ X. Zhang, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 405 (1998)
- ⁶⁶ X. Zhang, A. C. Potter, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 1957 (1998)

- ⁶⁷ X. Zhang, A. C. Potter, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 1967 (1998)
- ⁶⁸ X. Zhang, D. H. Solomon, *Polymer*, **39**, 6153 (1998)
- ⁶⁹ P. W. Kopf, E. R. Wagner, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **11**, 939 (1973)
- ⁷⁰ S. A. Sojka, R. A. Wolfe, G. D. Guenther, *Macromolecules*, **14**, 1539 (1981)
- ⁷¹ M. J. Caulfield, D. H. Solomon, *Polymer*, **40**, 3041 (1999)
- ⁷² A. S. Bateman, M. J. Caulfield, J. R. Munton, D. H. Solomon, *Polymer*, **42**, 6339 (2001)
- ⁷³ Y. Ogata, A. Kawasaki, in J. Zabicky ed, *Equilibrium Additions to Carbonyl Compounds*, Vol. 2. The Chemistry of the Carbonyl Group, Interscience, London (1970)
- ⁷⁴ M. I. Aranguren, J. Borrajo, R. J. Williams, *J. Polym. Sci.*, Chem. Edn **20**, 311 (1982)
- ⁷⁵ J. Simitzis, K. Karagiannis, L. Zoumpoulakis, *Eur. Polym. J.*, **32** (7), 857 (1996)
- ⁷⁶ T. R. Hwang, S. M. Lee, Y. S. Song, J. W. Lee, ANTEC, *Soc. Plast. Eng.*, **3**, 3410 (2004)
- ⁷⁷ V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 812 (1985)
- ⁷⁸ E. Morel, V. Bellenger, M. Bocquet, J. Verdu, *J. Mat. Sci.*, **24**, 69 (1989)
- ⁷⁹ N. Amdouni, H. Sautereau, J. F. Gerard, *Polymer*, **31**, 1245 (1990)
- ⁸⁰ A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. J. Indictor, *J. Polym. Sci.*, **54**, 175 (1961)
- ⁸¹ C. S. Tyberg, P. Shih, K. N. E. Verghese, A. C. Loos, J. J. Lesko, J. S. Riffle, *Polymer*, **41**, 9033 (2000)
- ⁸² C. S. Tyberg, K. Bergeron, M. Sankarapandian, P. Shih, A. C. Loos, D. A. Dillard, J. E. McGrath, J. S. Riffle, U. Sorathia, *Polymer*, **41**, 5053 (2000)
- ⁸³ P. Korn, F. Stohmann, *Gran Enciclopedia Industrial*, Tomo XII (1976)
- ⁸⁴ J. Harris, S. Temin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 523 (1966)
- ⁸⁵ M. Akatsuka, Y. Takezawa, S. Amagi, *Polymer*, **42**, 3003 (2001)
- ⁸⁶ D. Barton, F. R. S and W. D. Ollis, *The synthesis and reactions of organic compounds. Comprehensive Organic Chemistry. Ed. Board* (1979)
- ⁸⁷ X. Yang, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, **25**, 2156 (1992)
- ⁸⁸ M. Ochi, Y. Shimizu, Y. Nakanishi, Y. Murata, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 397 (1997)
- ⁸⁹ J. Y. Shieh, C. S. Wang, *Polymer*, **42**, 7617 (2001)
- ⁹⁰ C. H. Lin, J. M. Huang, C. S. Wang, *Polymer*, **43**, 2959 (2002)

- ⁹¹ H. Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, Inc. New York (1967)
- ⁹² C. A. May, Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 2on Ed, Marcel Dekker, Inc. New York (1988)
- ⁹³ B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxi Resins, 2on Ed, Chapman & Hall, New York (1994)
- ⁹⁴ M. S. Bhatnagar, Epoxy Resins, Vol. 3, Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salomone, Ed. CRC Press, Boca Raton (1996)
- ⁹⁵ A. Vanaja, R. M. V. G. K. Rao, *Europ. Polym. J.*, **38**, 187 (2002)
- ⁹⁶ C. S. Wang, J. R. Berman, L. L. Walker, A. Mendoza, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1315 (1991)
- ⁹⁷ G. Camino, Intumescent Fire Retardant Epoxy Resins, Vol.7, S. Al-Malaika, A. Golovoy, C. A. Wilkie, Eds. Chemistry and Technology of Polymer Additives. Backwell Science, London (1999)
- ⁹⁸ C. S. Wang, J. Y. Shieh, *Polymer*, **39**, 5819 (1998)
- ⁹⁹ C. H. Lin, C. S. Wang, *Polymer*, **42**, 1869 (2001)
- ¹⁰⁰ C. H. Lin, C. S. Wang, *Polymer Preprints*, **43**, 908 (2002)
- ¹⁰¹ R. W. Biernath, D. S. Soane, J. S. Salamone, J. S. Riffle, Ed. Cure Kinetics of Epoxy Cresol Novolac Encapsulant for Microelectronic Packaging, Contemporary Topic in Polymer Science, Advances in New Material, Plenum Press, New York, Vol. 7, p. 103 (1992)
- ¹⁰² D. Gagnebien, P. Madec, E. Marechal, *Europ. Polym. J.*, **21**, 273 (1985)
- ¹⁰³ G. T.Veulag, Methoden der Organischen Chemie Band VI/3. Houben Weyl. Ed. Georg Thieme 424 (1965)
- ¹⁰⁴ Braun-Cherdrom-Kern, Prácticas de Química Macromolecular, Instituto de Plasticos y Caucho (1968)
- ¹⁰⁵ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P. A. Martinez, *Tetrahedron*, **41**, 763 (1985)
- ¹⁰⁶ A. Mantecón, V. Cádiz, A. Serra, P. A. Martinez, *Angew. Makomol. Chem.* **156**, 37 (1988)
- ¹⁰⁷ L. P. Hammet, Physical Organic Chemistry, 2on Ed. McGraw-Hill Co. Inc. New York (1970)
- ¹⁰⁸ W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.* ,1589 (1951)
- ¹⁰⁹ O. L. Chapman, R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1256 (1964)

- ¹¹⁰ B. Ottenbours, P. Adriaensens, B. Reekmans, R. Carleer, D. Vanderzande, J. Gelan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1364 (1995)
- ¹¹¹ X. Yang, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, **25**, 2156 (1992)
- ¹¹² A. Lang, J. Knizek, H. Nöth, S. Shur, M. Thomann, *Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 901 (1997)
- ¹¹³ K.E. Coulter, H. Kehde, B.F. Hiscock, Styrene and Related Monomers in E.C. Leonard, Ed. Vinyl Monomers. Wiley-Interscience, New York (1969)
- ¹¹⁴ G. Odian, Principles of Polymerisation, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1991)
- ¹¹⁵ M.J. Folkes. Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier Applied Publishers, Ltd., Barking, UK (1985)
- ¹¹⁶ A. Davis, D. Sims, Weathering of Polymers, Applied Science Publishers, London (1983)
- ¹¹⁷ Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterisation, Reactions & Applications. Edited by G. Allen and J.C. Bevington. Pergamon Press (1989)
- ¹¹⁸ J. R. Ebdon, M.S. Jones, Flame Retardants, Polymeric Materials Encyclopedia, Vol.4, p. 2412, Ed. J.C. Salomone, CRC Press (1996)
- ¹¹⁹ J. R. Ebdon, D. Price, B. J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G. J. Milnes, L. K. Cunliffe, *Polym. Degrad. Stabil*, **69**, 267 (2000)
- ¹²⁰ 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)
- ¹²¹ D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, *Polym. Degrad. Stabil*, **77**, 227 (2002)
- ¹²² D. Price, K. J. Bullett, L. K. Cunliffe, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, *Polym. Degrad. Stabil*, **88**, 74 (2005)
- ¹²³ J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, *Polym. Degrad. Stabil*, **83**, 181 (2004)
- ¹²⁴ H. Kamogawa, T. Hirose, M. Nanasawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **56**, 3517 (1983)
- ¹²⁵ A. Davis, I. Turchi, B. Maryanoff, R. Hutchins, *J. Org. Chem.*, **37**, 1583 (1972)
- ¹²⁶ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tablas para determinación estructural por métodos espectroscópicos, 3ª Ed., Springer (1998)
- ¹²⁷ Y. Einaga, T. Fujisawa, *Polymer*, **43**, 5105 (2002)

- ¹²⁸ A. Gallardo, A. E. Lozano, *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, Vol. 1, p. 37, Ed. CSIC, Madrid (2004)
- ¹²⁹ C. A. Barson, J. C. Bevington, B. J. Hunt, *Polymer*, **39**, 1345 (1998)
- ¹³⁰ M. C. Davis, J. V. Dawkins, D. J. Hourston, *Polymer*, **46**, 1739 (2005)
- ¹³¹ J. C. Randall, *Polymer Sequence Determination. Carbon 13-NMR Method*, p. 117, Academic Press (1977)
- ¹³² D. Daoust, S. Bormann, R. Legras, J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 721 (1981)
- ¹³³ A. Marcilla, M. Beltran, *Polym. Degrad. Stabil.*, **50**, 117 (1995)
- ¹³⁴ F. Bertini, G. Audisio, J. Kiji, M. Fujita, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68-69**, 61-81 (2003)
- ¹³⁵ J. K. Pandey, K. R. Reddy, A. P. Kumar, R. P. Singh, *Polym. Degrad. Stabil.*, **88**, 234 (2005)
- ¹³⁶ S. M. Lomakin, E. V. Koverzanova, S. V. Usachev, N. G. Shilkina, G. E. Zaikov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3300 (2002)
- ¹³⁷ T. Ishi-i, K. Nakashima, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **54**, 8679 (1998)
- ¹³⁸ P. S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, C.G.C.E. Van Sittert, V. Djokovic, A. S. Luyt, *Materials Letters*, **58**, 361 (2004)
- ¹³⁹ J. G. Buchanan, J. C. P. Schwartz, *J. Chem. Soc.*, 4773 (1962)
- ¹⁴⁰ S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis*, Wiley Interscience Publication, fourth Ed., New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1979)
- ¹⁴¹ V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Ed. Hanser Publishers, New York (1994)
- ¹⁴² D. Campbell, J. R. White, *Polymer Characterization, Physical Techniques*, Ed. Chapman and Hall, p. 301, London (1989)
- ¹⁴³ D. W. Van Krevelen, *Polymer*, **16**, 615 (1975)
- ¹⁴⁴ J. V. Dawkins, *Size Exclusion Chromatography*, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1, p. 231, G. Allen y J. C. Bevington Eds., Pergamon Press, Oxford (1989)