



Encuentro  
de Jóvenes  
Investigadores

## SÍNTESIS DE NUEVA BENZOXAZINA BIO-BASADA CON GRUPOS FUNCIONALES POLISILOXANO

Agustín Forchetti, Juan Minen

*Instituto Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL  
Santa Fe (3000), Argentina*

Directora: Marisa Spontón

Codirectora: Natalia Casis

Área: Ingeniería

Palabras clave: Polímeros, Benzoxazinas, Polisiloxanos

### INTRODUCCIÓN

Las polibenzoxazinas son una nueva clase de polímeros termoestables que basan su estructura en la apertura inducida térmicamente de anillos de oxazina para formar enlaces basados en puentes de Mannich difenólicos (Forchetti et al, 2021). Presentan buena estabilidad térmica y estructural, altas temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y buena resistencia térmica, mecánica y de retardancia a la llama (Kan et al, 2019). Sus aplicaciones se centran en campos como la aeronáutica, electrónica y aeroespacial.

Las polibenzoxazinas presentan la ventaja de la flexibilidad molecular en el diseño de sus monómeros (benzoxazinas), dado que los mismos pueden obtenerse a partir de un compuesto fenólico, una amina primaria y formaldehído en una relación molar 1:1:2. Actualmente, esto permite el uso de reactivos que provengan de fuentes renovables, aspecto clave en la actualidad en lo que concierne a la reducción en el uso de derivados del petróleo y el desarrollo sostenible (Forchetti et al, 2021).

Uno de los compuestos más interesantes dentro del campo de los fenoles renovables es el resveratrol, que es una molécula tri-fenólica compuesta de dos anillos bencénicos unidos por un doble enlace, la cual proviene de diferentes fuentes renovables como la uva, el pino o las legumbres (Zhang et al, 2019). Su estructura y la presencia de 3 grupos -OH permite la generación de tres anillos de oxazina por monómero de benzoxazina, lo cual es un aspecto interesante desde el punto de vista de la multifuncionalidad en los monómeros (Zhang et al, 2019).

Para la mejora de ciertas propiedades de los materiales, tales como la resistencia térmica y la retardancia a la llama, la incorporación de siloxanos (-Si-O-Si-) es una de las estrategias más eficientes. Dicha incorporación puede llevarse a cabo de diferentes maneras, dentro de las cuales destaca la adición de grupos metoxisilano (-Si-O-CH<sub>3</sub>) al monómero y su

Título del proyecto: NUEVAS TECNOLOGÍAS DE POLÍMEROS TERMOESTABLES CON ALTA RESISTENCIA AL FUEGO Y VENTAJAS AMBIENTALES

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPCyT

Directora: Marisa Spontón



posterior hidrólisis y condensación (proceso sol-gel). Así, la adición del grupo silano al monómero se logra mediante el uso de una amina específica, la 3-(trimetoxisilil)propilamina (Forchetti et al, 2021).

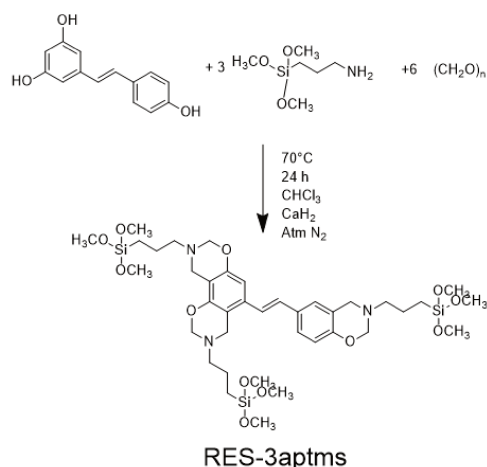
Dentro de las investigaciones sobre el proceso sol-gel, Pohl y Osterholtz (1992) y Brinker (1988) estudiaron la influencia del uso de diferentes solventes y del pH sobre la formación de enlaces de siloxano. Se reportó que la presencia de alcoholes primarios favorece la etapa de hidrólisis, y a su vez la condensación es favorecida a valores de pH más bajos. En adición, Innocenzi et al. (2001) demostraron que el uso de isopropanol como solvente favorecía el proceso de hidrólisis mediante el intercambio Si-O-CH<sub>3</sub> a Si-O-isopropanol.

## OBJETIVOS

- Sintetizar un monómero de benzoxazina basado en resveratrol y 3-(trimetoxisilil)propilamina (RES-3aptms)
- Estudiar las condiciones del proceso sol-gel para lograr una buena conversión de polisiloxanos
- Entrecruzar y caracterizar los precursores obtenidos basados en la RES-3aptms

## METODOLOGÍA

### Síntesis de RES-3aptms



Cloroformo (60 ml) y CaH<sub>2</sub> (0,013 mol) fueron añadidos a un balón de 3 bocas con agitación magnética y condensador de reflujo. La reacción fue llevada a cabo a 60°C bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. En una primera etapa, se agregó paraformaldehído (0,013 mol) y 3-(trimetoxisilil)propilamina (0,007 mol) gota a gota. Posteriormente, se incorporó resveratrol (0,002 mol). Finalmente, se subió la temperatura a 70°C y se dejó reaccionar por 24 hs. El producto resultante fue filtrado y se evaporó el solvente a presión reducida obteniendo un gel anaranjado. La caracterización se realizó por <sup>1</sup>H-RMN (Figura 2). El esquema de síntesis puede verse en la Figura 1.

Figura 1. Síntesis del monómero RES-3aptms

### Condiciones de hidrólisis y condensación de la RES-3aptms



Tabla 1. Condiciones del proceso sol-gel para cada muestra

Muestra	Hidrólisis		Condensación		Secado	
	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	0	-	0	-	0	-
1	60	31 °C	120	30°C	20	40°C
2	60	32 °C	40	30°C	20	40°C
3	60	33 °C	20	30°C	20	40°C
4	30	34 °C	30	30°C	20	40°C

Se buscaron las condiciones óptimas para la hidrólisis - condensación de la benzoxazina de manera de lograr una elevada conversión de polisiloxanos. Para ello, se estudiaron 4 condiciones diferentes, las cuales se detallan en la Tabla 1.

Para la etapa de hidrólisis, en un balón a 30°C provisto de agitación magnética se adicionaron la benzoxazina e isopropanol (iPr)

en relación molar iPr/Si = 4,5. Para la etapa de condensación, se agregó agua acidificada a pH 2,14, en una relación H<sub>2</sub>O/Si = 3. El producto fue secado a alto vacío. A modo comparativo, se muestra en la tabla la Muestra 0, correspondiente al monómero sin hidrolizar y condensar.

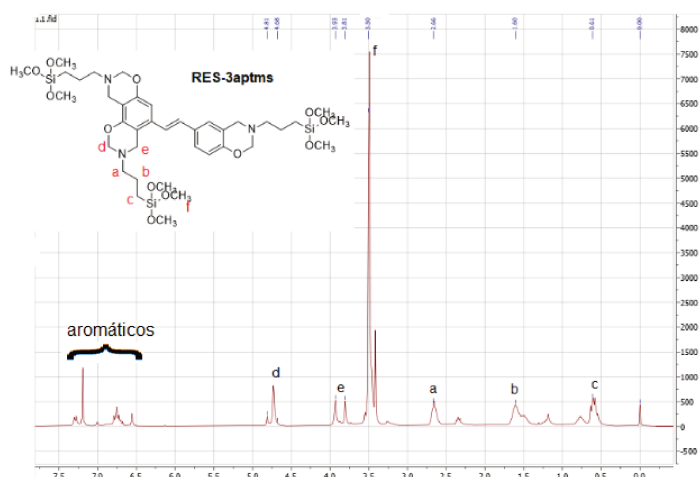
### Entrecruzamiento térmico de los precursores de benzoxazina

Para obtener materiales entrecruzados de polibenzoxazina, los precursores obtenidos se trataron térmicamente en una prensa hidráulica según dos programas de curado. Para las muestras 1 y 2, 10 minutos a 150°C, luego 2 horas a 180°C, 2 horas a 220°C y finalmente 2 horas más a 235°C (Programa 1). Para el resto de muestras se utilizó un calentamiento por 10 minutos a 150°C, luego 2 horas a 180°C y finalmente 2 horas más a 220°C (Programa 2). Los materiales obtenidos fueron caracterizados por TGA (Figura 4).

## CONCLUSIONES

### Obtención del monómero RES-3aptms y los precursores de benzoxazina basados en polisiloxanos

A partir de un proceso sol-gel, basado en reacciones de hidrólisis y condensación de los grupos alcóxidosilano (-Si-O-CH<sub>3</sub>), se obtuvieron precursores de benzoxazinas basados en grupos polisiloxano (Figura 3a y 3b). Estos grupos revisten interés desde el punto de vista de la retardancia a la llama dada la elevada resistencia térmica de los enlaces Si-O (Hao, 2020). Se evaluaron diferentes condiciones de obtención de precursores modificando los tiempos de hidrólisis y de condensación de manera de dilucidar la influencia de los mismos sobre las propiedades térmicas de los materiales entrecruzados.



Tal como se muestra en la Figura 2, las condiciones de reacción utilizadas permitieron obtener el monómero de benzoxazina basado en resveratrol y 3-(trimetoxisilil) propilamina con elevado rendimiento (90%) y elevada pureza. Del espectro de RMN pueden observarse las señales características de las benzoxazinas a 4,75 ppm y a 3,9 ppm, indicando que el proceso de síntesis no ocasiona la modificación de los grupos alcoxilano ni la apertura de los anillos de oxazina.

Figura 2. H-RMN RES-3aptms

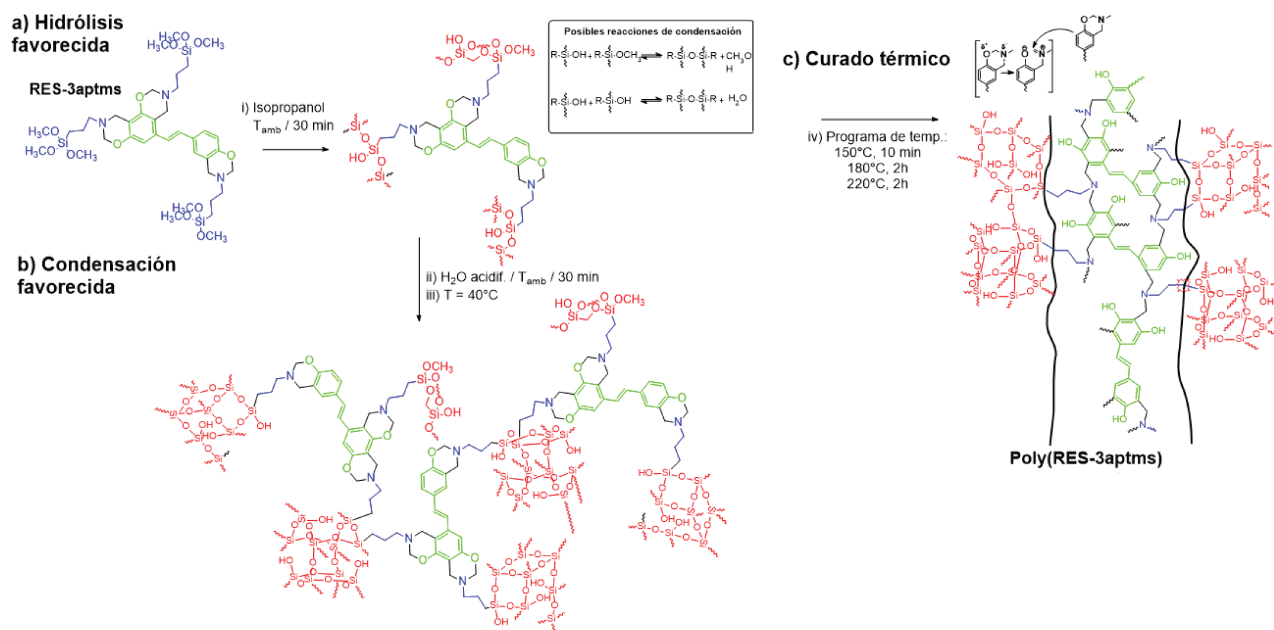


Figura 3. Esquema de proceso sol-gel y curado para la benzoxazina RES-3aptms

### Entrecruzamiento térmico y caracterización de los materiales obtenidos

Los materiales entrecruzados se caracterizaron mediante TGA en atmósfera inerte ( $N_2$ ) y los resultados se muestran en la Figura 4. A partir de los resultados, se observó que las condiciones correspondientes a la muestra 4 generaron el material con mayor resistencia



térmica y reproducible de lote a lote. Esto se debe principalmente a la generación de grupos -Si-OH durante la etapa de hidrólisis y la posterior condensación de los mismos y la continuación del proceso sol-gel durante el curado, indicando un buen balance entre las reacciones involucradas. Por otra parte, los elevados valores de residuo carbonoso de todos los precursores permite considerarlos como materiales con buena performance frente a la temperatura.

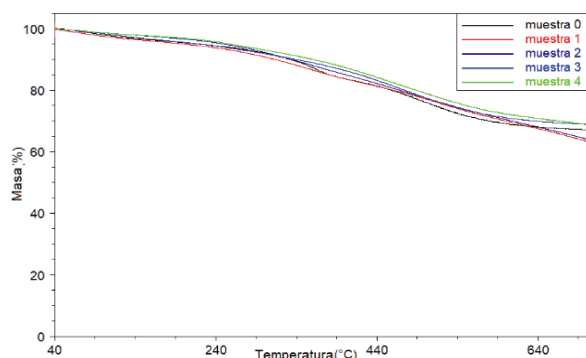


Figura 4. TGA de las diferentes muestras

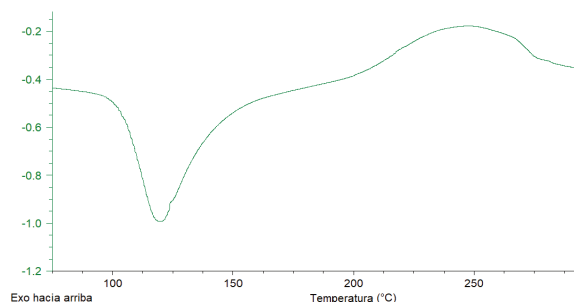


Figura 5. DSC para la muestra 4

Para comprender el comportamiento de curado, una de las técnicas más utilizadas es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La muestra 4 se caracterizó mediante esta técnica y los resultados se muestran en la Figura 5. Para este precursor, se observó una exoterma simple cuyo máximo está centrado alrededor de los 250°C. Por otra parte, la temperatura de comienzo de polimerización se estimó en 200°C. Estos resultados indican la presencia de un solo proceso de curado, basado principalmente en la apertura del anillo de oxazina y la generación de enlaces polisiloxano.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Forchetti Casarino A, Bortolato SA., Estenoz DA., Spontón ME. 2021.** Tuning morphology of siloxane bond-based polybenzoxazines by controlling the sol-gel and curing processes. *Polym Eng Science*, Volume 61, 1611–1623. <https://doi.org/10.1002/pen.25684>
- Zhang K., Mengchao H., Yuqi L., Froimowicz P., 2019.** Design and synthesis of bio-based high-performance trioxazine benzoxazine resin via natural renewable resources. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Volume 7, 9399-9407 DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00603
- Zhang K. Mengchao H., Lu H., Hatsuo I. 2019.** Resveratrol-based tri-functional benzoxazines: Synthesis, characterization, polymerization, and thermal and flame retardant properties. *European Polymer Journal*, Volume 116, 526-533, 0014-3057. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.036>.
- Osterholtz F., Pohl E., Adhes J. 1992.** *Sci. Technol*, 6, 127.
- Brinker C. 1988.** *Non-Cryst. Solids*, 100, 31.
- Innocenzi P., Sassi A., Brusatin G., Guglielmi M., Favretto D., Bertani R., Venzo A., Babonneau F. 2001.** *Chem. Mater.*, 13, 3635.
- B. Hao, L. Han, Y. Liu, K. Zhang, 2020.** An apigenin-based bio-benzoxazine with three polymerizable functionalities: sustainable synthesis, thermal latent polymerization, and excellent thermal properties of its thermosets. *Polym. Chem.* 11, 5800.