

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis para la Obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química  
en el campo de Polímeros.

**Síntesis de Nuevas  
Especialidades Poliméricas.  
Polímeros Termoestables  
Basados en Polibenzoxazinas**

**Ing. Elangeni Gilbert**

INTEC

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (UNL-CONICET)

**Directores**

Dra. Marisa Spontón

Dra. Diana Estenoz

**Miembros del Jurado**

Dra. Carmen Riccardi

Dr. Santiago Vaillard

Dr. Marcelo Villar



## Resumen

Las polibenzoxazinas (PBzs) son materiales termoestables constituidos por estructuras fenólicas unidas por puentes de Mannich. Estos polímeros se obtienen por polimerización térmica mediante apertura de los anillos de oxazina que se encuentran en sus monómeros. Entre las características más importantes de estos materiales, cabe destacar, su elevada temperatura de transición vítrea (Tg), su baja constante dieléctrica, su elevada resistencia térmica y de retardancia a la llama. Estas características son imprescindibles para ciertas aplicaciones, tales como: industria electrónica (microelectrónica), aeronáutica, aeroespacial, automotriz y de construcción. Además, los monómeros de benzoxazinas (Bzs) presentan baja viscosidad y pequeño cambio de volumen durante el curado, facilitando su procesado. Adicionalmente, el relativo bajo costo de los productos de partida los hace muy atractivos desde el punto de vista industrial.

En esta tesis se investiga el diseño y desarrollo de nuevos sistemas de PBzs, a fin de obtener materiales avanzados de alta “*performance*” para ser aplicados en recubrimientos o matrices destinados a la industria electrónica, aeronáutica o aeroespacial. A tales efectos, se propone la síntesis y caracterización de Bzs incorporando grupos funcionales ácido, con la finalidad de que estos grupos actúen como aceleradores del curado y como puntos de entrecruzamiento adicionales; y así obtener materiales más entrecruzados respecto a los derivados de las resinas tradicionales.

En el Capítulo I se presenta una revisión bibliográfica de los principales antecedentes y conceptos relacionados a las PBzs, y se mencionan aspectos generales de la síntesis de monómeros de Bzs, mecanismo y cinética de reacción de curado, y propiedades.

En el capítulo II se presenta un extenso trabajo experimental combinado con un modelo matemático, con el objetivo de determinar las características de la red del polímero en función de las condiciones de curado. Para ello, se realizó un estudio detallado del curado de la Bz convencional bis (3-fenil-3,4-dihidro-2*H*-1,3benzoxazinil) isopropano

(BzBA) con cinco condiciones de curado diferentes. En primer lugar, se sintetizó la convencional BzBA a partir de paraformaldehído, anilina y bisfenol A (BPA) en una relación molar 4:2:1; y se verificó la estructura química por FTIR, SEC y RMN. Se siguió el progreso de la reacción de curado por DSC, FTIR, SEC, y se realizó un proceso de extracción para determinar la fracción soluble. Se estimó el punto de gel y se determinó que el curado de la BzBA involucra un único mecanismo químico que comprende la apertura de los anillos de oxazina, dando lugar a la formación de una red tridimensional entrecruzada por puentes de Mannich fenólicos. Se presenta un modelo matemático que se ajustó y validó con los datos experimentales. Finalmente, se prepararon materiales empleando tres de las condiciones de curado propuestas a fin de estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de curado sobre sus propiedades.

En el Capítulo III, se sintetizó y caracterizó una Bz con grupos funcionales ácidos carboxílicos en su estructura (BzPFA). A tales efectos, se sintetizó el monómero bis [3-(2-hidroxietil)-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazinil] isopropano (BzPOH) a partir de BPA, paraformaldehído y etanolamina en una relación molar 1:4:2, y se lo caracterizó por FTIR, SEC y RMN. Luego, se lo hizo reaccionar con anhídrido maleico en una relación molar 1:2. Se prepararon sistemas BzBA:BzPFA empleando diferentes relaciones másicas (60:40 y 40:60), se realizó un detallado estudio de su curado determinándose el punto de gel. Se verificó la existencia de más de un mecanismo químico de curado: el primero implica la apertura del anillo de oxazina conduciendo a la formación de una red tridimensional por puentes de Mannich fenólicos; y el otro se relaciona con la esterificación por condensación entre los grupos carboxílicos con grupos fenólicos. Se prepararon materiales empleando tres condiciones de curado diferentes y se evaluaron sus propiedades. Los materiales obtenidos a partir de las mezclas BzBA:BzPFA presentaron propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas, mejoradas respecto a la BzBA, incluso a temperaturas de curado relativamente bajas, lo cual se asocia a la existencia de la red entrecruzada por enlaces ésteres que promueve una mayor rigidez.

En el Capítulo IV se estudia otra Bz empleando un derivado fenólico diferente. A tales efectos, se sintetizó y caracterizó el monómero 3-(2-hidroxietil)-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazinil (BzOH) a partir de fenol, paraformaldehído y etanolamina en una relación molar 1:2:1 y se lo caracterizó por FTIR, SEC y RMN. La nueva Bz con grupos funcionales ácidos en su estructura (BzFA) se obtuvo a partir de la reacción entre la BzOH y anhídrido maleico en una relación molar 1:1. Se preparó el sistema BzBA:BzFA (60:40), se estudió su curado y se lo comparó con los sistemas previamente analizados. De igual modo que la BzPFA, la BzFA exhibió más de un mecanismo de curado químico, el cual incluyó la apertura del anillo de oxazina y la esterificación. Finalmente, se prepararon materiales, se analizó la absorción de agua y se evaluaron las propiedades. Los materiales BzBA:BzFA también exhibieron propiedades viscoelásticas y térmicas mejoradas.



# Índice General

Resumen .....	i
Índice General.....	v
Abreviaturas .....	vii
Índice de Tablas.....	ix
Índice de Esquemas .....	xi
Índice de Figuras .....	xiii
<b>Capítulo I: Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción General .....	3
1.2. Resinas Fenólicas Tradicionales.....	4
1.3. Polibenzoxazinas .....	5
1.3.1. Síntesis de Benzoxazinas.....	6
1.3.2. Polimerización Térmica de Benzoxazinas.....	16
1.3.3. Estudio de Propiedades de las Polibenzoxazinas .....	19
1.4. Objetivos.....	25
<b>Capítulo II: Síntesis y Caracterización de la Benzoxazina Convencional. Estudio Teórico y Experimental del Curado .....</b>	<b>27</b>
2.1. Introducción.....	29
2.2. Trabajo Experimental .....	32
2.2.1. Materiales .....	32
2.2.2. Síntesis de bis (3-fenil-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,3benzoxazinil) isopropano (BzBA) .....	33
2.2.3. Reacciones de Entrecruzamiento .....	35
2.2.4. Equipamiento.....	37
2.3. Trabajo Teórico .....	38
2.3.1. Mecanismo Cinético .....	38
2.3.2. Modelado Matemático del Proceso de Curado.....	39
2.4. Resultados.....	42
2.4.1. Síntesis y Caracterización de la Convencional BzBA.....	42
2.4.2. Reacciones de Entrecruzamiento.....	46
2.4.3. Simulaciones.....	55
2.4.4. Caracterización de los Materiales.....	58
2.5. Conclusiones.....	62
<b>Capítulo III: Síntesis y Caracterización de Sistemas Termoestables Basados en una Nueva Benzoxazina Bifuncional Modificada con Anhídrido Maleico .....</b>	<b>65</b>
3.1. Introducción.....	67
3.2. Trabajo Experimental .....	70
3.2.1. Materiales .....	70
3.2.2. Síntesis de la Nueva BzPFA.....	70
3.2.3. Reacciones de entrecruzamiento .....	74
3.2.4. Equipamiento.....	76
3.3. Resultados.....	76

3.3.1. Síntesis y Caracterización de la BzPFA .....	76
3.3.2. Reacciones de Entrecruzamiento .....	83
3.3.3. Caracterización de los Materiales .....	90
3.4. Conclusiones.....	101
<b>Capítulo IV: Estudio Comparativo de Sistemas Termoestables Basados en Benzoxazinas Mono- y Bifuncionales Modificadas con Anhídrido Maleico .....</b>	<b>103</b>
4.1. Introducción.....	105
4.2. Trabajo Experimental .....	108
4.2.1. Materiales .....	108
4.2.2. Síntesis de la Nueva BzFA .....	109
4.2.3. Reacciones de Entrecruzamiento .....	111
4.2.5. Equipamiento.....	113
4.3. Resultados.....	113
4.3.1. Síntesis y Caracterización de las BzFA .....	113
4.3.2. Reacciones de Entrecruzamiento .....	117
4.3.3. Caracterización de los Materiales.....	125
4.4. Conclusiones.....	129
<b>Capítulo V: Conclusiones.....</b>	<b>131</b>
5.1 Principales Resultados.....	133
5.2 Trabajos a Futuro.....	135
<b>Referencias .....</b>	<b>137</b>



## Abreviaturas

$^{13}\text{C}$ -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
$^1\text{H}$ -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
BPA	Bisfenol A
Bz	Benzoxazina
BzBA	3-fenil-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,3benzoxazinil) isopropano
BzOH	3-(2-hidroxietil)-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,3-benzoxazinil
BzPOH	bis [3-(2-hidroxietil)-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,3-benzoxazinil] isopropano
DMTA	Análisis Dinámico Mecánico Térmico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
$E'$	Módulo de Elasticidad
$E''$	Módulo de Pérdida
$E_a$	Energía de Activación
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
$M_n$	Peso Molecular Medio en Número
$M_w$	Peso Molecular Medio en Peso
PBz	Polibenzoxazina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEC	Cromatografía de Exclusión por Tamaño
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
$\tan \delta$	Tangente de Pérdidas
Tg	Temperatura de Transición Vítreas
TGA	Análisis Termogravimétrico



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Bzs derivadas del BPA con grupos funcionales adicionales .....	11
<b>Tabla 1.2.</b> Ventajas de las Bzs y de las PBzs frente a las resinas convencionales .....	20
<b>Tabla 1.3.</b> Comparación de propiedades de las PBzs con las de resinas convencionales .....	21
<b>Tabla 2.1.</b> Datos experimentales de FTIR, SEC y fracción soluble obtenidos a partir de los curados isotérmicos .....	50
<b>Tabla 2.2.</b> Datos experimentales de FTIR, SEC y fracción soluble obtenidos a partir de los curados bajo diferentes perfiles de temperatura .....	51
<b>Tabla 2.3.</b> Valores del parámetro cinético $k_0$ para diferentes temperaturas .....	56
<b>Tabla 2.4.</b> Propiedades viscoelásticas y mecánicas de los materiales curados bajo diferentes perfiles .....	59
<b>Tabla 2.5.</b> Propiedades termogravimétricas de los materiales .....	61
<b>Tabla 3.1.</b> Resultados obtenidos por DSC .....	84
<b>Tabla 3.2.</b> Datos de las medidas obtenidas por FTIR, SEC y fracción soluble .....	88
<b>Tabla 3.3.</b> Datos de absorción de agua, propiedades viscoelásticas y mecánicas de los materiales .....	91
<b>Tabla 3.4.</b> Propiedades termogravimétricas de los materiales .....	98
<b>Tabla 4.1.</b> Resultados obtenidos por DSC .....	120
<b>Tabla 4.2.</b> Datos de las medidas obtenidas por FTIR, SEC y fracción soluble.....	123
<b>Tabla 4.3.</b> Datos de absorción de agua y propiedades viscoelásticas de los materiales .....	125
<b>Tabla 4.4.</b> Propiedades termogravimétricas de los materiales.....	127



## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.1.</b> Estructura de las resinas: a) resol y b) novolaca .....	5
<b>Esquema 1.2.</b> Estructura de las PBz .....	5
<b>Esquema 1.3.</b> Estructuras de monómeros de Bzs: a) 1,3 Bz (dihidro); b) 3,1 Bz (dihidro); c) 1,4 Bz (dihidro); d) 1,3 Bz .....	6
<b>Esquema 1.4.</b> Síntesis de Bzs .....	7
<b>Esquema 1.5.</b> Otros métodos de síntesis de Bzs .....	8
<b>Esquema 1.6.</b> 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina .....	9
<b>Esquema 1.7.</b> Empleo de la Triazina en la síntesis de Bzs .....	10
<b>Esquema 1.8.</b> Formación de oligómeros durante la síntesis de Bzs .....	15
<b>Esquema 1.9.</b> Formación de oligómeros que no contienen grupos fenólicos .....	15
<b>Esquema 1.10.</b> Mecanismo de apertura del anillo tipo fenóxido iniciado en el oxígeno .....	16
<b>Esquema 1.11.</b> Mecanismo de apertura del anillo tipo fenóxido iniciado en el nitrógeno .....	17
<b>Esquema 1.12.</b> Mecanismo de apertura del anillo tipo fenólico iniciado en el oxígeno .....	18
<b>Esquema 1.13.</b> Proceso de descomposición térmica de las PBzs .....	24
<b>Esquema 2.1.</b> Síntesis de Triazina .....	33
<b>Esquema 2.2.</b> Síntesis de la convencional BzBA .....	34
<b>Esquema 2.3.</b> Representación esquemática del mecanismo cinético .....	39
<b>Esquema 2.4.</b> Estructura de la red entrecruzada por puentes de Mannich fenólicos .....	46
<b>Esquema 3.1.</b> Síntesis del monómero BzPOH .....	71
<b>Esquema 3.2.</b> Síntesis de la nueva BzPFA .....	73
<b>Esquema 3.3.</b> Estructura entrecruzada de los materiales: a) homopolímero BzBA, b) mezcla BzBA:BzPFA .....	85
<b>Esquema 4.1.</b> Síntesis del monómero BzOH .....	109
<b>Esquema 4.2.</b> Síntesis de la nueva BzFA .....	111
<b>Esquema 4.3.</b> Red entrecruzada de los nuevos materiales: a) homopolímero BzFA; y b) mezclas BzBA:BzFA y BzBA:BzPFA .....	119



## Índice de Figuras

<b>Fig. 1.1.</b> Mercado mundial de termoestables .....	3
<b>Fig. 2.1.</b> Condiciones de curado empleadas: CC1 (160 °C durante 5 h); CC2 (180 °C durante 5 h); CC3 (110 °C durante 2 h, 120 °C durante 1 h y 150 °C durante 2 h); CC4 (160 °C durante 2 h, 180 °C durante 1 h y 190 °C durante 2 h); y CC5 (180 °C durante 2 h, 200 °C durante 1 h y 215 °C durante 2 h) .....	36
<b>Fig. 2.2.</b> Preparación por moldeo y prensado de los materiales .....	36
<b>Fig. 2.3.</b> Espectros de RMN de: a) <sup>1</sup> H; y b) <sup>13</sup> C de la Triazina .....	43
<b>Fig. 2.4.</b> Espectros de RMN de: a) <sup>1</sup> H; y b) <sup>13</sup> C de la BzBA .....	44
<b>Fig. 2.5.</b> Espectro de FTIR de la BzBA .....	45
<b>Fig. 2.6.</b> Termograma de curado obtenido por DSC (10 °C min <sup>-1</sup> ) .....	46
<b>Fig. 2.7.</b> Estudio del curado de la BzBA por FTIR bajo condiciones isotérmicas .....	47
<b>Fig. 2.8.</b> Estudio del curado de la BzBA por FTIR bajo diferentes perfiles de temperatura .....	48
<b>Fig. 2.9.</b> Evolución de conversión en función del tiempo .....	53
<b>Fig. 2.10.</b> Evolución de la fracción soluble en función del tiempo .....	53
<b>Fig. 2.11.</b> Evolución de $M_w$ y fracción soluble en función de la conversión .....	54
<b>Fig. 2.12.</b> Evolución de la Tg en función del tiempo .....	55
<b>Fig. 2.13.</b> Evolución de la conversión en función del tiempo, valores experimentales (en símbolos) y teóricos (en líneas) .....	56
<b>Fig. 2.14.</b> Evolución de $M_w$ y de la fracción soluble en función de la conversión, valores experimentales (en símbolos) y teóricos (en líneas) .....	57
<b>Fig. 2.15.</b> Evolución de la Tg en función del tiempo, valores experimentales (en símbolos) y teóricos (en líneas) .....	58
<b>Fig. 2.16.</b> Predicción de la Tg en función del tiempo para curados isotérmicos .....	58
<b>Fig. 2.17.</b> Propiedades viscoelásticas de los materiales .....	60
<b>Fig. 2.18.</b> Ensayos de tensión-deformación de los materiales .....	60
<b>Fig. 2.19.</b> Termogramas obtenidos por TGA de los materiales .....	61
<b>Fig. 3.1.</b> Condiciones de curado empleadas: CC3 (110 °C durante 2 h, 120 °C durante 1 h y 150 °C durante 2 h); CC4 (160 °C durante 2 h, 180 °C durante 1 h y 190 °C durante 2 h); CC5 (180 °C durante 2 h, 200 °C durante 1 h y 215 °C durante 2 h) .....	75
<b>Fig. 3.2.</b> Espectro de FTIR de la BzPOH .....	77

<b>Fig. 3.3.</b> Espectros de RMN de. a) $^1\text{H}$ ; y b) $^{13}\text{C}$ de la BzPOH .....	79
<b>Fig. 3.4.</b> Espectro de FTIR de la BzPFA .....	80
<b>Fig. 3.5.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ obtenidos durante la síntesis de BzPFA .....	81
<b>Fig. 3.6.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de la BzPFA .....	82
<b>Fig. 3.7.</b> Curva de elución y distribución de pesos moleculares obtenidos por SEC de la BzPFA ...	83
<b>Fig. 3.8.</b> Termogramas de curado obtenidos por DSC ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) .....	84
<b>Fig. 3.9.</b> Estudio del curado por FTIR de la BzBA y de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60 .	86
<b>Fig. 3.10.</b> Evolución de la fracción soluble en función del tiempo .....	89
<b>Fig. 3.11.</b> Evolución de $M_w$ y fracción soluble en función de la conversión .....	90
<b>Fig. 3.12.</b> Absorción de agua en función del tiempo .....	94
<b>Fig. 3.13.</b> Propiedades viscoelásticas de los materiales .....	95
<b>Fig. 3.14.</b> Ensayos de tensión-deformación de los materiales .....	96
<b>Fig. 3.15.</b> a) Imágenes de las probetas y las micrografías obtenidas por SEM de los materiales curados bajo diferentes perfiles de temperatura. i) BzBA CC5, ii) BzBA CC4, iii) BzBA:BzPFA 60:40 CC5; iv) BzBA:BzPFA 60:40 CC4; v) BzBA:BzPFA 40:60 CC5; vi) BzBA:BzPFA 40:60 CC4; y b) BzBA CC5 y c) BzBA:BzPFA 60:40 CC5 .....	97
<b>Fig. 3.16.</b> Termogramas obtenidos por TGA de los materiales .....	99
<b>Fig. 4.1.</b> Condiciones de curado empleadas: CC4 ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y $190\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h) y CC5 ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y $215\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h) .....	112
<b>Fig. 4.2.</b> Espectro de FTIR de: a) BzOH; b) BzFA .....	115
<b>Fig. 4.3.</b> Espectros de RMN de: a) $^1\text{H}$ ; y b) $^{13}\text{C}$ de la BzOH .....	116
<b>Fig. 4.4.</b> Curva de elución y distribución de pesos moleculares obtenidos por SEC de la BzFA.	117
<b>Fig. 4.5.</b> Termogramas de curado obtenidos por DSC ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) .....	118
<b>Fig. 4.6.</b> Estudio del curado por FTIR de la BzBA, BzFA y de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y BzBA:BzFA 60:40 .....	121
<b>Fig. 4.7.</b> Evolución de: a) fracción soluble en función del tiempo; y b) $M_w$ y fracción soluble en función de la conversión .....	124
<b>Fig. 4.8.</b> Propiedades viscoelásticas de los materiales .....	126
<b>Fig. 4.9.</b> Termogramas obtenidos por TGA de los materiales .....	128
<b>Fig. 4.10.</b> Micrografías obtenidas por SEM de: BzBA, BzFA, BzPFA; y las mezclas BzBA:BzFA y BzBA:BzPFA; a diferentes magnitudes: a) $100\text{ }\mu\text{m}$ y b) $10\text{ }\mu\text{m}$ .....	129



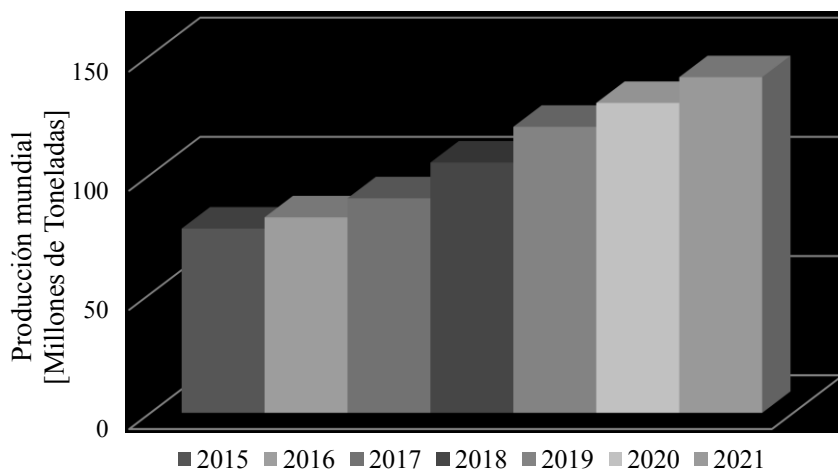
# Capítulo I: Introducción



## 1.1. Introducción General

Los polímeros se encuentran entre los materiales de mayor crecimiento en la industria moderna. El avance de la ciencia y tecnología en los últimos años, junto a la gran facilidad de procesado, han permitido desarrollar materiales para aplicaciones específicas en diferentes campos<sup>1,2</sup>. Esto es atribuido a la gran versatilidad que presentan, razón por la cual se encuentran plenamente integrados en la vida cotidiana de las personas<sup>3-5</sup>.

Una variedad de materiales poliméricos con gran demanda son los termoestables, caracterizados por presentar una estructura de reticulada por uniones covalentes. La demanda mundial de mercado de estos polímeros superó las 77 millones de toneladas en 2015, con una proyección de alrededor de 140 millones de toneladas para 2021<sup>6</sup> (Fig. 1.1). La mayor tasa de crecimiento se relaciona con tecnologías destinadas a la industria electrónica, eléctrica, aeronáutica y aeroespacial<sup>7,8</sup>. La creciente industrialización de economías en desarrollo como India, China, Rusia y Brasil impulsa principalmente el crecimiento de mercado de los termoestables.



**Fig. 1.1.** Mercado mundial de termoestables.

Aunque la mayoría de los materiales poliméricos son inflamables, en los campos citados se requiere que el material presente propiedades ignífugas, alta temperatura de transición vítrea (Tg), buenas propiedades mecánicas, alta estabilidad térmica, bajo stress

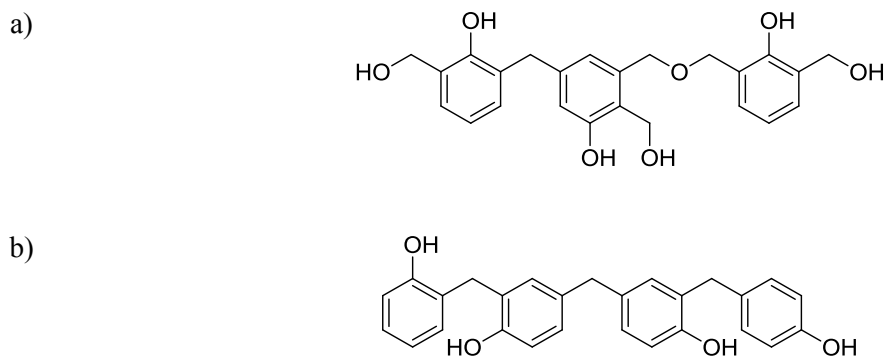
interno y baja constante dieléctrica<sup>9</sup>. Las resinas epoxi y resinas fenólicas convencionales se encuentran entre los polímeros más utilizados<sup>10</sup>. Sin embargo, estas resinas no logran satisfacer todas las propiedades requeridas<sup>11</sup>.

Debido al incremento en el consumo de estos materiales, y a requerimientos de calidad más estrictos, se han diseñado resinas con características multifuncionales. En particular, como una alternativa atractiva a los materiales fenólicos convencionales se desarrollaron nuevas resinas fenólicas que exhiben buen balance en sus propiedades: las *polibenzoxazinas* (PBzs). Estos materiales se diseñaron de manera de combinar las propiedades térmicas y de retardancia a la llama de las resinas fenólicas tradicionales, con la buena *performance* mecánica y flexibilidad en el diseño molecular de los sistemas epoxi avanzados<sup>12-18</sup>.

## 1.2. Resinas Fenólicas Tradicionales

Las principales resinas de fenol-formaldehído son los *resoles* y las *novolacas* (Esquema 1.1). Las primeras se obtienen con un exceso de formaldehído y en condiciones alcalinas; son estables a temperatura ambiente, pero se curan por aplicación de calor generando polímeros infusibles e insolubles. En cambio, las novolacas se preparan empleando relaciones molares de formaldehído : fenol de aproximadamente 0,8:1 y a pH ácido; son productos de condensación básicamente lineales, unidos por puentes metileno. Por ello, para curar a las (altamente *orto*-sustituidas) novolacas, es necesario no sólo aplicar calor sino también agregar un agente entrecruzante como la hexametilentetramina. Su uso principal es en la producción de compuestos por moldeo. Estas resinas se utilizan para la obtención de tableros de circuitos electrónicos, productos moldeados, mesadas de laboratorio, revestimientos y adhesivos<sup>19</sup>.

Las resinas de fenol-formaldehído, aunque no tengan excelentes propiedades físicas, presentan buenas características aislantes y resistencias térmica y a la llama (ignífugas) por lo que son ampliamente utilizadas en campos como la industria eléctrica y electrónica.

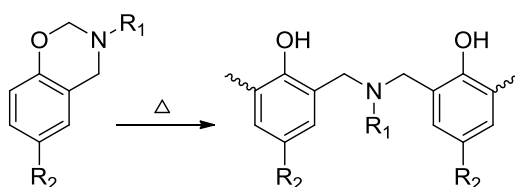


**Esquema 1.1.** Estructura de las resinas: a) resol y b) novolaca.

Estas resinas son materiales quebradizos que pueden corroer los equipos utilizados durante su síntesis debido a la presencia de ácidos o bases fuertes. Además, durante su procesamiento liberan subproductos como agua, formaldehído, amoníaco y aminas generados en las reacciones de policondensación<sup>20</sup>. Estos volátiles son indeseables ya que producen poros en su estructura, alterando así las propiedades finales<sup>21</sup>.

### 1.3. Polibenzoxazinas

Las PBz (Esquema 1.2) son materiales termoestables constituidos por estructuras fenólicas unidas por puente de Mannich, generadas térmicamente por apertura del anillo 3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina<sup>20,22</sup>.



**Esquema 1.2.** Estructura de las PBz.

Entre las características más importantes de las PBz cabe destacar el pequeño cambio de volumen que tiene lugar durante el proceso de curado<sup>23-25</sup>, su baja constante dieléctrica<sup>26</sup>, su elevada temperatura de transición vítrea<sup>27</sup>, su elevada resistencia

térmica<sup>12,21,28</sup> y la baja viscosidad de sus monómeros que facilitan el procesado<sup>29</sup>. Estos materiales también presentan una excelente resistencia química<sup>30</sup>, y a la radiación UV<sup>31</sup>. Además, es muy importante destacar que el relativo bajo costo de los productos de partida las hace muy atractivas desde el punto de vista industrial.

### 1.3.1. Síntesis de Benzoxazinas

La molécula de benzoxazina (Bz) (Esquema 1.3a) comprende un anillo heterocíclico de seis miembros unido a un anillo de benceno. Existen diferentes estructuras de Bzs dependiendo de la posición de los heteroátomos (Esquema 1.3).

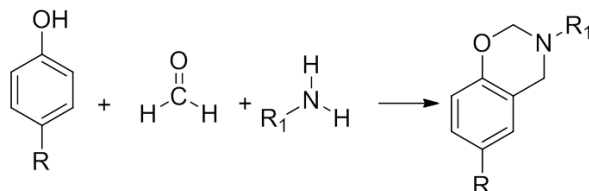
La numeración se realiza de tal manera que la posición del oxígeno precede al nitrógeno. Particularmente, las 1,3-Bzs son objeto de interés para el desarrollo de materiales poliméricos ya que debido a la tensión del anillo de oxazina, en condiciones específicas, pueden polimerizar fácilmente. Suele emplearse el término “*dihidro*” para diferenciar la versión hidrogenada (Esquema 1.3a) de aquella que pueda contener algún doble enlace (Esquema 1.3d).



**Esquema 1.3.** Estructuras de monómeros de Bzs: a) 1,3 Bz (dihidro); b) 3,1 Bz (dihidro); c) 1,4 Bz (dihidro); d) 1,3 Bz.

La síntesis de estos monómeros a partir de un compuesto fenólico, formaldehído y una amina primaria en una relación molar 1:2:1, fue reportada por primera vez en 1944 por Holly y Cope<sup>32</sup>. El esquema de síntesis se considera como una variante de la reacción de Mannich (Esquema 1.4)<sup>33,34</sup>. En primer lugar, se produce la condensación de un mol de aldehído con la amina para formar una imina, la cual reacciona con la posición *orto* del fenol y forma un nuevo enlace C–C. A continuación, tiene lugar la condensación del

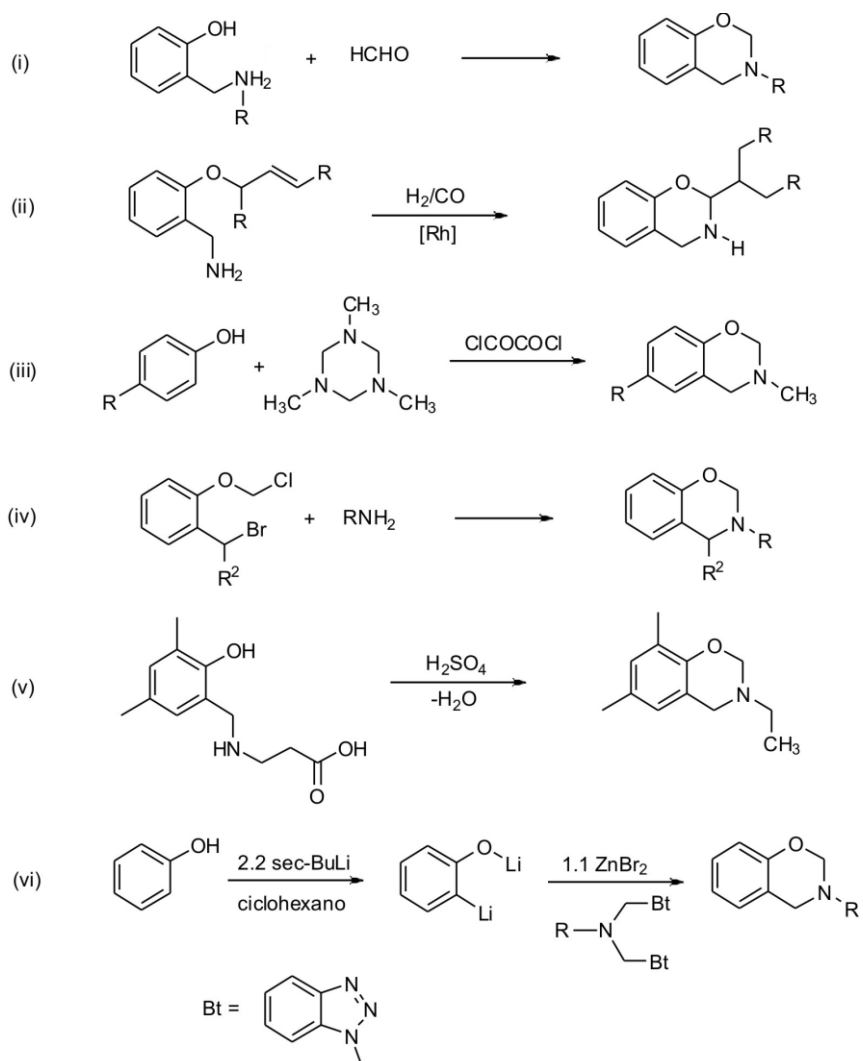
producto resultante con el otro mol de aldehído para dar lugar al anillo heterocíclico mediante la correspondiente ciclación<sup>35</sup>.



**Esquema 1.4.** Síntesis de Bzs.

Posteriormente, Burke et al. (1965)<sup>36</sup> lograron sintetizar un gran número de estructuras partiendo de distintos fenoles y aminas, contribuyendo significativamente al estudio de la química de las PBzs de bajo peso molecular.

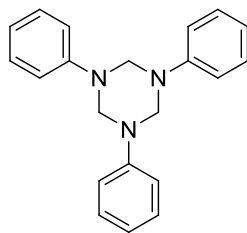
En la literatura también se describen otros métodos de síntesis para obtener estos monómeros, tales como los indicados en el Esquema 1.5: (i) la condensación de *o*-hidroxibencilaminas con aldehídos<sup>37</sup>; (ii) las reacciones de hidroformilación con posterior transposición de 2-(aliloxi)bencilaminas con H<sub>2</sub>/CO en presencia de catalizadores de rodio<sup>38</sup>; (iii) la condensación de fenoles sustituidos en *para* con 1,3,5-trimetilhexahidro-s-triazina en presencia de cloruro de oxalilo<sup>39</sup>; (iv) la reacción de 1-(1-bromoalquil)-2-(clorometoxi)benzenos con aminas primarias<sup>40</sup>; (v) la deshidratación de ácidos *N*-(2-hidroxibencil)-3-aminopropanoicos en presencia de ácido sulfúrico<sup>41</sup>; y (vi) la dilitación de fenoles mediante reactivos organolíticos y su posterior reacción con derivados de aminas<sup>42</sup>.



**Esquema 1.5.** Otros métodos de síntesis de monómeros benzoxazínicos.

Los estudios realizados por Burke et al. (1965)<sup>36</sup> demuestran que, cuando en la síntesis de los monómeros se usan aminas aromáticas, como la anilina (Esquema 1.4), se forma un producto intermedio estable (Esquema 1.6) que ha sido identificado mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas como 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina.

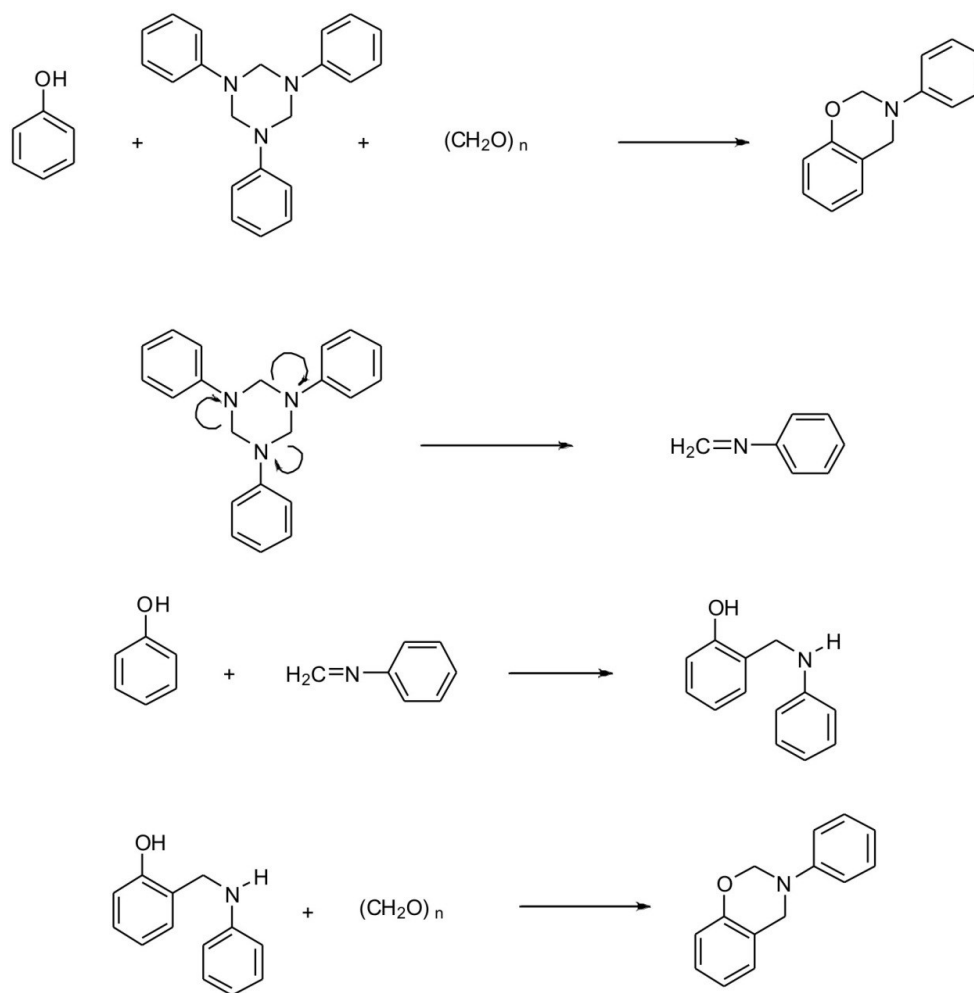




**Esquema 1.6.** 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina.

Basándose en la formación y la reactividad de este compuesto, Brunovska et al. (1999)<sup>43</sup> han reportado una vía alternativa para la obtención de Bzs (Esquema 1.7). La triazina reacciona con el fenol mediante una reacción tipo Mannich, siendo necesario un solo mol de aldehído para conseguir la ciclación. Mediante este método es posible la obtención de Bzs con elevados rendimientos y menores tiempos de reacción, sobre todo cuando se trabaja en ausencia de disolvente. La síntesis de la triazina se realiza entonces mediante la reacción equimolar de la amina aromática con paraformaldehído. Al poder prepararse a partir de diferentes fenoles y aminas primarias, estos polímeros ofrecen una amplia flexibilidad en el diseño molecular, otorgándoles gran versatilidad y un amplio rango de aplicaciones<sup>22,44,45</sup>.

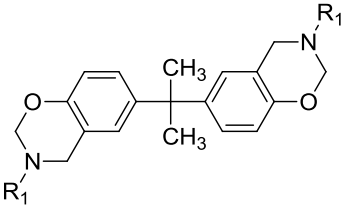
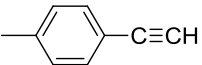
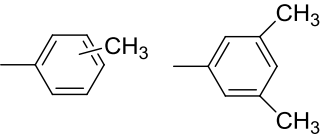
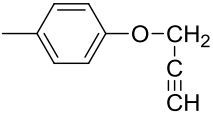

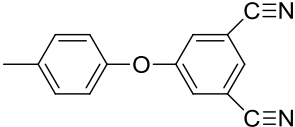
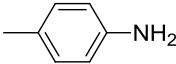
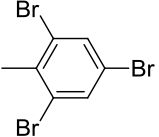
Utilizando el método representado en el Esquema 1.4, Ning et al. (1994)<sup>46</sup> han sintetizado un gran número de Bzs mono-, di- y poli-funcionales a partir de diferentes sustratos fenólicos, formaldehído y aminas primarias alifáticas o aromáticas empleando diferentes condiciones de reacción. Cabe destacar que las triazinas derivadas de aminas alifáticas son poco estables y difíciles de aislar, por lo que este método sólo se aplica para el caso de aminas aromáticas. Además, desde el punto de vista industrial, los monómeros que presentan un mayor interés en la obtención de PBzs son los di- y polifuncionales, ya que mediante la polimerización por apertura de anillo dan lugar a materiales entrecruzados<sup>47</sup>.



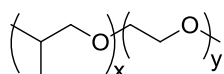
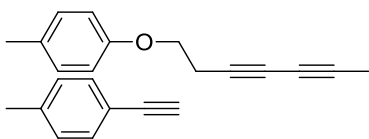
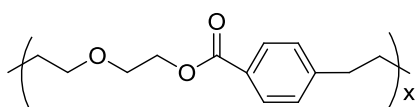
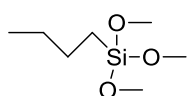
**Esquema 1.7.** Empleo de la Triazina en la síntesis de Bzs.

Entre los numerosos monómeros de Bzs desarrollados hasta el momento, son de especial interés los derivados del BPA por poseer dos grupos funcionales oxazina en su estructura<sup>43,48</sup>. Más particularmente, se conoce a la Bz derivada del BPA y anilina [bis(3-fenil-4,3-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazin) isopropano] como “Bz convencional”, denominada “BzBA”. Asimismo, la incorporación de otros grupos funcionales a las Bzs derivadas del BPA, se ha descrito como una de las estrategias más eficaces para mejorar sus propiedades (Tabla 1.1). La mayoría de las Bzs mostradas en la Tabla 1.1 fueron sintetizadas según el Esquema 1.4.

**Tabla 1.1.** Bzs derivadas del BPA con grupos funcionales adicionales.

		
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>Referencia</b>
a)		Low et al. (1999) <sup>28</sup>
b)		Ishida y Sanders (2000) <sup>49</sup>
c)		Agag y Takeichi (2001) <sup>14</sup>
d)		Wang et al. (2016) <sup>50</sup>
e)		Cao et al. (2008) <sup>51</sup>
f)		Agag et al. (2010) <sup>52</sup>
g)		Li et al. (2010) <sup>53</sup>

**Tabla 1.1.** Bzs derivadas del BPA con grupos funcionales adicionales (continuación).

h)		Sawaryn et al. (2010) <sup>54</sup>
i)		Chernykh et al. (2009) <sup>55</sup>
j)		Kiskan et al. (2008) <sup>56</sup>
k)		Spontón et al. (2012) <sup>57</sup>

A finales de los '90, Low e Ishida (1999)<sup>28</sup> sintetizaron diferentes Bzs [a), Tabla 1.1] a partir de aminas alifáticas, obteniendo PBzs con buenas propiedades mecánicas y térmicas. Además, reportaron que la liberación de volátiles no inflamables (CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>) generados durante el proceso de combustión contribuye a la reducción de la inflamabilidad del material. Seguidamente, Ishida y Sanders (2000)<sup>49</sup> sintetizaron diferentes monómeros basados en aminas aromáticas, protegiendo o activando selectivamente diferentes sitios del anillo aromático mediante la sustitución con grupos alquilo. A partir de estos monómeros [b), Tabla 1.1] desarrollaron materiales con cantidades variables de diferentes tipo de puentes, tales como: Mannich fenólicos, arilamina y metileno. Finalmente, concluyeron que la activación de determinados sitios de los anillos aromáticos mediante la incorporación de grupos metilos genera un aumento en la Tg de los materiales. Posteriormente, Agag y Takeichi (2001)<sup>14</sup> sintetizaron monómeros con puntos adicionales de entrecruzamiento [c), Tabla 1.1]. Las PBzs obtenidas a partir de estos monómeros exhibieron mayores valores de Tg y propiedades térmicas mejoradas en comparación a la BzBA. También, Wang et al. (2016)<sup>50</sup> reportaron la síntesis de monómeros con grupos funcionales alilo

[d), Tabla 1.1] como otro posible sitio de entrecruzamiento en su estructura. A partir de estudios por DSC y FTIR, determinaron que el curado comprendía la formación de una red entrecruzada por puentes de Mannich y otra debido a los grupos alilo; obteniendo así materiales con mayor densidad de entrecruzamiento y con buenas propiedades dieléctricas, atribuibles a los grupos funcionales adicionales.

Cao et al. (2008)<sup>51</sup> reportaron la síntesis de monómeros de Bzs conteniendo grupos funcionales *ciano* en su estructura [e), Tabla 1.1]. Los Análisis Termogravimétricos (TGA) de los materiales obtenidos a partir de estos monómeros revelaron un alto resto carbonado tanto en atmosfera de nitrógeno como de aire. Agag et al. (2010)<sup>52</sup> también sintetizaron Bzs dinitrofuncionales [f), Tabla 1.1] a partir del procedimiento (i) del Esquema 1.5. En dicho trabajo se pretendió reducir el grupo funcional nitro a amina, para obtener una Bz amino funcional. Sin embargo, no pudieron obtener el monómero debido a la inestabilidad de la estructura química de la Bz en medio ácido (condiciones de reducción). Ellos usaron un método alternativo, empleando fenol-amino, protegiendo primero el grupo amino con un grupo protector durante la síntesis, obteniendo un monómero de alto rendimiento. Finalmente, estudiaron el curado de estos monómeros amino-funcionales por DSC, deduciendo que había múltiples reacciones involucradas en diferentes rangos de temperaturas. Al mismo tiempo, Li et al. (2010)<sup>53</sup> sintetizaron monómeros con grupos 2,4,6-tribromoanilina en su estructura [g), Tabla 1.1]. Mediante TGA comprobaron que las PBzs obtenidas a partir de estos monómeros exhibían una alta estabilidad térmica debido a la rigidez de la cadena molecular. La incorporación de grupos bromo dio como resultado un aumento significativo del residuo carbonado. También revelaron buenas propiedades con respecto a la retardancia a la llama.

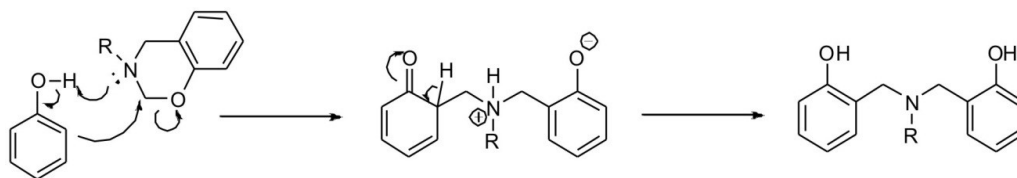
Sawaryn et al. (2010)<sup>54</sup> describieron por primera vez el concepto de tensoactivos de Bzs polimerizables no iónicos. Ellos sintetizaron monómeros con diferentes estructuras químicas tensoactivas [h), Tabla 1.1] y estudiaron su copolimerización en miniemulsión y su compatibilidad con otras resinas. Reportaron que a pesar que la homopolimerización

resultante era muy lenta, los tensoactivos sufrían fácilmente copolimerización con otras resinas.

Investigando alternativas para obtener materiales más entrecruzados, Chernykh et al. (2009)<sup>55</sup> sintetizaron una nueva serie de monómeros de Bzs con grupos propargilos y etinos en su estructura. En primer lugar obtuvieron un polímero de alta masa molar por reacción entre los grupos funcionales (propargilo o etinos) con una diazida [i], Tabla 1.1]. Posteriormente se llevó a cabo la apertura del anillo de la oxazina. Los resultados mostraron materiales más flexibles a los convencionales pero con mayor grado de entrecruzamiento, Tgs más altas y propiedades térmicas mejoradas.

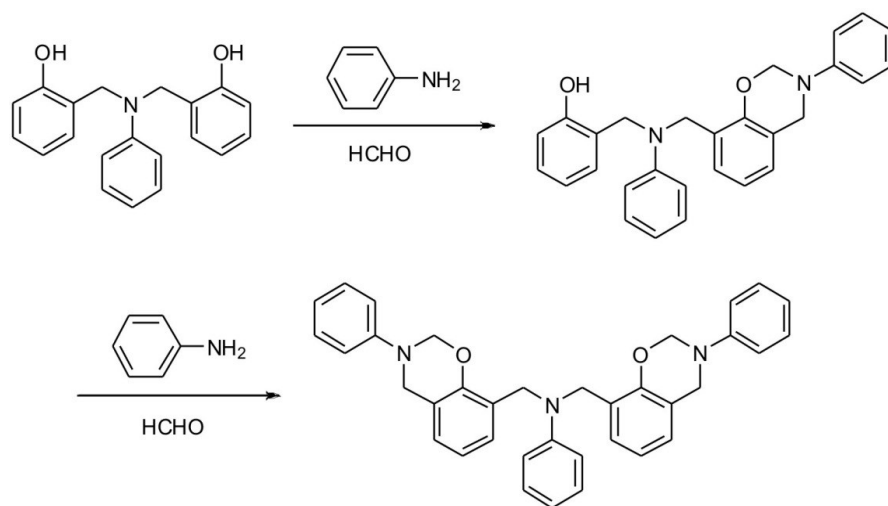
A fin de diseñar materiales para aplicaciones específicas, Kiskan et al. (2008)<sup>56</sup> sintetizaron poliésteres de alto peso molecular, conteniendo unidades de Bz termocurables en su cadena principal [j], Tabla 1.1]. También estudiaron el curado mediante DSC. Los materiales se prepararon por colada con disolvente sobre placas de teflón, obteniendo películas transparentes flexibles. Estas películas exhibieron buena estabilidad térmica y elevada tenacidad, atribuible a los enlaces ésteres. Posteriormente, Spontón et al. (2012)<sup>57</sup> sintetizaron híbridos de PBzs con una dispersión homogénea de polimetilsiloxanos [k], Tabla 1.1], obteniendo sistemas con buenas propiedades térmicas y mecánicas pero sin lograr mejorar las propiedades de retardancia a la llama.

Es importante tener en cuenta que durante la síntesis de éstos monómeros también tiene lugar en forma paralela la formación de especies oligoméricas, ya que el monómero que se va formando puede reaccionar con el fenol de partida (Esquema 1.8), generando dímeros, trímeros, etc. La cantidad de oligómeros formada está directamente relacionada con las condiciones de reacción y el disolvente utilizado. El empleo de dioxano conduce a la formación de un 30-40% de oligómeros, mientras que si se utiliza tetrahidrofurano o metanol la cantidad es mucho más elevada<sup>58,59</sup>. Otro factor de gran influencia es la basicidad de la amina, resultando mucho más reactivas las Bzs derivadas de la metilamina respecto a las derivadas de la anilina<sup>36</sup>.



**Esquema 1.8.** Formación de oligómeros durante la síntesis de Bz.

A el fin de eliminar los oligómeros formados y aislar el monómero se utilizan diferentes procedimientos de purificación, los más habituales son por recristalización y extracción en medio básico<sup>60</sup>. En cuanto al proceso de extracción, se realizan varios lavados con una solución básica de hidróxido de sodio. Mediante este método se consigue extraer los oligómeros en forma de fenolatos de la fase orgánica a la fase acuosa, no obstante, también se pueden generar oligómeros que no contienen grupos fenólicos, como se muestra en el Esquema 1.9, que no son solubles en agua.



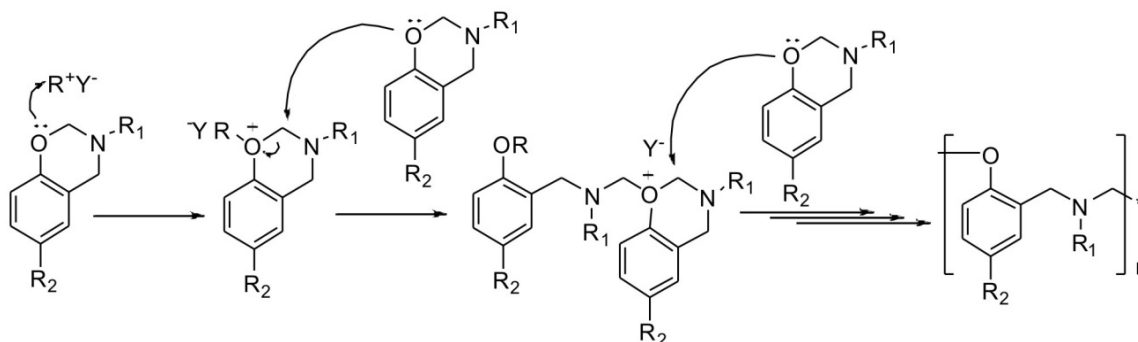
**Esquema 1.9.** Formación de oligómeros que no contienen grupos fenólicos.

Entre las distintas variantes analizadas de síntesis de los monómeros de Bz, cabe destacar que la reacción en ausencia de disolvente involucra menores tiempos de reacción y rendimientos más elevados. Además, mediante el empleo de paraformaldehído en lugar de formaldehído se elimina la presencia de agua que suele favorecer a la formación de oligómeros<sup>30,61</sup>.

### 1.3.2. Polimerización Térmica de Benzoxazinas

Las PBzs se obtienen generalmente por polimerización de los monómeros de Bz por apertura del anillo de oxazina a elevadas temperaturas, con o sin catalizador, obteniendo una red entrecruzada tridimensional por puentes de Mannich fenólicos. La reacción de curado ha sido estudiada usando diferentes tipos de ácidos como catalizadores, comprobando que responde a un mecanismo catiónico<sup>29,36,46,62,63</sup>.

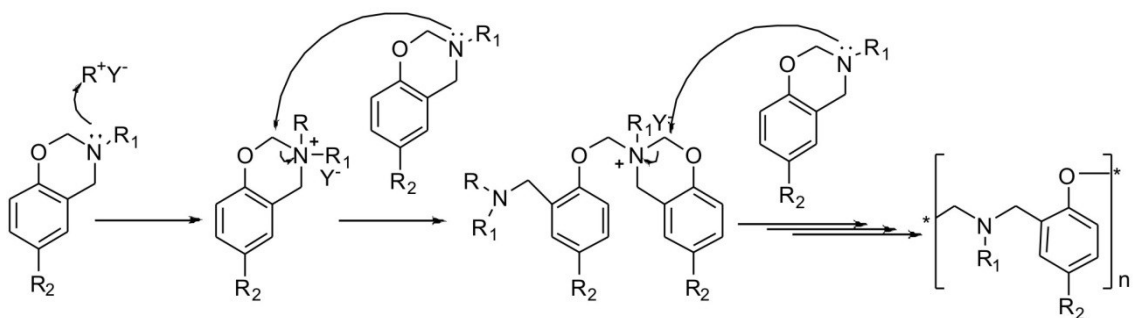
Para entender el mecanismo de reacción de curado de las Bzs, es muy importante una comprensión de la estructura química del anillo oxazina. Se comprobó mediante espectroscopia de rayos X que la conformación preferida de una Bz es una forma de silla distorsionada, en la que el átomo de nitrógeno está por encima y el átomo de carbono enlazado a oxígeno y nitrógeno está por debajo del plano del anillo de benceno<sup>64</sup>. La tensión resultante de este tipo de conformación molecular hace posible que este anillo de seis miembros experimente la apertura bajo condiciones específicas. Además, tanto el átomo de nitrógeno como el de oxígeno son potenciales puntos de iniciación de polimerización catiónica, dado su carácter de base de Lewis<sup>65</sup>. Las distribuciones de carga calculadas sugieren que el oxígeno es el punto preferido de reacción debido a su mayor densidad de carga negativa<sup>66</sup>. En este sentido puede proponerse un mecanismo en el que el átomo de oxígeno actúe como punto de iniciación tras el ataque de un iniciador catiónico, formando un *ión oxonio* cíclico. La polimerización procedería entonces por inserción de los monómeros dando lugar a una PBz con una estructura tipo fenóxido (Esquema 1.10)<sup>67</sup>.



**Esquema 1.10.** Mecanismo de apertura del anillo tipo fenóxido iniciado en el oxígeno.



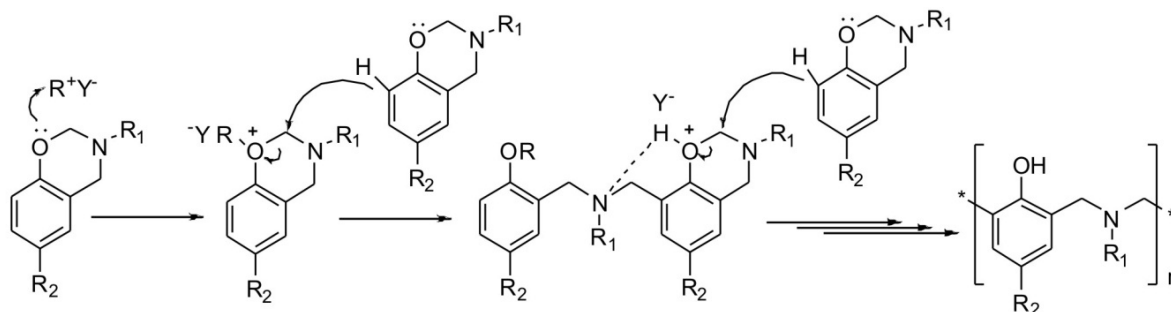
Se puede proponer otro mecanismo de polimerización alternativo, similar al anterior, en el que los puntos de iniciación y propagación sean los átomos de nitrógeno, este mecanismo daría lugar la formación del ion *iminio* y al mismo tipo de estructura de PBz tipo fenóxido (Esquema 1.11)<sup>65,66</sup>.



**Esquema 1.11.** Mecanismo de apertura del anillo tipo fenóxido iniciado en el nitrógeno.

En una molécula de Bz, además de nitrógeno y oxígeno ricos en densidad electrónica, la posición *orto* del anillo del benceno respecto al grupo fenóxido posee también una alta reactividad en la polimerización térmica con o sin catalizador. Ghosh et al. (2007)<sup>68</sup> estudiaron la cinética de la reacción de curado de diferentes oligómeros de Bz empleando distintos tipos de reactivos fenólicos, con diferentes relaciones molares y variando la temperatura de reacción. Estos autores concluyeron que la polimerización ocurre preferentemente en la posición *orto*, aunque la reacción en la posición *para* es también posible en una menor medida<sup>67</sup>. Otros autores indicaron que la posición *meta* también puede ser reactiva cuando se trabaja a elevadas temperaturas y/o tiempos muy largos de reacción<sup>60,69</sup>. Así, se puede asumir que tras la iniciación catiónica, la propagación tiene lugar por inserción de los monómeros a través de la reacción en la posición *orto*, dando una PBz de tipo fenólico. En este último caso las especies responsables de la propagación son también *iones oxonio* pero especialmente estabilizados por la posible existencia de puentes de hidrógeno (Esquema 1.12). Esto da origen a estructuras tipo fenólicas de pesos moleculares más altos<sup>22,60</sup>. Se ha comprobado que la reacción de eterificación sólo se da en una extensión importante cuando las posiciones *orto* y *para* del anillo bencénico de la oxazina están sustituidas. En los demás casos, la reacción predominante es la formación de

estructuras tipo fenólicas (Esquema 1.12)<sup>67</sup>. Además, Ishida y Sanders (2000)<sup>49</sup> demostraron que a tiempos largos de curado, y por encima de 200 °C, se generan también enlaces metílenos y puentes de Mannich arilamina, pero en menor medida.



**Esquema 1.12.** Mecanismo de apertura del anillo tipo fenólico iniciado en el oxígeno.

De acuerdo con varios autores, las reacciones de apertura del anillo a altas temperaturas generan grupos fenólicos libres que aceleran la apertura del anillo<sup>44,46</sup>. Así, la polimerización térmica de las Bzs podría proceder a través de un mecanismo autocatalítico en el que los grupos fenólicos formados al inicio del calentamiento promueven la apertura del anillo de Bz y aceleran el proceso debido a su carácter ácido<sup>15</sup>. Sin embargo, a medida que progresa el curado, aumenta la viscosidad del sistema y predominan los fenómenos de difusión, obteniéndose así materiales con bajo grado de entrecruzamiento<sup>70</sup>. A pesar del efecto autocatalítico, el curado de las Bzs suele requerir altas temperaturas (por encima de 180 °C)<sup>58,71</sup>. Para obtener altos grados de entrecruzamiento generalmente se lleva a cabo un “post-curado”. En consecuencia, el curado puede solaparse a menudo con el inicio de la degradación<sup>60,72</sup>. Por tal motivo, se está investigando el desarrollo de nuevas PBzs que curen a menores temperaturas.

Respecto al mecanismo cinético, la reacción de curado de estos polímeros es un proceso complejo que incluye gelificación, vitrificación y posterior entrecruzamiento, dando origen a una red tridimensional<sup>73</sup>. El método más aplicado para estudiar la cinética de curado de las PBzs y para obtener los parámetros cinéticos es el método isoconversional por DSC<sup>74</sup>. En general, los mecanismos de curado de los polímeros termoestables se

clasifican en dos grandes tipos de cinéticas: de orden “ $n$ ” o autocatalíticas. Existen dos métodos isoconversionales complementarios que permiten obtener los valores de los principales parámetros: *Flynn-Ozawa-Wall*, que se aplica con el objetivo de estimar el valor de energía de activación ( $E_a$ ); y *Friedmann* que se aplica a fin de obtener los parámetros  $A$  y  $n$ <sup>71,75</sup>.

En el caso particular de las Bzs, la velocidad de reacción parece acelerarse en la etapa inicial, y pasa a estar controlada por fenómenos difusivos después de la gelificación, lo que da lugar a desviaciones de los datos experimentales con respecto a los teóricos<sup>50,76,77</sup>.

Con respecto a las resinas fenólicas y epoxi-aminas, se han publicado trabajos que usan modelos teóricos para estudiar la cinética de reacción de curado, como así también otras reacciones involucradas en el proceso. En la mayoría de los trabajos los parámetros cinéticos se ajustan con datos experimentales, considerando diferentes tipos de agentes de curado, catalizadores, pH, y relaciones iniciales de reactivos<sup>78-80</sup>.

### 1.3.3. Estudio de Propiedades de las Polibenzoxazinas

Como ya se ha mencionado, las PBzs exhiben propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas, elevada estabilidad térmica, dimensional y resistencia a la llama<sup>23,24,29,81</sup>. También se ha demostrado que durante el curado no liberan subproductos de condensación, observándose una mínima contracción de volumen. La combinación de mínima contracción a elevadas temperaturas, y la contracción cercana a cero a temperatura ambiente es ideal para la etapa de desmolde y en particular para la reducción de tensiones residuales<sup>23,29</sup>. Otra importante ventaja que presentan estos polímeros es la gran flexibilidad en el diseño estructural, al poder utilizar fenoles y aminas de diferentes estructuras en la preparación de los monómeros de Bz<sup>4</sup>.

En la Tabla 1.2 se resumen las ventajas de los monómeros de Bz para su procesado frente a las resinas fenólicas y epoxi-aminas, como así también las de las PBzs.

**Tabla 1.2.** Ventajas de las Bzs y de las PBzs frente a las resinas convencionales.

<b>Ventajas Bzs</b>	Baja viscosidad de las materias primas, facilitando el procesado <sup>82</sup> .
	No necesitan catalizadores para su curado <sup>83</sup> .
	No liberan subproductos de condensación <sup>46</sup> .
	Mayor flexibilidad en el diseño estructural <sup>4</sup> .
	Encogimiento/expansión cercano a cero durante el curado <sup>23</sup> .
<b>Ventajas PBzs</b>	Buena resistencia química <sup>84</sup> .
	Baja constante dieléctrica <sup>26</sup> .
	Elevada estabilidad térmica <sup>21</sup> .
	Buenas propiedades mecánicas <sup>85</sup> .
	Baja inflamabilidad <sup>46</sup> .
Poca generación humos tóxicos <sup>86,87</sup> .	

En la Tabla 1.3 se comparan algunas propiedades de las PBzs, tales como densidad, coeficiente de expansión térmica, temperatura de transición vítrea, coeficiente de difusión, propiedades de tracción y propiedades térmicas, con las reportadas para otras resinas<sup>21,24,27,46,84-89</sup>.

En muchos casos a pesar de exhibir un menor grado de entrecruzamiento, estos materiales exhiben grandes módulos y Tgs debido a la existencia de enlaces de hidrógeno inter- e intra-moleculares que prevalecen a altas temperaturas en estos sistemas<sup>90</sup>. Estas fuerzas inter- e intra-cadena son suficientemente fuertes para impedir la movilidad segmental y contribuir a la rigidez en el estado vítreo<sup>91</sup>. Las PBzs muestran un amplio rango de Tgs las cuales pueden ir desde aproximadamente 150 °C a 300 °C, dependiendo del grupo funcional que poseen<sup>14,24,26,49,92</sup>.

**Tabla 1.3.** Comparación de propiedades de las PBzs con las de resinas convencionales.

<b>Propiedad</b>	<b>PBzs</b>	<b>Resinas Epoxi-Aminas</b>	<b>Resinas Fenólicas</b>
<b>Densidad</b>			
Monómero [g cm <sup>-3</sup> ]	1,200	1,16	1,10
Polímero [g cm <sup>-3</sup> ]	1,195	1,26	1,28
<b>Coefficiente de Expansión Térmica</b>			
$\alpha$ [ $\times 10^4$ cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> °C <sup>-1</sup> ]	1,7	2,3	–
$\beta$ [ $\times 10^4$ cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> °C <sup>-1</sup> ]	58	65	68
<b>Temperatura de Transición Vítrea</b>			
	150-300	160	170
<b>Coefficiente de Difusión [<math>\times 10^9</math> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]</b>			
	0,5	7,2	–
<b>Propiedades de Tracción</b>			
Módulo [GPa]	5,2	2,7	3,8
Máxima Tensión [GPa]	64	59	48
Máxima Elongación [%]	1,3	4,5	1,8
<b>Propiedades Térmicas</b>			
5% Pérdida de Masa [10 °C min <sup>-1</sup> ]			
Atmósfera de Nitrógeno [°C]	322	340	200
Atmósfera de Aire [°C]	322	340	–
Residuo Carbonado (N <sub>2</sub> ) [%] 900 °C	30	20	20
<b>Pruebas de Inflamabilidad</b>			
Valores Índice Limitante de Oxígeno (LOI)			
	31,8	24	–
Calorímetro de Cono			
Calor Liberado (Pico Velocidad) [kW m <sup>-2</sup> ]	2	20	10
Liberación Total de Humo [m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> ]	2300	3000	–

La técnica más utilizada para estimar Tgs de los polímeros es la DSC, que se basa en la medida de la variación de entalpías del material frente al tiempo y/o temperatura<sup>93,94</sup>. Sin embargo, en los materiales termoestables, no es posible determinarla por esta técnica, debido a la baja sensibilidad para materiales con reducida movilidad segmental, o a efectos

térmicos asociados. En estos casos particulares, el análisis termodinámico-mecánico (DMTA) resulta una buena alternativa.

El DMTA es la técnica más utilizada para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Además, es importante señalar que este análisis permite estudiar contribuciones de distintas fases, componentes de carga del material, como así también otros parámetros industriales: compatibilidad y densidad de entrecruzamiento, entre otros. En este ensayo la muestra es sometida a una tensión oscilatoria sinusoidal. El experimento se puede llevar a cabo en condiciones isotérmicas o dinámicas. A partir de la respuesta del material a la tensión aplicada se obtienen:  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan \delta$ . El  $E'$  es el módulo de almacenamiento o elástico y se relaciona al comportamiento elástico de la muestra, da información de la rigidez del material y su resistencia a la deformación en función de la temperatura. El  $E''$  es el módulo de pérdida, se vincula al comportamiento viscoso de la muestra y es una medida de la energía disipada por el sistema al aplicar la tensión. La  $\tan \delta$  resulta de la relación entre la componente viscosa ( $E''$ ) y la componente elástica ( $E'$ ).

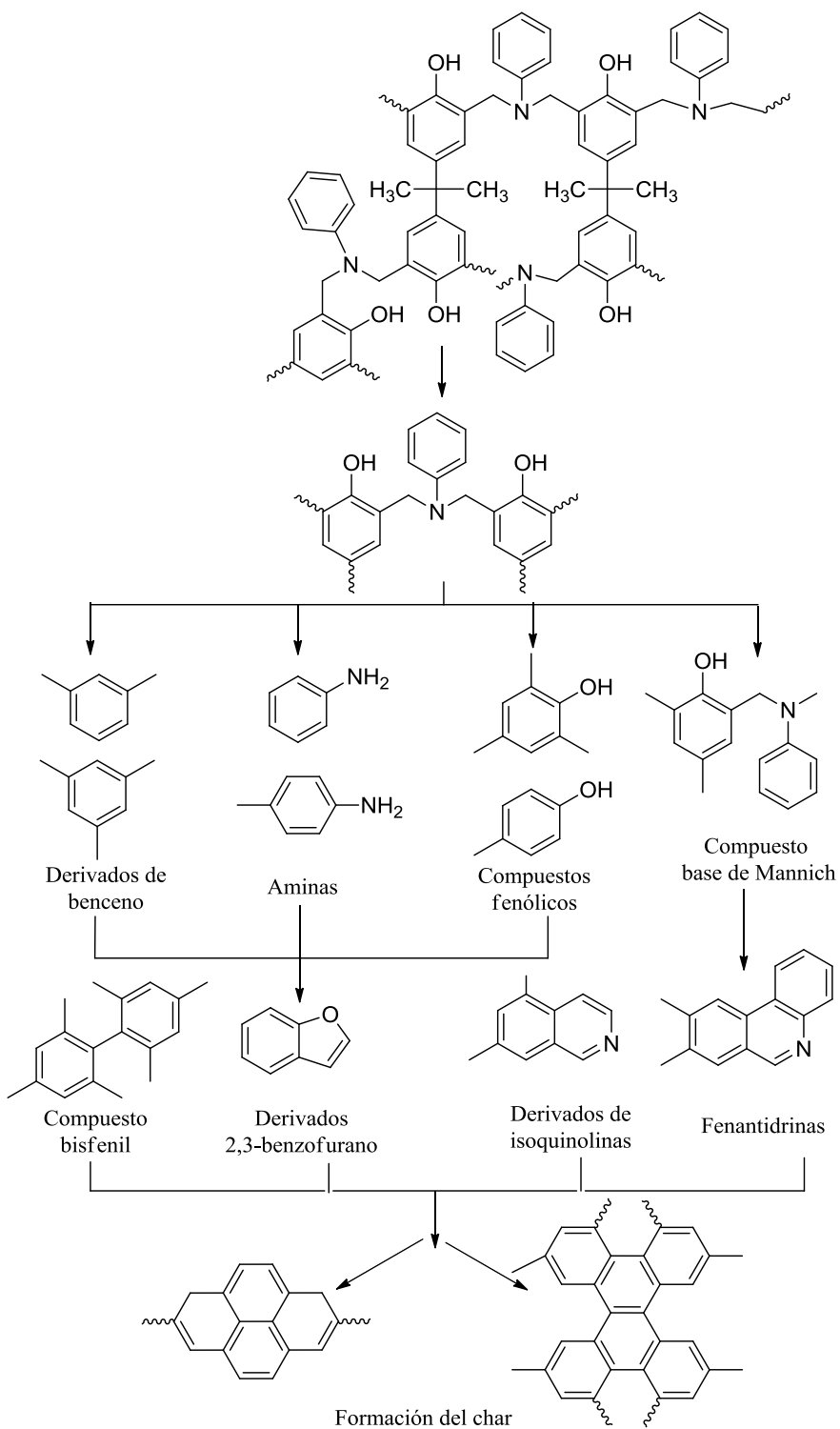
La  $T_g$  puede ser considerada como la temperatura del máximo de  $\tan \delta$ , o bien, la temperatura del máximo de  $E''$ . Cuanto mayor es la intensidad del pico de  $\tan \delta$ , menor es la densidad de entrecruzamiento; y su ancho permite evaluar la homogeneidad del material. La densidad de entrecruzamiento también puede ser estimada mediante el “*plateau*” de  $E'$  en el estado caucho. Así; un polímero termoestable cuenta con mayor densidad de entrecruzamiento que otro si presenta mayor  $E'$  en el estado caucho. Sin embargo, esta estimación es estrictamente válida para materiales con baja densidad de entrecruzamiento, y por tanto, en polímeros termoestables sólo se emplea para realizar comparaciones cualitativas<sup>94</sup>.

Otras propiedades mecánicas se relacionan con la resistencia de un material cuando se aplica una tensión. Para determinarlas, se somete una probeta normalizada del material a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la misma<sup>95</sup>. En

general, las PBzs presentan una resistencia a la tracción mayor que las resinas epoxi-aminas y fenólicas tradicionales (Tabla 1.3).

Por otro lado, la susceptibilidad a la degradación térmica de un polímero se encuentra estrechamente relacionada con el peso molecular, grado de entrecruzamiento, estructura de la cadena principal, de los sustituyentes, y de los grupos funcionales que posee. Además, también influye la presencia de cargas, pigmentos, estabilizantes, plastificantes y retardantes a la llama. Cuando se supera una determinada temperatura límite, comienzan a producirse los cambios químicos que conducen a una pérdida de las propiedades del material<sup>96</sup>. Existen numerosos métodos que permiten el estudio de esta degradación térmica, que incluyen la medida y seguimiento de las propiedades físicas del material y la detección de cambios químicos o la evaluación de la velocidad de degradación en función del tiempo y/o temperatura. Entre las distintas técnicas disponibles para medir esta propiedad, se incluyen: Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Quimioluminiscencia, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), TGA y DSC, entre otras.

La Tabla 1.3 muestra la estabilidad y degradación térmica determinadas por TGA de la PBz y epoxi basada en BPA. Este análisis se basa en la medida de la variación de la masa del material frente al tiempo y/o a la temperatura y permite obtener además información sobre el proceso de degradación. La medida puede llevarse a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno o argón) o bien oxidante (oxígeno o aire) pudiéndose determinar el residuo final (*char*), el cual se puede relacionar con la inflamabilidad del polímero analizado. Así, los materiales resistentes a la llama se caracterizan por presentar una elevada estabilidad térmica en condiciones aeróbicas y un residuo elevado a alta temperatura<sup>87</sup>. Este residuo forma una capa protectora que limita la producción de gases combustibles y/o humos tóxicos durante el proceso de combustión, disminuye el calor de reacción y la conductividad térmica, reduciendo así la inflamabilidad del material<sup>97</sup>.



**Esquema 1.13.** Proceso de descomposición térmica de las PBz<sup>102</sup>.



Debido a la complejidad de los sistemas de PBzs, el proceso de descomposición térmica ha sido estudiado utilizando diferentes compuestos<sup>31,87,98-100</sup>. A bajas temperaturas las principales etapas de degradación que se producen son la escisión de los enlaces C-C y C-N, dando lugar a: dímeros (que pueden continuar la degradación en pequeños fragmentos), aminas, compuestos fenólicos, bases de Mannich y derivados bencénicos (Esquema 1.8). En la Tabla 1.3 se puede observar que las PBzs muestran mejor estabilidad y degradación térmica que las resinas fenólicas convencionales. Los resultados indican, además, una mejor estabilidad térmica para las resinas epoxi, pero mayor char para las PBzs.

Finalmente, el comportamiento al fuego de un material polimérico no puede ser evaluado completamente por la simple determinación de algunos parámetros en el laboratorio. La combustión es un proceso sumamente complejo y al menos deberían tenerse en cuenta cuatro aspectos; éstos son: la ignición, la velocidad de desprendimiento de calor y la formación de humos y gases, contribuyendo todos ellos a la combustión y a los peligros asociados con el fuego<sup>87,101</sup>.

Sin embargo, las PBzs presentan mejores propiedades de retardancia a la llama que las resinas fenólicas<sup>102</sup>.

#### **1.4. Objetivos**

Con todos estos antecedentes, se ha planteado como objetivo general de esta tesis doctoral el diseño y desarrollo de nuevos sistemas de PBzs, a fin de obtener materiales avanzados de alta “*performance*” para ser aplicados en recubrimientos o matrices destinados a la industria electrónica, aeronáutica o aeroespacial. A tales efectos, se propone la síntesis y caracterización de Bzs incorporando grupos funcionales ácidos, con el fin de que actúen como aceleradores del curado y como puntos de entrecruzamiento adicionales para obtener materiales más entrecruzados respecto a los derivados de las resinas tradicionales.

La presente tesis consta de cinco Capítulos:

En este primer Capítulo, con una breve introducción se pretende enmarcar el trabajo y señalar el interés del estudio.

En el segundo Capítulo se describe la síntesis y caracterización de la convencional BzBA. Se realiza un estudio detallado de la cinética de la reacción de curado, que involucra cinco condiciones de curado diferentes. Por otro lado, se presenta un modelo matemático, donde los parámetros teóricos se ajustan con los datos experimentales. También tiene como objetivo relacionar las propiedades de los materiales obtenidos con las condiciones de curado utilizadas. Finalmente, se preparan materiales empleando tres de las diferentes condiciones de curado propuestas y se evalúan sus propiedades.

En el tercer Capítulo se describe la síntesis y caracterización de una nueva Bz con grupos funcionales ácidos en su estructura (BzPFA). Se preparan sistemas BzBA:BzPFA en diferentes relaciones másicas y se hace un estudio detallado de su curado. Finalmente se estudian las propiedades térmicas, mecánicas y viscoelásticas de los materiales obtenidos bajo tres condiciones de curado diferentes.

En el cuarto Capítulo se describe la síntesis y caracterización de otra nueva Bz que también consta de grupos funcionales ácidos en su estructura (BzFA). Se prepara un sistema BzBA:BzFA, se estudia su curado y se lo compara con los sistemas estudiados en el Capítulo III. Se evalúan las propiedades viscoelásticas, térmicas y morfológicas de los materiales obtenidos.

Finalmente, en el quinto Capítulo se presentan las conclusiones más relevantes y los trabajos futuros.

**Capítulo II: Síntesis y Caracterización de la  
Benzoxazina Convencional. Estudio Teórico y  
Experimental del Curado**



## 2.1. Introducción

Como se ha expuesto en el Capítulo I, se encuentra ampliamente reportado en la literatura que las PBzs se obtienen por polimerización térmica, mediante la apertura de los anillos de oxazina que se encuentran en sus monómeros, sin generar subproductos de reacción<sup>29,36,46,62,63</sup>. Dunkers et al. (1996)<sup>64</sup> han estudiado la estructura de la molécula de Bz mediante rayos X. Ellos han reportado que la conformación preferida del anillo de oxazina unido al benceno responde a una estructura de “semisilla” distorsionada, con el átomo de nitrógeno por encima del plano del anillo de benceno, y el átomo de carbono unido al nitrógeno y el oxígeno por debajo del mismo. Tanto los átomos de oxígeno como los de nitrógeno resultan ser potenciales sitios de iniciación de polimerización catiónica, conduciendo así a la formación de bases de Mannich<sup>22,33,67</sup>. En particular, algunos autores han indicado que el oxígeno podría ser el sitio preferido debido a su alta carga electronegativa (O -0,311; N -0,270)<sup>65,66</sup>. El otro sitio potencial de iniciación es la posición *orto* del anillo de benceno con respecto al grupo fenóxido, en tal caso la propagación podría proceder a través de *iones oxonio* estabilizados por enlaces de hidrógeno intramoleculares, produciendo bases de Mannich fenólicas (Capítulo I, Esquema 1.12)<sup>103</sup>.

De acuerdo a varios estudios realizados, las PBzs obtenidas por curado térmico siguen el mecanismo del Esquema 1.12, conduciendo a la formación de polímeros de alto peso molecular<sup>104</sup>. También se ha reportado que la generación de grupos fenólicos libres durante el proceso de curado aceleran aún más este tipo de reacciones<sup>46,58</sup>. Sin embargo, a medida que el curado avanza, aumenta la viscosidad del sistema, razón por la cual suelen emplearse altas temperaturas de curado a fin de contrarrestar este efecto<sup>29,71,90</sup>. La procesabilidad y las propiedades finales de una resina termoestable son altamente dependientes de la velocidad y grado de curado. El curado es un proceso complejo que incluye gelificación, vitrificación y subsiguiente entrecruzamiento, obteniendo una red entrecruzada tridimensional.

En los últimos años, se han aplicado diferentes técnicas a fin de estudiar la compleja cinética del curado. Jang y Shin (1995)<sup>105</sup> aplicaron el método isoconversional por DSC para estimar los parámetros involucrados en la cinética de curado de las Bzs, obteniendo valores de energía de activación y de factor pre-exponencial de Arrhenius de  $101 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $1,23 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Reportaron además, que la velocidad de curado se incrementa con el aumento de temperatura y sugirieron la presencia de un mecanismo autocatalítico. Su et al. (2005)<sup>106</sup> aplicaron los métodos de *Kissinger*, *Flynn-Wall-Osawa* y *Kamal* para estudiar la cinética de curado de mezclas de Bzs por DSC isoconversional isotérmica. También demostraron que el proceso de curado implica un mecanismo de curado autocatalítico. Los valores de energía de activación obtenidos empleando los métodos de *Kissinger* y *Flynn-Wall-Osawa* fueron de  $72$  y  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. El método *Kamal*, basado en un modelo autocatalítico, dio como resultado valores de energía de activación de  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  y un orden de reacción comprendido entre  $2,66$  y  $3,03$ , dependiendo de la temperatura de curado. A partir del análisis de estos estudios, es posible concluir que el curado de las Bzs es una reacción autocatalizada hasta la gelificación, y luego la difusión comienza a controlar el proceso<sup>76</sup>.

Con respecto a la BzBA, Spontón et al. (2012)<sup>57</sup> también usaron la técnica de DSC isoconversional isotérmica (a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para analizar la cinética de curado, obteniendo una energía de activación efectiva de aproximadamente  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Además, siguieron el progreso de la reacción de curado por FTIR y aplicaron modelos estadísticos a los datos obtenidos. Reportaron que la homopolimerización de este monómero involucra un único mecanismo químico de curado, y que se asocia a la formación de una red por puentes de Mannich fenólicos. Russell et al. (1998)<sup>77</sup> estudiaron la cinética de curado de la BzBA por RMN de  $^{13}\text{C}$ , reportando que el proceso se encuentra considerablemente influenciado por la diferencia existente entre la temperatura de curado empleada y la Tg del sistema. Otros autores estudiaron esta homopolimerización mediante DMTA y DSC usando iniciadores catiónicos. Con respecto a los estudios por DMTA, Wang et al. (2016)<sup>90</sup> investigaron el proceso bajo diferentes condiciones isotérmicas de curado, comprendidas entre  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ; los resultados revelaron que los valores de conversión en el punto de gel se

encontraban dentro de un intervalo comprendido entre 37% y 43%. Con respecto al estudio empleando DSC, Ishida y Rodríguez (1995, 1995)<sup>29,58</sup> utilizaron DSC dinámico e isotérmico para estudiar la influencia de iniciadores catiónicos en la cinética de curado. Entre los iniciadores probados, el ácido adípico, el ácido sebácico y el 2,2'-dihidroxibifenilo mostraron los valores de conversiones más altos. También estudiaron la influencia de los dímeros y oligómeros en el mecanismo de curado y demostraron que la presencia de estructuras fenólicas con posiciones *orto* libres tienen un efecto catalítico sobre la reacción de curado, reduciendo el tiempo de inducción de la reacción y aumentando su velocidad. A partir de los experimentos isotérmicos, estimaron energías de activación efectivas (entre 102 y 116 kJ mol<sup>-1</sup>), tiempos de vitrificación y constantes de velocidad cinética a diferentes temperaturas de curado. Posteriormente, Rucigaj et al. (2015)<sup>71</sup> analizaron la cinética de curado de la BzBA con diferentes iniciadores catiónicos (fenólicos, aminos, mercaptos), empleando métodos de *Kissinger* y *Ozawa* reportaron valores de energías de activación de 99 y 107 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Ellos concluyeron que los diferentes iniciadores afectan tanto la apertura del anillo como la etapa controlada por difusión, reduciendo así la temperatura de curado.

El estudio del proceso de curado de las Bzs es un área muy interesante, ya que aún existen cuestiones pendientes sobre aspectos cruciales de las reacciones involucradas, como la reactividad, el efecto autocatalítico, las reacciones secundarias y la relación entre las condiciones empleadas, el grado de curado y las propiedades del material. Estos son aspectos clave a esclarecer con el fin de controlar y optimizar las condiciones del proceso y la *performance* de los materiales<sup>72</sup>.

Si bien se han estudiado teóricamente varios sistemas termoestables, no existen modelos disponibles en la bibliografía para la polimerización de la Bz capaces de estimar adecuadamente la evolución de las principales variables de reacción, así como la estructura molecular<sup>29,107</sup>.

En este Capítulo se presenta el estudio detallado del curado de la convencional BzBA. Se desarrolla un extenso trabajo experimental combinado con un modelo matemático con el objetivo de determinar las propiedades características de la red del polímero en función de las condiciones de curado. A tales efectos se desarrollaron las siguientes tareas:

- a) Síntesis de la BzBA a partir de paraformaldehído, anilina y BPA en una relación molar 4:2:1 y su caracterización por FTIR y RMN; siguiendo el método informado en la literatura.
- b) Estudio detallado de la cinética de reacción (empleando cinco condiciones de curado) por FTIR, SEC, DSC, técnicas de extracción y análisis gravimétrico.
- c) Modelado matemático y ajuste de los parámetros cinéticos con los datos experimentales.
- d) Preparación de materiales bajo tres condiciones de curado diferentes y evaluación de sus propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas, mediante DMTA, ensayo de tensión-deformación y TGA.

## **2.2. Trabajo Experimental**

### **2.2.1. Materiales**

Los reactivos químicos usados para la síntesis y caracterización de la Bz se adquirieron de las siguientes fuentes: BPA ( $\geq 97\%$ ) de Sigma Aldrich, anilina ( $\geq 99,5\%$ ) y bromuro de potasio para espectroscopia IR ( $99,8\%$ ), de Merck; dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>) para espectroscopia de RMN ( $99,9\%$ ), de Sigma-Aldrich; *N,N*-dimetilformamida de Dorwil; paraformaldehído ( $\geq 85\%$ ), tolueno ( $\geq 98\%$ ), hidróxido de sodio ( $\geq 97\%$ ), cloruro de metileno ( $\geq 99,5\%$ ) y sulfato de magnesio anhidro, de Cicarelli. Todos los solventes fueron empleados tal como se recibieron sin purificación previa.

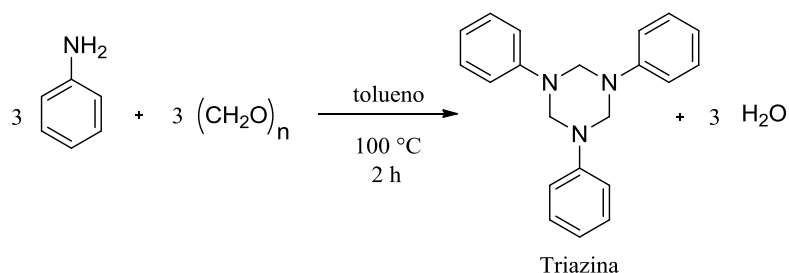


## 2.2.2. Síntesis de bis (3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3benzoxazinil) isopropano (BzBA)

Como se indicó en el Capítulo I, la síntesis de la Bz convencional BzBA fue llevada a cabo de acuerdo al procedimiento de síntesis en dos etapas reportado por Brunovska et al. (1999)<sup>43</sup>.

### *Primera Etapa: Síntesis de Triazina*

La primera etapa comprende la síntesis de la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (Esquema 2.1). A tales efectos, se adicionaron: anilina (93,13 g, 1 mol) y paraformaldehído (30,03 g, 1 mol) a un balón de dos bocas de 250 mL provisto con agitación magnética. La mezcla se calentó a 100 °C, y se añadieron 70 mL de tolueno para mantener la agitación continua durante 2 h. A continuación, la solución se enfrió y el precipitado se filtró y se lavó tres veces con tolueno frío. El producto fue secado a 60 °C y se obtuvo un polvo fino blanco, con un rendimiento del 90%, y un punto de fusión de 147 °C.



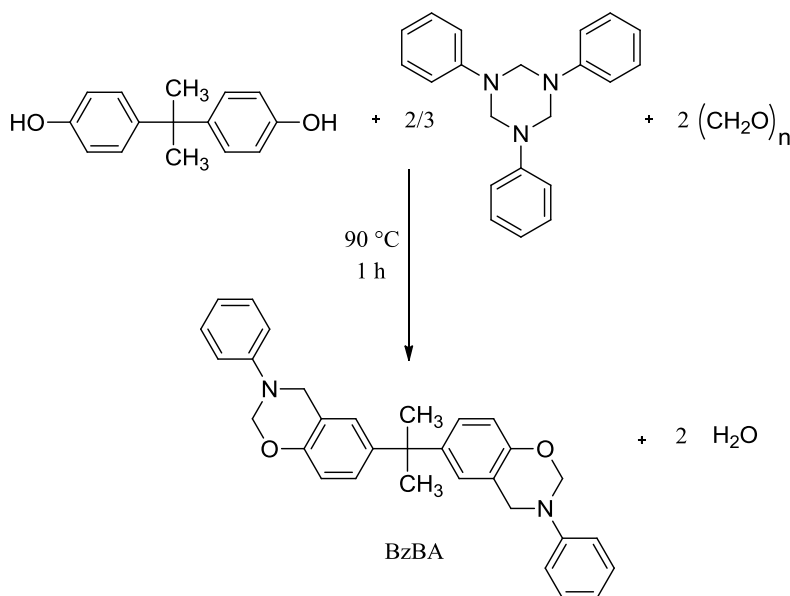
**Esquema 2.1.** Síntesis de Triazina.

<sup>1</sup>H-RMN (DMSO, δ (ppm)): 6,17 (6H, Ar); 7,07 (6H, Ar), 6,78 (3H, Ar); 4,89 (6H, N-CH<sub>2</sub>-N).

<sup>13</sup>C-RMN (DMSO, δ (ppm)): 148, 9; 129,4; 120,3; 117; 67,4.

### Segunda Etapa: Síntesis del Monómero BzBA

Para la síntesis del monómero BzBA (Esquema 2.2), se adicionaron: 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (15,77 g, 0,050 mol), BPA (17,12 g, 0,075 mol) y paraformaldehído (4,50 g, 0,150 mol) a un reactor de 250 mL provisto de agitación mecánica. La reacción se llevó a cabo a 90 °C durante 1 h.



**Esquema 2.2.** Síntesis de la convencional BzBA.

A fin de minimizar la cantidad de oligómeros generados durante la reacción se llevó a cabo un proceso de extracción. Para tal fin, la mezcla se enfrió, se disolvió en cloruro de metileno y se lavó tres veces con una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y finalmente el producto se concentró a presión reducida, obteniéndose un polvo fino amarillo con un rendimiento del 85% y un punto de fusión de 50 °C.

FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3060 (vibración del esqueleto aromático), 2960 (estiramiento -CH<sub>2</sub>), 2860 (estiramiento -CH<sub>3</sub>), 1600 (vibración del esqueleto aromático), 1500 (estiramiento C-C<sub>Ar</sub>), 1260 (estiramiento asimétrico de C-O-C<sub>Ar</sub>), 1120 (estiramiento

asimétrico C-N-C), 1030 (estiramiento simétrico C-O-C<sub>Ar</sub>), 945 (estiramiento O-C del anillo de oxazina y modos vibracionales del anillo fenólico), 820 (estiramiento simétrico C-N-C), 752 (estiramiento C-N).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 7,24 (2H, Ar); 7,15 (4H, Ar); 6,92 (6H, Ar); 6,81 (2H, Ar); 6,73 (2H, Ar); 5,31 (4H, O-CH<sub>2</sub>-N); 4,57 (4H, Ar-CH<sub>2</sub>-N); 1,57 (6H, C-CH<sub>3</sub>).

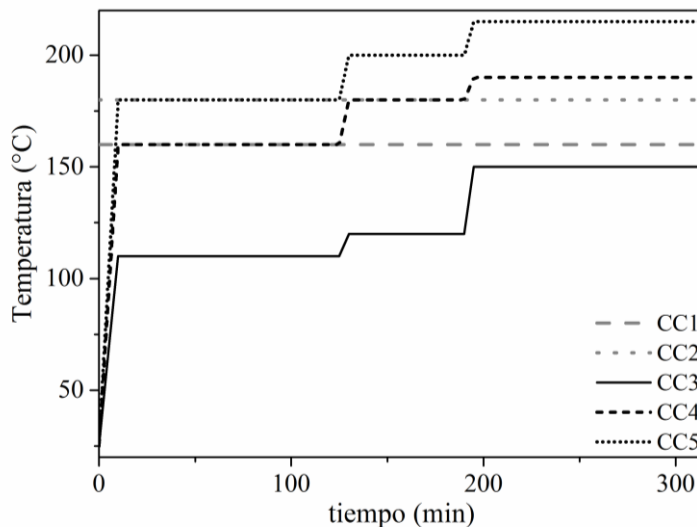
<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 152,1; 142,9; 125,8; 126,3; 120,0; 115,8; 82,7; 50,9; 53,8; 50,1; 41,7; 31,2.

### 2.2.3. Reacciones de Entrecruzamiento

Las reacciones de curado del monómero BzBA fueron monitoreadas por DSC dinámico. Además, se realizó un estudio detallado del curado considerando las siguientes condiciones (Fig. 2.1): CC1 (160 °C durante 5 h); CC2 (180 °C durante 5 h), CC3 (110 °C durante 2 h, 120 °C durante 1 h y 150 °C durante 2 h); CC4 (160 °C durante 2 h, 180 °C durante 1 h y 190 °C durante 2 h); y CC5 (180 °C durante 2 h, 200 °C durante 1 h y 215 °C durante 2 h). Cabe destacar que las condiciones de curado CC1 y CC2 comprenden un proceso isotérmico, mientras que las condiciones CC3, CC4 y CC5 implican diferentes perfiles de temperatura que emulan las condiciones industriales utilizadas para preparar los materiales.

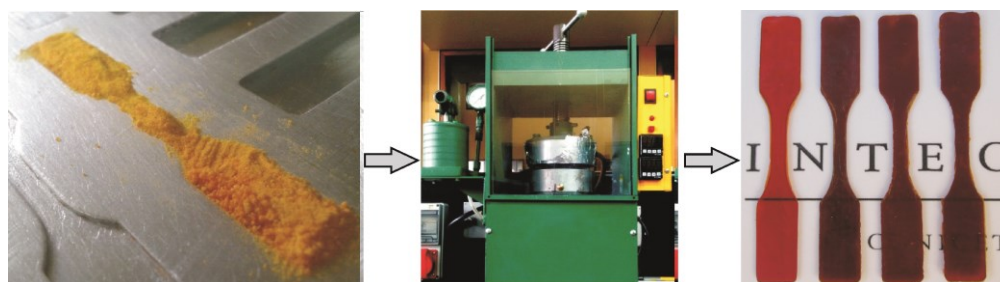
Con el objetivo de monitorear el progreso de la reacción de curado, se tomaron muestras a diferentes tiempos, y fueron analizadas mediante FTIR, DSC y técnicas de extracción/gravimétricas. La intensidad de absorbancia medida por FTIR correspondiente al anillo de la Bz fue usada para seguir el progreso de la reacción. La técnica DSC se empleó para estudiar la evolución de la T<sub>g</sub> durante el proceso de curado. A fin de cuantificar la fracción soluble ( $W_{Sol}$ ), a las muestras recogidas se les realizó un proceso de extracción utilizando *N,N*-dimetilformamida. La fracción soluble fue aislada y los pesos moleculares medios en peso se determinaron por SEC hasta el punto de gelificación. El sólido insoluble

se lavó con agua y cloruro de metileno, se secó a vacío durante 24 h y se caracterizó gravimétricamente.



**Fig. 2.1.** Condiciones de curado empleadas: CC1 (160 °C durante 5 h); CC2 (180 °C durante 5 h); CC3 (110 °C durante 2 h, 120 °C durante 1 h y 150 °C durante 2 h); CC4 (160 °C durante 2 h, 180 °C durante 1 h y 190 °C durante 2 h); y CC5 (180 °C durante 2 h, 200 °C durante 1 h y 215 °C durante 2 h).

Por último, las muestras se colocaron en moldes de  $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  o  $65 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  y se prepararon por prensado los materiales usando tres condiciones de curado diferentes (CC3, CC4 y CC5) con el propósito de estudiar propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas (Fig. 2.2).



**Fig. 2.2.** Preparación por moldeo y prensado de los materiales.

#### 2.2.4. Equipamiento

La caracterización de la estructura química de los compuestos se llevó a cabo por espectroscopia de RMN y FTIR. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  se llevaron a cabo en un equipo de RMN Bruker Avance II (300 MHz) con transformada de Fourier, empleando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) o dimetilsulfoxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) como disolvente. Los desplazamientos químicos se indican en ppm tomando como referencia interna el tetrametilsilano (TMS). Los espectros de FTIR se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Spectrum One de Perkin Elmer FTIR con accesorios de transmisión incorporados. Para este análisis, se prepararon suspensiones finas de las muestras en KBr (4/100 mg muestra/mg KBr), y por prensado se obtuvieron pastillas transparentes.

Para la determinación de los pesos moleculares medios se empleó un cromatógrafo de exclusión de tamaño Waters con una bomba Waters 1525, una columna Shodex KD-803 (8×300 mm) con detector de índice de refracción Waters 2412 con *N,N*-dimetilformamida como eluyente, empleando un caudal de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para la calibración se emplearon patrones de polietilenglicol (PEG) (pegkitwa-07).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) fue utilizada para determinar las exotermas de reacción del proceso de curado, como así también las Tgs de los polímeros obtenidos. El equipo utilizado fue un Mettler DSC821e. Se trabajó con aproximadamente 10 mg de muestra, utilizando cápsulas de aluminio y bajo atmósfera inerte, empleando nitrógeno con un caudal de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . El análisis de curado se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  en el rango de 30 a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . La determinación de las Tgs se realizó a una velocidad de calentamiento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  en el rango de 30 a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los valores de Tgs fueron considerados como la temperatura correspondiente al punto medio de la variación de la capacidad calorífica.

Para el curado de los materiales se utilizó una prensa hidráulica manual, construida en el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización (INTEC-CONICET). El equipo consta de dos placas calefactoras de acero con recirculación de agua.

Los análisis viscoelásticos (DMTA) se llevaron a cabo utilizando un aparato TA Instruments RSA G2. Las muestras de dimensiones  $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ , fueron ensayadas empleando una configuración de flexión en tres puntos. Las diferentes transiciones térmicas se estudiaron en el rango de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  y a una frecuencia fija de  $1 \text{ Hz}$ .

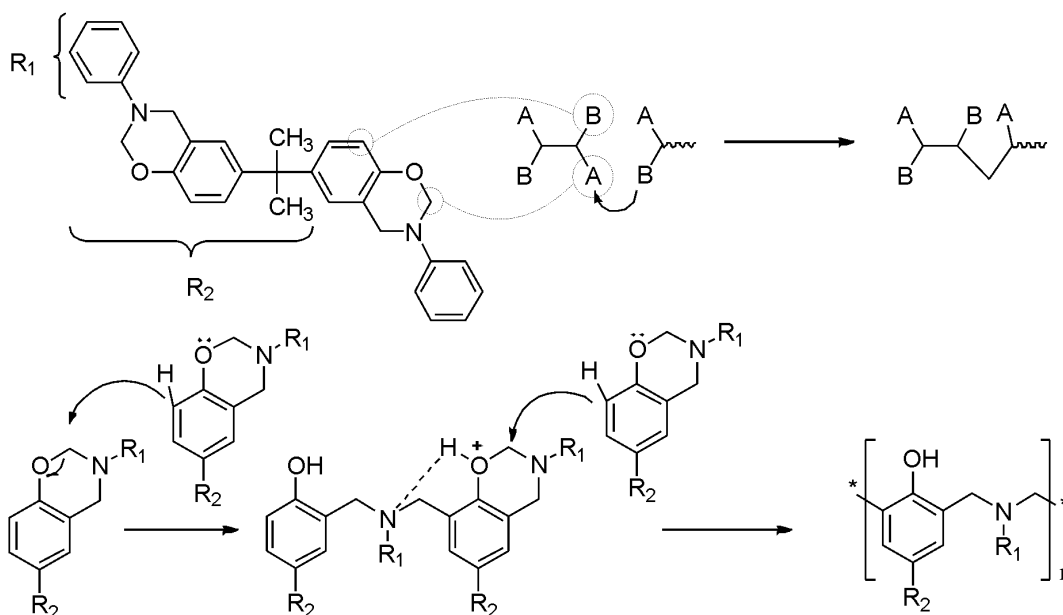
La caracterización mecánica se llevó a cabo empleando un equipo Instron modelo 3344 Q1469, las muestras de dimensiones  $65 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  se ensayaron de acuerdo con la norma ASTM D638-03.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) permitió evaluar la estabilidad y degradación térmica de los materiales. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Mettler TGA/SDTA851e/LF/1100 en atmósfera de nitrógeno y de aire, empleando un caudal de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , a velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , en un rango de temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se trabajó con aproximadamente  $10 \text{ mg}$  de muestra que fueron introducidas en crisoles de alúmina de  $70 \text{ } \mu\text{L}$ .

## **2.3. Trabajo Teórico**

### **2.3.1. Mecanismo Cinético**

El modelado matemático del proceso de curado de la Bz se basa en un mecanismo cinético simple que supone que las reacciones secundarias, tales como: la formación de estructuras de Mannich de tipo fenóxido, puentes metileno y reacciones en la posición *orto* y *para* del anillo bencénico ligado a la amina; y contracción o expansión volumétrica durante el proceso de curado son despreciables<sup>23</sup>. La representación esquemática del mecanismo cinético adoptado se muestra en el Esquema 2.3, donde A y B representan el anillo de oxazina y el hidrógeno en la posición *orto*, respectivamente.



Esquema 2.3. Representación esquemática del mecanismo cinético.

### 2.3.2. Modelado Matemático del Proceso de Curado

El modelo matemático combina los balances de materia derivados a partir de la cinética propuesta con una extensión de la técnica desarrollada por Macosko y Miller (1976) para una polimerización no lineal por pasos<sup>108-110</sup>. El modelo consta de dos módulos interdependientes: el *Módulo Global*, que predice la evolución del grado de curado en función del tiempo de reacción; y el *Módulo de Propiedades de la Red*, basado en técnicas probabilísticas que cuantifican la evolución de los pesos moleculares medios en peso y el punto de gel en función de las condiciones de curado.

#### *Módulo Global*

El *Módulo Global* se basa en los balances de masa de los grupos funcionales presentes en la molécula de la BzBA y permite calcular la evolución de las concentraciones de las especies químicas en función del tiempo de curado. Dado que tanto A como B (Esquema 2.3) están siempre presentes en cantidades iguales y considerando una cinética de segundo orden, la expresión del balance de masa para los grupos funcionales se puede expresar como:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (1)$$

Además, con el objetivo de contemplar los efectos difusivos que tienen lugar a lo largo del proceso de curado, se adoptó una expresión similar a Hui y Hamielec (1972), según:

$$k(T, x) = A_0 \exp(-E_a / RT) \phi(T, x) \quad (2)$$

donde  $A_0$  y  $E_a$  representan el factor pre-exponencial de Arrhenius y la energía de activación, respectivamente,  $R$  la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura de curado,  $x$  la conversión y el factor  $\phi$  es<sup>111</sup>:

$$\phi(x, T) = \exp(-(C_1(T)x + C_2(T)x^2 + C_3(T)x^3)) \quad (3)$$

La fracción de grupos funcionales que han reaccionados para cualquier momento  $t$  durante el proceso de curado puede ser relacionada con la conversión mediante el uso de la siguiente expresión:

$$x(t) = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \quad (4)$$

donde el subíndice  $0$  es empleado para hacer referencia a las concentraciones iniciales.

### ***Módulo de Propiedades de la Red***

Este módulo se basa en los trabajos de Macosko y Miller (1976) y permite estimar los pesos moleculares medios, la Tg, la fracción soluble y el punto de gel.

El peso molecular medio en peso del polímero de la red puede ser estimado según<sup>110</sup>:

$$\bar{M}_w = M \frac{1+x}{1-x(f_e-1)} \quad (5)$$



donde  $M$  representa la masa molar del monómero y donde  $f_e$  la funcionalidad equivalente del monómero, que para este caso en particular adopta un valor de 4. De esta manera es posible relacionar la evolución de los pesos moleculares medios con el tiempo de curado.

Cuando el sistema alcanza el punto de gelificación, se obtiene una estructura con un peso molecular infinito llamado gel. La fracción de monómero y polímero de menor peso molecular ( $W_{sol}$ ) permanece en la fracción soluble ( $sol$ ). Hasta el punto de gel, todas las moléculas del polímero son finitas; por lo tanto, la fracción soluble es igual a 1. Más allá del punto de gel, la incorporación de las moléculas a la red hace que el valor de la fracción soluble disminuya. Si se elige al azar un grupo de una molécula, éste será parte del  $sol$  si sus puntos reactivos conducen a redes finitas. Así, la fracción en peso de solubles puede ser estimada como<sup>108</sup>:

$$W_{sol} = [p(F_A)]^{f_e} = \left[ \left( \frac{1}{x} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right]^{f_e} \quad (6)$$

donde  $p(F_A)$  representa la probabilidad de que el grupo A elegido al azar conduzca a una red finita.

La  $T_g$  puede ser calculada a partir de la forma modificada de la ecuación de Di Benedetto (1987) aplicable a polímeros termoestables<sup>112</sup>:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x(t)}{1 - (1 - \lambda)x(t)} \quad (7)$$

donde  $T_{g\infty}$  y  $T_{g0}$  son las temperaturas de transición vítrea del sistema completamente reaccionado y del monómero, respectivamente; y el parámetro  $\lambda$  fue ajustado adoptando un valor de 0,75.

## 2.4. Resultados

### 2.4.1. Síntesis y Caracterización de la Convencional BzBA

El método convencional de síntesis de Bzs (Esquema 1.4), conduce a la obtención de mezclas de oligómeros y bajos rendimiento de la BzBA. Esto se debe a que es un proceso largo de reacción, y al efecto que induce el agua. Por esta razón se utilizó el método alternativo, usando como intermediario la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina, sintetizado en una primera etapa a partir de anilina y paraformaldehído (Esquema 2.1) con un rendimiento del 90%<sup>43</sup>. Posteriormente, se hizo reaccionar la Triazina con BPA y paraformaldehído (Esquema 2.2), obteniéndose la BzBA con un elevado rendimiento (85%). La pureza de estos compuestos fue verificada por RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C (Fig. 2.3 y 2.4), y FTIR (Fig. 2.5).

Los espectros de RMN de la Triazina se muestran en la Fig. 2.3. Nótese que el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Fig. 2.3a) indica la presencia de diferentes protones aromáticos a 7,17 (6H, Ar), 7,07 (6H, Ar) y 6,68 (6H, Ar), y la señal característica del heterociclo es identificada a 4,89 (6H, N-CH<sub>2</sub>-N). El espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Fig. 2.3b) también muestra la presencia de las señales de carbonos aromáticos a 148,9; 129,4; 120,3 y 117,3 ppm, como así también la señal a 67,4 ppm característica de los carbonos involucrados en el heterociclo.

Con respecto al espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la BzBA (Fig. 2.4a) las señales entre 7,10 y 6,69 ppm son atribuidas a la presencia de los protones aromáticos. Las señales características del anillo de oxazina se identifican a 5,31 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>-N) y 4,57 ppm (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), y las correspondientes a los protones de metileno a 1,57 ppm (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>). No se observa la señal atribuida a la apertura del anillo, revelando una alta pureza de la Bz. Con respecto al espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Fig. 2.4b), también se observa la existencia de las señales de los carbonos aromáticos en el rango de 153 a 115 ppm y la presencia de grupos metileno a 31,2 ppm. Además, se pueden observar las señales características del anillo de oxazina a 79,1 y 50,8 ppm.

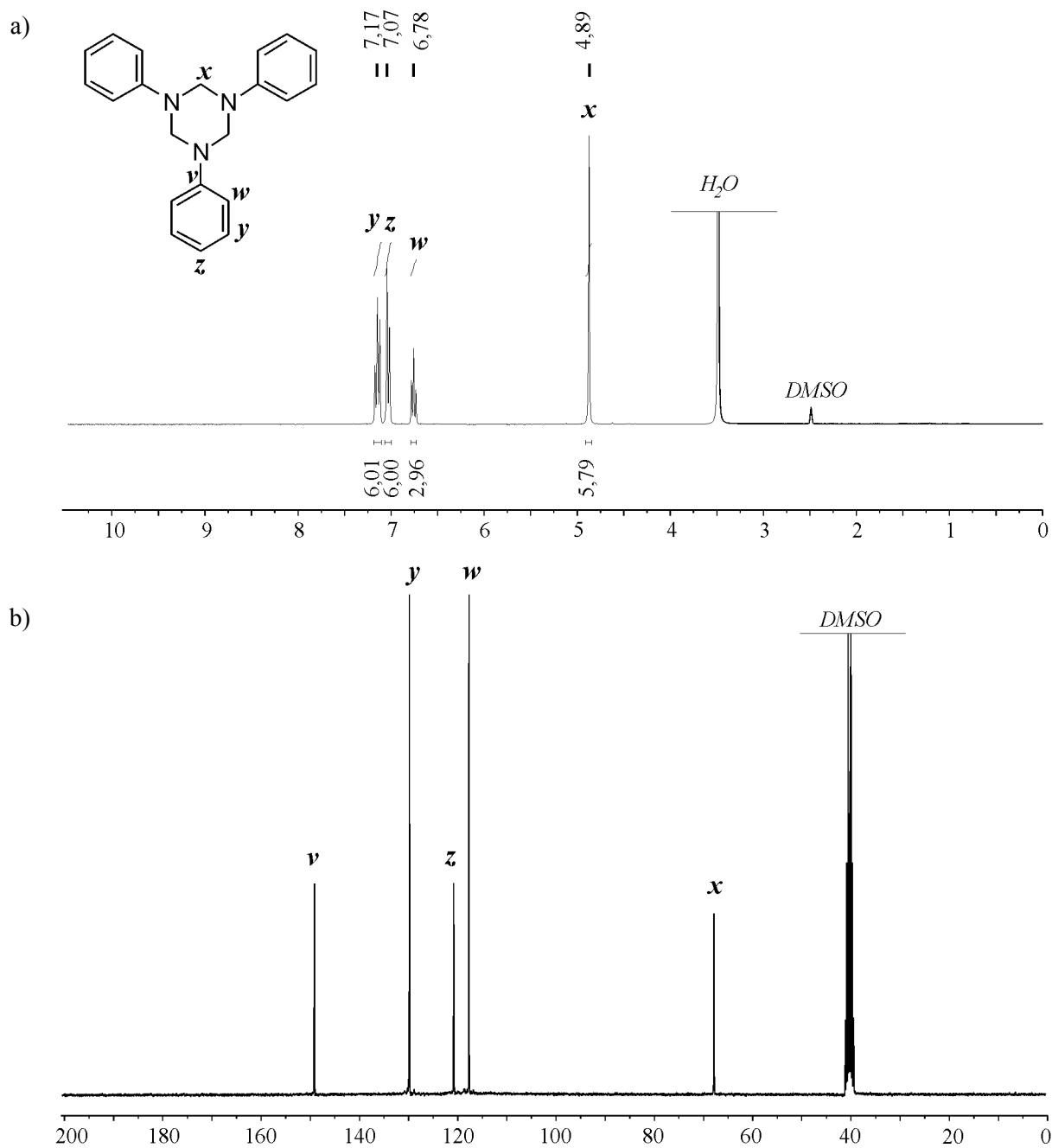
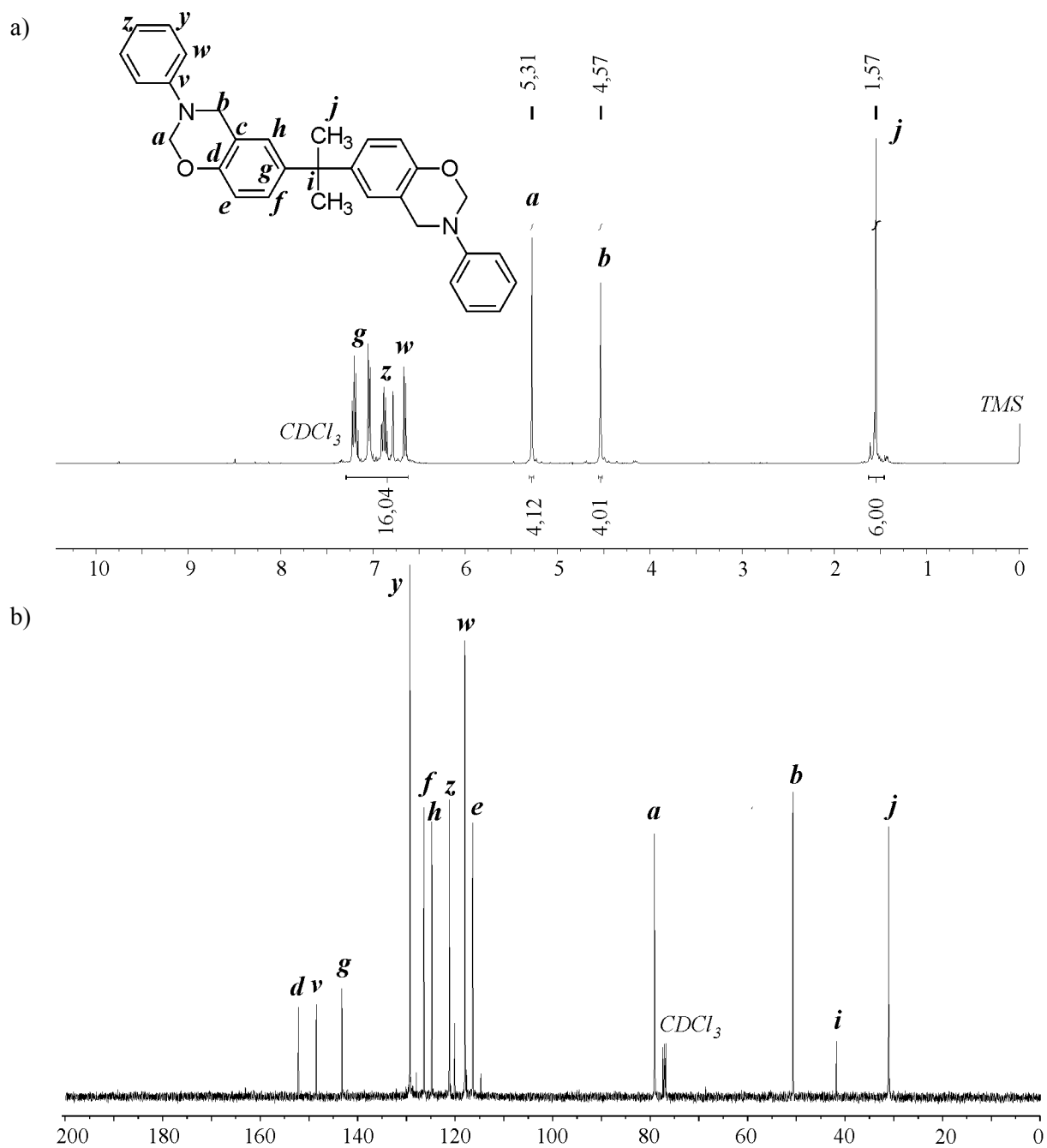


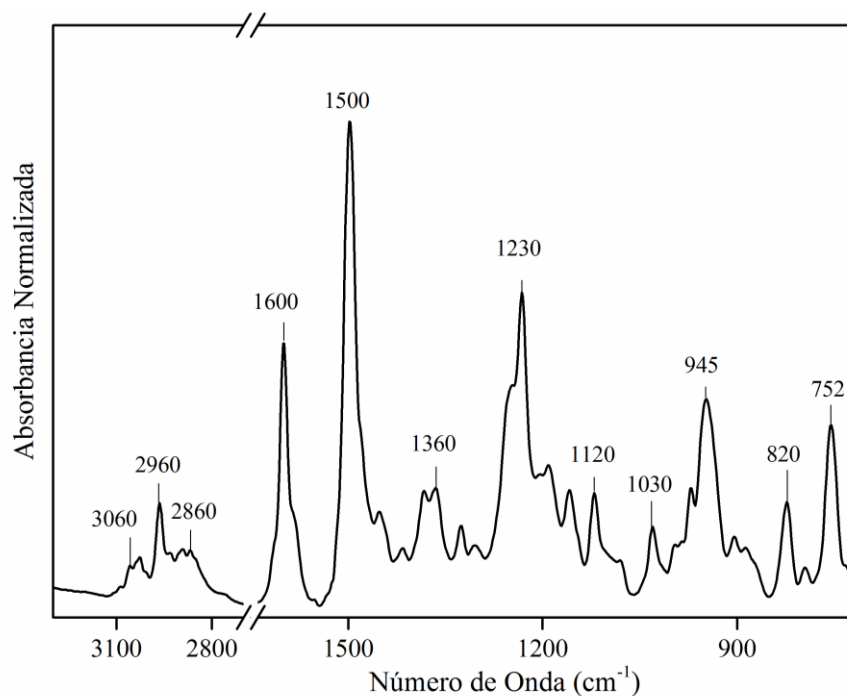
Fig. 2.3. Espectros de RMN de: a)  $^1\text{H}$ ; y b)  $^{13}\text{C}$  de la Triazina.



**Fig. 2.4.** Espectros de RMN de: a)  $^1\text{H}$ ; y b)  $^{13}\text{C}$  de la BzBA.

El espectro de FTIR (Fig. 2.5) muestra las bandas características de las Bzs a 945 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al átomo de C del anillo de oxazina unido al benceno y al benceno

trisustituido, respectivamente<sup>46,70,113,114</sup>. También, las intensidades de absorbancias observadas a 1030 y 1260  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas al estiramiento simétrico y asimétrico de C-O-C<sub>Ar</sub> de la oxazina, respectivamente<sup>70,90</sup>. Las bandas a 820 y 1120  $\text{cm}^{-1}$  son características de vibraciones de estiramiento C-N-C simétricas y asimétricas, respectivamente<sup>115</sup>. Las bandas a 1600 y 3060  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones características del esqueleto aromático<sup>116</sup>. Las bandas a 1360 y 2960  $\text{cm}^{-1}$  están estrechamente relacionadas con los grupos CH<sub>2</sub>, e involucran las vibraciones de movimiento y estiramiento, respectivamente<sup>86</sup>. Por último, la banda a 2860  $\text{cm}^{-1}$  representa una señal característica de la vibración de estiramiento de los grupos -CH<sub>3</sub> presentes en la molécula<sup>90</sup>. Además, es posible identificar otra banda de interés a 752  $\text{cm}^{-1}$  asociada al estiramiento de N-C<sub>Ar</sub>. Esta banda, característica del anillo aromático monosustituido, cuenta con particular importancia en este análisis ya que ha sido utilizada por numerosos autores para normalizar los espectros<sup>59,86</sup>.



**Fig. 2.5.** Espectro de FTIR de la BzBA.

### 2.4.2. Reacciones de Entrecruzamiento

Con respecto al análisis llevado a cabo por DSC dinámico (Fig. 2.6), como era de esperar, la BzBA exhibió un único proceso de curado dominante autocatalítico, el cual implica la apertura del anillo de oxazina formando una red tridimensional de puentes de Mannich fenólicos (Esquema 2.4)<sup>57,59,117</sup>. Este análisis indicó que la reacción de apertura del anillo de oxazina comienza a aproximadamente 160 °C mostrando una exoterma de polimerización típica para Bzs bifuncionales centrada a 240 °C.

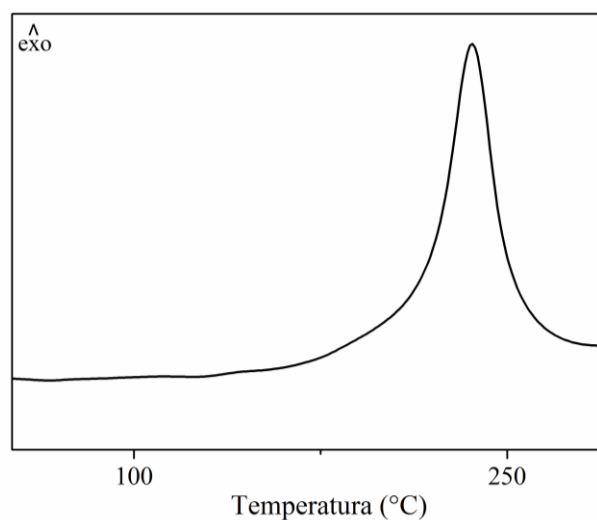
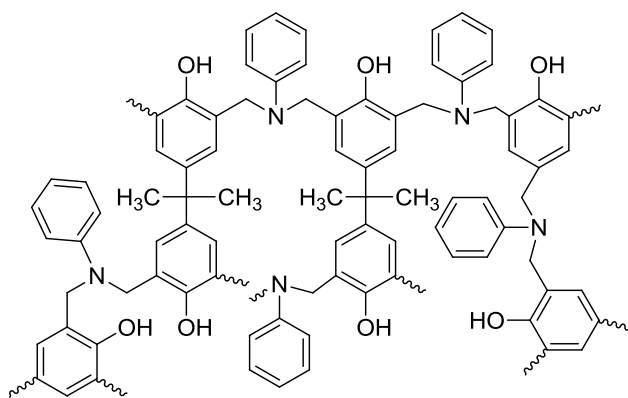
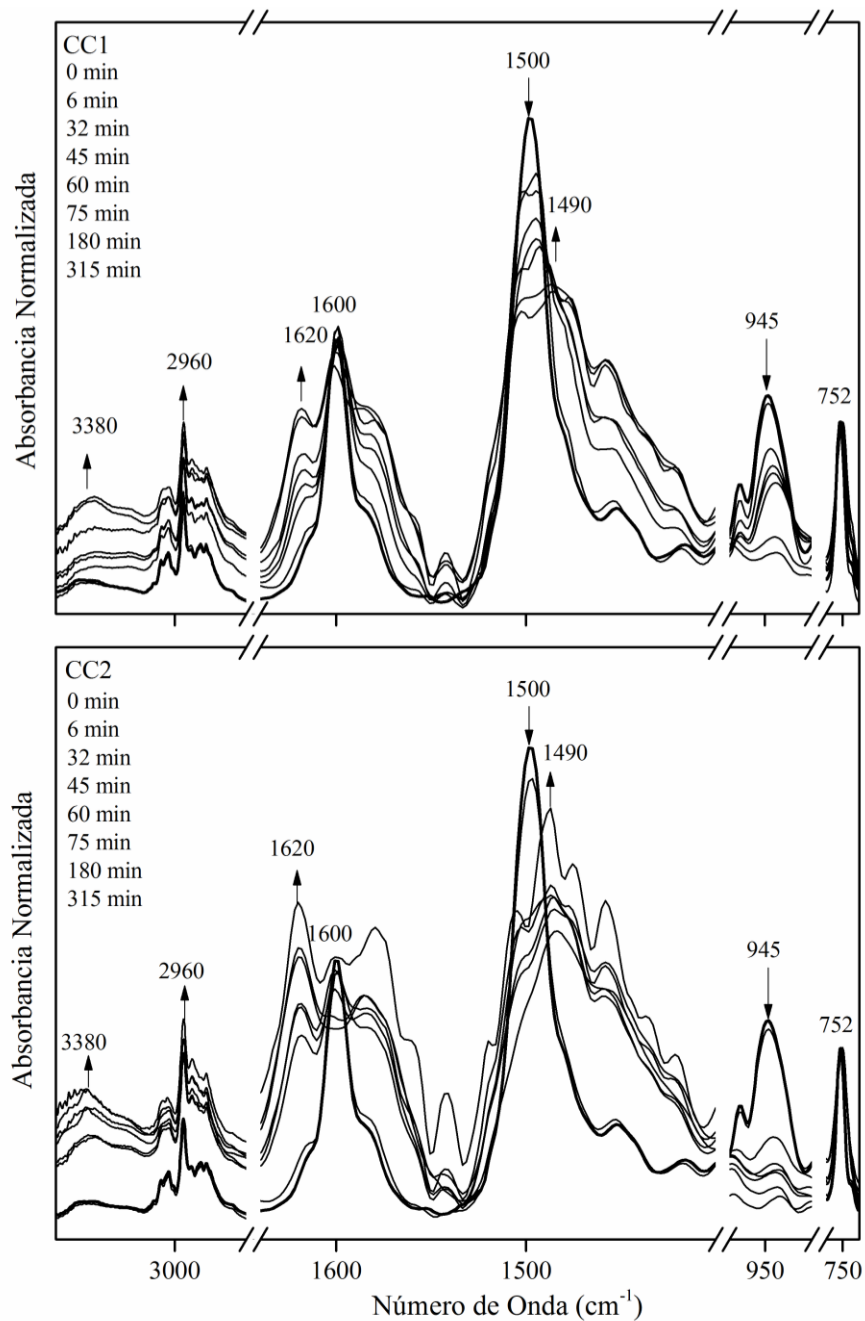


Fig. 2.6. Termograma de curado obtenido por DSC (10 °C min<sup>-1</sup>).

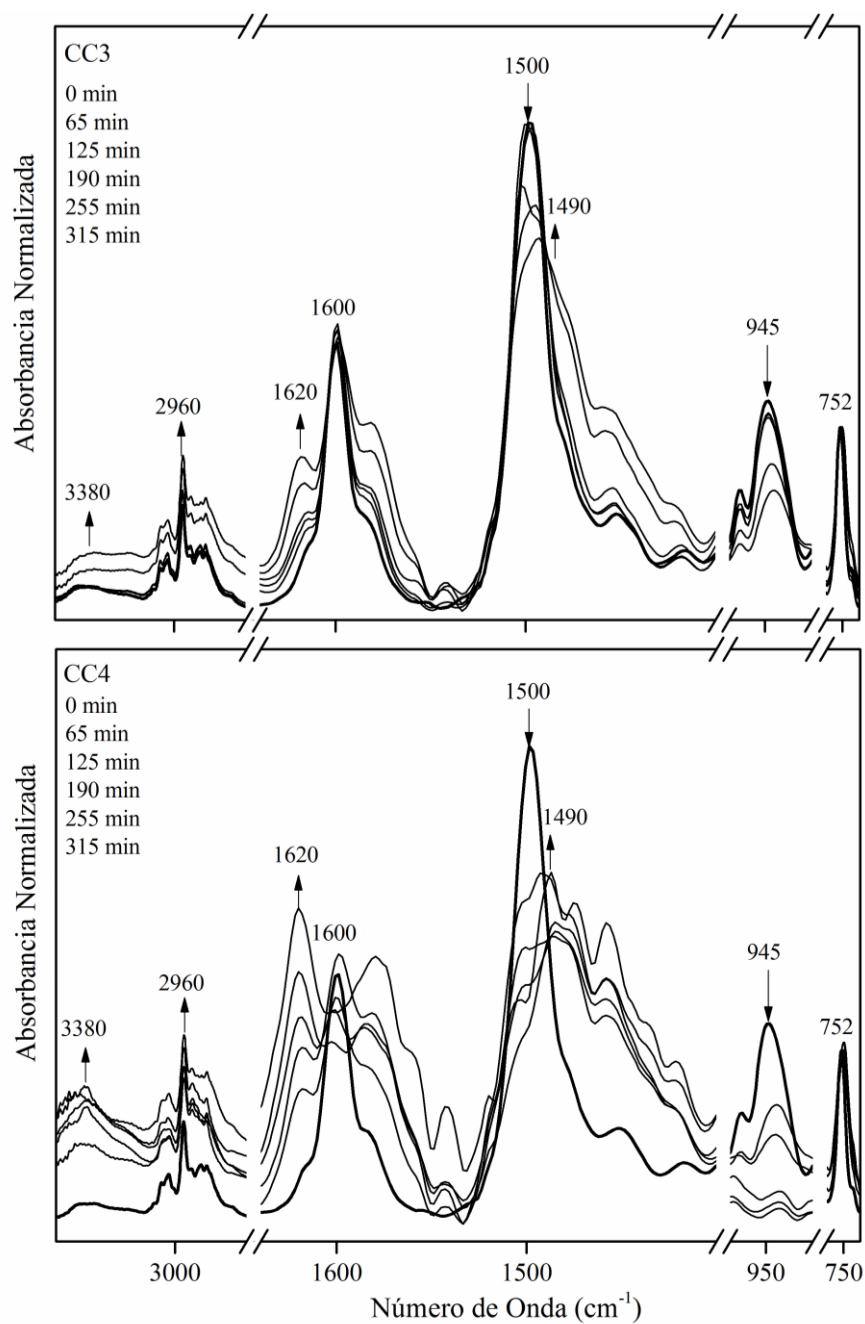


Esquema 2.4. Estructura de la red entrecruzada por puentes de Mannich fenólicos.

En las Fig. 2.7 y 2.8 se muestran las variaciones de las intensidades de absorbanza características de la apertura del anillo oxazina y del entrecruzamiento.

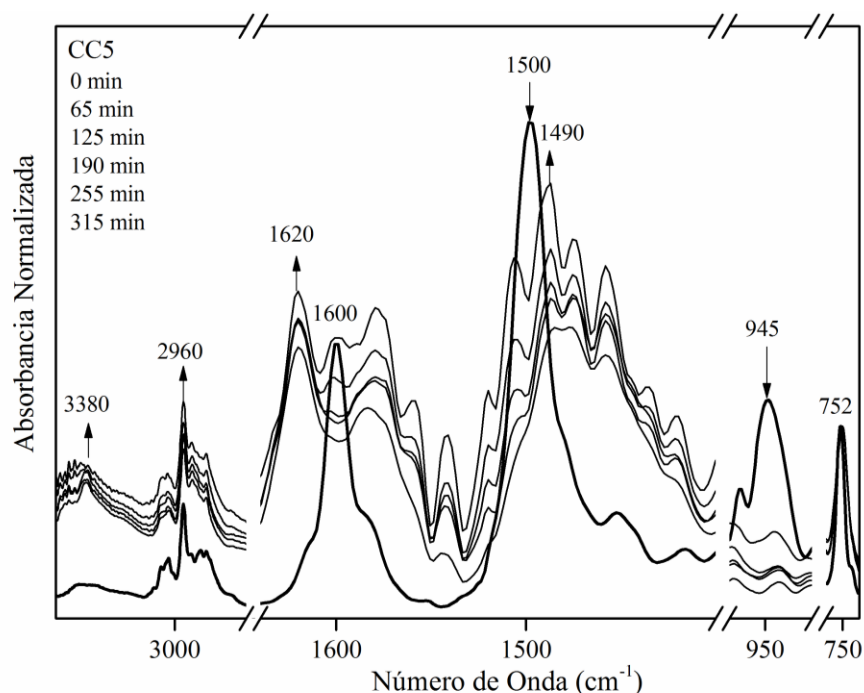


**Fig. 2.7.** Estudio del curado de la BzBA por FTIR bajo condiciones isotérmicas.



**Fig. 2.8.** Estudio del curado de la BzBA por FTIR bajo diferentes perfiles de temperatura.





**Fig. 2.8.** Estudio del curado de la BzBA por FTIR bajo diferentes perfiles de temperatura (continuación).

La variación de la banda a  $945\text{ cm}^{-1}$ , asociada al anillo de oxazina, se empleó para cuantificar la conversión ( $x$ ) durante el progreso de la reacción de curado (Fig. 2.8). Bajo las cinco condiciones de curado diferentes esta banda presenta una disminución progresiva con el tiempo, lo cual indica la apertura del anillo (véase Esquema 2.3). También, como consecuencia de la apertura del anillo, para las condiciones de curado CC1, CC2, CC4 y CC5, se observó una disminución progresiva de la banda a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del anillo de benceno trisustituido, y la aparición de una nueva banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$  asociada al benceno tetrasustituido<sup>113</sup>. Estas dos bandas indican la inserción de las unidades monoméricas mediante la reacción en posición *orto* libre con respecto al grupo fenólico, generando una red entrecruzada por bases de Mannich fenólicas (Esquema 2.4). También la aparición de las bandas a  $1620$  y  $3380\text{ cm}^{-1}$  son indicativas de esta red y se atribuyen al aumento de puentes de Mannich y de grupos fenólicos<sup>115</sup>. Nótese que para la BzBA curada bajo la condición CC3 se puede observar una leve disminución de la banda correspondiente al benceno trisustituido ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ); mientras que la banda asociada a la formación de la red entrecruzada ( $1490\text{ cm}^{-1}$ ) es prácticamente despreciable. Por lo tanto, se puede

considerar que bajo la condición de curado CC3 se obtiene un bajo grado de entrecruzamiento, conteniendo una alta concentración de especies oligoméricas.

En las Tablas 2.1 y 2.2 se presentan los resultados de las mediciones realizadas durante el progreso de la reacción de curado bajo las cinco condiciones estudiadas. En primer lugar, se estimó el grado de conversión de la Bz a PBz por decrecimiento de la banda a  $945\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al anillo de oxazina también mostrada en la Fig. 2.9. Las absorbancias se calcularon en términos de áreas de pico, la conversión del anillo de oxazina fue determinada por la *Ley de Lambert-Beer*, a partir de los cambios normalizados en las absorbancias con respecto a la banda invariante a  $752\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a los estiramientos C-N<sup>59,86</sup>.

**Tabla 2.1.** Datos experimentales de FTIR, SEC y fracción soluble obtenidos a partir de los curados isotérmicos.

Temperatura (°C)	tiempo (min)	$x$ Conversión	$M_w$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$W_{Sol}$ Fracción Soluble	Tg (°C)
<b>CC1</b>					
160	0	0	465	1	45
160	6	0,06	635	1	–
160	9	0,09	1187	1	–
160	12	0,1	2068	1	–
160	15	0,13	3651	1	80
160	18	0,15	4857	1	–
160	21	0,20	6099	1	–
160	24	0,23	9125	1	–
160	27	0,27	13644	1	–
<b>160</b>	<b>32</b>	<b>0,29</b>	<b>19032</b>	<b>1</b>	–
<b>160</b>	<b>36</b>	<b>0,35</b>	–	<b>0,97</b>	–
160	45	0,43	–	0,63	–
160	60	0,47	–	0,45	–
160	75	0,54	–	0,32	125
160	90	0,61	–	0,27	–
160	120	0,65	–	0,22	–
160	180	0,70	–	0,21	160
160	240	0,75	–	0,19	–
160	315	0,75	–	0,18	160

**Tabla 2.1.** Datos experimentales de FTIR, SEC y fracción soluble obtenidos a partir de los curados isotérmicos (continuación).

<b>CC2</b>					
180	0	0	465	1	45
180	6	0,09	847	1	–
180	9	0,23	3460	1	–
<b>180</b>	<b>12</b>	<b>0,32</b>	<b>21686</b>	<b>1</b>	–
<b>180</b>	<b>15</b>	<b>0,36</b>	–	<b>0,88</b>	<b>90</b>
180	18	0,39	–	0,83	–
180	21	0,47	–	0,71	–
180	24	0,52	–	0,65	–
180	27	0,55	–	0,6	–
180	32	0,58	–	0,55	–
180	36	0,6	–	0,51	–
180	45	0,65	–	0,44	130
180	60	0,68	–	0,36	–
180	75	0,76	–	0,28	140
180	90	0,8	–	0,23	160
180	120	0,81	–	0,19	–
180	180	0,85	–	0,16	160
180	240	0,87	–	0,11	–
180	315	0,88	–	0,06	160

CC1: 160 °C durante 5 h.

CC2: 180 °C durante 5 h.

**Tabla 2.2.** Datos experimentales de FTIR, SEC y fracción soluble obtenidos a partir de los curados bajo diferentes perfiles de temperatura.

<b>Temperatura</b> (°C)	<b>tiempo</b> (min)	<b>x</b> Conversión	<b><math>M_w</math></b> (g mol <sup>-1</sup> )	<b><math>W_{Sol}</math></b> Fracción Soluble	<b>Tg</b> (°C)
<b>CC3</b>					
25	0	0	465	1	45
110	10	0,02	515	1	–
110	35	0,03	1267	1	75
110	65	0,04	1473	1	–
110	95	0,05	1769	1	–
110	125	0,06	2837	1	78
120	130	0,08	3305	1	–
<b>CC3</b>					
120	160	0,09	3598	1	–
120	190	0,11	3769	1	80

**Tabla 2.2.** Datos experimentales de FTIR, SEC y fracción soluble obtenidos a partir de los curados bajo diferentes perfiles de temperatura (continuación).

<b>150</b>	<b>195</b>	<b>0,13</b>	<b>4417</b>	<b>1</b>	–
<b>150</b>	<b>255</b>	<b>0,35</b>	–	<b>0,85</b>	–
150	315	0,49	–	0,65	120
<b>CC4</b>					
25	0	0	465	1	45
160	10	0,09	2601	1	–
<b>160</b>	<b>35</b>	<b>0,31</b>	<b>23889</b>	<b>1</b>	–
<b>160</b>	<b>65</b>	<b>0,48</b>	–	<b>0,42</b>	–
160	95	0,62	–	0,27	–
160	125	0,72	–	0,21	140
180	130	0,75	–	0,19	–
180	160	0,76	–	0,18	–
180	190	0,77	–	0,17	–
190	195	0,78	–	0,16	163
190	255	0,80	–	0,14	–
190	315	0,82	–	0,13	166
<b>CC5</b>					
25	0	0	465	1	45
<b>180</b>	<b>10</b>	<b>0,10</b>	<b>1989</b>	<b>1</b>	–
<b>180</b>	<b>35</b>	<b>0,62</b>	–	<b>0,46</b>	–
180	65	0,71	–	0,36	135
180	95	0,8	–	0,24	–
180	125	0,82	–	0,18	–
200	130	0,88	–	0,13	–
200	160	0,89	–	0,11	160
200	190	0,9	–	0,10	–
215	195	0,91	–	0,06	–
215	255	0,93	–	0,04	165
215	315	0,94	–	0,00	167

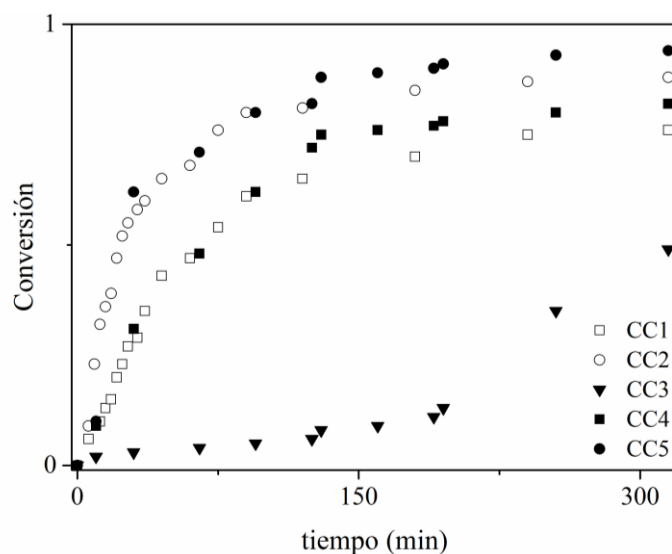
CC3: 110 °C durante 2 h, 120 °C durante 1 h y 150 °C durante 2 h.

CC4: 160 °C durante 2 h, 180 °C durante 1 h y 190 °C durante 2 h.

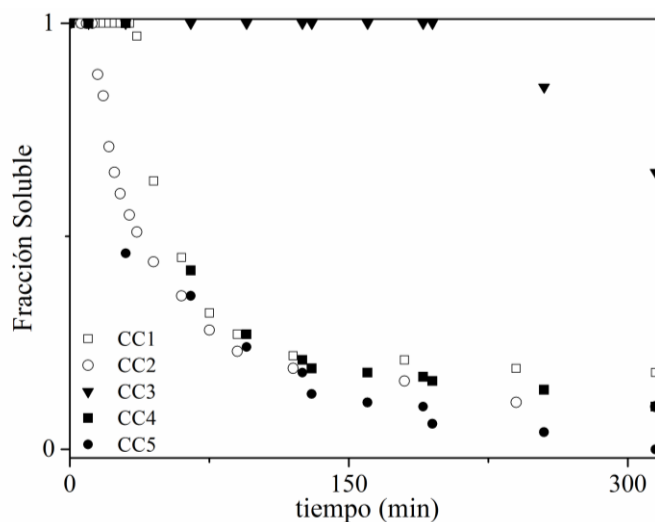
CC5: 180 °C durante 2 h, 200 °C durante 1 h y 215 °C durante 2 h.

Para los experimentos CC2 y CC5, llevados a cabo a la misma temperatura de curado (ambos a 180 °C) hasta los 125 minutos, se puede notar que la BzBA reacciona muy rápidamente, obteniendo una conversión del 0,82 (Fig. 2.9). Sin embargo, como era de esperar al bajar la temperatura (CC1 y CC4), la reacción fue más lenta, alcanzando una

conversión de aproximadamente 0,70 a los 125 minutos. Al final del proceso de curado para las condiciones CC1, CC2, CC4 y CC5 se obtuvieron conversiones entre 0,70 y 0,95. Finalmente, para el experimento CC3, a los 120 minutos se alcanzó una conversión de 0,08 y al final del proceso de 0,49.



**Fig. 2.9.** Evolución de conversión en función del tiempo.

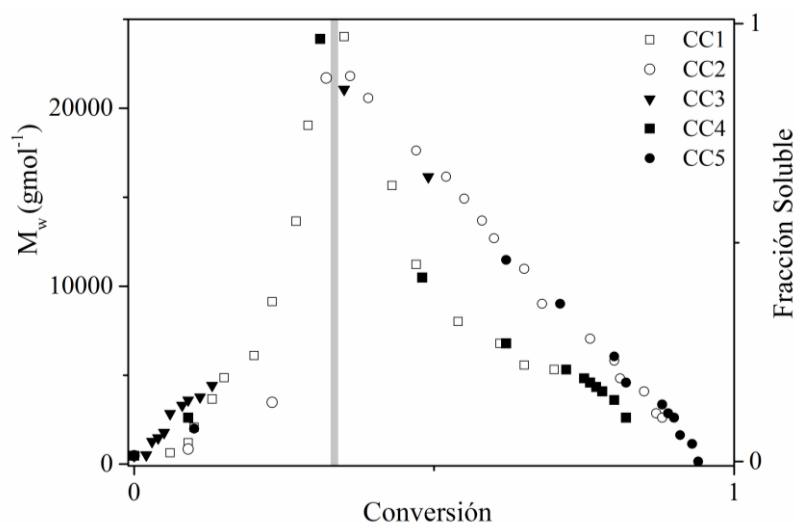


**Fig. 2.10.** Evolución de la fracción soluble en función del tiempo para las cinco condiciones de curado.

Nótese que para el experimento CC3 cuando la BzBA se cura a 110 °C y 120 °C contiene un 100% de fracción en peso de soluble (Fig. 2.10), pero a los 190 minutos al

aumentar la temperatura de curado a 150 °C es del 60% (Fig. 2.10). Esto es consistente con los resultados obtenidos por FTIR. En función a estos análisis se puede concluir que esta resina empieza a curar térmicamente a partir de 150 °C, obteniéndose una variación apreciable en el FTIR. Como era de esperar, la fracción soluble disminuye al aumentar la temperatura de curado, siendo nula con un postcurado a 215 °C (CC5).

En la Fig. 2.11 se muestra la evolución de  $M_w$  hasta el punto de gel y de la fracción en peso de solubles en función de la conversión. Estos resultados indican que el punto de gel se produce a una conversión entre 0,32 y 0,35, lo cual está en concordancia con lo encontrado en la literatura<sup>90</sup>. Además, cabe destacar que los tiempos relacionados al punto gel para los experimentos llevados a cabo bajo las condiciones de curado CC1 y CC2 son 32-36 y 12-15 minutos, respectivamente.



**Fig. 2.11.** Evolución de  $M_w$  y fracción soluble en función de la conversión.

Con respecto a la  $T_g$  (Fig. 2.12), para la condición de curado CC1 en un tiempo de curado de 180 minutos (correspondiente a una conversión de 0,7 y una fracción soluble del 21%), la  $T_g$  del sistema coincide con la temperatura de curado (Tabla 2.1). Esto puede estar indicando que el sistema vitrifica, ya que la reacción de curado tiene lugar a una temperatura menor a la  $T_{g\infty}$  del material. A partir de este punto la velocidad de reacción está controlada por la difusión<sup>77</sup>.

La vitrificación, a diferencia de la gelificación, no es un proceso isoconvensional, puesto que depende de las condiciones experimentales. Además, la vitrificación suele tener lugar a conversiones altas. El proceso puede ser revertido aumentando la temperatura de curado del material por encima de la  $T_g$ , como es el caso de experimento CC4. Al final de los procesos de curado bajo las condiciones de curado CC4 y CC5 (Tabla 2.2), las  $T_g$ s de las muestras no pudieron ser medidas por DSC. Los valores reportados a tiempos de 315 minutos corresponden a las mediciones por DMTA. Con respecto al experimento llevado a cabo bajo la condición de curado CC3, después de 300 minutos se observa una  $T_g$  de 120 °C.

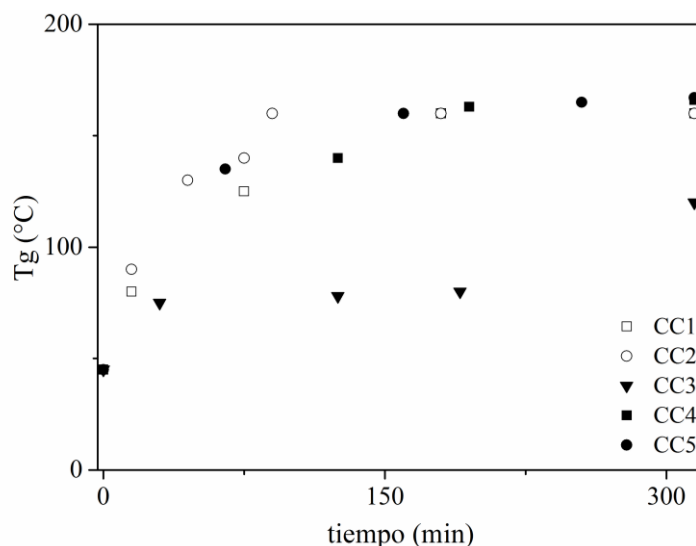


Fig. 2.12. Evolución de la  $T_g$  en función del tiempo.

### 2.4.3. Simulaciones

Las ecuaciones matemáticas de los diferentes módulos fueron programadas en MATLAB v8.3. Los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelven utilizando algoritmos *Runge-Kutta*, mientras que las ecuaciones algebraicas se resuelven usando rutinas basadas en los métodos de *Newton-Raphson*. Una simulación típica requiere alrededor de 6s en un procesador Intel iCore5 a 2,93 GHz y 6 GB de RAM.

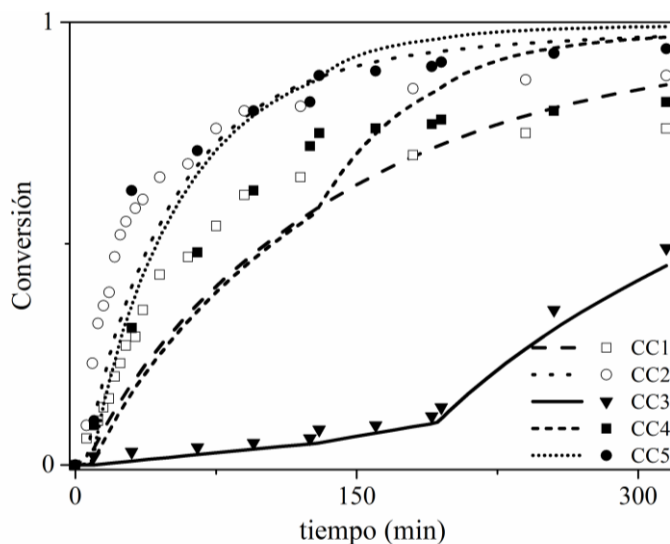
Los parámetros del modelo fueron ajustados con los datos experimentales: conversión, peso molecular medio en peso, fracción en peso de solubles y  $T_g$ . El factor  $\phi$

fue ajustado con:  $C_1 = 2,57-5,05 \times 10^{-3} \times T$ ;  $C_2 = 9,56-1,76 \times 10^{-2} \times T$  and  $C_3 = -3,03+7,85 \times 10^{-3} \times T$ . El valor de  $E_a$  adoptado para la expresión de Arrhenius (ec. 2) fue de 84 KJ mol<sup>-1</sup>, valor que coincide con los reportados en la literatura<sup>29,59</sup>. Los valores del parámetro cinético  $k_0$  para diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Valores del parámetro cinético  $k_0$  para diferentes temperaturas.

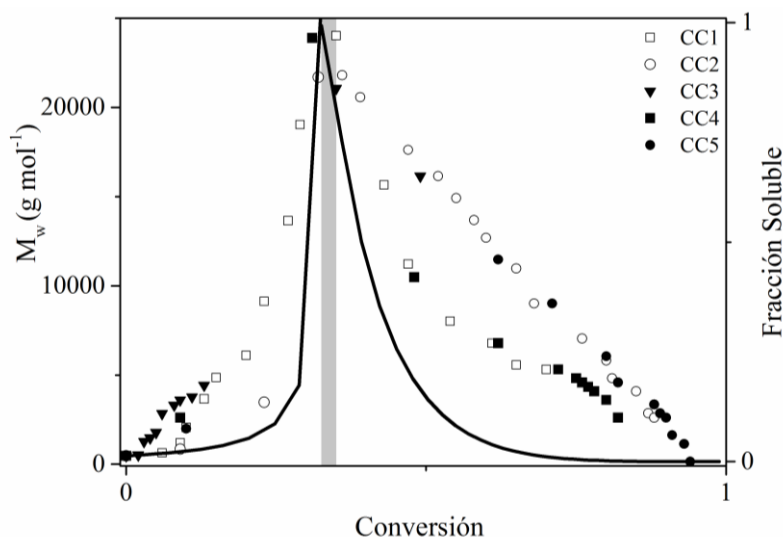
Constante Cinética	Temperatura de Curado (°C)					
	160	180	190	200	210	220
$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	0.009	0.026	0.042	0.066	0.103	0.158

Se observa una buena concordancia entre los valores de conversión experimentales y simulados, incluso cuando el curado es realizado bajo diferentes perfiles de temperaturas. Sin embargo, los valores de conversión teórica estimados son levemente menores que aquellos obtenidos experimentalmente hasta los 100 minutos (Fig. 2.13). Con respecto al experimento CC1, se observa una mayor discrepancia entre las predicciones y los valores medidos. Esto puede explicarse considerando que mientras el curado continúa, la Tg del sistema aumenta (Tabla 2.1) y una vez que la Tg alcanza la temperatura de curado ( $T_g = T_{curado}$ ), tiene lugar la vitrificación del sistema; momento a partir del cual la difusión comienza a controlar fuertemente el proceso de curado.



**Fig. 2.13.** Evolución de la conversión en función del tiempo: valores experimentales (en símbolos) y teóricos (en líneas).

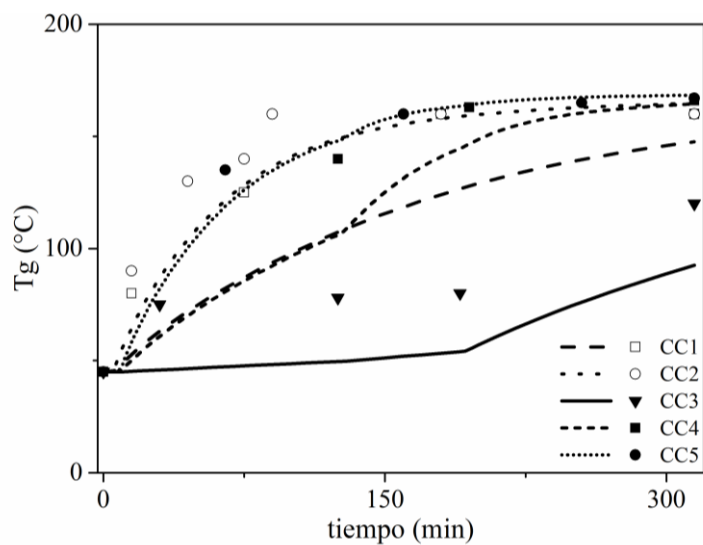




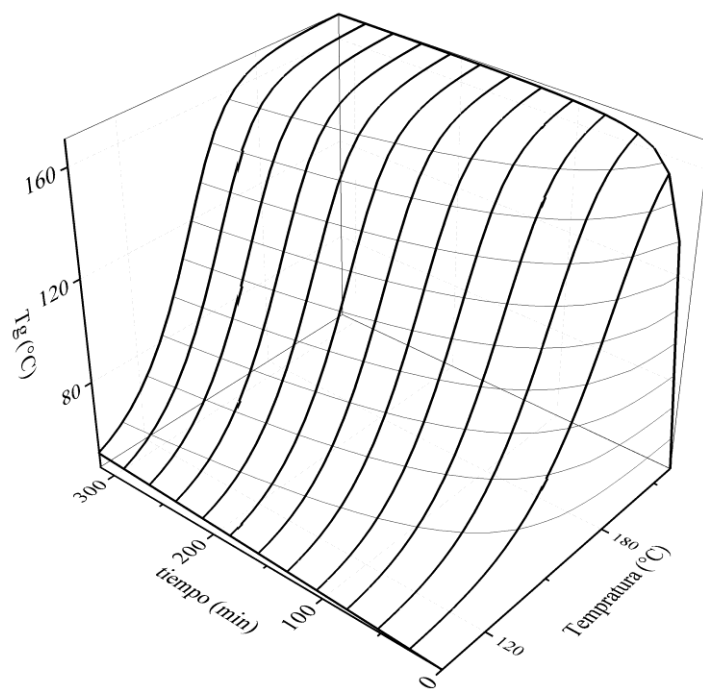
**Fig. 2.14.** Evolución de  $M_w$  y de la fracción soluble en función de la conversión: valores experimentales (en símbolos) y teóricos (en líneas).

Con respecto a la evolución de los pesos moleculares medios en peso  $M_w$  (Fig. 2.14), los cálculos teóricos muestran concordancia con los datos experimentales. Mientras que las fracciones solubles en peso estimadas resultaron ser más pequeñas de lo esperado, probablemente debido a errores experimentales durante las mediciones y al límite de detección de los equipos de medición empleados. Sin embargo, se observa buena concordancia entre valores de conversión medidos y simulados en el punto de gelificación. También se observa una buena concordancia entre los valores de  $T_g$  medidos y simulados (Fig. 2.15).

Finalmente, como se muestra en la Fig. 2.16, el modelo también ha sido empleado para predecir el efecto del tiempo y la temperatura de curado sobre los valores de  $T_g$  de materiales. Estas simulaciones muestran la posibilidad de emplear el modelo como herramienta de selección de condición de curado (tiempo y temperatura) para obtener un material con una  $T_g$  determinada.



**Fig. 2.15.** Evolución de la Tg en función del tiempo: valores experimentales (en símbolos) y teóricos (en líneas).



**Fig. 2.16.** Predicción de la Tg en función del tiempo para curados isotérmicos.

#### 2.4.4. Caracterización de los Materiales

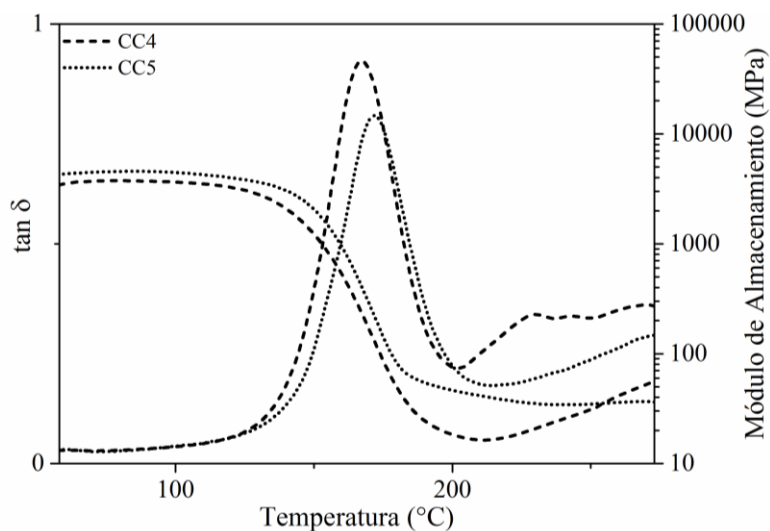
Los resultados de los análisis viscoelásticos (DMTA) se muestran en la Tabla 2.4 y Fig. 2.17.

**Tabla 2.4.** Propiedades viscoelásticas y mecánicas de los materiales curados bajo diferentes condiciones

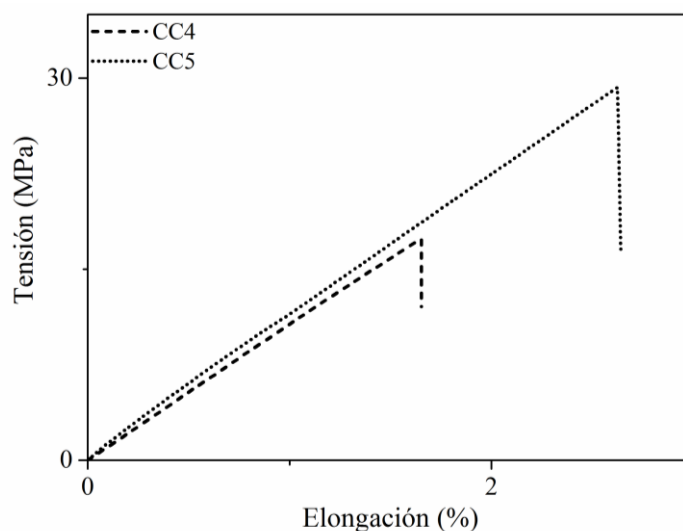
Material Según Condición de Curado	DMTA			Ensayo de Tensión-Deformación		
	Tg		[E']	Módulo de Young	Máxima Tensión	Máxima Elongación
	[tan $\delta$ ] (°C)	[E''] (°C)	(MPa)	(GPa)	(MPa)	(%)
CC4	166	148	17	1,07	17,4	1,65
CC5	167	150	28	1,39	29,3	2,62

El comportamiento viscoelástico de las Bzs curadas bajo las condiciones CC4 y CC5 se obtuvo como función de la temperatura. La densidad de entrecruzamiento se puede estimar mediante el “plateau” del módulo elástico (E') en el estado caucho (200 °C). Sin embargo, esta teoría es estrictamente válida sólo para materiales ligeramente entrecruzados, y por lo tanto se usó sólo para hacer comparaciones cualitativas del grado de entrecruzamiento. La Tg puede ser estimada a partir del máximo del módulo de pérdida (E'') y del máximo de la tan  $\delta$ . Como se observa en la Tabla 2.4, los valores de Tgs, E' y E'' de los materiales aumentan a medida que aumenta la temperatura de curado, indicando un mayor grado de entrecruzamiento. Además, el ancho del pico de la tan  $\delta$  (Fig. 2.17) permite evaluar la homogeneidad del sistema; a partir de este análisis, puede inferirse que se obtuvieron materiales homogéneos. Por otro lado, puede observarse que para el experimento CC4, por encima de 200 °C, en la región del estado caucho se observa un leve incremento en el módulo de almacenamiento y en la tan  $\delta$ , indicando que el sistema podría no estar totalmente curado.

Los resultados del ensayo de tensión-deformación (Tabla 2.4 y Fig. 2.18) revelaron un comportamiento elástico lineal y módulos de Young similares para los materiales analizados. Sin embargo, se observaron menores propiedades mecánicas para el material curado a bajas temperaturas. Este resultado está relacionado con el grado de entrecruzamiento del material, y es, por lo tanto, consistente con el análisis viscoelástico y con los resultados obtenidos por FTIR y fracción soluble.



**Fig. 2.17.** Propiedades viscoelásticas de los materiales.



**Fig. 2.18.** Ensayos de tensión-deformación de los materiales.

La estabilidad y degradación térmica de los materiales han sido estudiadas mediante TGA en atmósfera de nitrógeno y de aire. En la Tabla 2.5 se resumen los resultados. Los termogramas de la Fig. 2.19, como era de esperar, indican una menor estabilidad térmica al 5% de pérdida de masa para los materiales curados a menor temperatura. Con respecto al comportamiento de degradación térmica bajo atmósfera de nitrógeno, fue mayor para los curados a menor temperatura. Como es mostrado en la Tabla 2.5, el resto carbonado es de 30%, 33% y 38% para las condiciones de curado CC3, CC4 y CC5, respectivamente.

**Tabla 2.5.** Propiedades termogravimétricas de los materiales.

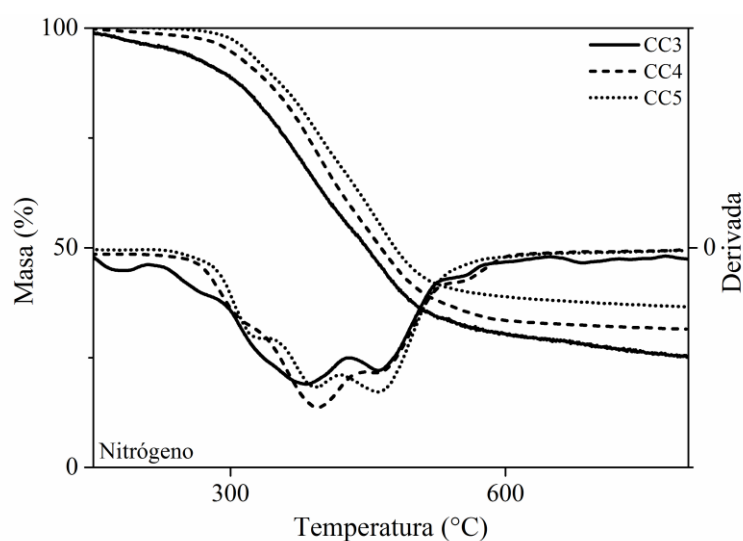
Material Según Condición de Curado	Nitrógeno				Aire			
	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>max</sub> <sup>c</sup> (°C)	Char <sup>d</sup> (%)	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>max</sub> <sup>c</sup> (°C)	Char <sup>d</sup> (%)
CC3	235	448	376;458	30	271	499	458;651	33
CC4	296	464	398; 461	33	306	513	429; 585	17
CC5	315	477	390; 460	38	309	499	448; 594	17

<sup>a</sup> Temperatura al 5% de pérdida de masa.

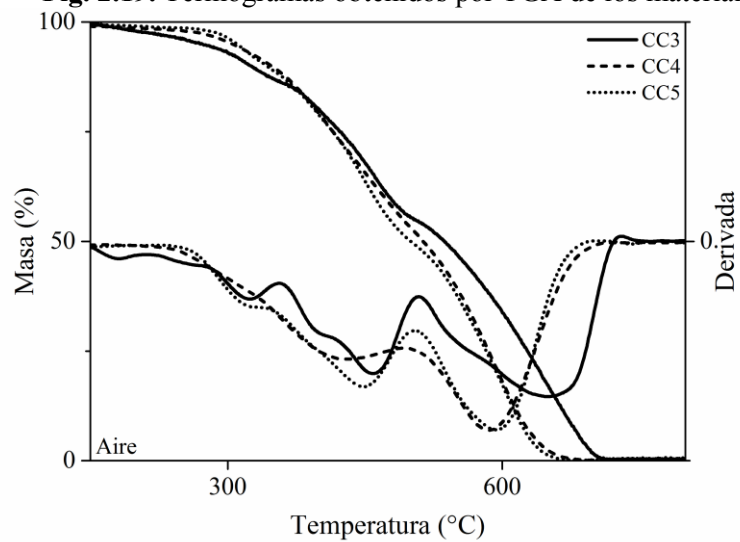
<sup>b</sup> Temperatura al 50% de pérdida de masa.

<sup>c</sup> Temperatura de la tasa máxima de pérdida de masa.

<sup>d</sup> Char a 600 °C.



**Fig. 2.19.** Termogramas obtenidos por TGA de los materiales.



**Fig. 2.19.** Termogramas obtenidos por TGA de los materiales (continuación).

Nótese que la degradación térmica bajo atmósfera oxidativa aproximadamente al 50% de pérdida de masa para el material obtenido bajo la condición de curado CC3 es retardada. Esto puede ser debido a que al contener gran cantidad de especies oligoméricas, en condiciones oxidativas se generen estructuras muy entrecruzadas que luego degraden más lentamente que los otros sistemas<sup>47</sup>.

## 2.5. Conclusiones

La convencional BzBA basada en BPA y anilina fue sintetizada mediante un procedimiento en dos etapas, obteniendo un rendimiento del 85%. La pureza de la estructura química se verificó por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ; FTIR y SEC.

Para monitorear el proceso de curado se emplearon cinco condiciones diferentes, se tomaron muestras a lo largo del proceso de reacción y se analizaron mediante FTIR, DSC y SEC. Además se llevó a cabo un proceso de extracción y se determinó la fracción soluble. A partir del análisis por FTIR y DSC fue posible obtener valores de conversión y Tgs, respectivamente. Como era de esperar, se observó que los valores de conversión y Tgs aumentan con la temperatura de curado, verificando mediante ambas técnicas la existencia de estructuras más entrecruzadas. Los resultados obtenidos por SEC brindaron información de la evolución de los pesos moleculares hasta el punto de gel. Con los datos experimentales obtenidos por esta técnica en combinación con los resultados de la determinación de fracción en peso de solubles se determinó que el punto de gel ocurre a una conversión entre 0,32 y 0,35.

Con respecto al trabajo teórico, se modeló matemáticamente el proceso de curado a fin de relacionar las principales variables de reacción, conversión y propiedades de la red polimérica. El modelo predijo la evolución de la estructura molecular del polímero, y pudo ser empleado para estimar el punto de gel y la Tg de los materiales. Se observó una buena concordancia entre los valores experimentales y aquellos simulados.

Adicionalmente, se prepararon materiales empleando diferentes condiciones de curado y se evaluaron las propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas. Como era de esperar las propiedades de los polímeros mejoraron al aumentar la temperatura de curado, obteniendo materiales homogéneos y transparentes.





**Capítulo III: Síntesis y Caracterización de Sistemas  
Termoestables Basados en una Nueva Benzoxazina  
Bifuncional Modificada con Anhídrido Maleico**



### 3.1. Introducción

Como se ha expuesto en el Capítulo II, la polimerización térmica de las Bzs procede a través de un mecanismo autocatalítico en el que los grupos fenólicos formados al comienzo del curado promueven la apertura del anillo de Bz, acelerando así el proceso debido a su carácter ácido<sup>118,119</sup>. Se ha reportado, además que, a pesar del efecto autocatalítico, la polimerización de las Bzs requiere generalmente altas temperaturas (por encima de 180 °C)<sup>71</sup>. Consecuentemente, la polimerización suele solaparse con el inicio de la degradación<sup>72,120</sup>. Por esta razón, muchos investigadores estudiaron la reacción de curado de estos monómeros empleando diferentes iniciadores a fin de reducir la temperatura de curado (ácido adípico, ácido sebácico, 2,2'-dihidroxibifenilo)<sup>58</sup>. Pero se requiere una alta concentración de iniciador para disminuir la temperatura de curado de las Bzs, afectando negativamente las propiedades de los materiales<sup>90</sup>.

Otros autores, como Dunkers e Ishida (1999)<sup>121</sup> estudiaron por espectroscopía FTIR la reacción de curado de 3,4-dihidro-3,6-dimetil-2*H*-1,3-benzoxazina usando iniciadores que puedan unirse física o covalentemente a la estructura química del polímero, tales como: un ácido carboxílico fuerte (ácido trifluoroacético, pKa = 0,2), un ácido carboxílico débil (ácido sebácico, pKa ~ 4), y un compuesto fenólico (*p*-cresol, pKa = 10.2). El mecanismo de curado involucra la formación de un intermedio reactivo conocido como *ion iminio* que luego reacciona en la posición *orto* del anillo por sustitución aromática electrofílica, formando la red de puentes de Mannich fenólicos. Ellos concluyeron que el ácido trifluoroacético contribuye a la reactividad del ion iminio, obteniendo un elevado grado de curado a temperaturas relativamente bajas. También reportaron que la apertura del anillo catalizada por el ácido carboxílico débil da lugar a la formación del ion iminio y se une covalentemente con el ácido débil, generando además intermedios *aminometilo*. La apertura del anillo de la Bz se acelera por el ácido débil, pero la sustitución aromática electrofílica en posición *orto* se produce lentamente.

Las PBzs pueden ser modificadas introduciendo determinados grupos funcionales en su estructura a fin de proporcionar propiedades pre-especificadas. Como fue expuesto en el

Capítulo I (Tabla 1.1), la mejor estrategia para aumentar el grado de entrecruzamiento es la incorporación de grupos funcionales que generen entrecruzamientos físicos o químicos adicionales<sup>72,122,123</sup>. Andreu et al. (2008)<sup>60</sup> estudiaron el efecto de distintos sustituyentes con diferentes entornos electrónicos en la polimerización térmica de monómeros de Bzs monofuncionales respecto al anillo oxazina, y encontraron que los grupos ácido carboxílicos catalizan la reacción de apertura del anillo.

Li y Zou (2011)<sup>124</sup> sintetizaron una Bz basada en ácido benzoico y prepararon diferentes sistemas por mezclas con bisoxazolina a fin de estudiar su curado. Los resultados confirmaron la existencia de dos procesos de curado, atribuidos a la reacción entre grupos ácidos carboxílicos y a la apertura del anillo de oxazina. Zhong et al. (2010)<sup>125</sup> sintetizaron Bzs que contienen maleimida y grupos ácidos carboxílicos en su estructura. Ellos reportaron que la temperatura de curado disminuyó cuando estos sistemas se co-curaron con resina epoxi. Además, los materiales curados exhibieron buena estabilidad térmica.

Recientemente, Liu et al. (2015)<sup>92</sup> reportaron la síntesis de Bzs oligoméricas con terminaciones del tipo alilamina y su copolimerización con anhídrido maleico en presencia de un iniciador del tipo radicalario, se obtuvieron polímeros con buenas propiedades térmicas y mecánicas.

Zhang et al. (2014, 2017)<sup>126,127</sup> sintetizaron oligómeros de Bzs con funcionalidad terminal *orto*-norbornanona como así también con ácido amínico en su estructura. Los materiales curados mostraron altas Tgs y buena estabilidad térmica. Tuzún et al. (2010)<sup>128</sup> prepararon poliésteres de alto peso molecular con grupos de Bzs en la cadena principal empleando un procedimiento que involucró dos etapas. La primera etapa, comprendió la síntesis de un Bz-diol a partir de BPA, paraformaldehído y 5-amino-1-pentanol. En la segunda etapa, el Bz-diol se funcionalizó con ácido 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico-1,2:4,5-dianhídrido. Con este nuevo compuesto, lograron obtener películas con alta flexibilidad. Rimdusit et al. (2012)<sup>129</sup> sintetizaron PBzs modificadas con diferentes dianhídridos bifeniltetracarboxílicos. Los materiales curados exhibieron mayores Tgs en

comparación con la BzBA. También informaron que la densidad de entrecruzamiento mejora como resultado de la reacción química entre los grupos hidroxilo de la PBz y los dianhídridos. Tiptipakorn et al. (2015)<sup>130</sup> prepararon mezclas en distintas relaciones molares de BzBA con diferentes anhídridos, tales como: anhídrido 1,8-naftálico, dianhídrido piromelítico y dianhídrido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico. Concluyeron que las propiedades térmicas y mecánicas de las Bzs podrían mejorarse mediante la incorporación de monoanhídridos o dianhídridos. Además, informaron que la adición de anhídrido parecía aumentar la densidad de entrecruzamiento debido a la formación de enlaces ésteres adicionales.

El efecto de la presencia de diferentes grupos funcionales en las Bzs sobre el curado y las propiedades de los materiales sigue siendo un área de interés. Existen pocos trabajos en la literatura relacionados con la incorporación de grupos funcionales a fin de reducir las temperaturas de curado.

En este Capítulo se presenta la síntesis de nuevos sistemas termoestables basados en BzBA y una nueva Bz modificada con anhídrido maleico. El objetivo principal es incorporar grupos ácidos carboxílicos a la estructura química de la Bz para acelerar el proceso de curado, y generar puntos de entrecruzamiento adicionales, con la finalidad de mejorar las propiedades físicas y térmicas del material. A tales efectos, se realizaron las siguientes tareas:

- a) Síntesis del monómero BzPOH a partir de BPA, paraformaldehído y etanolamina en una relación molar 1:4:2 y su caracterización por FTIR y RMN.
- b) Síntesis del nuevo compuesto BzPFA a partir de BzPOH y anhídrido maleico en una relación molar 1:2 y su caracterización por FTIR, RMN y SEC.
- c) Preparación de mezclas BzBA:BzPFA empleando diferentes relaciones másicas: 60:40 y 40:60; y estudio de la reacción de entrecruzamiento por FTIR, DSC, SEC, técnicas de extracción y análisis gravimétricos.

- d) Estimación del punto de gel a partir de los resultados obtenidos en el ítem c).
- e) Preparación de materiales a partir de las mezclas empleando tres condiciones de curado diferentes (CC3, CC4 y CC5), a fin de evaluar el efecto de la BzPFA sobre el curado y las propiedades viscoelásticas, mecánicas, térmicas y morfológicas.

## 3.2. Trabajo Experimental

### 3.2.1. Materiales

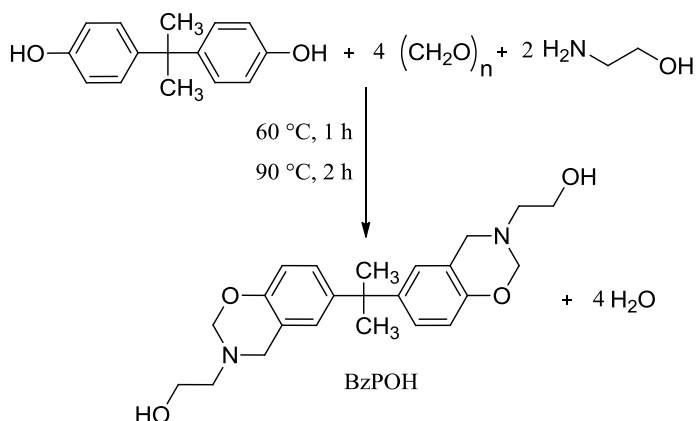
Los siguientes reactivos químicos fueron adquiridos de: BPA ( $\geq 97\%$ ) Aldrich; anilina ( $\geq 99,5\%$ ), bromuro de potasio para espectroscopia IR (99,8%) y anhídrido maleico ( $\geq 99\%$ ), Merck; etanolamina ( $\geq 98\%$ ), paraformaldehído ( $\geq 85\%$ ), tolueno ( $\geq 98\%$ ), *N,N*-dimetilformamida ( $\geq 99,8\%$ ), dioxano ( $\geq 99\%$ ), hidróxido de sodio ( $\geq 97\%$ ), cloruro de metileno ( $\geq 99,5\%$ ) etanol ( $\geq 99\%$ ), y sulfato de magnesio anhidro, Cicarelli. Todos los disolventes se usaron tal como se recibieron sin purificación previa.

### 3.2.2. Síntesis de la Nueva BzPFA

La síntesis de BzPFA comprendió un proceso de dos etapas. En ambas etapas se estudiaron distintas técnicas operatorias de modo tal de maximizar el rendimiento de la reacción y la pureza de los productos deseados.

#### ***Primera Etapa: Síntesis de bis [3-(2-hidroxietil)-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazinil] isopropano (BzPOH)***

El nuevo monómero BzPOH se sintetizó a partir de BPA, paraformaldehído y etanolamina en una relación molar 1:4:2 (Esquema 3.1). La síntesis se llevó a cabo bajo distintas condiciones de reacción tanto en masa como en solución y empleando diferentes solventes (cloroformo y dioxano). Posteriormente, se realizaron diferentes procesos de extracción variando la concentración de hidróxido de sodio a fin de seleccionar las condiciones de reacción que maximicen el rendimiento y reduzcan el contenido de oligómeros.



**Esquema 3.1.** Síntesis del monómero BzPOH.

El proceso seleccionado implicó la reacción en masa entre paraformaldehído (7,01 g, 0,23 mol) y etanolamina (7,08 g, 0,12 mol), en un reactor de 250 mL provisto de agitación mecánica, y se llevó la temperatura a 60 °C durante 1 h. Luego, se añadió BPA (13,24 g, 0,06 mol) disuelto en 5 mL de dioxano y se aumentó la temperatura a 90 °C. La reacción finalizó a las 3 h. De modo de minimizar la cantidad de oligómeros, se llevó a cabo un proceso de extracción empelando una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 N.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380 (estiramiento O-H), 2960 (estiramiento  $-\text{CH}_2$ ), 1500 (estiramiento C-C<sub>Ar</sub>), 1260 (estiramiento asimétrico C-O-C), 1120 (estiramiento asimétrico C-N-C), 1060 (estiramiento C-O del alcohol), 945 (estiramiento O-C del anillo de oxazina y modos vibracionales del anillo fenólico), 820 (estiramiento simétrico C-N-C), 752 (estiramiento C-N).

$^1\text{H}$ -RMN (DMSO,  $\delta$  (ppm)): 6,87 - 6,58 (6H, Ar); 4,76 (4H, O- $\text{CH}_2$ -N); 4,52 (2H,  $\text{CH}_2$ -OH); 3,90 (4H, Ar- $\text{CH}_2$ -N); 3,53 (4H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -OH); 2,70 (4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ); 1,53 (6H, C- $\text{CH}_3$ ).

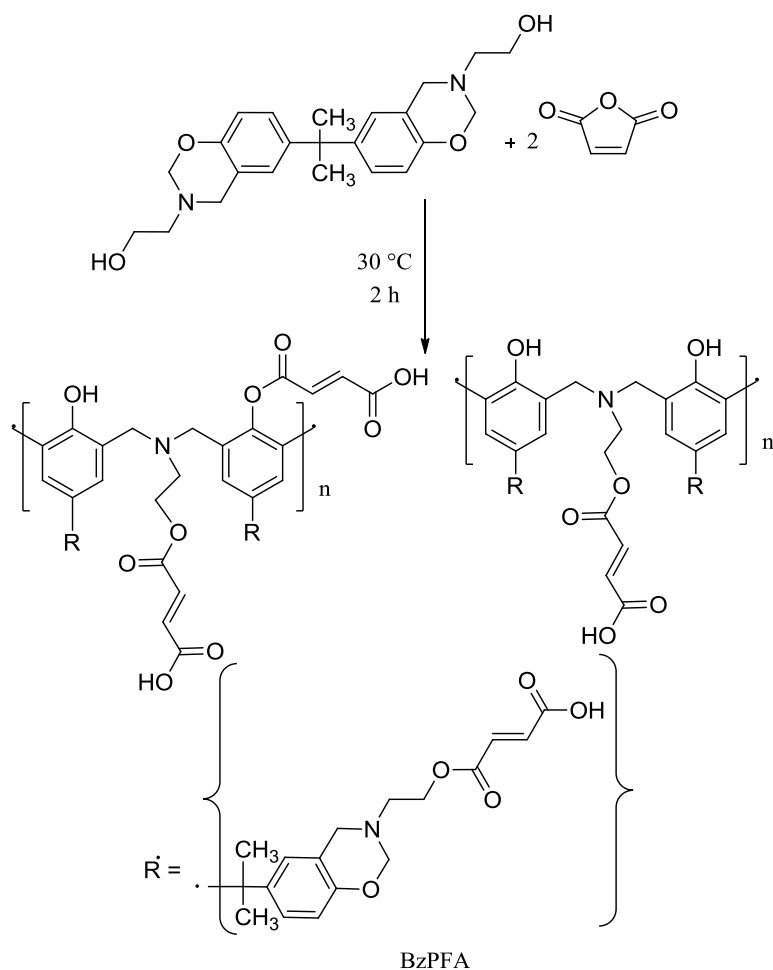
$^{13}\text{C}$ -RMN (DMSO,  $\delta$  (ppm)): 151,7; 142,2; 125,5; 125,3; 119,7; 115,4; 82,6; 59,6; 53,5; 50,2; 41,2; 30,8.

### ***Segunda Etapa: Síntesis de la BzPFA***

El nuevo compuesto BzPFA se sintetizó a partir de BzPOH y anhídrido maleico empleando una relación estequiométrica de anillo oxazina : anhídrido maleico (1:1) (Esquema 3.2). Debido a las distintas reactividades de los precursores, es de esperar obtener una mezcla con diferentes especies oligoméricas.

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando diferentes disolventes (cloroformo y dioxano) sin observar diferencias significativas en los rendimientos. En un matraz de tres bocas de 100 mL equipado con agitación magnética en condiciones inertes, se adicionaron: BzPOH (10,36 g, 0,026 mol) y cloroformo seco (10 mL). Luego, se añadió anhídrido maleico (5,09 g, 0,052 mol) disuelto en 10 mL de cloroformo seco gota a gota con una jeringa. La reacción se llevó a cabo a 30 °C durante 2 h. Finalmente, el producto obtenido se filtró y se secó a vacío obteniéndose una mezcla de especies oligoméricas.





**Esquema 3.2.** Síntesis de la nueva BzPFA.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380 (estiramiento O-H), 2960 (estiramiento  $-\text{CH}_2$ ), 1710 (estiramiento C=O), 1610 (estiramiento C=C), 1500 (estiramiento C-C<sub>Ar</sub>), 1260 (estiramiento asimétrico C-O-C), 1120 (estiramiento asimétrico C-N-C), 1060 (estiramiento simétrico C-O-C), 820 (estiramiento simétrico C-N-C).

$^1\text{H-RMN}$  (DMSO,  $\delta$  (ppm)): 10,23 (s, (C=O)OH); 7,34 – 6,36 (m, Ar); 4,77 (s, O- $\text{CH}_2$ -N); 4,22 (s,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -O); 3,92 (s, Ar- $\text{CH}_2$ -N); 3,71 (s, puentes de Mannich); 3,54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -O); 2,92 – 2,69 (m, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ); 1,54 (s, C- $\text{CH}_3$ ).

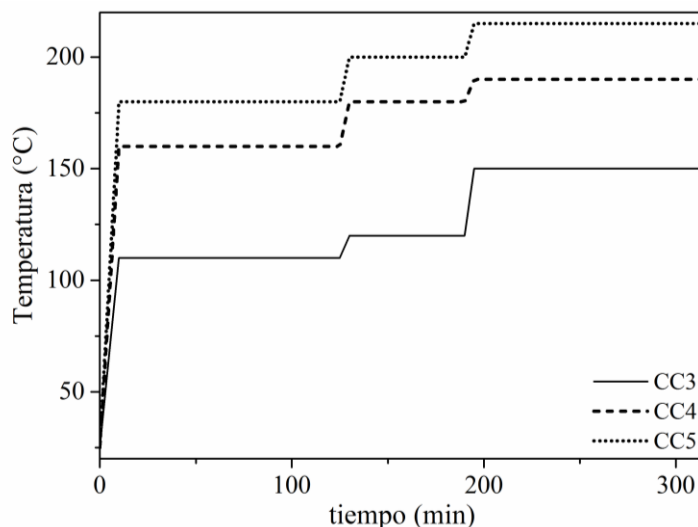
$^{13}\text{C}$ -RMN (DMSO,  $\delta$  (ppm)): 167,9; 166,5; 165,7; 159,4; 154,2; 141,8; 136,0; 79,5; 59,8; 57,1; 56,6; 55,6; 48,9; 41,6; 31,1.

### 3.2.3. Reacciones de entrecruzamiento

Se prepararon mezclas de BzBA:BzPFA empleando relaciones en peso de 60:40 y 40:60. Para preparar la mezcla BzBA:BzPFA 60:40, en un matraz de 50 mL se añadieron 9,2 g de BzBA disueltos en 25 mL de cloruro de metileno y 6,1 g de BzPFA disueltos en 15 mL de etanol. De forma similar, la mezcla BzBA:BzPFA 40:60 se preparó empleando 6,1 g de BzBA disueltos en 20 mL de cloruro de metileno, y se agregaron 9,2 g de BzPFA disueltos en 25 mL de etanol. Luego, las soluciones obtenidas se mezclaron mediante sonicación durante 3 h y se evaporaron los solventes a vacío a temperatura ambiente. En ambos casos, se obtuvo un polvo amarillento.

Las reacciones de curado de BzBA, BzPFA y sus mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60 fueron monitoreadas mediante DSC dinámico, utilizando una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en un rango de temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A fin de estudiar el proceso de curado se consideraron tres condiciones de curado (Fig. 3.1): CC3 ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h y  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h), CC4 ( $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h y  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h), y CC5 ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h y  $215\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h). Con el objetivo de monitorear el progreso de la reacción de curado se tomaron muestras a diferentes tiempos que posteriormente fueron analizadas mediante un proceso de extracción con *N,N*-dimetilformamida a fin de determinar la fracción en peso de solubles en función del tiempo. Además, las muestras tomadas de la BzPFA y de los sistemas BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60 bajo la condición CC4 fueron caracterizadas por FTIR y SEC. Las bandas de absorbancia asociadas al anillo de oxazina se emplearon para monitorear el progreso de la reacción en ambos casos.



**Fig. 3.1.** Condiciones de curado empleadas: CC3 (110 °C durante 2 h, 120 °C durante 1 h y 150 °C durante 2 h); CC4 (160 °C durante 2 h, 180 °C durante 1 h y 190 °C durante 2 h); CC5 (180 °C durante 2 h, 200 °C durante 1 h y 215 °C durante 2 h).

Los materiales moldeados se prepararon en la prensa hidráulica descrita en el Capítulo II (Fig. 2.2); se usaron tres condiciones de curado diferentes (Fig. 3.1). Las muestras se colocaron en moldes de  $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  o  $65 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  a fin de evaluar las propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas.

La absorción de agua se cuantificó por pesada antes y después de incubar en agua. Para esto, las muestras fueron sumergidas en agua destilada; retiradas a intervalos de tiempos preestablecidos, secadas con papel de filtro y luego pesadas. El porcentaje de absorción de agua en peso ( $w_t\%$ ) se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$w_t\% = \left( \frac{W_w - W_d}{W_d} \right) 100$$

donde  $W_w$  representa el peso de la muestra después de cada inmersión; y  $W_d$  representa el peso de la muestra seca.

### 3.2.4. Equipamiento

Para la caracterización de la estructura química, estudio del curado y evaluación de las propiedades, por RMN, FTIR, SEC, DSC, INSTRON y TGA; se emplearon las mismas condiciones y los equipos detallados en el Capítulo II.

La morfología de la superficie de los polímeros se analizaron por SEM (modelo JEOL JSM-35C con sistema de imagen digital) a un voltaje de 20 kV.

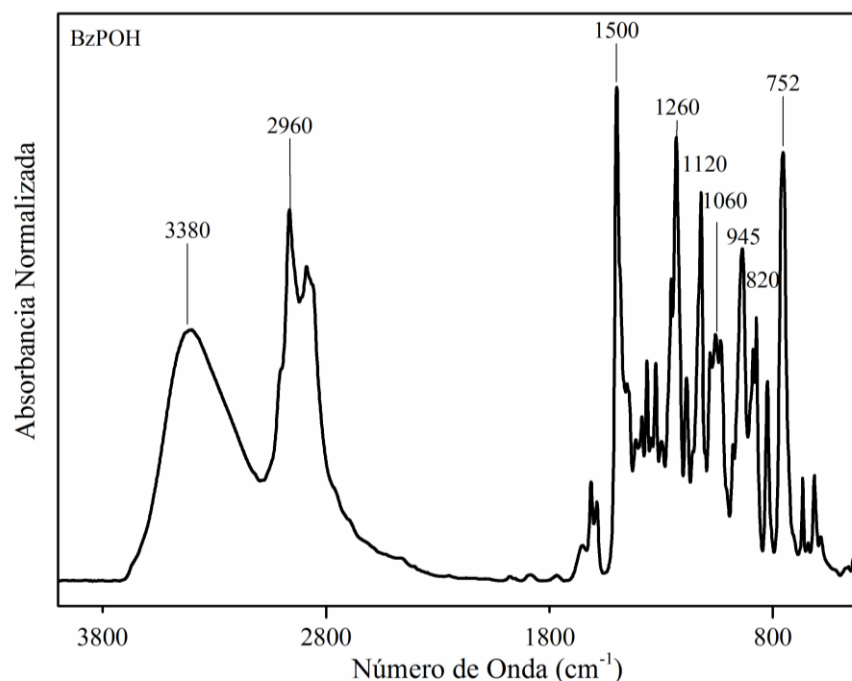
## 3.3. Resultados

### 3.3.1. Síntesis y Caracterización de la BzPFA

La síntesis de la nueva BzPFA involucró dos etapas. En la primera, se obtuvo el nuevo precursor BzPOH a partir de BPA, etanolamina y paraformaldehído (Esquema 3.1). Inicialmente, la amina primaria y el paraformaldehído reaccionaron juntos para formar *N,N*-dihidroxietanolamina. Luego, la *N,N*-dihidroxietanolamina reaccionó con las posiciones *orto* presentes en las moléculas de BPA, liberando así dos moléculas de agua. Finalmente, el compuesto fue ciclado liberando otras dos moléculas de agua. La formación de las especies oligoméricas durante la síntesis por reacción entre el monómero y el BPA se podría atribuir al carácter básico de la etanolamina, a la presencia de agua y a la alta temperatura de reacción empleada (90 °C). Esto da lugar a un efecto de iniciación química que induce la apertura del anillo de oxazina. El monómero sintetizado se purificó mediante diferentes procedimientos de extracción, variando el tipo y la concentración de álcali o sales. El rendimiento máximo (73%) se obtuvo empleando una solución de hidróxido de sodio 0,1 N. La estructura química del nuevo monómero fue verificada por FTIR, RMN y SEC.

El espectro de FTIR se muestra en la Fig. 3.2. Las intensidades de absorbancia centradas a 3380 y 2960  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo y  $\text{CH}_2$ , respectivamente. La banda a 1500  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al anillo de benceno trisustituido; como así también las bandas a 1260 y 945  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan al anillo de

oxazina<sup>46,47,113</sup>. En particular, la banda a  $945\text{ cm}^{-1}$  se relaciona al estiramiento C-O del anillo de oxazina y a los modos vibracionales del anillo fenólico, pero se asocia principalmente a la oxazina<sup>114</sup>. Las bandas a  $1260$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los estiramientos C-O-C asimétricos y C-O del alcohol, respectivamente<sup>47,50</sup>.



**Fig. 3.2.** Espectro de FTIR de la BzPOH.

La Fig. 3.3 muestra los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y de  $^{13}\text{C}$  (b) con la asignación de las señales del nuevo monómero BzPOH. Las señales de los protones aromáticos (Fig. 3.3a) se presentan entre 6,87 y 6,58 ppm. Las señales características del anillo de oxazina a 4,76 y 3,90 ppm corresponden a los grupos metileno del tipo  $\text{O-CH}_2\text{-N}$  y  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$ , respectivamente. También se observan los tripletes a 3,53 y 2,70 ppm característicos de los átomos de hidrógeno de los grupos metileno alifáticos. Además, se aprecian los singletes a 4,52 y 1,53 ppm correspondientes a los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo y grupos metilo, respectivamente. Con respecto al espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 3.3b), se observan las señales a 50,2 y 82,6 ppm, características de los carbonos de metileno presentes en el anillo de oxazina.

En una segunda etapa, se introdujo por esterificación el anhídrido maleico en el monómero BzPOH usando una relación estequiométrica de oxazina : anhídrido maleico (1:1). Dada la gran reactividad que presenta el anhídrido maleico, se obtuvo una mezcla de especies oligoméricas con grupos ácido carboxílico y oxazina en su estructura, denominada BzPFA (Esquema 3.2).

En la Fig. 3.4 se muestra el espectro de FTIR. Nótese que entre  $3380$  y  $2500\text{ cm}^{-1}$  se presentan intensidades de absorbancia solapadas que se asocian a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos, puentes de hidrógeno y grupos  $\text{CH}_2$ <sup>124</sup>. También aparecen nuevas bandas respecto a la BzPOH a  $1610$ ,  $1620$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a los grupos ácido carboxílico, puentes de Mannich y éster, respectivamente; y la disminución de la banda a  $1060\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al  $-\text{OH}$  del alcohol, confirmando la incorporación del anhídrido maleico en la estructura del nuevo compuesto. Sin embargo, las bandas características del anillo de Bz son despreciables.

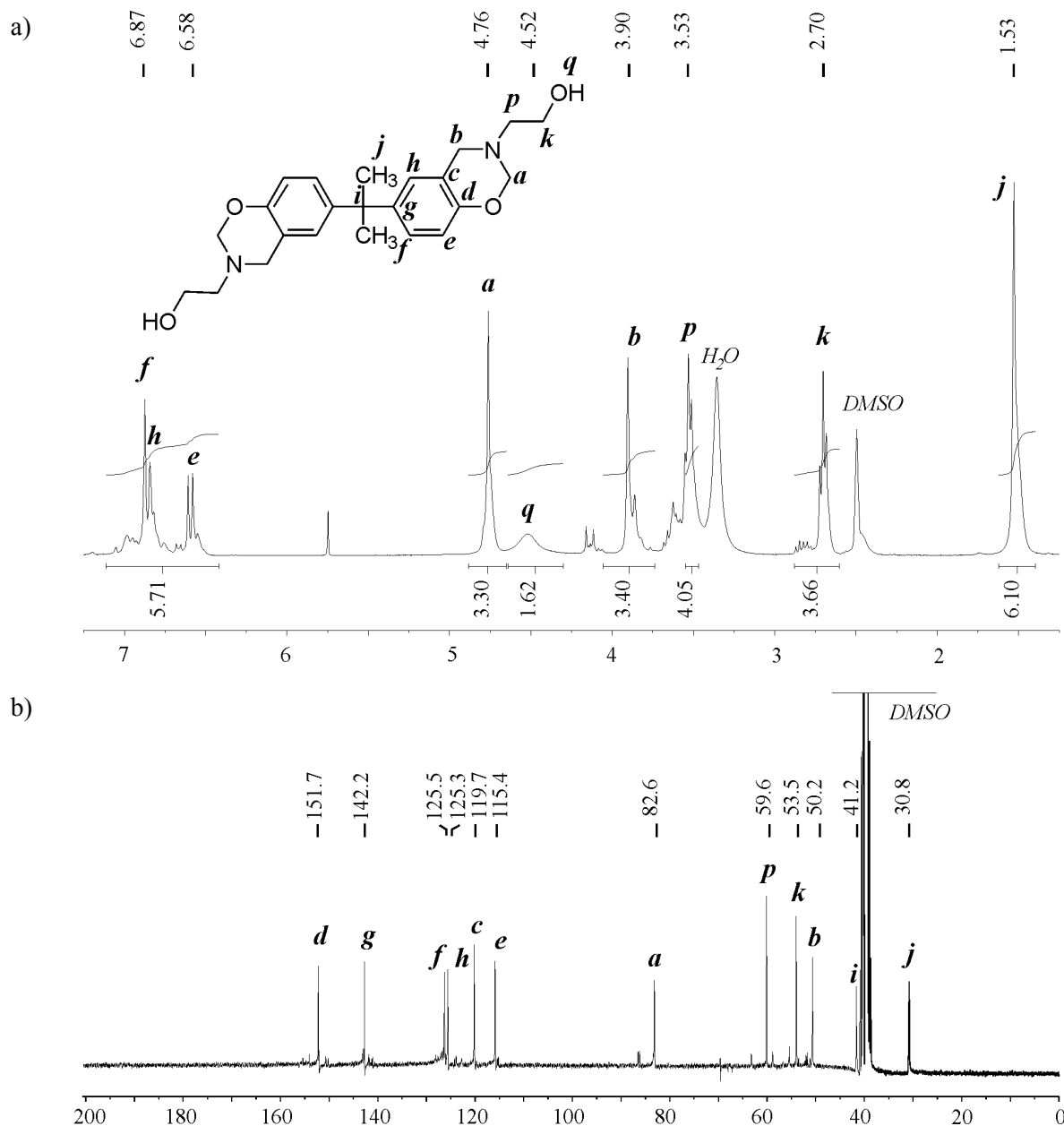
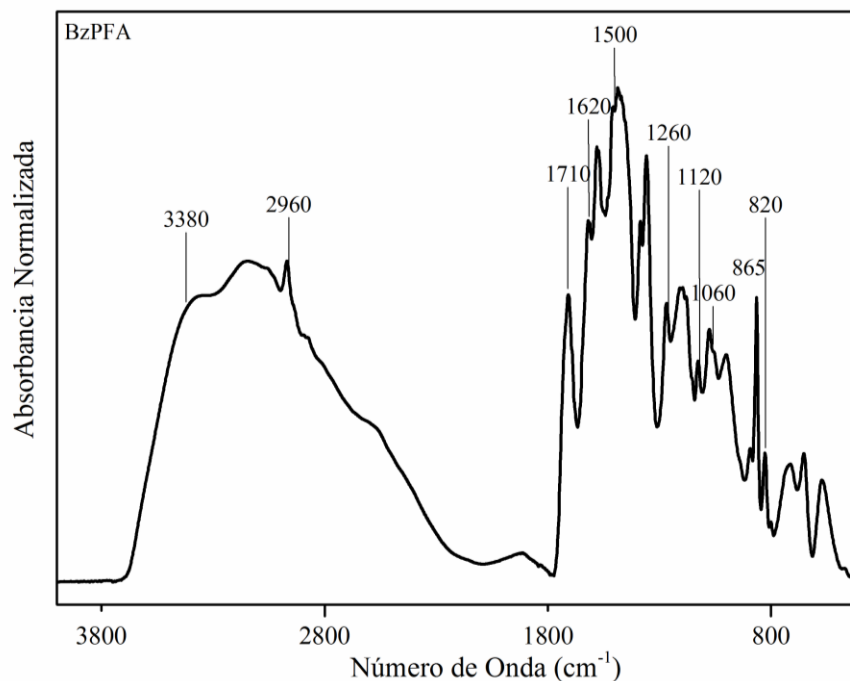


Fig. 3.3. Espectros de RMN de: a)  $^1\text{H}$ ; y b)  $^{13}\text{C}$  de la BzPOH.

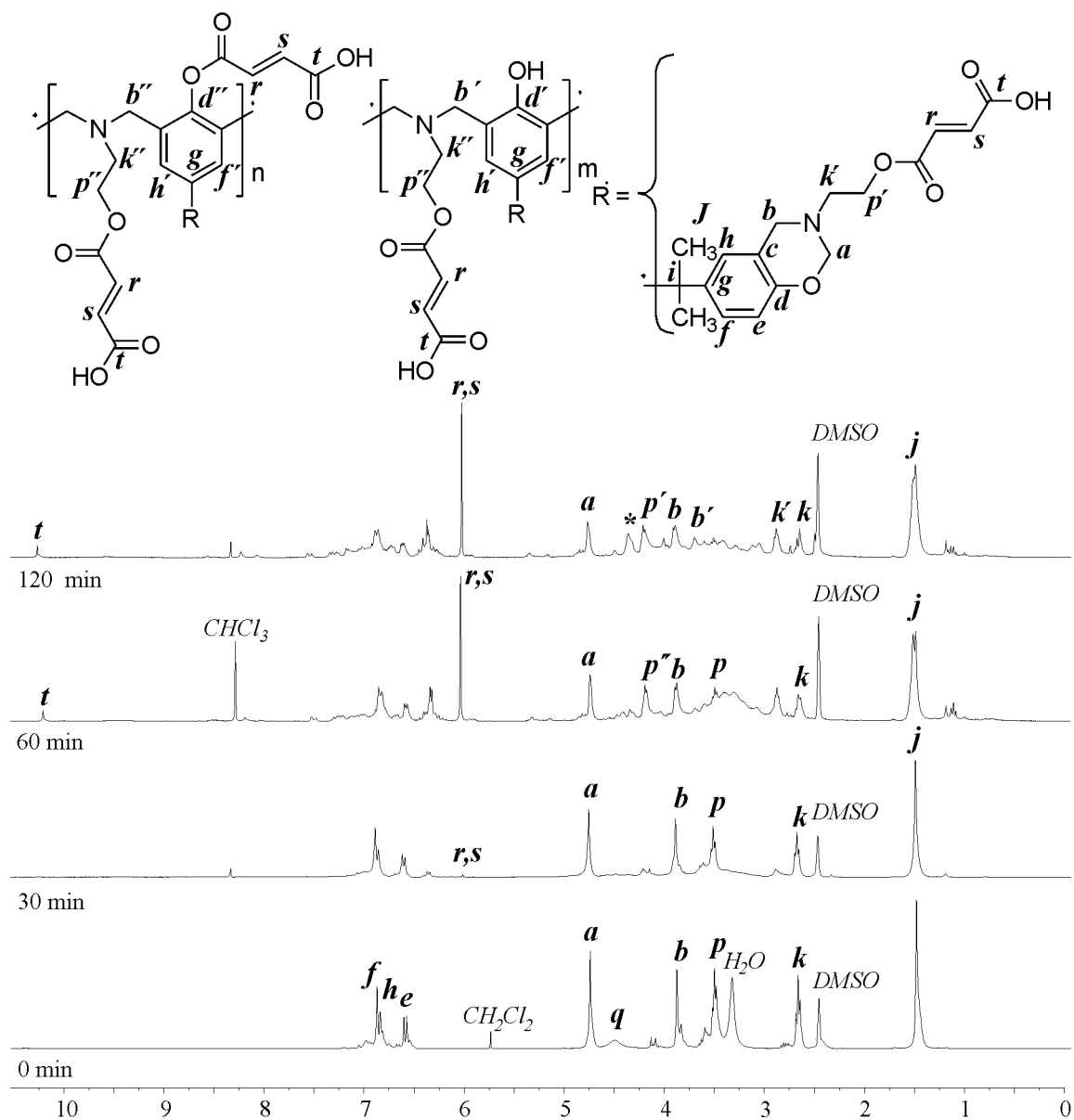
La Fig. 3.5 muestra la evolución de la síntesis de la BzPFA seguida por RMN de  $^1\text{H}$  durante la adición del anhídrido maleico gota a gota. Las señales características atribuidas a la estructura de la Bz,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$  y  $\text{O-CH}_2\text{-N}$  se observan a 3,92 y 4,77 ppm,

respectivamente<sup>114,126,128</sup>. Estas señales disminuyen con el progreso de la síntesis debido a la formación de diferentes estructuras oligoméricas. También aparece una nueva señal a 3,71 ppm relacionada a los hidrógenos de los puentes de Mannich del tipo  $C_{Ar}-CH_2-N$ , indicando la apertura del anillo de oxazina. Después de 60 minutos de reacción, se observa otra nueva señal a 4,22 ppm ( $p'$ ) atribuida a los tripletes de hidrógeno de los grupos  $-CH_2-O-$  asociada a la formación del enlace éster<sup>121</sup>. La señal de los protones del tipo  $-CH_3$  tiene lugar a 1,54 ppm. Cabe resaltar que el aspecto de esta señal cambia durante la síntesis debido a la generación de diferentes estructuras oligoméricas que afectan el entorno de estos protones<sup>128</sup>. También se evidencia en los espectros la presencia de dobles enlaces a 6,03 ppm<sup>131</sup>. La señal a 10,3 ppm se atribuye a los protones del ácido carboxílico<sup>131</sup>.



**Fig. 3.4.** Espectro de FTIR de la BzPFA.





**Fig. 3.5.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtenidos durante la síntesis de BzPFA.

Con respecto al análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 3.6), el espectro del compuesto BzPFA mostró las señales características del anillo de Bz, y los cambios químicos atribuidos a los grupos ácidos y a la formación de especies oligoméricas. El compuesto BzPFA presenta un peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) de  $51165 \text{ g mol}^{-1}$  y  $6038 \text{ g mol}^{-1}$ ,

respectivamente. En la Fig. 3.7 se muestran la curva de elución y la distribución de pesos moleculares obtenidos por SEC.

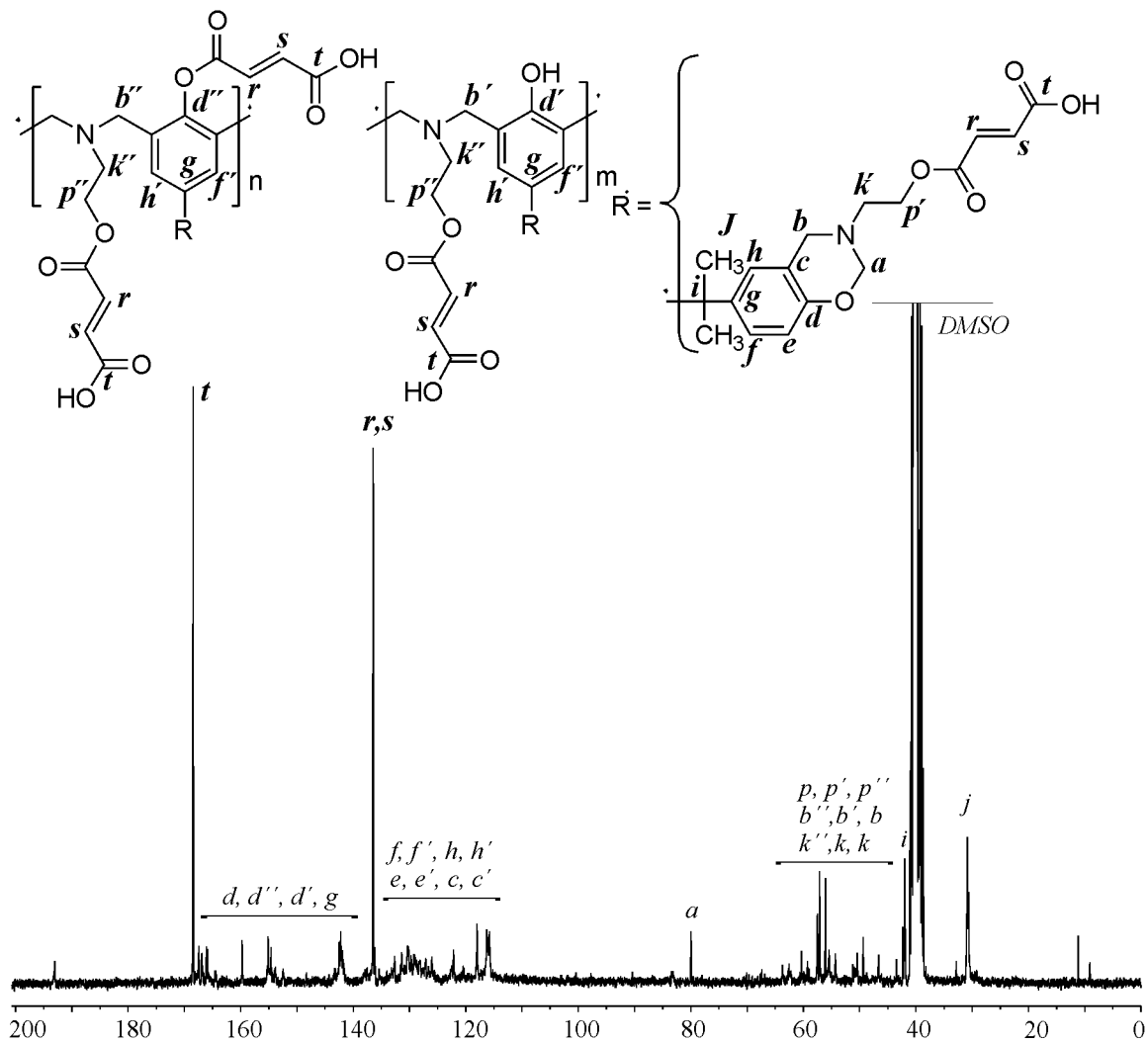
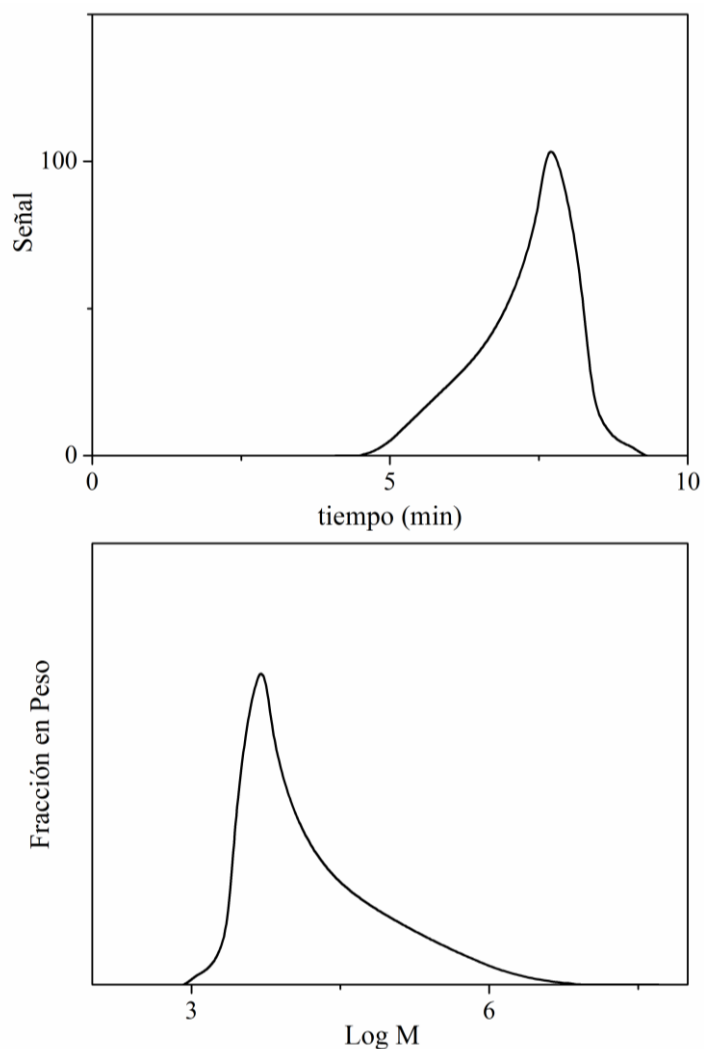


Fig. 3.6. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la BzPFA.



**Fig. 3.7.** Curva de elución y distribución de pesos moleculares obtenidos por SEC de la BzPFA.

### 3.3.2. Reacciones de Entrecruzamiento

Se prepararon mezclas en diferentes relaciones másicas de BzBA:BzPFA (60:40 y 40:60) con el objetivo de estudiar el efecto del agregado de la nueva BzPFA sobre el curado y las propiedades de los materiales. Las reacciones de curado de los diferentes sistemas se siguieron por DSC, los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 3.1 y en la Fig. 3.8. A fines comparativos, también se incluyó en el análisis el estudio de curado de la BzBA.

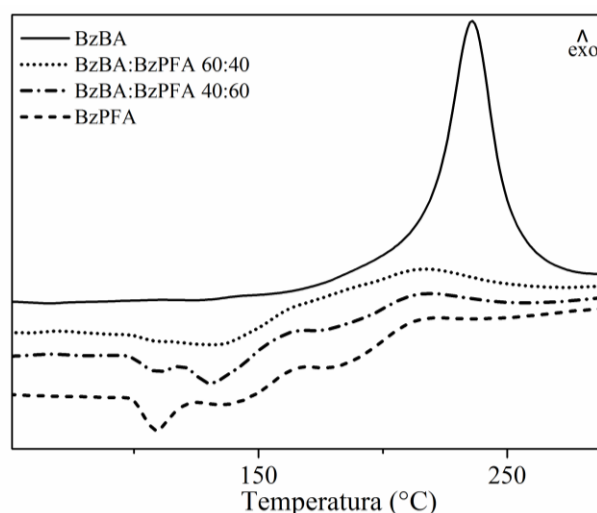
**Tabla 3.1.** Resultados obtenidos por DSC.

Sistema	Relación Másica (%)	DSC	
		$T_{\text{onset}}^a$ (°C)	$T_{\text{max}}^b$ (°C)
<b>BzBA</b>	–	160	240
<b>BzPFA</b>	–	140	170; 220
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	132	220
<b>BzBA:BzPFA</b>	40:60	131	217

<sup>a</sup> Temperatura inicial de la exoterma de entrecruzamiento.

<sup>b</sup> Temperatura de máximo de la exoterma de curado.

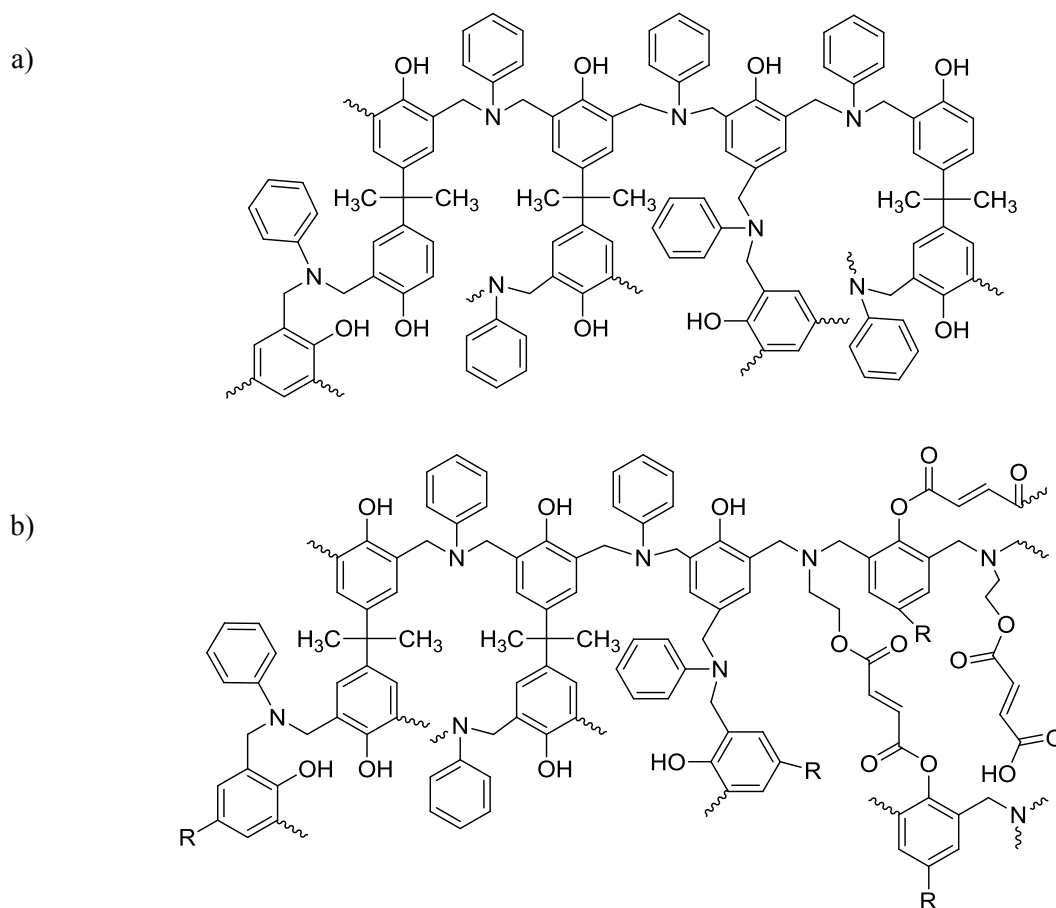
La Fig. 3.8 muestra los termogramas de curado por DSC de BzBA y BzPFA, como así también de las mezclas BzBA:BzPFA en relaciones másicas 60:40 y 40:60.



**Fig. 3.8.** Termogramas de curado obtenidos por DSC (10 °C min<sup>-1</sup>).

Como ya se ha expuesto en el Capítulo II, la BzBA exhibe una típica exoterma de curado característica de Bzs bifuncionales, dando origen a una red entrecruzada de puentes de Mannich fenólicos (Esquema 3.3a). En contraste, la BzPFA exhibe una  $T_g$  a 100 °C con una entalpía residual que comienza a 140 °C ( $T_{\text{onset}}$ ) con máximos centrados a 170 °C y 220 °C, esto sugiere la presencia de múltiples procesos. Con respecto a las mezclas BzBA:BzPFA, se observa una  $T_{\text{onset}}$  alrededor de 130 °C; la adición de la funcionalidad ácida desempeña un rol catalítico en estas reacciones, reduciendo la temperatura de curado<sup>121</sup>. Ambas mezclas (BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60) también presentan múltiples

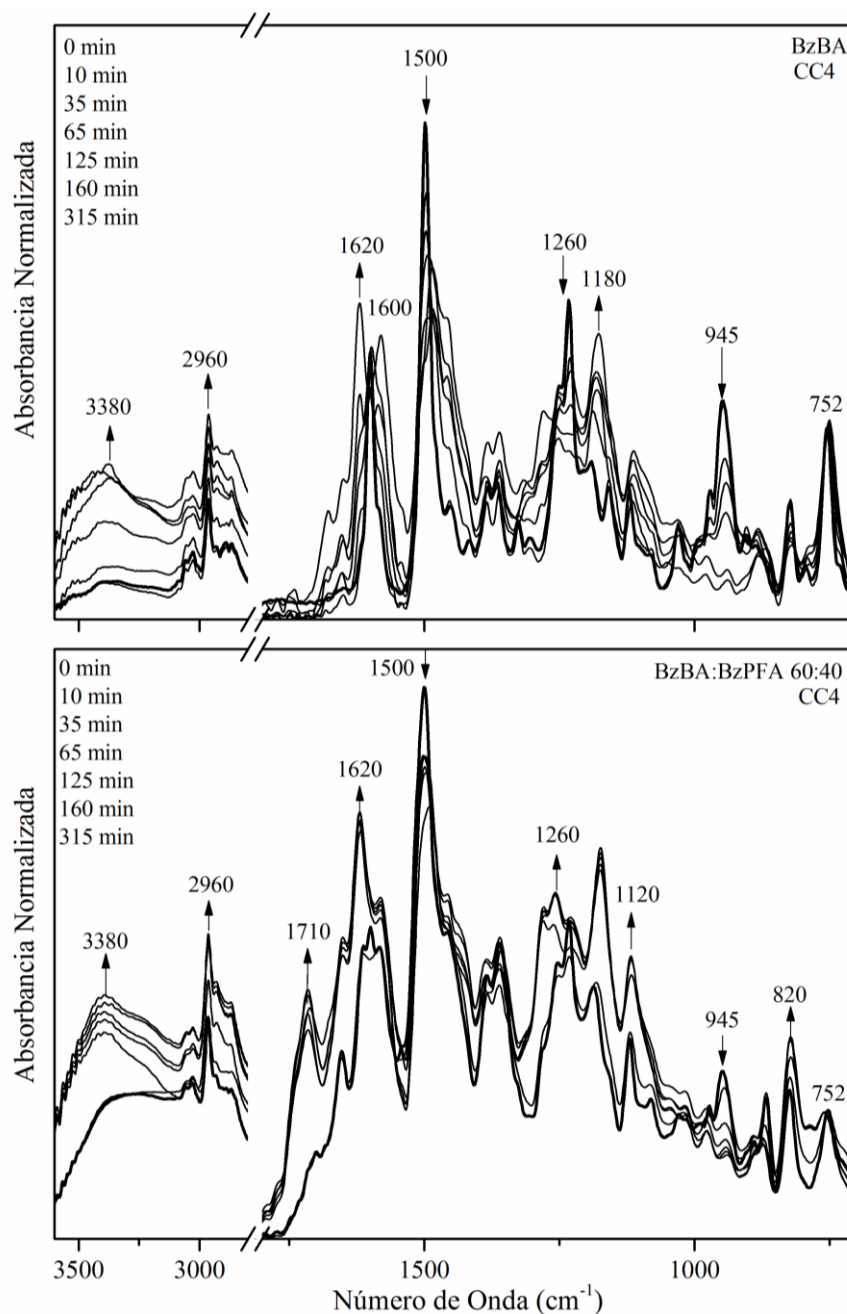
procesos de curado, cuyos mecanismos químicos involucrados se dilucidaron por FTIR (Esquema 3.3b). El primer proceso de curado se debe a la apertura del anillo de oxazina, dando lugar a la formación de la red tridimensional de puentes de Mannich fenólicos. El segundo se asocia a reacciones de esterificación entre grupos ácidos con grupos fenólicos.



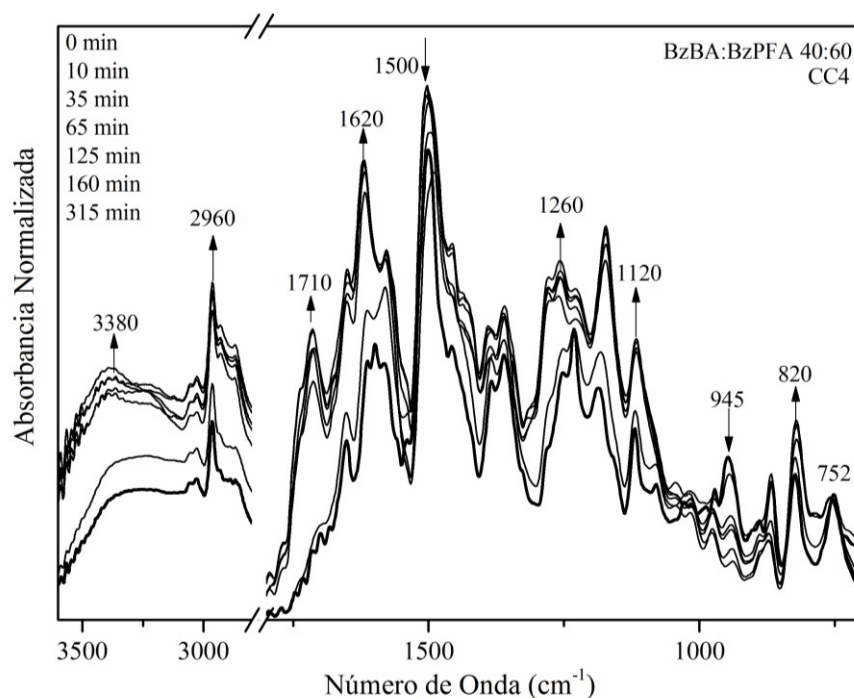
**Esquema 3.3.** Estructura entrecruzada de los materiales: a) homopolímero BzBA, b) mezcla BzBA:BzPFA.

La Fig. 3.9 muestra el progreso de las reacciones de curado de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60 por FTIR bajo la condición CC4. A fines comparativos, también se incluye el seguimiento de curado de la BzBA bajo la misma condición. Las intensidades de absorbancia fueron normalizadas con respecto a la banda a  $752\text{ cm}^{-1}$ <sup>59,86</sup>. A medida que transcurre el curado se observa una disminución progresiva de la banda

característica del anillo de oxazina ( $945\text{ cm}^{-1}$ ). Esta disminución es más rápida para las mezclas que para la BzBA, revelando el efecto catalítico de los grupos ácido carboxílicos. En la Tabla 3.2 se muestra la conversión estimada a partir de la misma<sup>130,132</sup>.



**Fig. 3.9.** Estudio del curado por FTIR de la BzBA y de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60.



**Fig. 3.9.** Estudio del curado por FTIR de la BzBA y de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60 (continuación).

Nótese que el proceso de curado de ambas mezclas es similar, debido a la pequeña diferencia en la proporción incorporada de BzPFA. Como consecuencia de la apertura del anillo, se observa una progresiva disminución de la banda a  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del anillo de benceno trisustituido. También se observa un cambio en la región comprendida entre  $1650$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere un aumento de grupos aromáticos tetrasustituídos a medida que el curado progresa. Estos resultados se asocian con la formación de la red entrecruzada por puentes de Mannich fenólicos. Además, en los espectros se observa que a los 35 minutos de reacción aparecen nuevas bandas entre  $1650$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la esterificación entre grupos ácidos y fenólicos (Esquema 3.3b)<sup>113</sup>. También, se aprecia un aumento de las bandas comprendidas entre  $2900$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , relacionado al incremento de grupos de hidroxilos y de puentes de hidrógeno. En particular, las bandas a  $3380$ ,  $3310$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  se asocian a enlaces de hidrógeno intramoleculares -OH--N-, enlaces de hidrógeno intermoleculares -OH--O- y enlaces de hidrógeno de grupos -OH, respectivamente<sup>133</sup>. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por

DSC. Puede concluirse a partir de los espectros que las mezclas presentan más de un mecanismo químico de curado, principalmente dos.

**Tabla 3.2.** Datos de las medidas obtenidas por FTIR, SEC y fracción soluble.

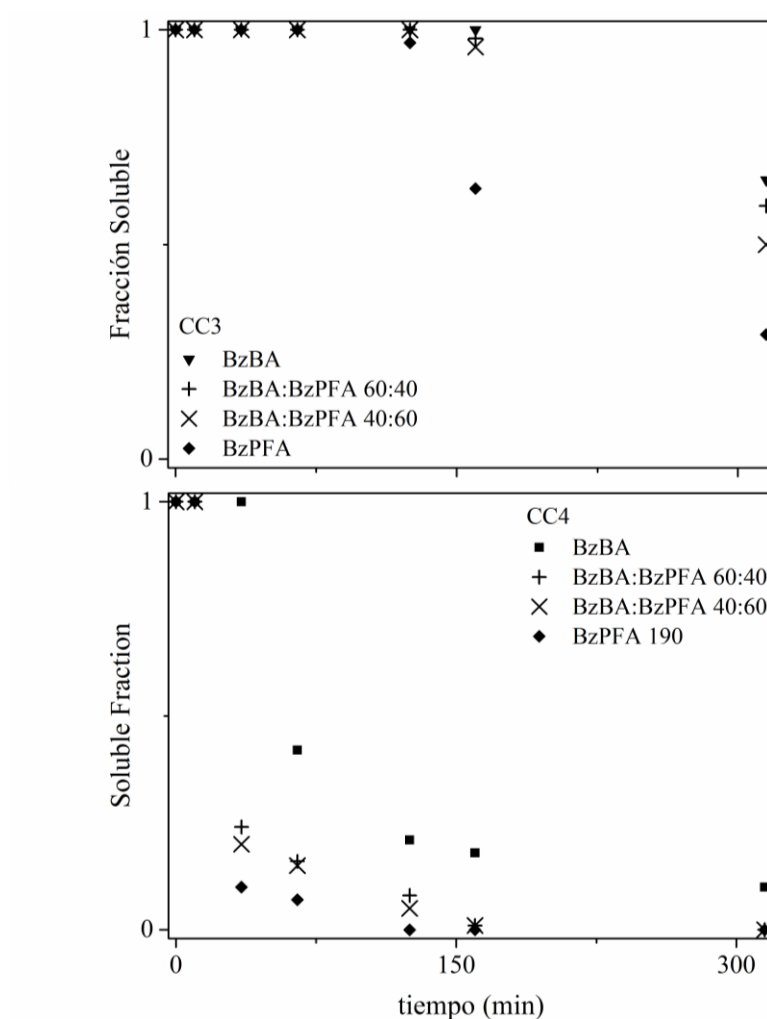
Temperatura (°C)	tiempo (min)	x Conversión	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$W_{Sol}$ Fracción Soluble
<b>BzPFA</b>				
25	0	–	51165	1
160	10	–	52588	1
160	35	–	–	0,10
160	65	–	–	0,07
160	125	–	–	0
180	160	–	–	0
190	315	–	–	0
<b>BzBA:BzPFA 60:40</b>				
25	0	0	20818	1
160	10	0,04	46436	1
160	35	0,30	–	0,24
160	65	0,47	–	0,16
160	125	0,48	–	0,08
180	160	0,55	–	0,01
190	315	0,62	–	0
<b>BzBA:BzPFA 40:60</b>				
25	0	0	29982	1
160	10	0,03	47280	1
160	35	0,31	–	0,2
160	65	0,46	–	0,15
160	125	0,52	–	0,05
180	160	0,63	–	0,01
190	315	0,72	–	0

CC4: 160 °C durante 2 h, 180 °C durante 1 h y 190 °C durante 2 h.

La Fig. 3.10 muestra la evolución de la fracción soluble en función del tiempo de: BzPFA, BzBA:BzPFA 60:40 y BzBA:BzPFA 60:40 para las condiciones de curado CC3 y CC4. Los valores de fracción soluble expuestos en el Capítulo II de la BzBA han sido incluidos en este estudio a fines comparativos. Para las condiciones CC3 y CC4, la BzBA exhibió un 65% y un 10% de fracción soluble, respectivamente, indicando la presencia de



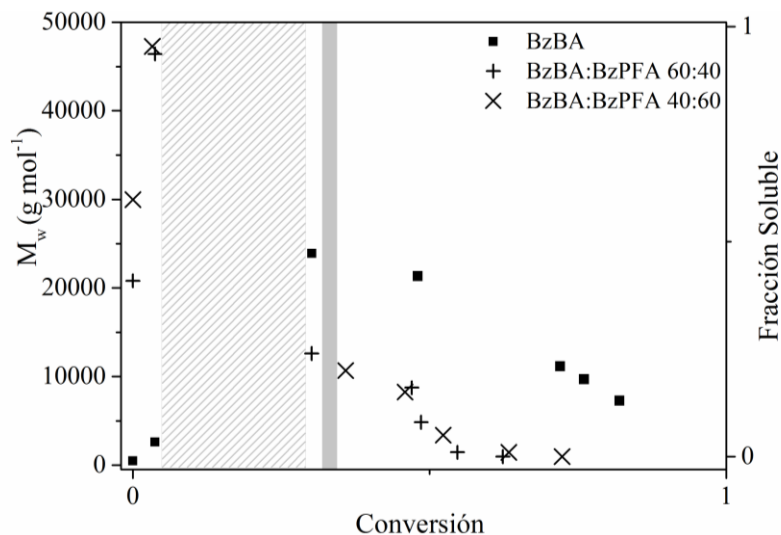
oligómeros y eventualmente de monómeros que no reaccionaron. Por otra parte, la BzPFA y sus mezclas curadas bajo la condición CC4 no mostraron fracción soluble al final del proceso. Los resultados, que están en concordancia con los obtenidos por FTIR, indican una mayor reactividad para las mezclas, y esto se debe a la presencia de los grupos ácidos carboxílicos. Además, el valor de la fracción soluble para los materiales disminuye conforme aumenta la temperatura de curado y el contenido de BzPFA.



**Fig. 3.10.** Evolución de la fracción soluble en función del tiempo.

En la Fig. 3.11, se muestra la evolución, de los pesos moleculares medios hasta el punto de gel, y de la fracción soluble en función de la conversión para la condición de

curado CC4. Se aprecia el aumento de la velocidad de curado y la disminución del tiempo de gelificación con la temperatura y con el contenido de BzPFA.



**Fig. 3.11.** Evolución de  $M_w$  y fracción soluble en función de la conversión.

En el Capítulo II se realizó un análisis detallado del curado de la BzBA, a partir de los experimentos llevados a cabo bajo cinco condiciones de curado diferentes se determinó el valor de la conversión en el punto de gel (entre 0,32 y 0,35). Para el caso de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y 40:60, el punto de gel se encuentra entre 0,09 y 0,31. Este estudio indica que la gelificación tiene lugar a menores valores de conversión respecto a la BzBA.

Los resultados de las mediciones realizadas durante el progreso de la reacción de curado y del análisis por DSC, permiten inferir que la conversión hasta el punto de gelificación se debe únicamente a la apertura del anillo que conlleva a la formación de los puentes de Mannich fenólicos.

### 3.3.3. Caracterización de los Materiales

En la Tabla 3.3 se recogen los resultados de absorción de agua, propiedades viscoelásticas y mecánicas de los materiales curados bajo tres condiciones (CC3, CC4 y CC5).

**Tabla 3.3.** Datos de absorción de agua, propiedades viscoelásticas y mecánicas de los materiales.

Material	Relación Másica (%)	Condición de Curado	Absorción de agua (%)	DMTA			Ensayo de Tracción		
				Tg			Módulo de Young (GPa)	Máxima Tensión (MPa)	Máxima Elongación (%)
				[tan $\delta$ ] (°C)	[E''] (°C)	[E'] (MPa)			
<b>BzBA</b>	–	CC3	1	–	–	–	–	–	
<b>BzBA</b>	–	CC4	1	166	148	17	1,07	17,4	1,65
<b>BzBA</b>	–	CC5	1	170	150	28	1,39	29,3	2,62
<b>BzPFA</b>	–	CC3	84	–	–	–	–	–	–
<b>BzPFA</b>	–	CC4	82	190	180	104	–	–	–
<b>BzPFA</b>	–	CC5	80	190	175	58	–	–	–
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	CC3	33	146	120	8	1,31	24,56	2,20
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	CC4	32	212	179	103	1,40	30,43	2,42
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	CC5	3	>250	245	278	1,43	41,08	2,51
<b>BzBA:BzPFA</b>	40:60	CC3	48	147	124	7	1,37	27,07	2,05
<b>BzBA:BzPFA</b>	40:60	CC4	46	211	198	196	1,55	41,14	2,43
<b>BzBA:BzPFA</b>	40:60	CC5	9	>240	228	309	1,63	41,40	2,48

En relación a la absorción de agua (Tabla 3.3 y Fig. 3.12), los materiales de la BzBA curada bajo las tres condiciones estudiadas absorben agua hasta aproximadamente el 1% de su peso condicionado, mientras que la BzPFA absorbe aproximadamente un 80%. Además, la absorción de agua de las mezclas BzBA:BzPFA aumenta con el contenido de BzPFA y disminuye conforme aumenta la temperatura de curado. Estos resultados se relacionan con la estructura química de los materiales. Nótese que la baja absorción de agua de la BzBA no depende del grado de entrecruzamiento. Este resultado se asocia principalmente a los enlaces puente de hidrógeno intermoleculares y su distribución espacial, siendo los puentes de Mannich los responsables de esta distribución, como así también a la estructura aromática hidrofóbica<sup>24,91</sup>. Por otro lado, la alta absorción de agua de la BzPFA y las mezclas se debe a la hidrofiliidad de los grupos ácido carboxílico. Al aumentar la temperatura de curado, la concentración de estos grupos disminuye, debido a su esterificación. Tal como se observa en la Fig. 3.12, la mezcla BzBA:BzPFA 40:60 curada bajo la condición CC4 presenta un 20% de absorción de agua, mientras que curada bajo la condición CC5 exhibe un 3%.

El comportamiento viscoelástico de los materiales en función de la temperatura se obtuvo desde el estado vítreo hasta el estado caucho tal como se muestra en la Tabla 3.3 y en la Fig. 3.13. El módulo de almacenamiento en el estado caucho de los materiales de las mezclas es mayor que el de la BzBA. Para cada uno de los materiales, la Tg se estimó a partir del máximo en el módulo de pérdida ( $E''$ ) y del pico de relajación  $\alpha$  de la  $\tan \delta$ . Nótese que los materiales de las mezclas exhiben mayores Tgs, lo cual se atribuye a la menor movilidad segmental asociada a la presencia de enlaces ésteres y enlaces por puente de hidrógeno.

Los materiales de las mezclas curadas bajo la condición CC3 (Fig. 3.13), exhibieron buenas propiedades viscoelásticas, con valores de  $E'$  y Tg cercanos a 10 MPa y 150 °C, respectivamente. La presencia de múltiples picos en la  $\tan \delta$  indican que los materiales no se encuentran totalmente curados. Este resultado está en concordancia con el análisis de la fracción soluble (Tabla 3.2), el cual reveló una alta concentración de oligómeros solubles

en los materiales. Además, se observó que estos materiales exhiben una alta absorción de agua (aproximadamente del 35%) debido a que su estructura presenta una elevada concentración de grupos ácidos carboxílicos libres.

Como era de esperar, las propiedades viscolásticas mejoran conforme se aumenta la temperatura de curado y la concentración de BzPFA. Respecto a la BzPFA el análisis viscoelástico mostró un pico alto y amplio de  $\tan \delta$  lo que sugiere la existencia de una red heterogénea.

Las mediciones de tensión-deformación revelaron un comportamiento elástico lineal (Tabla 3.3 y Fig. 3.14). Respecto al módulo de Young, aumenta con la temperatura de curado y el contenido de BzPFA. En la Fig. 3.14 se observa que los materiales de las mezclas presentan mayor resistencia a la tensión y similar deformación que la BzBA. Además, se observa que estas propiedades mejoran con el aumento de la temperatura de curado. Como era de esperar, estos resultados están en concordancia con los análisis de FTIR y DMTA; las propiedades tensiles de los materiales mejoraron con la temperatura de curado.

En la Fig. 3.15 se muestran las imágenes de las probetas y las micrografías obtenidas por SEM de los diferentes materiales. Respecto a los materiales i) y ii), éstos resultan ser más transparentes, indicando la existencia de estructuras homogéneas. Por el contrario, las muestras iii), iv), v) y vi), exhiben una pérdida en la transparencia. Desafortunadamente, las heterogeneidades, en caso de existir y ser las responsables de dicha pérdida no se pueden observar por SEM.

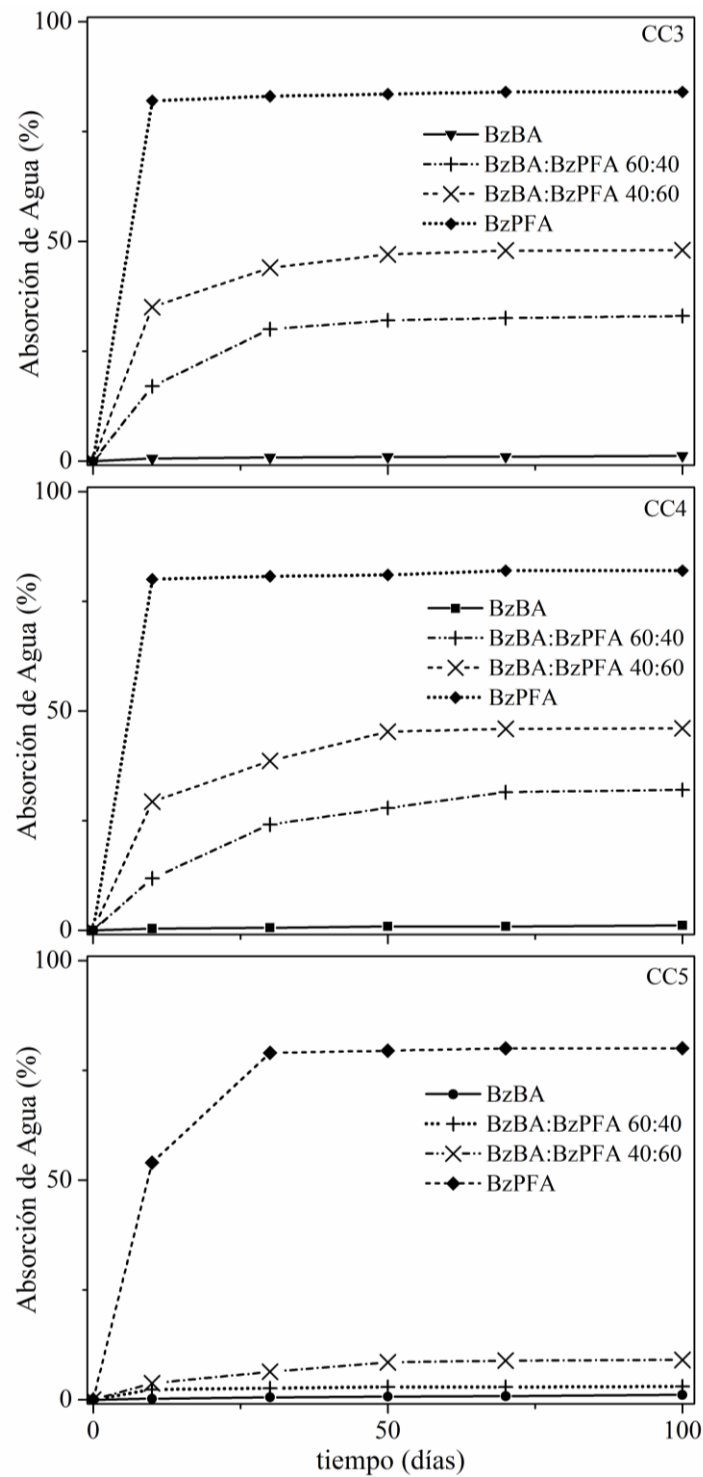


Fig. 3.12. Absorción de agua en función del tiempo.

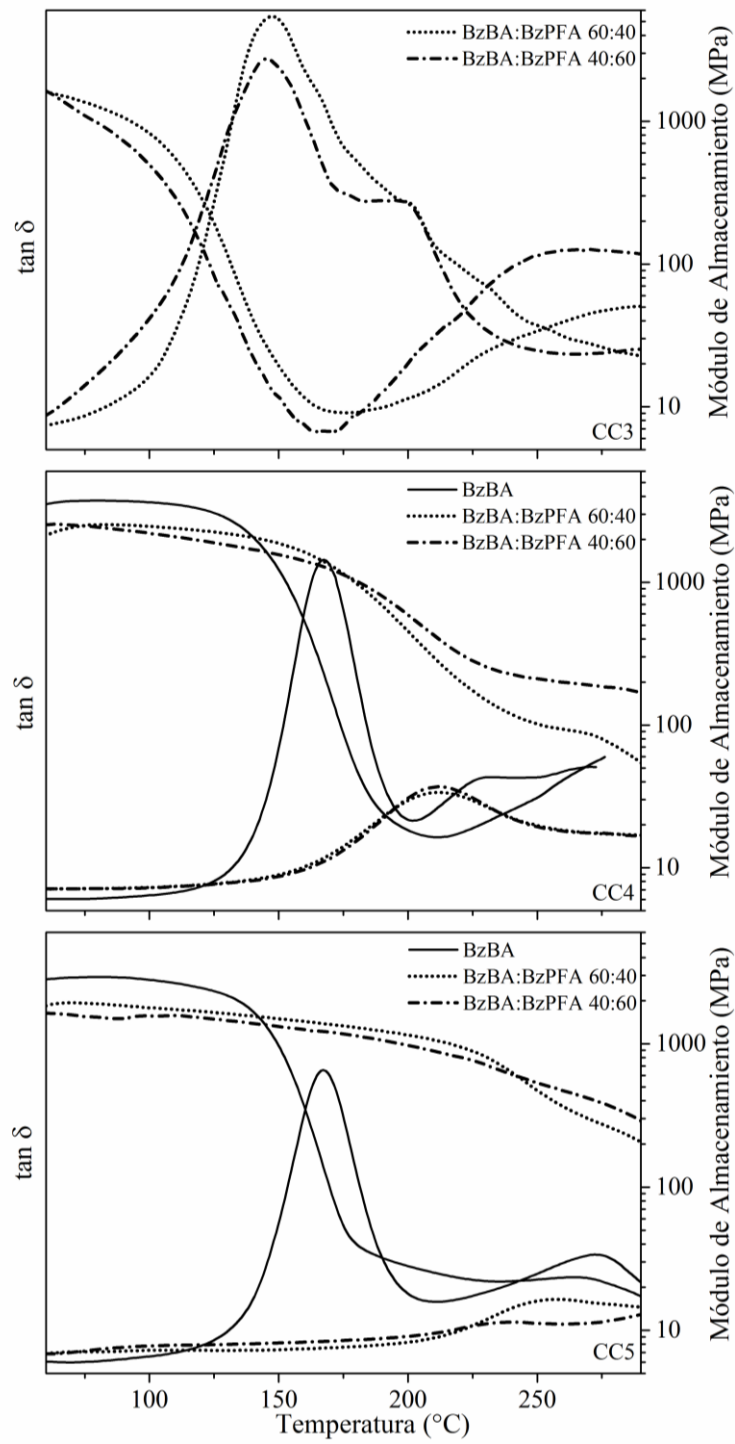
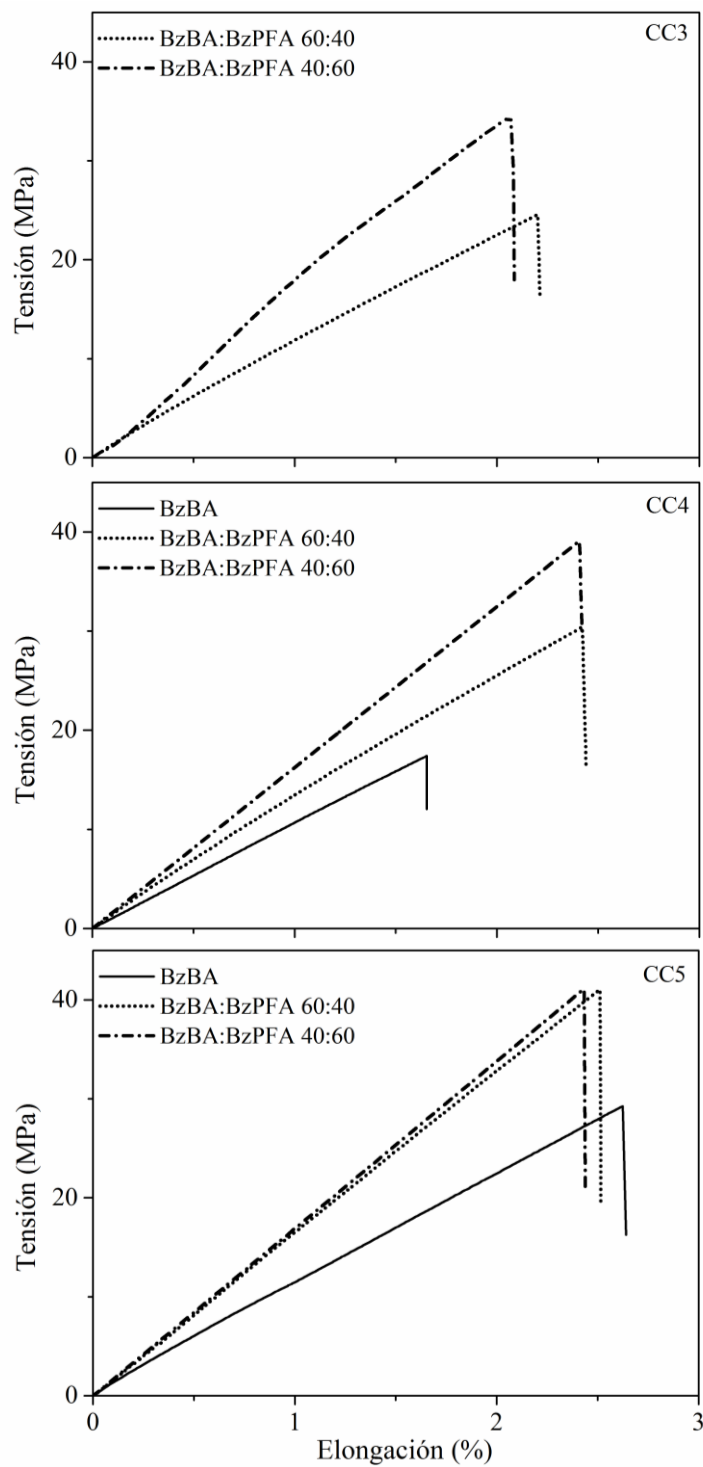
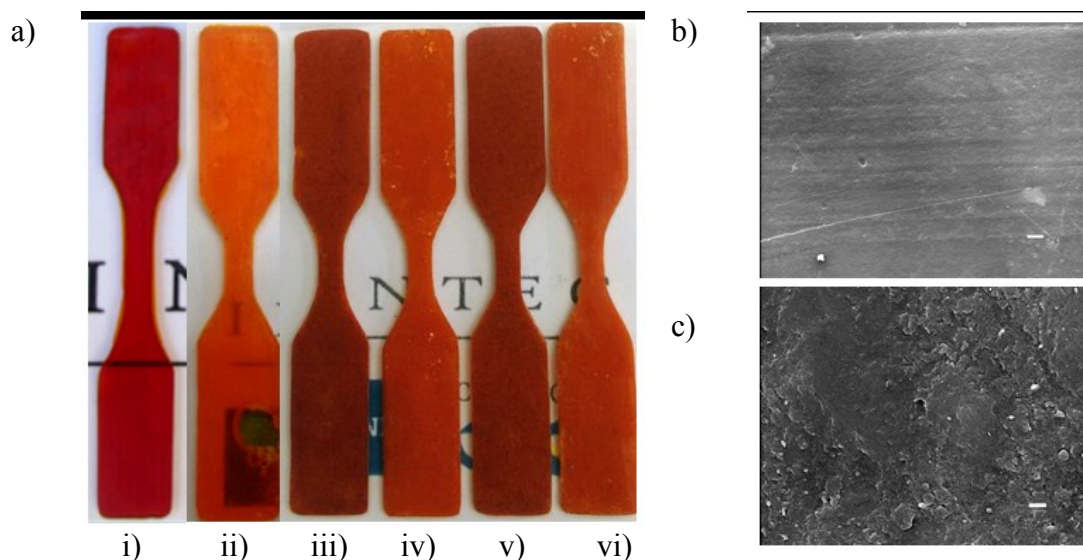


Fig. 3.13. Propiedades viscoelásticas de los materiales.



**Fig. 3.14.** Ensayos de tensión-deformación de los materiales.





**Fig. 3.15.** a) Imágenes de las probetas y las micrografías obtenidas por SEM de los materiales curados bajo diferentes perfiles de temperatura: i) BzBA CC5, ii) BzBA CC4, iii) BzBA:BzPFA 60:40 CC5; iv) BzBA:BzPFA 60:40 CC4; v) BzBA:BzPFA 40:60 CC5; vi) BzBA:BzPFA 40:60 CC4; y b) BzBA CC5 y c) BzBA:BzPFA 60:40 CC5.

La degradación y la estabilidad térmica de los materiales curados bajo las tres condiciones propuestas (CC3, CC4 y CC5) fueron analizadas por TGA. En la Tabla 3.4 se observa que al aumentar la temperatura de curado mejora la estabilidad térmica y se incrementa el residuo carbonado de los sistemas. Además, esa mejora se incrementa con la adición de la BzPFA, aunque el efecto no es tan significativo.

Los termogramas en atmósfera de nitrógeno de los materiales obtenidos bajo la condición de curado CC5 indican (Fig. 3.16) que el comportamiento de descomposición mejora con la adición de la BzPFA y también se observa un retraso en la degradación. Como se muestra en la Tabla 3.4, el resto carbonado para BzBA, BzPFA, BzBA: BzPFA 60:40 y 40:60 a 600 °C es de 38%, 40%, 46% y 43%, respectivamente; mientras que a 800 °C es de 37%, 38%, 44% y 40%, respectivamente. Respecto al análisis llevado a cabo en aire, todos los sistemas presentan resto carbonado a 600 °C: 17%, 21%, 33% y 32%, para la BzBA, BzPFA, BzBA: BzPFA 60:40 y 40:60, respectivamente. También se observa el efecto sinérgico entre la BzBA y la BzPFA.

**Tabla 3.4.** Propiedades termogravimétricas de los materiales.

Material	Relación Másica ( $w_t$ %)	Condición de Curado	Nitrógeno					Aire				
			$T_{5\%}^a$ (°C)	$T_{50\%}^b$ (°C)	$T_{max}^c$ (°C)	Char (%)	Char <sup>e</sup> (%)	$T_{5\%}^a$ (°C)	$T_{50\%}^b$ (°C)	$T_{max}^c$ (°C)	Char <sup>d</sup> (%)	Char <sup>e</sup> (%)
<b>BzBA</b>	–	<b>CC3</b>	235	448	376;458	30	25	271	535	458;651	33	0
<b>BzBA</b>	–	<b>CC4</b>	296	464	398; 461	33	32	306	513	429; 585	17	0
<b>BzBA</b>	–	<b>CC5</b>	315	477	390; 460	38	37	309	499	448; 594	17	0
<b>BzPFA</b>	–	<b>CC3</b>	216	459	418	37	27	208	504	313;557	5	0
<b>BzPFA</b>	–	<b>CC4</b>	163	461	413	38	34	202	529	429; 605	20	0
<b>BzPFA</b>	–	<b>CC5</b>	185	461	421; 554	40	38	169	508	343; 603	21	0
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	<b>CC3</b>	203	496	412	41	34	202	531	399;587	15	0
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	<b>CC4</b>	256	500	459	42	38	291	558	349; 612	32	0
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	<b>CC5</b>	315	518	461	46	44	298	537	397; 641	33	0
<b>BzBA:BzPFA</b>	40:60	<b>CC3</b>	196	496	410	41	36	194	528	425;578	8	0
<b>BzBA:BzPFA</b>	40:60	<b>CC4</b>	272	506	419	42	39	259	535	439;628	31	0
<b>BzBA:BzPFA</b>	40:60	<b>CC5</b>	288	507	421	43	40	281	534	424;624	32	0

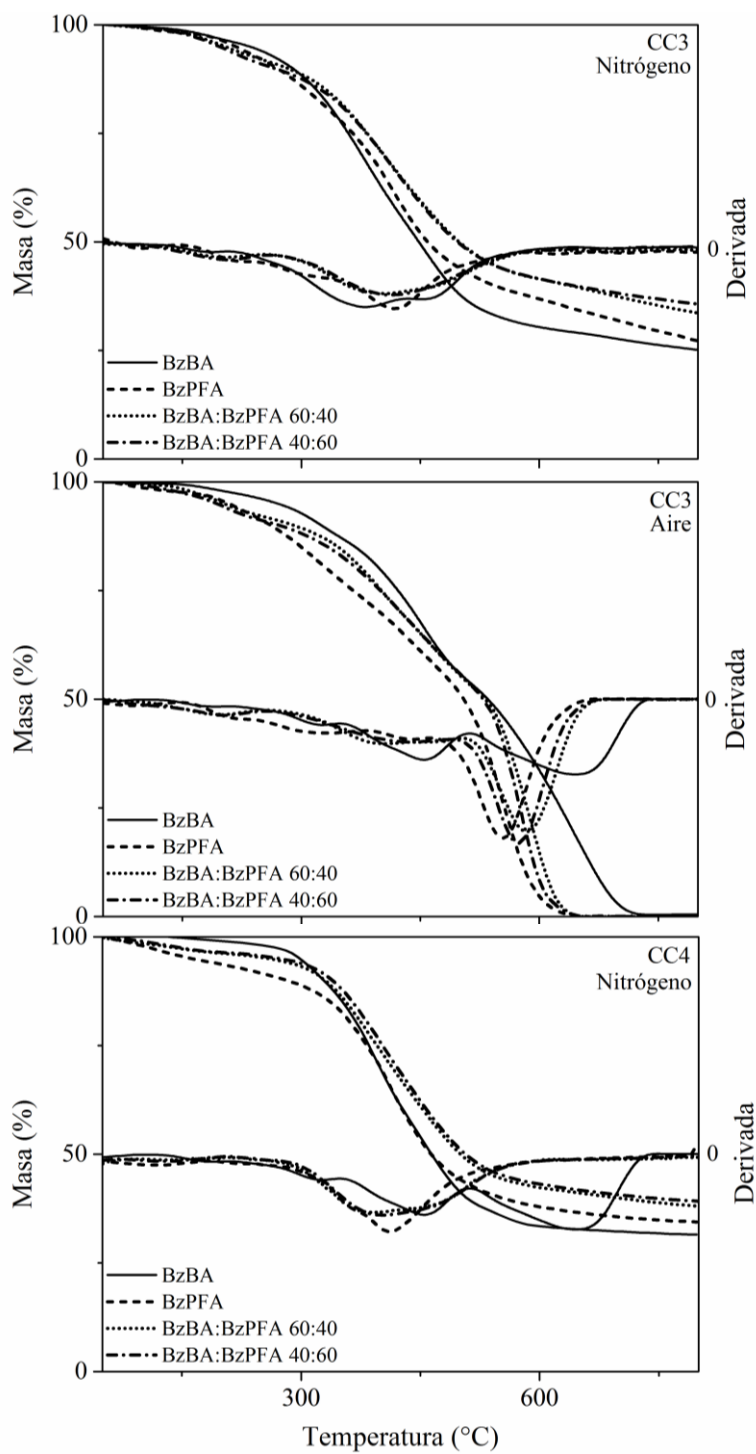
<sup>a</sup> Temperatura al 5% de pérdida de masa.

<sup>b</sup> Temperatura al 5% de pérdida de masa.

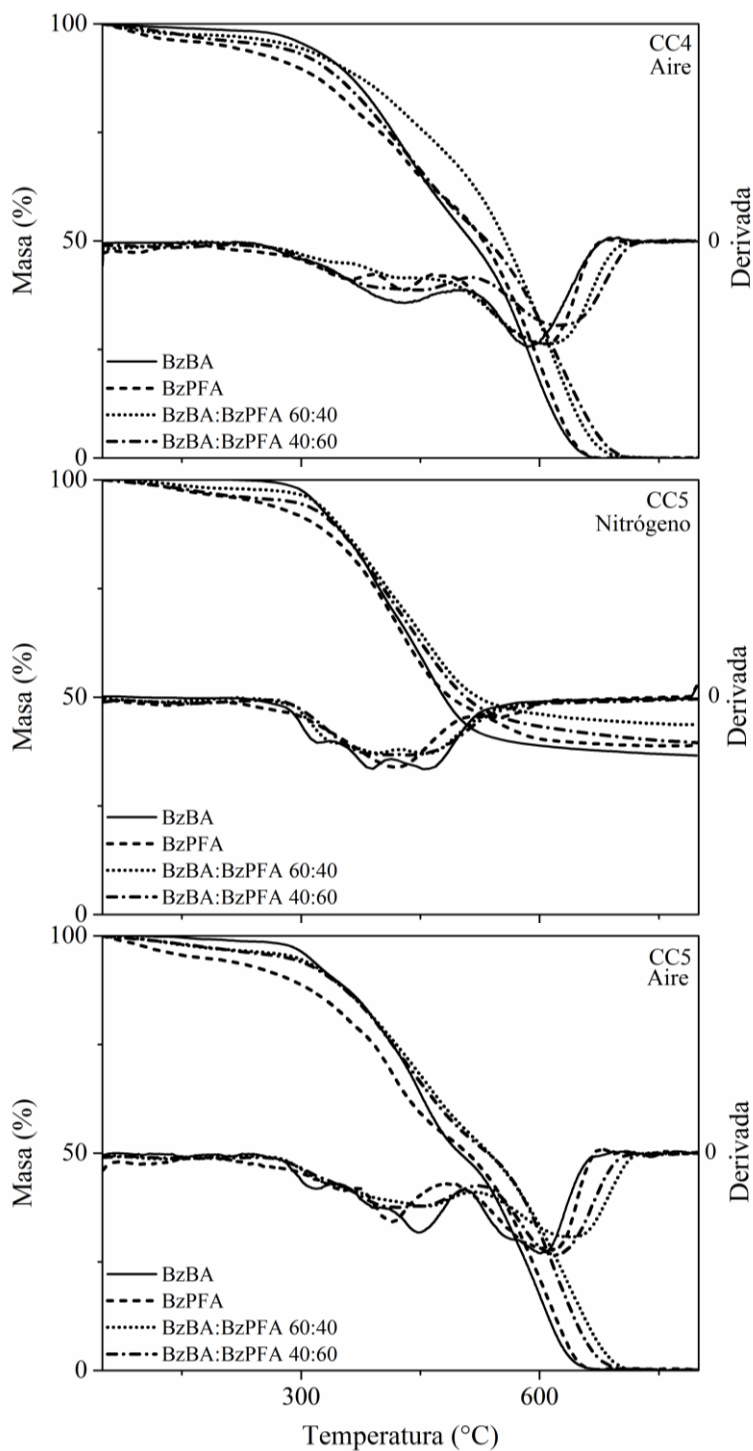
<sup>c</sup> Temperatura de la tasa máxima de pérdida de masa.

<sup>d</sup> Char a 600 °C.

<sup>e</sup> Char a 800 °C.



**Fig. 3.16.** Termogramas obtenidos por TGA de los materiales.



**Fig. 3.16.** Termogramas obtenidos por TGA de los materiales (continuación).

### 3.4. Conclusiones

Se sintetizó la BzPFA conteniendo grupos ácido carboxílico en su estructura. Se obtuvo una mezcla de monómero y oligómeros que fue caracterizada por SEC, FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ . Se obtuvo un  $M_w$  de  $51165 \text{ g mol}^{-1}$

Los resultados del seguimiento del curado por FTIR y DSC mostraron que la BzPFA y las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y BzBA:BzPFA 40:60 curan a temperaturas más bajas con respecto a la convencional BzBA. Esto se atribuye a la reactividad de los grupos funcionales ácidos y grupos fenólicos que se comportan como iniciadores catiónicos de la reacción de apertura del anillo de oxazina. Además, se verificó mediante diferentes técnicas la existencia de más de un mecanismo químico durante el curado, principalmente dos. El primero implica la apertura del anillo de oxazina conduciendo a la formación de una red tridimensional de puentes de Mannich fenólicos. El segundo se asocia a la esterificación por condensación entre los grupos ácido carboxílico y los grupos fenólicos.

A partir de los resultados de las mediciones realizadas durante el curado (conversión, fracción soluble y  $M_w$ ) se determinó el punto de gelificación en un rango de conversión de 0,09-0,31, indicando que el curado de las mezclas tiene lugar a menores conversiones. Además, se verificó que el mecanismo de curado involucrado hasta el punto de gelificación se debe solo a la apertura del anillo de oxazina.

Los nuevos materiales obtenidos a partir de las mezclas BzBA:BzPFA (60:40 y 40:60) presentaron propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas, mejoradas respecto a la convencional BzBA incluso a temperaturas de curado relativamente bajas. Estos resultados se asocian principalmente a la red entrecruzada por enlaces éster que promueven una mayor rigidez en los nuevos materiales. Sin embargo, la absorción de agua de estos materiales pareciera ser una limitación para su aplicación, lo que implica una selección adecuada de las condiciones de curado y de la composición química de las mezclas en función al posterior desempeño de los materiales obtenidos.



**Capítulo IV: Estudio Comparativo de Sistemas  
Termoestables Basados en Benzoxazinas Mono- y  
Bifuncionales Modificadas con Anhídrido Maleico**





## 4.1. Introducción

Como se ha expuesto previamente, numerosos estudios han revelado que, desde el punto de vista de las propiedades finales y aplicaciones específicas, es posible desarrollar PBzs hechas a medida a partir de mezclas de diferentes monómeros o bien mediante la incorporación de grupos funcionales especiales en sus estructuras<sup>14,22-24,29,134</sup>. Entre las numerosas Bzs desarrolladas, las derivadas del BPA son las más estudiadas para la obtención de materiales. Las PBzs comparadas con otras resinas presentan buenas propiedades ignífugas. Con el propósito de aumentar la eficiencia de esta propiedad se incorporaron otros grupos funcionales a su estructura química, tales como: fosfatos, óxidos de fosfinas y silicio<sup>100,135</sup>. Alternativamente, se prepararon híbridos de PBzs con una dispersión homogénea de trimetoxisilano como así también se ha estudiado el agregado de nanopartículas de hidróxido de magnesio<sup>57</sup>. De estos estudios se concluye que los sistemas más eficaces para mejorar las propiedades ignífugas son los fosforados pero conducen a propiedades termomecánicas inferiores. Con respecto a los sistemas con siloxanos mejoraron sus propiedades térmicas y mecánicas pero no hubo efecto en las propiedades de retardancia a la llama<sup>57</sup>. En cuanto a los sistemas fosforados, durante el proceso de combustión, liberaron mayor cantidad de monóxido de carbono que los sililados y los convencionales<sup>81</sup>. Otros grupos que han sido incorporados en las Bzs a fin de mejorar sus propiedades térmicas, su resistencia y su rigidez son: propargilo<sup>14,116</sup>, alilo<sup>92,134</sup>, nitrilo<sup>136</sup>, maleimida<sup>84</sup>, oxazolina<sup>137</sup> y alcohol<sup>138,139</sup>. Agag et al. (2001)<sup>14</sup> sintetizaron diferentes Bzs conteniendo grupos propargilo en las estructuras y las propiedades de sus polímeros fueron estudiadas. Los valores de las Tgs de los sistemas conteniendo propargilo fueron 100 °C superiores a sus análogos; y los módulos de almacenamiento y estabilidad térmica resultaron también mayores. Liu et al. (2015)<sup>92</sup> sintetizaron y caracterizaron un oligómero de Bz con grupos alilo empleando anhídrido maleico y un iniciador de radicales libres. El material que obtuvieron exhibió excelentes propiedades térmicas y mecánicas.

Además, la facilidad que tienen las resinas de Bzs para formar mezclas homogéneas con otras resinas ofrece una nueva clase de sistema con interesantes propiedades. Por

ejemplo, la copolimerización de las Bzs con resinas epoxi se considera una alternativa potencial para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas, como así también la retardancia a la llama. Spontón et al. (2008)<sup>81</sup> desarrollaron distintos materiales a partir de mezclas de resinas epoxi con BzBA obteniendo excelentes propiedades térmicas con una pérdida de peso del 5% a los 341 °C, comparado a los 313 °C de la BzBA, mejorando también la retardancia a la llama. Rimdusit et al. (2017)<sup>140</sup> incrementaron la tenacidad de la BzBA por copolimerización con isoforona y prepolímeros de uretano. Esta tenacidad se incrementó por la adición de segmentos moleculares flexibles asociados al prepolímero. La Tg de estos sistemas PBz/Poliuretanos resultó ser de 220 °C, siendo mayor que la de la BzBA (168 °C). En este sistema los hidroxilos generados en la apertura del anillo reaccionaron con los grupos isocianato, esta interacción resultó también en un aumento en la densidad de entrecruzamiento de las PBzs.

Por otro lado, Andreu et al. (2008)<sup>120</sup> estudiaron la polimerización térmica mediante DSC de tres monómeros de Bzs conteniendo ácidos carboxílico en sus estructuras. Ellos concluyeron que los grupos ácido carboxílico no sólo catalizan la reacción de apertura del anillo de las Bzs sino también aumentan la estabilidad térmica de los materiales. Ellos, lograron establecer una relación entre la presencia de grupos carboxílicos en los materiales y el comportamiento de retardo a la llama.

Punuch et al. (2014)<sup>141</sup> prepararon mezclas de BzBA con anhídrido maleico disueltos en *N,N*-dimetilformamida. Estas mezclas de monómeros miscibles fueron curadas térmicamente, usando un perfil de: 150 °C, 1 h; 170 °C, 1 h; 190 °C, 1 h; 210 °C, 1 h; 230 °C, 2 h; y 240 °C, 1 h generando films transparentes. Mediante FTIR, corroboraron la formación de enlaces éster entre grupos hidroxilo de la PBz y el grupo carbonilo del anhídrido maleico, dando como resultado una mayor flexibilidad que la BzBA. Además, demostraron que los módulos de almacenamiento (E') y Tgs de los films aumentan con el contenido de anhídrido maleico, y observaron una única Tg en los sistemas, lo que indicó que no hay separación de fases. El análisis por DMTA del polímero obtenido con una relación estequiométrica de BzBA: anhídrido maleico 1:1 reveló un E' en el estado vítreo

(30 °C) de 3,91 GPa, y una Tg de 200 °C; el valor del E' reportado para la BzBA es de 2,57 GPa. Además, el TGA demostró que la incorporación de anhídrido maleico aumenta la estabilidad térmica del material y el resto carbonado.

El anhídrido maleico es un reactivo económico y muy utilizado en la industria de los polímeros debido a la reactividad del doble enlace. La principal aplicación industrial es en la obtención de poliésteres con glicoles y epoxis insaturados. Gilbert et al. (2018) (tal como se informó en el capítulo anterior) sintetizaron una Bz con grupos funcionales ácidos carboxílicos a partir de BPA, etanolamina y anhídrido maleico<sup>142</sup>. Además, prepararon mezclas con la BzBA, y usaron diferentes condiciones de curado. Con respecto al material BzBA:BzPFA 60:40 curado bajo la condición CC2 obtuvieron Tgs de 200 °C, pero una absorción de agua del 20%. Con la condición de curado CC5 obtuvieron una Tg de alrededor de 250 °C, un E' en estado caucho de 230 MPa y una absorción de agua similar a la BzBA. También, se obtuvo una estabilidad y degradación térmica mejorada respecto a la BzBA, la mejora en las propiedades se asocia al entrecruzamiento por enlaces ésteres.

En la industria de los polímeros, los compuestos orgánicos fenólicos, en particular el fenol, es conocido como el reactivo más importante en la obtención de resoles. Debido a la estructura química aromática estas resinas presentan buenas características aislantes, resistencias térmica y a la llama (ignífugas), por lo que son ampliamente utilizadas en la industria eléctrica y electrónica. Sin embargo, son materiales quebradizos. También durante su curado liberan subproductos como: agua, formaldehído, amoníaco y aminas. Estos volátiles son un inconveniente ya que producen microporos en su estructura, empeorando las propiedades finales. Para mejorar estas propiedades se desarrollaron Bzs a partir de fenol y diferentes aminas primarias alifáticas o aromáticas. Wang et al. (2000)<sup>67</sup> e Ishida y Sanders (2000)<sup>49</sup> demostraron que las Bzs basadas en compuestos fenólicos con la posición *para* libre respecto al fenol es otro sitio reactivo para el inicio de la polimerización, pero en menor extensión que la posición *orto*. Cuando estas Bzs son curadas térmicamente, corroboraron que la inserción de los monómeros se da tanto en la posición *orto* como la *para*. También, demostraron que la PBz basada en fenol y anilina curada arriba de 200 °C

durante tiempos largos, además de la formación de puentes de Mannich fenólicos se generan puentes de Mannich arilamina y metilenos pero en bajas proporciones. Indicaron que los puentes arilamina conducen a la formación de estructuras más rígidas que los puentes de Mannich fenólicos. La PBz basada en fenol y anilina exhibe propiedades superiores respecto a los materiales resoles, pero resultan ser más frágiles que los materiales de la BzBA.

En este Capítulo se estudia la síntesis y caracterización de una Bz basada en fenol y etanolamina, modificada con anhídrido maleico. Esta resina se copolimeriza con la BzBA y se investiga el curado. Finalmente se evalúan las propiedades, mecánicas térmicas y de inflamabilidad. Con fines comparativos se incluyen resultados de la BzBA y de la mezcla BzBA:BzPFA 60:40. A tales efectos, se realizaron las siguientes tareas:

- a) Síntesis del monómero BzOH a partir de fenol, paraformaldehído y etanolamina en una relación molar 1:2:1 y su caracterización por FTIR y RMN.
- b) Síntesis de la nueva BzFA a partir de BzOH y anhídrido maleico en una relación molar 1:1 y su caracterización por FTIR, RMN y SEC.
- c) Preparación de mezclas BzBA:BzFA en una relación másica de 60:40 y estudio de la reacción de entrecruzamiento por FTIR, DSC, SEC y fracción soluble.
- d) Preparación de materiales empleando la condición de curado CC5; y la evaluación de las propiedades viscoelásticas, térmicas, ignífugas y morfológicas.

## **4.2. Trabajo Experimental**

### **4.2.1. Materiales**

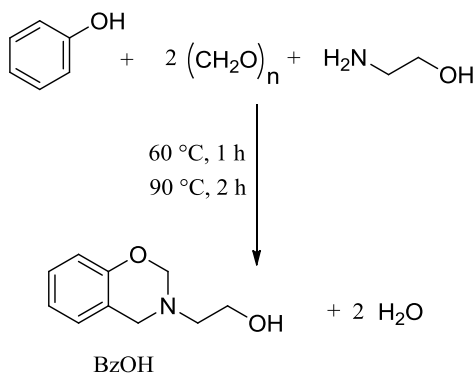
Los siguientes reactivos químicos fueron adquiridos de las fuentes indicadas: anhídrido maleico ( $\geq 99\%$ ), de Merck; etanolamina ( $\geq 98\%$ ), paraformaldehído ( $\geq 85\%$ ), fenol ( $\geq 85\%$ ), de Cicarelli. Todos los disolventes y reactivos usados para la caracterización se emplearon tal como se recibieron, sin purificación previa.

### 4.2.2. Síntesis de la Nueva BzFA

#### **Primera Etapa: Síntesis de 3-(2-hidroxietil)-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazinil (BzOH)**

En una primera etapa, se sintetizó el monómero BzOH mediante una reacción de tipo Mannich; a partir de: fenol, paraformaldehído y etanolamina, empleando una relación molar 1:2:1 (Esquema 4.1). Se evaluaron diferentes procedimientos para la de adición de los reactivos, como así también los rendimientos al realizar reacciones en masa y solución. Para la extracción de los monómeros, se probaron diversos métodos modificando la concentración de álcali y el tipo de sal. A continuación, se describen las condiciones de reacción que condujeron a maximizar el rendimiento y a obtener la mayor pureza.

En un reactor de 250 mL provisto con agitación mecánica, se añadió paraformaldehído (6,81 g, 0,227 mol) y etanolamina (6,92 g, 0,113 mol). Se calentó la mezcla a 60 pc durante 1 h. Luego, se incorporó fenol (10,60 g, 0,113 mol) y se llevó la temperatura a 90 °C. El tiempo total de reacción fue de 3 h. Para minimizar la cantidad de oligómeros se llevó a cabo el proceso de extracción con hidróxido de sodio.



**Esquema 4.1.** Síntesis del monómero BzOH.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380 (estiramiento O-H), 2960 (estiramiento  $-\text{CH}_2$ ), 1610 (estiramiento  $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1500 (estiramiento  $\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1260 (estiramiento asimétrico C-O-C), 1120 (estiramiento asimétrico C-N-C), 1060 (estiramiento C-O del alcohol), 945

(estiramiento O C del anillo de oxazina y modos vibracionales del anillo fenólico), 820 (estiramiento simétrico C-N-C), 752 (estiramiento N-C<sub>Ar</sub>).

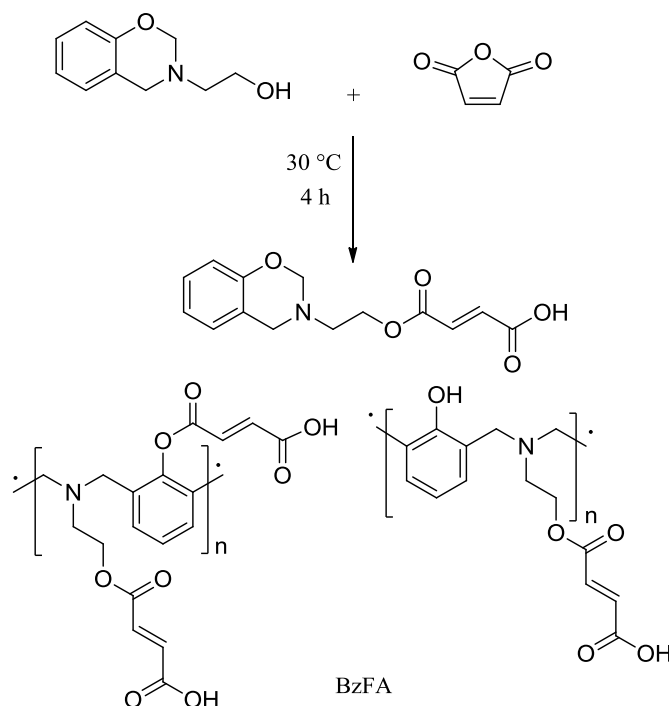
<sup>1</sup>H-RMN (DMSO, δ (ppm)): 7,08 - 6,70 (4H, Ar); 4.81 (2H, O-CH<sub>2</sub>-N); 3.69 (2H, Ar-CH<sub>2</sub>-N); 3,52 (2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH); 2,73 (2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 2,52 (1H, CH<sub>2</sub>-OH).

<sup>13</sup>C-RMN (DMSO, δ (ppm)): 154,4; 128,0; 127,0; 120,2; 116,6; 82,8; 60,6; 53,5; 50,6.

### ***Segunda Etapa: Síntesis de BzFA***

Se sintetizó la BzFA a partir de BzOH y anhídrido maleico empleando una relación estequiométrica de oxazina : anhídrido maleico (Esquema 4.2). Esta reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas (5, 30 y 75 °C) usando diferentes solventes (cloroformo y dioxano) a fin de estudiar su efecto sobre el rendimiento. No se observaron diferencias significativas en el rendimiento.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de 250 mL, provisto con agitación magnética en condiciones inertes a 30 °C durante 4 h usando cloroformo como solvente. A tales efectos, fueron añadidos: cloroformo seco (30 mL), BzOH (10,03 g, 0,056 mol) y anhídrido maleico (5,49 g, 0,056 mol), el producto se filtró y se secó a vacío. Como resultado de esta síntesis se obtuvo una mezcla de monómero y especies oligoméricas denominada BzFA (Esquema 4.2).



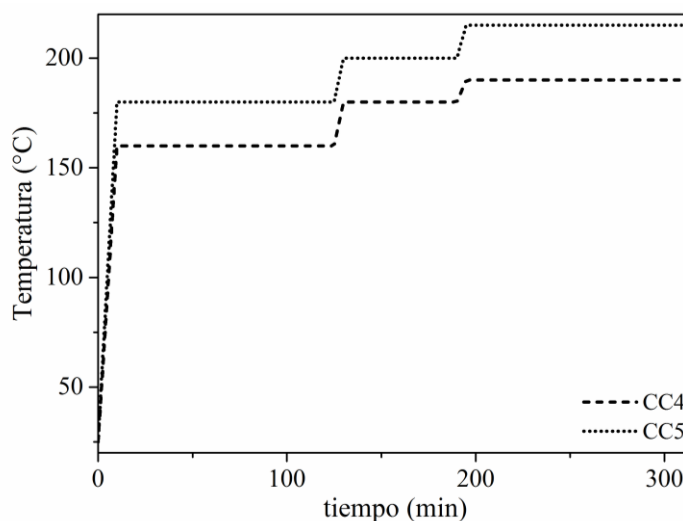
**Esquema 4.2.** Síntesis de la nueva BzFA.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380-3000 (estiramiento O-H fenólicos libres, -C-O—H ácidos carboxílicos, enlaces por puentes de hidrógenos 3000-2960 (estiramiento asimétrico y simétrico  $-\text{CH}_2$ ), 1710 (estiramiento C=O, éster), 1610 (estiramiento C=O, ácido carboxílico), 1600 (estiramiento  $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1500 (estiramiento  $\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1450 (flexión en el plano C-O-H ácido carboxílico), 1260 (estiramiento asimétrico C-O-C), 1250 (estiramiento C-O, ácido carboxílico), 1120 (estiramiento asimétrico C-N-C), 1060 (estiramiento C-O del alcohol).

### 4.2.3. Reacciones de Entrecruzamiento

La mezcla BzBA:BzFA se preparó por disolución de las Bzs utilizando una relación en peso de 60:40. A tal efecto, se agregaron 9,2 g de monómero BzBA, 25 mL de cloruro de metileno, 6,1 g de BzFA y 15 mL de etanol a un matraz de 50 mL. Luego, la solución resultante se mezcló mediante sonicación durante 3 h y se evaporaron los disolventes a temperatura ambiente a vacío.

Las reacciones de curado de BzFA y BzBA:BzFA 60:40 se siguieron por DSC dinámico empleando una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en un rango de temperatura de 30 a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Esquema 4.3). Para estudiar el proceso de curado y seguir su evolución se utilizó la condición CC4 (Fig.4.1). A lo largo de la reacción se tomaron muestras, se caracterizaron por FTIR, SEC y se sometieron a un proceso de extracción a fin de determinar la fracción soluble.



**Fig. 4.1.** Condiciones de curado empleadas: CC4 ( $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h y  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h) y CC5 ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h y  $215\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h).

A fin de analizar la absorción de agua, las propiedades viscoelástica, térmicas y morfológicas, los materiales se moldearon por compresión en la prensa hidráulica manual previamente descrita; empleando los perfiles de temperatura CC5 (Fig. 4.1).

Se analizó la inflamabilidad de las muestras por el Test UL-94 de Underwriters Laboratories, que es un método similar a los estándares de American Society for Testing and Materials (ASTM) o National Fire Protection Association (NFPA). Cada muestra se colgó verticalmente, colocando debajo un algodón, y se sometió a dos igniciones de 10 segundos con una llama de mechero Bunsen de 25 mm de longitud. La separación entre la parte superior del mechero y la parte inferior de la muestra debe ser 10 mm. Después de la primera ignición, la llama se eliminó y se registró el tiempo de autoextinción del material ( $t_1$ ). Se realizó una segunda ignición, registrándose nuevamente el tiempo de autoextinción



( $t_2$ ). Finalmente, se comprobó si hubo goteo sobre el algodón. A tales efectos, se obtiene una clasificación V-0 cuando los tiempos de autoextinción,  $t_1$  y  $t_2$  para cada ensayo son menores o iguales a 10 segundos y no se observa goteo. La clasificación es V-1 cuando los tiempos de autoextinción son menores o iguales a 30 segundos y no se observa goteo y es V-2 cuando siendo los tiempos de autoextinción son menores o iguales a 30 segundos, y se observa goteo.

#### 4.2.5. Equipamiento

Con respecto a los estudios llevados cabo mediante: FTIR, SEC, DSC, TGA, INSTRON, RMN y SEM; se empleó el equipamiento y las condiciones detallados en los Capítulos II y III.

### 4.3. Resultados

#### 4.3.1. Síntesis y Caracterización de las BzFA

La síntesis de la BzFA se llevó a cabo siguiendo un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa, se obtuvo el monómero BzOH, en primer lugar, la amina primaria y el paraformaldehído reaccionan para formar *N,N*-dihidroxietanolamina. Luego, la *N,N*-dihidroxietanolamina reaccionó con la posición *orto* del fenol liberando una molécula de agua. Finalmente, el compuesto se cicló liberando otra molécula de agua. Los pesos moleculares medios obtenidos por SEC de la BzOH confirmaron la formación de especies oligoméricas durante la síntesis. La formación de oligómeros está asociada a la basicidad de la etanolamina, a los grupos alcohol de la estructura y a la presencia de impurezas que promueven la apertura del anillo a temperaturas más bajas. El monómero se purificó mediante un proceso de extracción en medio básico de hidróxido de sodio 0.1N, obteniendo un 82% de rendimiento. La estructura química del monómero se verificó por FTIR y RMN.

En la Fig. 4.2 se muestra el espectro FTIR de la BzOH. Las intensidades de absorbancia centradas a 3380 y 2960  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los grupos -OH y  $\text{CH}_2$ ,

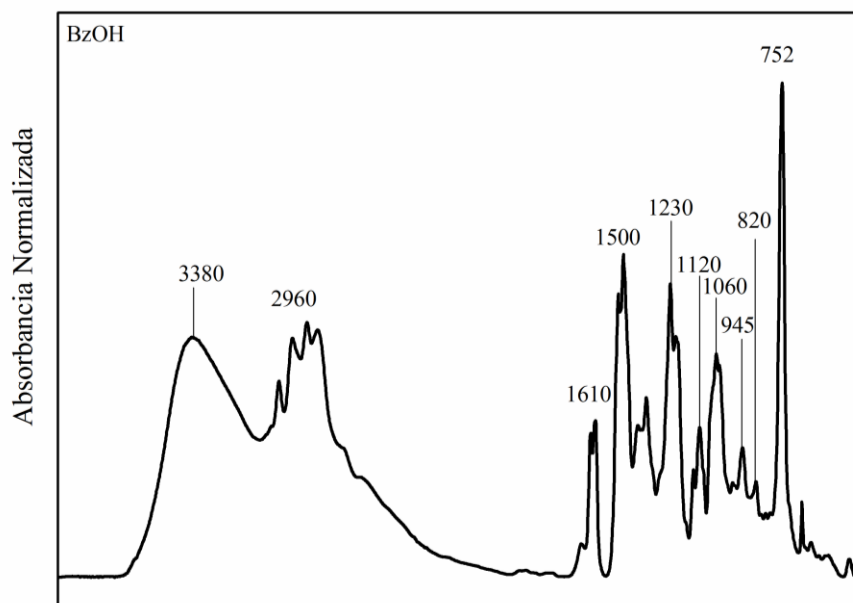
respectivamente. También se observan las bandas a  $1060$  y  $945\text{ cm}^{-1}$  características del alcohol y del anillo de oxazina, respectivamente.

En la Fig. 4.3 se exponen los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  de BzOH y la asignación de las señales. En el espectro de  $^1\text{H}$  (Fig. 4.3a) se observan las señales correspondientes a protones aromáticos entre  $7,08$  y  $6,70$  ppm; y los singletes a  $4,81$  y  $3,69$  ppm asignados a  $\text{O-CH}_2\text{-N}$  y  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$  del anillo de oxazina, respectivamente. Además, se observan las señales a  $3,52$  y  $2,73$  ppm correspondientes a los tripletes de hidrógeno de los grupos metileno alifático. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 4.3b) aparecen los carbonos metilenos del anillo de oxazina a  $50,6$  y  $82,7$  ppm. También, se aprecian las señales de los carbonos aromáticos entre  $119$ - $160$  ppm.

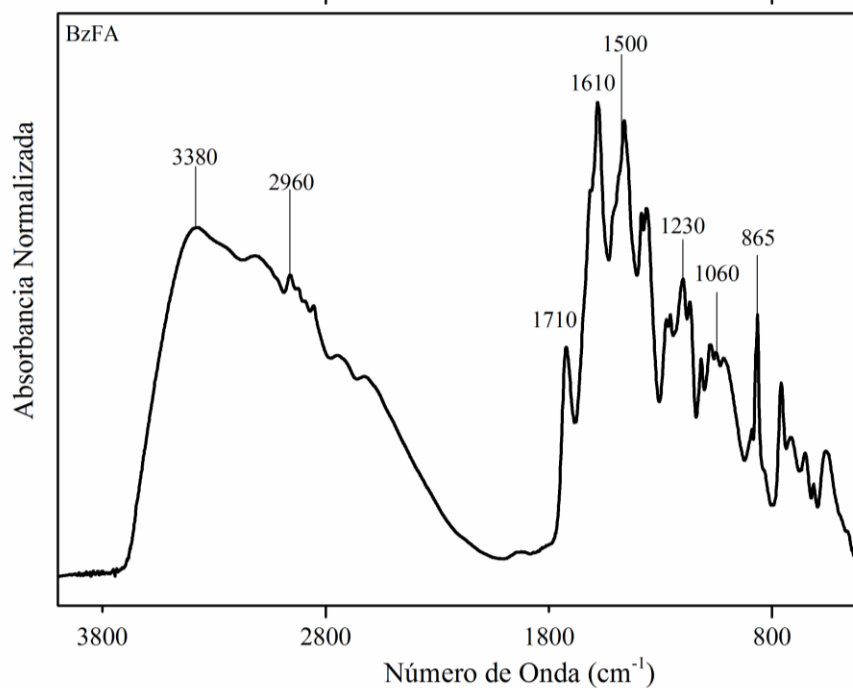
En una segunda etapa, la reacción entre BzOH con anhídrido maleico en una relación estequiométrica de oxazina : anhídrido maleico (1:1), permitió la incorporación de los grupos ácidos carboxílico en el monómero, obteniendo la BzFA (Esquema 4.2).

En el espectro FTIR del nuevo compuesto BzFA (Fig. 4.2b) es posible notar que la banda característica del anillo de oxazina ( $945\text{ cm}^{-1}$ ) es insignificante. De acuerdo con los resultados reportados por Ishida<sup>92</sup>, la ausencia de esta banda indica la apertura del anillo de oxazina. Además, nótese que la banda a  $1060\text{ cm}^{-1}$  atribuida al grupo alcohol en la BzOH disminuyó, esto se debe a que este grupo reacciona con anhídrido maleico. Otras bandas que confirman la incorporación del anhídrido maleico son a  $1610$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$  asociadas a grupos ácido carboxílico y éster, respectivamente.

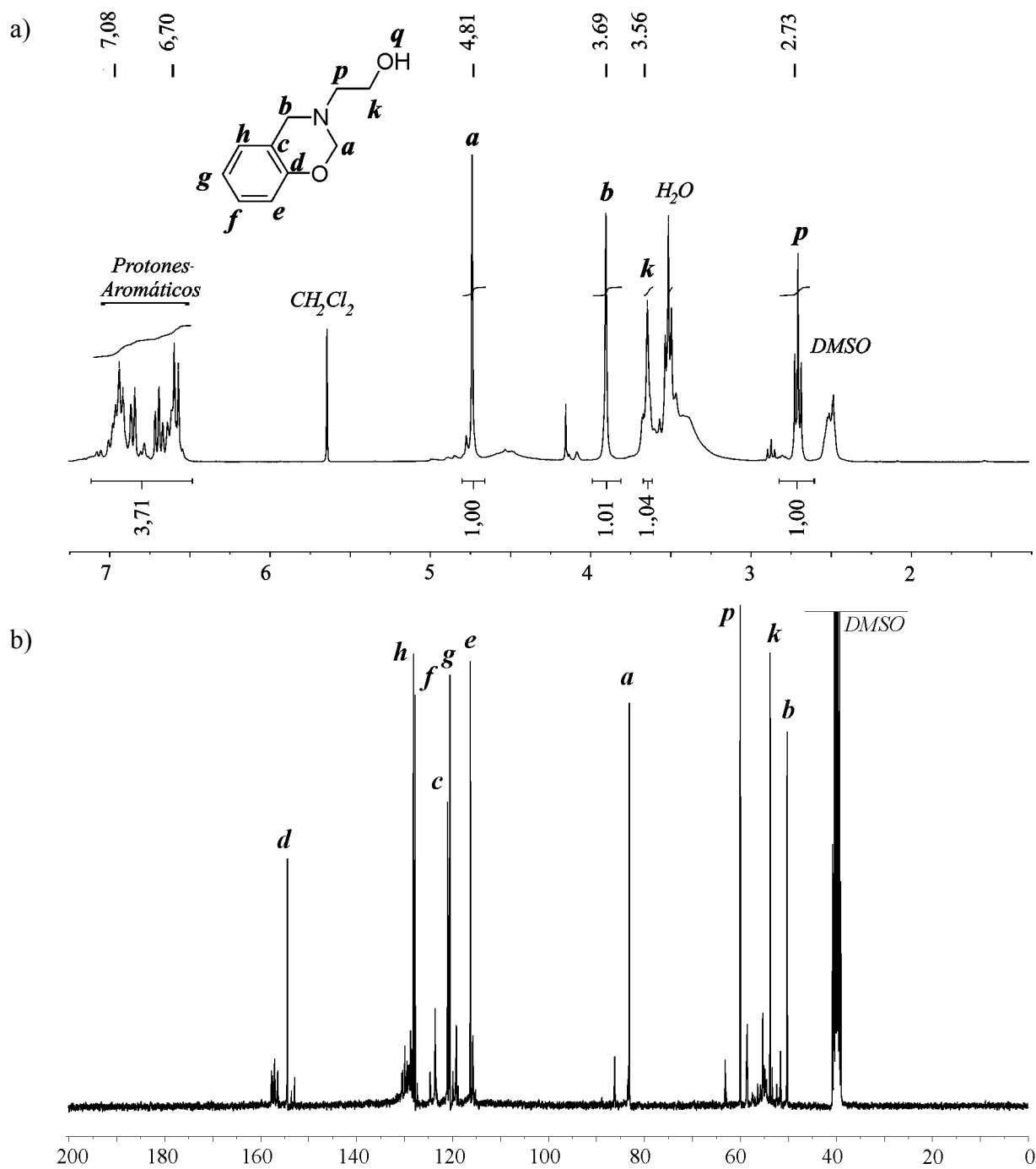
a)



b)



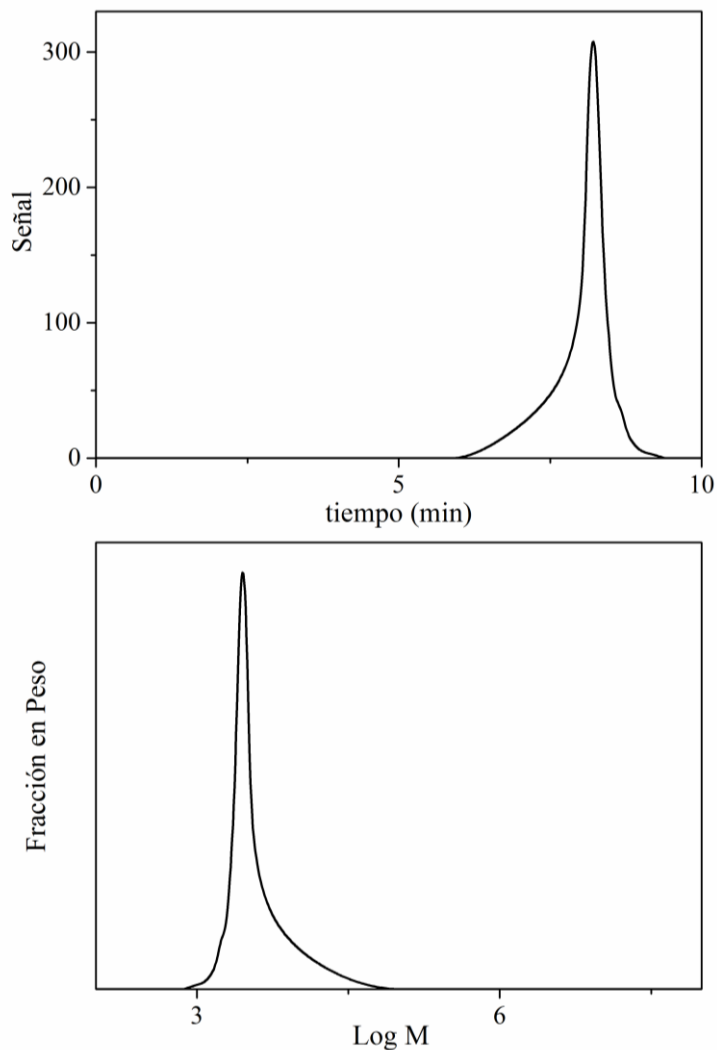
**Fig. 4.2.** Espectro de FTIR de: a) BzOH; b) BzFA.



**Fig. 4.3.** Espectros de RMN de: a)  $^1H$ ; y b)  $^{13}C$  de la BzOH.

Los pesos moleculares medio en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) de la BzFA medidos por SEC (Fig. 4.4) resultaron ser de  $4933 \text{ g mol}^{-1}$  y  $1393 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente; lo que

revela la formación de especies oligoméricas que se atribuyen a la reactividad del anhídrido maleico y de los grupos ácidos formados en la segunda etapa de la reacción.



**Fig. 4.4.** Curva de elución y distribución de pesos moleculares obtenidos por SEC de la BzFA.

### 4.3.2. Reacciones de Entrecruzamiento

Las reacciones de curado de la BzFA y de la mezcla BzBA:BzFA 60:40 se siguieron por DSC, los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 4.1 y Fig. 4.5. Los termogramas de la BzBA, BzPFA y de la mezcla BzBA:BzPFA 60:40 han sido incluidos con fines comparativos.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos por DSC.

Sistema	Relación Másica (%)	DSC	
		$T_{\text{onset}}^a$ (°C)	$T_{\text{max}}^b$ (°C)
<b>BzBA</b>	–	160	240
<b>BzFA</b>	–	135	215
<b>BzPFA</b>	–	140	220
<b>BzBA:BzFA</b>	60:40	100	210
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	130	220

<sup>a</sup> Temperatura inicial de la exoterma de entrecruzamiento.

<sup>b</sup> Temperatura de máximo de la exoterma de curado.

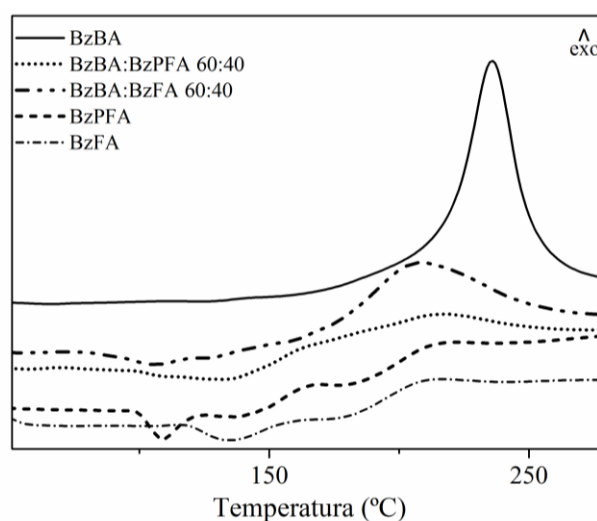
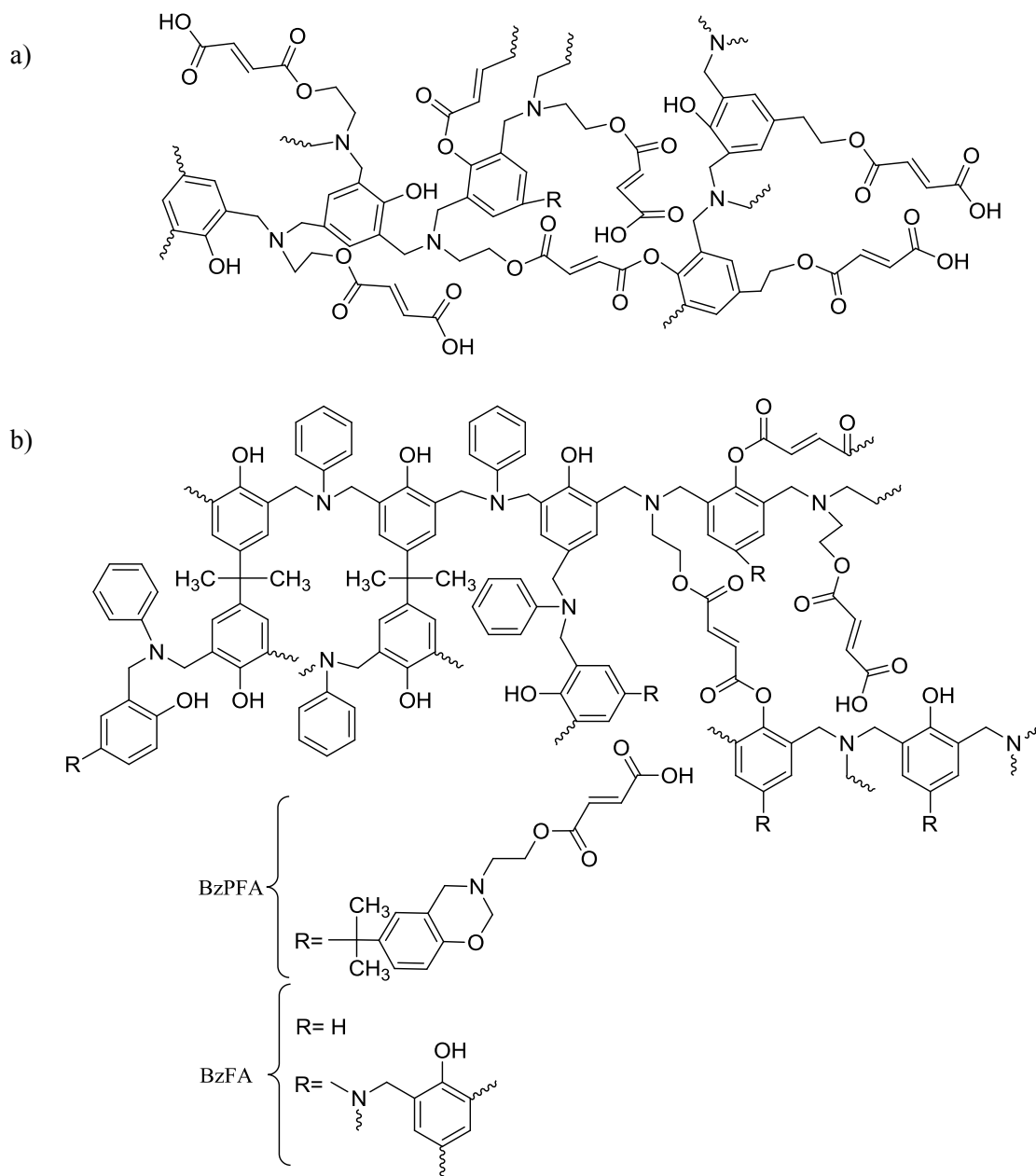


Fig. 4.5. Termogramas de curado obtenidos por DSC (10 °C min<sup>-1</sup>).

Como se ha expuesto en el Capítulo II, la exoterma de la BzBA exhibe un máximo centrado a 240 °C, indicando un mecanismo dominante de curado, que se debe a la reacción de apertura del anillo<sup>57</sup>. Puede apreciarse también que tanto la BzFA como la BzPFA presentan T<sub>gs</sub> alrededor de 100 °C, y que sus entalpías residuales comienzan a 135 °C y 140 °C, respectivamente. Ambos compuestos exhiben más de un proceso de curado. Como la estructura química de estos compuestos es similar se puede decir que el primer proceso de curado se debe a la apertura del anillo de la oxazina residual, existente aún en el compuesto, mientras que el segundo está asociado a las reacciones de esterificación entre grupos ácidos carboxílicos con los grupos fenólicos. Las mezclas BzBA:BzFA 60:40 y BzBA:BzPFA 60:40 comienzan a curar a una temperatura inferior a la BzBA, con máximos ( $T_{\text{max}}$ ) centrados en 210 y 220 °C, respectivamente. Estos resultados revelan el efecto

catalítico de los grupos ácido carboxílico y grupos fenólicos. También las mezclas presentan múltiples procesos de reacción, principalmente dos (Esquema 4.3).



**Esquema 4.3.** Red entrecruzada de los nuevos materiales: a) homopolímero BzFA; y b) mezclas BzBA:BzFA y BzBA:BzPFA.

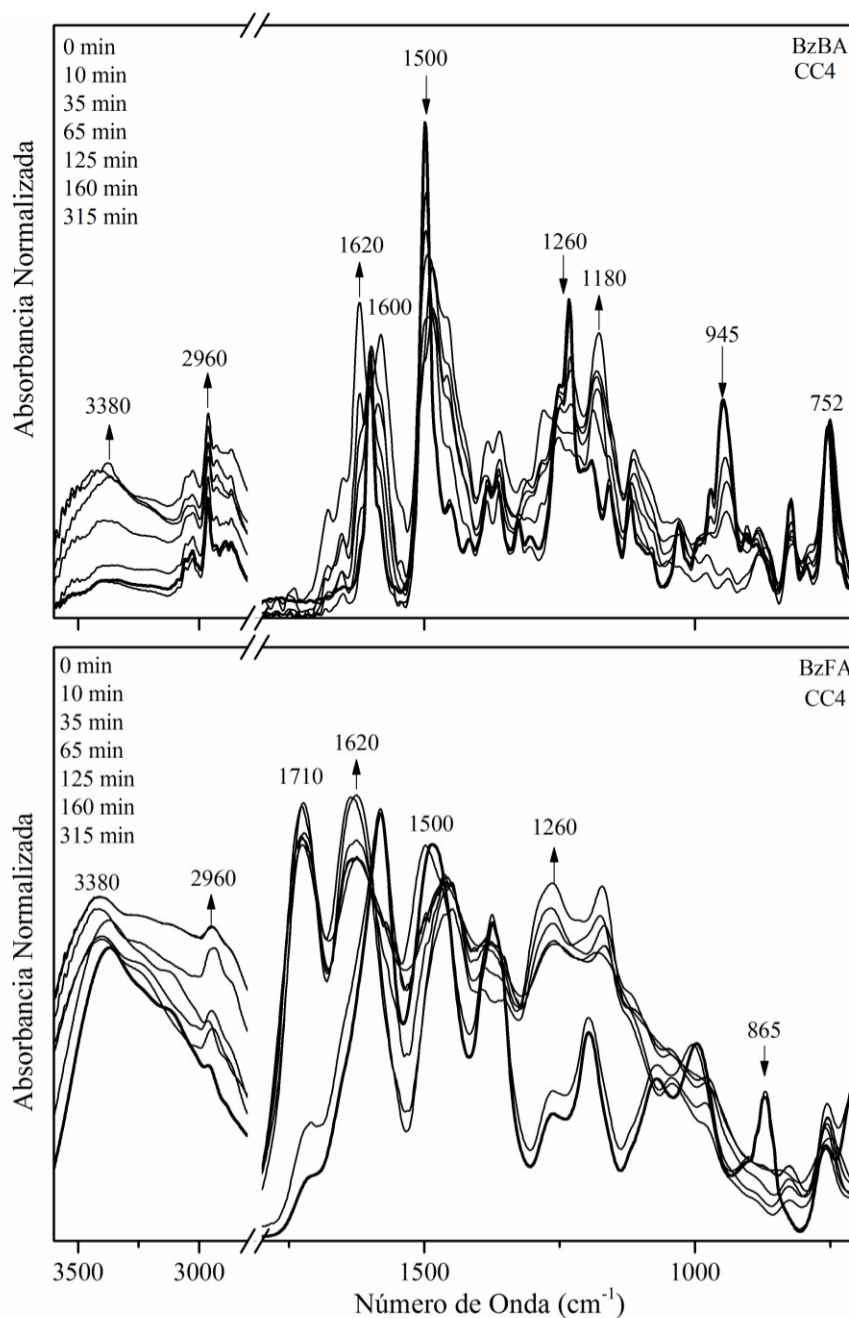
En la Fig. 4.6 se muestran los espectros de FTIR del seguimiento de curado, bajo la condición CC4, de la BzFA y de la mezcla BzBA:BzFA 60:40, y a fines comparativos la BzBA y BzBA:BzPFA 60:40.

Para el caso particular de la mezcla BzBA:BzFA 60:40, la banda correspondiente al estiramiento C-N ( $752\text{ cm}^{-1}$ ) se usó para normalizar los espectros<sup>59,86</sup>. Sin embargo, no fue posible utilizar esta banda para normalizar los espectros de la BzFA. Con respecto a la BzFA (Fig. 4.6) se puede notar un cambio significativo en las bandas al inicio de la reacción. Luego, a los 10 minutos de curado los espectros presentan una variación progresiva de las absorbancias. La banda centrada a  $1500\text{ cm}^{-1}$  es característica al anillo aromático disustituído como al trisustituído, esta banda a los 10 minutos se corre a menores número de onda. Este resultado se asocia a la sustitución de la posición *orto* y *para* del anillo aromático, obteniendo una estructura tetrasustituída (esquema 4.3). La banda a  $1260\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a la apertura del anillo de la oxazina y a la formación de una red por puentes de Mannich fenólicos. También, se distingue un aumento y ensanchamiento de las bandas centradas a  $1710\text{ cm}^{-1}$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ , esta variación se atribuye a la esterificación entre los grupos ácido con los grupos fenólicos, y a enlaces por puentes de hidrógeno, como así también a la formación de los puentes de Mannich, tal como se muestra en el Esquema 4.3<sup>a</sup>. Además, se observa un aumento de las bandas entre  $2900$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  el cual se relaciona al incremento de grupos hidroxilos y de puentes de hidrógeno. De acuerdo con los resultados de DSC el curado de este compuesto exhibe más de un mecanismos químico, confirmándose principalmente dos.

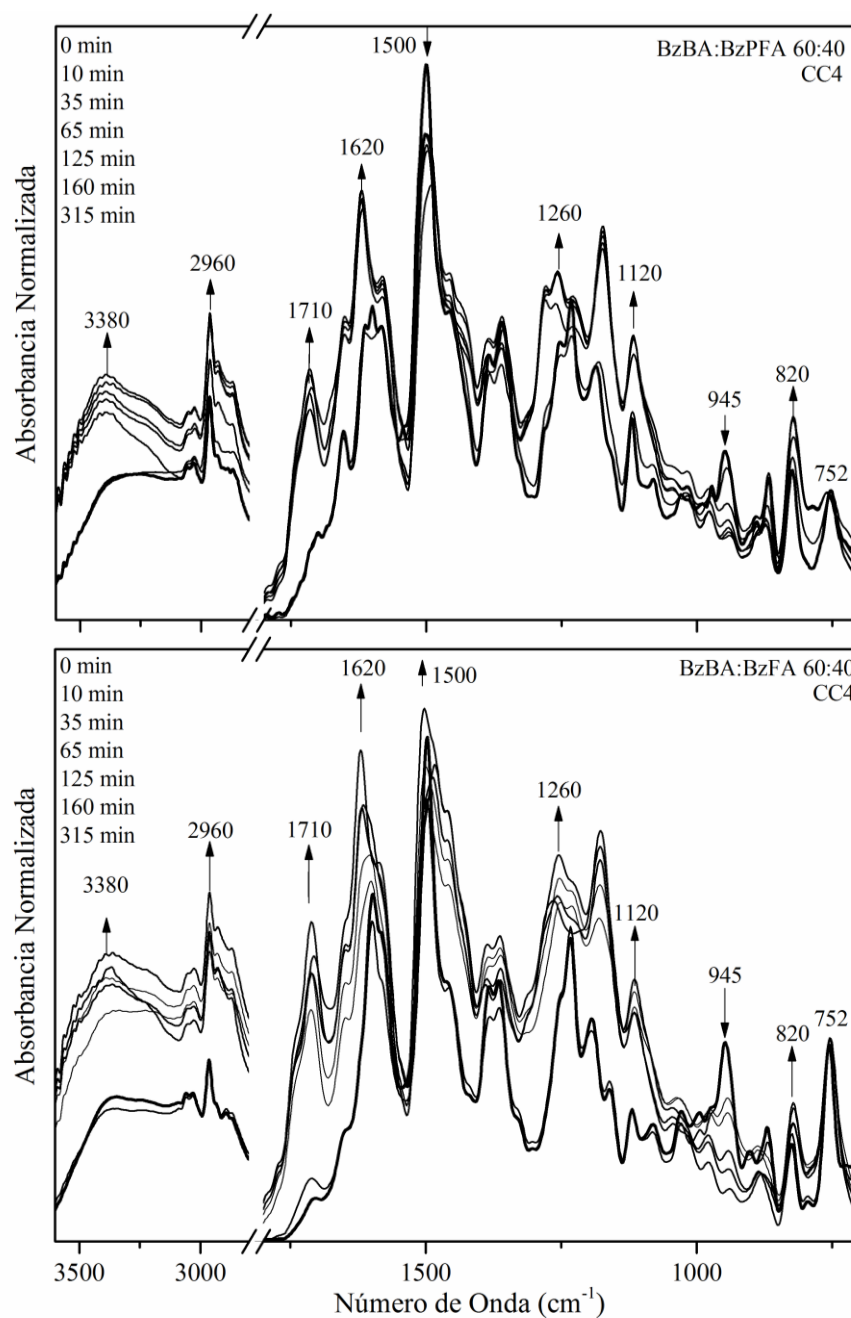
A partir del análisis de los espectros de mezclas, se puede observar una gran variación entre los 10 y 35 minutos de curado. Se nota un aumento a  $1710\text{ cm}^{-1}$  y un ensanchamiento a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , atribuidos a la esterificación. Además se distingue al inicio de la reacción una gran disminución de la banda característica al anillo de oxazina ( $945\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica el efecto catalítico de los grupos ácido carboxílico. Luego de los 35 minutos la disminución es menor y progresiva. La conversión se calculó en relación a la disminución de esta banda. En la Tabla 4.2 se recogen los resultados de este análisis. Además, se observa un aumento



de la banda centrada a  $3500\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los grupos de hidroxilos y de puentes de hidrógeno. Por otro lado en la Tabla 4.2 se exponen los valores de fracción soluble y los pesos moleculares medios en peso que fueron estimados a lo largo del curado.



**Fig. 4.6.** Estudio del curado por FTIR de la BzBA, BzFA y de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y BzBA:BzFA 60:40.



**Fig. 4.6.** Estudio del curado por FTIR de la BzBA, BzFA y de las mezclas BzBA:BzPFA 60:40 y BzBA:BzFA 60:40 (continuación).

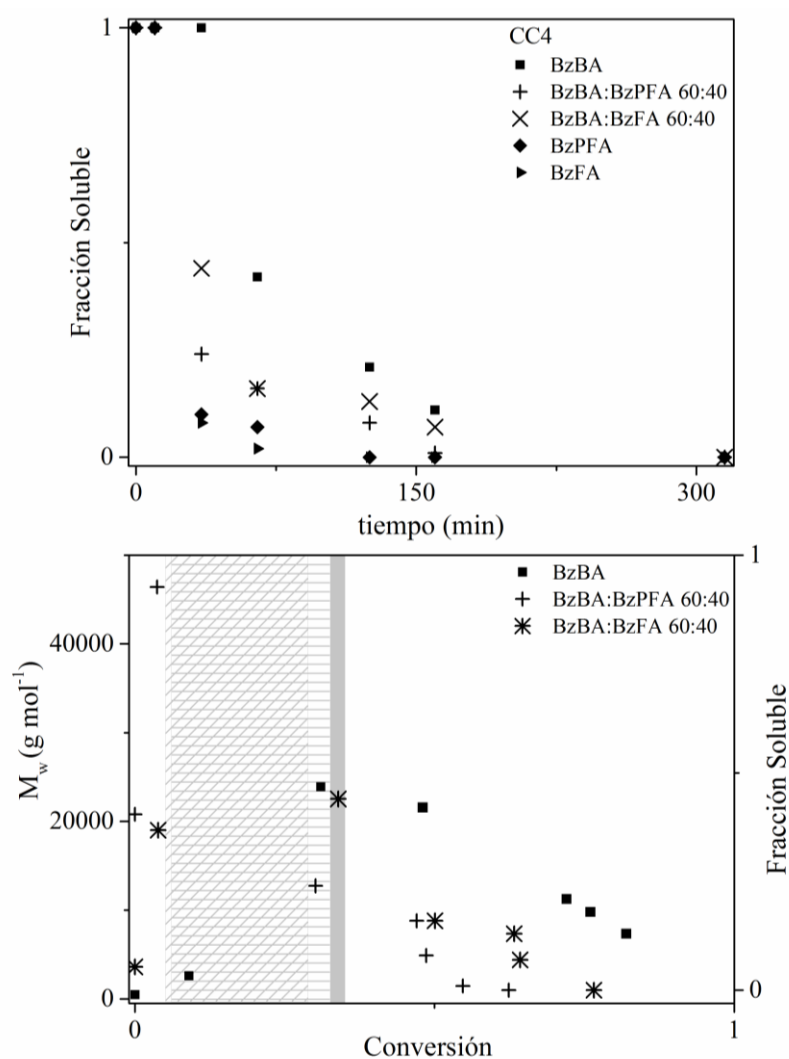
**Tabla 4.2.** Datos de las medidas obtenidas por FTIR, SEC y fracción soluble.

Temperatura (°C)	tiempo (min)	x Conversión	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$W_{Sol}$ Fracción Soluble
<b>BzFA</b>				
25	0	–	4933	1
160	10	–	7420	1
160	35	–	–	0,08
160	65	–	–	0,02
160	125	–	–	0
180	160	–	–	0
190	315	–	–	0
<b>BzBA:BzFA 60:40</b>				
25	0	0	465	1
160	10	0,09	2601	1
160	35	0,32	–	0,42
160	65	0,48	–	0,21
160	125	0,72	–	0,18
180	160	0,76	–	0,09
190	315	0,82	–	0

La Fig. 4.7 muestra la evolución de la fracción soluble en función del tiempo para la BzFA y la mezcla BzBA:BzFA 60:40 bajo la condición de curado CC4. Los valores de fracción soluble de la BzBA y de la mezcla BzBA:BzPFA 60:40 expuestos en los Capítulos II y III, respectivamente, han sido incluidos en este estudio con fines comparativos. Se puede apreciar que los sistemas de la BzFA y BzPFA exhiben similar comportamiento de fracción soluble (Fig. 4.7a). A los 35 minutos la BzFA presenta una fracción soluble de 0,08 y la mezcla una de 0,42; mientras que la BzPFA una de 0,10 y su mezcla una de 0,28. En cambio, BzBA en ese tiempo de reacción presenta 0.51 de fracción soluble. Este resultado está en concordancia con los DSC y FTIR.

La Fig. 4.7b, muestra la evolución, de los pesos moleculares medios hasta el punto de gel, como así también de la fracción soluble en función de la conversión de la BzBA, y las mezclas con BzPFA o BzFA. Se observa en gris el rango de conversión en el cual tiene

lugar el punto de gel de la BzBA. En líneas oblicuas un rango de conversión más amplio, el cual tiene lugar el punto de gel para la mezcla BzBA:BzPFA. Finalmente, en trama horizontal, el punto de gel de la mezcla BzBA:BzPFA. El punto de gel de la BzBA se encuentra en un rango de conversión de 0,32-0,35. En cambio, el punto de gel para las mezclas no se pudo determinar en un rango estrecho de conversión; sin embargo es posible afirmar que se encuentra entre 0,09 - 0,32 aproximadamente. El punto de gel para la BzBA:BzFA tiene lugar a valores de conversiones menores en relación a la BzBA, y similar al sistema BzPFA.



**Fig. 4.7.** Evolución de: a) fracción soluble en función del tiempo; y b)  $M_w$  y fracción soluble en función de la conversión.

### 4.3.3. Caracterización de los Materiales

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados de absorción de agua y del análisis por DMTA (Fig. 4.8) de los materiales curados bajo la condición CC5.

En relación a la absorción de agua (Tabla 4.3), la BzFA absorbe menos que la BzPFA, esto puede estar asociado a la concentración de ácidos carboxílicos libres. Respecto a los polímeros de las mezclas, absorben más los de la BzFA, hasta un 30%, mientras que la mezcla BzBA:BzPFA presenta una absorción de agua mucho menor. Este comportamiento se atribuye a la diferencia en la estructura química, a la proporción de ácidos carboxílicos libres y a la morfología.

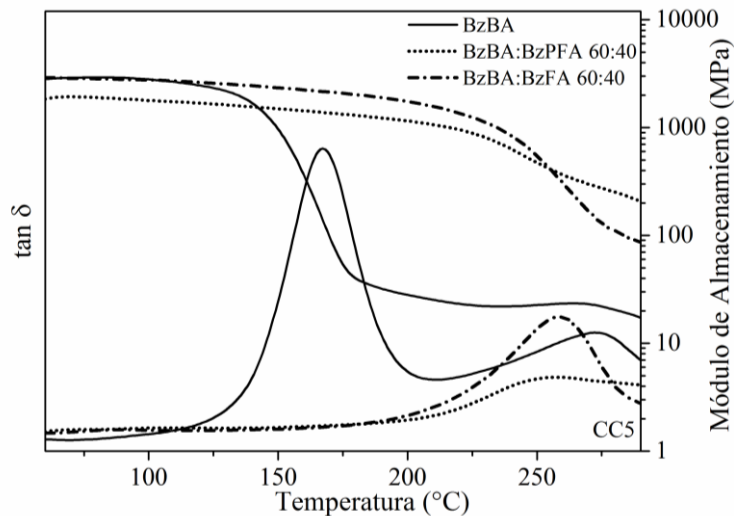
**Tabla 4.3.** Propiedades viscoelásticas de los materiales.

Material	Relación Másica (%)	Absorción de agua (%)	DMTA		
			Tg		[E'] <sup>a</sup> (MPa)
			[tan δ] (°C)	[E''] (°C)	
<b>BzBA</b>	–	1	167	150	28
<b>BzFA</b>	-	20	–	–	–
<b>BzPFA</b>	-	80	–	–	–
<b>BzBA:BzFA</b>	60:40	3	260	247	83
<b>BzBA:BzPFA</b>	60:40	30	>250	245	175

<sup>a</sup>. Módulo de almacenamiento arriba de 250 °C.

Con respecto a la densidad de entrecruzamiento, en la Fig. 4.8 se observa un E' en el estado caucho mayor para las mezclas que para la BzBA, y aún mayor para el material BzBA:BzPFA que el de la BzBA:BzFA. Estos resultados están en concordancia con las intensidades de la tan δ, siendo también un parámetro indicativo de la densidad de entrecruzamiento. En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de Tgs, estimadas del máximo de tan δ y del módulo de pérdida E'', indicando una tan δ de 260 °C y >250 °C para la mezcla BzBA:BzFA y BzBA:BzPFA, respectivamente. Estos resultados están asociados al entrecruzamiento adicional por enlaces ésteres y a los enlaces por puentes de hidrógeno, confiriéndoles mayor rigidez que la BzBA. También, el aumento de la tan δ y E' de la BzBA:BzFA se asocia a que, además del entrecruzamiento adicional de enlaces éster en la posición *orto* (formación de puentes de Mannich), presenta otro punto potencial de

propagación, la posición *para* respecto al fenol (ver Esquema 4.3). El análisis de DMTA de la BzFA no se pudo evaluar debido a la alta fragilidad del polímero.



**Fig. 4.8.** Propiedades viscoelásticas de los materiales.

La estabilidad y degradación térmica de los polímeros fueron investigadas por TGA, tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire (Fig. 4.9). La Tabla 4.4 resume los resultados. La estabilidad térmica para los polímeros de las mezclas al 5% de degradación no se pudo comparar debido a que tanto la BzFA como la BzPFA son materiales más hidrofílicos y, en consecuencia, mostraron pérdidas de peso debidas al contenido de humedad. Resultados similares fueron reportados por Kiskan et al. (2005)<sup>143</sup>. Sin embargo, a temperaturas más altas se observa que los materiales de las mezclas presentan un retardo en la degradación en comparación con la BzBA, siendo mayor para la BzFA. Por esta razón, es posible afirmar que el comportamiento de degradación de la BzBA mejora con la adición de BzFA o BzPFA.

Como se muestra en la Tabla 4.4 y en la Fig. 4.9, el resto carbonado en atmósfera de nitrógeno a 600 °C y 800 °C aumenta con el contenido de BzPFA o BzFA en todos los casos.

**Tabla 4.4.** Propiedades termogravimétricas de los materiales.

Material	Relación Másica (%)	Condición de Curado	Nitrógeno					Aire					UL 94
			T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>max</sub> <sup>c</sup> (°C)	Char <sup>d</sup> (%)	Char <sup>e</sup> (%)	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>max</sub> <sup>c</sup> (°C)	Char <sup>d</sup> (%)	Char <sup>e</sup> (%)	
<b>BzBA</b>	–	<b>CC4</b>	296	464	398; 461	33	32	306	513	429; 585	17	0	V-0
<b>BzBA</b>	–	<b>CC5</b>	315	477	390; 460	38	37	309	499	448; 594	17	0	V-0
<b>BzPFA</b>	–	<b>CC4</b>	163	461	413	38	34	202	529	429; 605	20	0	V-0
<b>BzPFA</b>	–	<b>CC5</b>	185	461	421; 554	40	38	169	508	343; 603	21	0	V-0
<b>BzFA</b>	–	<b>CC4</b>	186	583	421; 655	49	44	251	586	366; 654	45	0	V-0
<b>BzFA</b>	–	<b>CC5</b>	188	581	420; 653	50	44	249	579	362; 651	46	0	V-0
<b>BzBA:BzPFA</b>	<b>60:40</b>	<b>CC4</b>	256	500	459	42	38	291	558	349; 612	32	0	V-0
<b>BzBA:BzPFA</b>	<b>60:40</b>	<b>CC5</b>	315	518	461	46	44	298	537	397; 641	33	0	V-0
<b>BzBA:BzFA</b>	<b>60:40</b>	<b>CC4</b>	284	495	445	41	39	252	582	330; 632	33	0	V-0
<b>BzBA:BzFA</b>	<b>60:40</b>	<b>CC5</b>	304	492	414; 461	42	40	286	561	345; 648	34	0	V-0

<sup>a</sup> Temperatura al 5% de pérdida de masa.

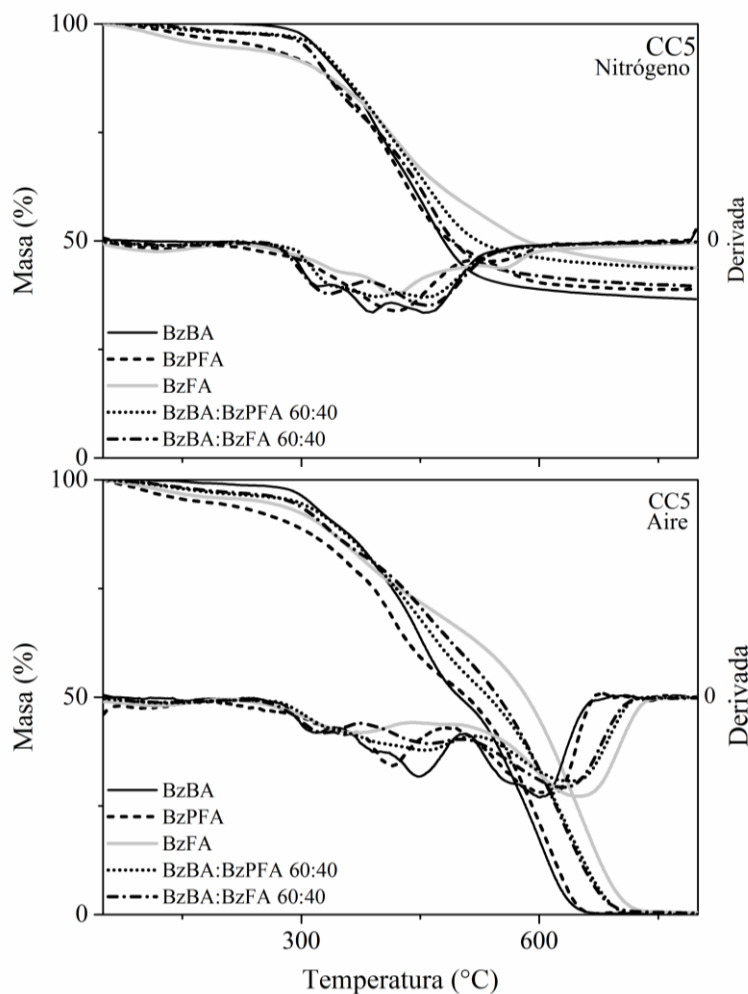
<sup>b</sup> Temperatura al 50% de pérdida de masa.

<sup>c</sup> Temperatura de la tasa máxima de pérdida de masa.

<sup>d</sup> Char a 600 °C.

<sup>e</sup> Char a 800 °C.

En relación al análisis llevado a cabo en atmósfera de aire, el resto carbonado a 600 °C también aumenta con el contenido de BzPFA o BzFA, obteniendo un residuo carbonado del 46% para BzFA. Para todos los materiales el resto carbonado es del 0% a 800 °C debido a la degradación termoxidativa.

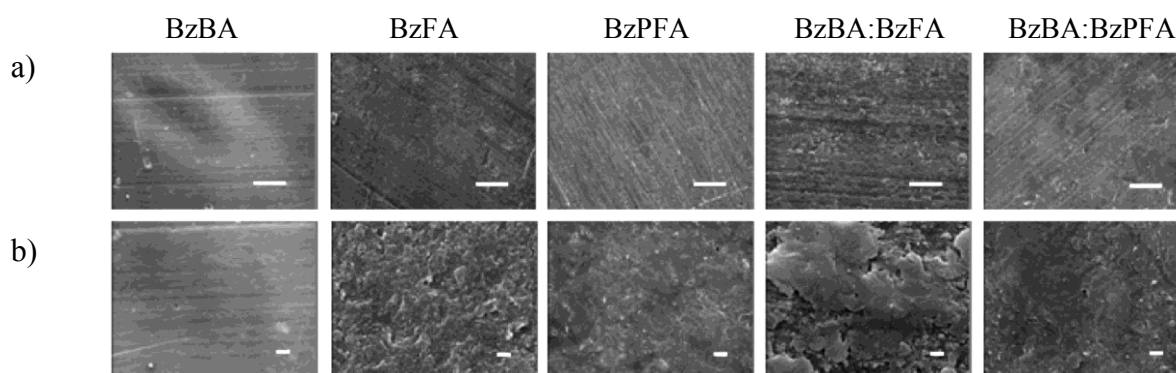


**Fig. 4.9.** Termogramas obtenidos por TGA de los materiales.

Las propiedades ignífugas de los polímeros se evaluaron a partir del test UL-94. Dicho test es un estudio que se realiza en la industria electrónica como estudio preliminar. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4. A tales efectos, en todos los materiales se obtuvo una clasificación V-0, los tiempos de autoextinción fueron menores a 10 segundos y no se observó goteo, indicando buenas propiedades ignífugas.



Finalmente, las micrografías obtenidas por SEM se muestran en la Fig. 4.10, las que revelaron superficies homogéneas sin separación de fases. Sin embargo, a una mayor magnificación, es posible observar mayor rugosidad para los materiales basados en la BzFA.



**Fig. 4.10.** Micrografías obtenidas por SEM de: BzBA, BzFA, BzPFA; y las mezclas BzBA:BzFA y BzBA:BzPFA; a diferentes magnitudes: a) 100 μm y b) 10 μm.

#### 4.4. Conclusiones

Este Capítulo comprende el desarrollo de un nuevo sistema termoestable basado en una Bz con grupos funcionales ácidos en su estructura (BzFA). A tales efectos, se sintetizó y caracterizó la BzOH por reacción entre fenol, paraformaldehído y etanolamina. Luego, este monómero se funcionalizó con anhídrido maleico utilizando una relación estequiométrica de oxazina : anhídrido maleico (1:1) para producir una mezcla de monómeros y oligómeros con grupos ácido carboxílico en su estructura, que denominamos BzFA. La incorporación del anhídrido maleico se verificó por RMN, SEC y FTIR.

Los análisis experimentales llevados a cabo por DSC y FTIR confirmaron que, al igual que la BzPFA, la BzFA exhibió más de un mecanismo de curado químico, principalmente dos. El primer proceso fue la apertura del anillo de oxazina, formando una red tridimensional de puentes de Mannich y el segundo la esterificación por condensación entre los grupos de ácido carboxílico y el ácido carboxílico y los grupos fenólicos.

Se evaluaron las propiedades viscoelásticas, térmicas y morfológicas de los materiales de la mezcla BzBA:BzFA 60:40. Los resultados de estos estudios fueron comparados con los obtenidos para la BzBA y la mezcla BzBA:BzPFA 60:40. Los polímeros de BzBA:BzFA y BzBA:BzPFA exhibieron mejores propiedades viscoelásticas y térmicas, que la BzBA. Estos resultados se asocian a la red entrecruzada adicional por enlaces éster que le confiere gran rigidez.

El material BzBA:BzFA presentó valores de  $\tan \delta$  y  $E'$  inferiores a la BzBA:BzPFA, y exhibió una absorción de agua del 30% respecto a un 3% de la BzBA:BzPFA. Esta diferencia se asocia a la estructura química, a la concentración de ácidos carboxílicos y a la morfología de las muestras.

Todos los materiales mostraron buenas propiedades ignífugas, se obtuvo una clasificación V-0 con tiempos de autoextinción menores a 10 segundos y no se observó goteo.

## **Capítulo V: Conclusiones**



## 5.1 Principales Resultados

En esta tesis se investigó el diseño y el desarrollo de nuevos sistemas de PBzs a fin de obtener materiales avanzados de alta “*performance*” para su aplicación en recubrimientos o matrices con posibles usos en las industrias electrónica, aeronáutica o aeroespacial.

Se sintetizó y caracterizó la Bz convencional (BzBA) basada en BPA y anilina mediante un procedimiento en dos etapas. Se realizó un estudio detallado de la cinética de reacción de curado. A partir de los ensayos realizados por FTIR y DSC se obtuvieron valores conversión y Tg en función de tiempo. Los resultados obtenidos por SEC brindaron información de la evolución de los pesos moleculares hasta el punto de gel. Se estimó el punto de gel y se determinó que la reacción de curado de la BzBA involucra un único mecanismo químico, dando lugar a la formación de una red tridimensional entrecruzada por puentes de Mannich fenólicos.

Se presentó un modelo matemático que predijo adecuadamente la evolución de la fracción soluble, la conversión y los pesos moleculares hasta el punto de gel, como así también el valor del punto de gel. También se empleó para predecir el efecto del tiempo y la temperatura de curado sobre los valores de Tgs de los materiales. Además, se prevee que este modelo pueda emplearse seleccionando diferentes combinaciones de tiempo y temperatura de modo de obtener un material con una Tg determinada para una aplicación específica.

Adicionalmente, se prepararon materiales de la BzBA empleando tres de las cinco diferentes condiciones de curado estudiadas y se evaluaron sus propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas, encontrándose que las propiedades mejoran con el aumento de la temperatura de curado.

Por otra parte, se sintetizaron y caracterizaron dos Bzs a partir de BPA o Fenol, etanolamina, paraformaldehído y anhídrido maleico, denominadas BzPFA y BzFA, respectivamente. La incorporación del anhídrido maleico se verificó por SEC, FTIR y

RMN. Se obtuvo una mezcla de monómero y especies oligoméricas con grupos ácido carboxílico en su estructura. El peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) fue de 51165 g mol<sup>-1</sup> y 6038 g mol<sup>-1</sup> para BzPFA; y 4933 g mol<sup>-1</sup> y 1393 g mol<sup>-1</sup> para la BzFA, respectivamente.

Luego se prepararon sistemas de BzBA:BzPFA y BzBA:BzFA con diferentes relaciones másicas, y se siguió el progreso de la reacción de curado por FTIR y SEC, obteniendo conversiones y pesos moleculares hasta el punto de gel. Además, los resultados experimentales llevados a cabo por DSC y FTIR mostraron que las mezclas basadas en BzPFA y BzFA curan a temperaturas más bajas con respecto a la BzBA. Esto se asocia a la reactividad de los grupos ácidos carboxílicos y grupos fenólicos, que se comportan como iniciadores catiónicos de la reacción de apertura del anillo de oxazina. También, se verificó la existencia de más de un mecanismo de curado. El primero se debe a la apertura del anillo de oxazina, conduciendo a la formación de una red tridimensional de puentes de Mannich fenólicos. El segundo se debe a la esterificación por condensación entre los grupos ácido carboxílico y los grupos ácidos con los fenólicos.

Finalmente, se evaluaron las propiedades viscoelásticas, térmicas, de inflamabilidad y morfológicas de los materiales sintetizados a partir de las mezclas BzBA:BzFA y BzBA:BzPFA. Los polímeros exhibieron mejores propiedades viscoelásticas y térmicas que la BzBA. Los resultados se asocian a la red entrecruzada adicional por enlaces éster que le confiere mayor rigidez. Con respecto a la mezcla BzBA:BzFA, el incremento en la  $\tan \delta$  y el  $E'$  en el estado caucho se debe a que, además del entrecruzamiento adicional (formación de puentes ésteres) y el entrecruzamiento por la posición *orto* respecto al fenóxido (formación de los puentes de Mannich), presenta otro punto potencial de iniciación de polimerización, la posición *para* respecto al fenóxido. Los polímeros exhibieron morfologías homogéneas y propiedades ignífugas.

La absorción de agua de estos materiales es un factor limitante para su aplicación, lo que implica una selección adecuada de las condiciones de curado y de la composición química de las mezclas en función al posterior desempeño de los materiales obtenidos.

## 5.2 Trabajos a Futuro

En relación a posibles trabajos a futuro, continúa siendo un área de interés la síntesis de nuevas Bzs con grupos funcionales que le confieran una propiedad específica.

Además, se propone seguir avanzando en el estudio detallado del curado de los nuevos sistemas presentados en esta tesis, y una extensión del modelo matemático del Capítulo II.

La copolimerización de las Bzs (las sintetizadas en esta tesis como otras) con resinas epoxi, y el estudio detallado de la cinética de reacción permitiría extender el campo de aplicación de estos sistemas. Desde el punto de vista teórico la extensión del modelo matemático a nuevos sistemas podría ser de utilidad para una mejor comprensión de las cinéticas de curado y una herramienta de diseño de los procesos de síntesis fin de optimizar propiedades.

Finalmente, el diseño de matrices basadas en sistemas epoxi – Bzs reforzadas con fibras y/o nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados, a fin de obtener materiales avanzados de alta “*performance*” con características multifuncionales y propiedades mejoradas resulta de gran interés científico y tecnológico, que podría abordarse en un futuro.





## Referencias

1. Cole, J. P., Hanlon, A. M., Rodriguez, K. J., Berda, E. B. Protein-like structure and activity in synthetic polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 55, 191–206 (2017).
2. García, S. Referencias históricas y evolución de los plásticos. *Revista Iberoamericana de polímeros* 10.1 (2009).
3. Kiskan, B., Gacal, B., Tasdelen, M. A., Colak, D., Yagci, Y. Design and Synthesis of Thermally Curable Polymers with Benzoxazine Functionalities. *Macromol. Symp.* 245–246, 27–33 (2006).
4. Kiskan, B., Ghosh, N. N., Yagci, Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials. *Polym. Int.* 60, 167–177 (2011).
5. Vogl, O. Polyolefins - Syntheses and Structures. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* A35, 1017–1035 (1998).
6. Store, M. R. Global Thermosets Market Is Expected To Reach Above USD 140.8 Million in 2021. <http://www.marketresearchstore.com/news/global-thermosets-market-232> (2016).
7. Hemais, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. *Polímeros* 13, 2, (2003).
8. Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., Leong, K. W. Biomedical applications of polymer-composite materials: A review. *Compos. Sci. Technol.* 61, 1189–1224 (2001).
9. Kozłowski, R., Waladyka Przybylak, M. Flammability and Fire Resistance of Composites Reinforced by Natural Fibers. *Polym. Adv. Technol.* 19, 446–453 (2006).
10. Costa e Silva, S. F., Machado, H. A., Bittencourt, E. Effect of the fiber orientation relatively to the plasma flow direction in the ablation process of a carbon-phenolic composite. *J. Aerosp. Technol. Manag.* 7, 43–52 (2015).
11. Reghunadhan Nair, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. *Prog. Polym. Sci.* 29, 401–498 (2004).
12. Espinosa, M. A., Galià, M., Cádiz, V. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: Epoxy-benzoxazine-novolac systems. *Polymer.* 45, 6103–6109 (2004).
13. Ardhyananta, H., Wahid, M. H., Sasaki, M., Agag, T., Kawauchi, T., Ismail, H., Takeichi, T. Performance enhancement of polybenzoxazine by hybridization with polysiloxane. *Polymer*, 49(21), 4585–4591 (2008).
14. Agag, T., Takeichi, T. Novel Benzoxazine Monomers Containing p -Phenyl Propargyl Ether: Polymerization of Monomers and Properties of Polybenzoxazines. *Macromolecules* 34, 7257–7263 (2001).
15. Hamerton, I., Howlin, B. J., Mitchell, A. L., McNamara, L. T., Takeda, S. Systematic examination of thermal, mechanical and dielectrical properties of aromatic

- polybenzoxazines. *React. Funct. Polym.* 72, 736–744 (2012).
16. Deng, Y., Zhang, Q., Zhang, H., Zhang, C., Wang, W., Gu, Y. Kinetics of 3, 4-dihydro-2H-3-phenyl-1, 3-benzoxazine synthesis from Mannich base and formaldehyde. *Industrial, Engineering Chemistry Research*, 53(5), 1933-1939 (2014).
  17. Zhang, K., Han, L., Froimowicz, P., Ishida, H. A Smart Latent Catalyst Containing *o*-Trifluoroacetamide Functional Benzoxazine: Precursor for Low Temperature Formation of Very High Performance Polybenzoxazole with Low Dielectric Constant and High Thermal Stability. *Macromolecules* 50, 6552–6560 (2017).
  18. Dumas, L., Bonnaud, L., Olivier, M., Poorteman, M., Dubois, P. Multiscale benzoxazine composites: The role of pristine CNTs as efficient reinforcing agents for high-performance applications. *Compos. Part B Eng.* 112, 57–65 (2017).
  19. Shudo, Y., Izumi, A., Hagita, K., Nakao, T., Shibayama, M. Structure-mechanical property relationships in crosslinked phenolic resin investigated by molecular dynamics simulation. *Polym. (United Kingdom)* 116, 506–514 (2017).
  20. Kimura, H., Matsumoto, A., Ohtsuka, K. Studies on New Type of Phenolic Resin - Curing Reaction of Bisphenol-A-Based Benzoxazine with Epoxy Resin Using Latent Curing Agent and the Properties of the Cured Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 109, 1248–1256 (2008).
  21. Kimura, H., Matsumoto, A., Hasegawa, K., Ohtsuka, K., Fukuda, A. Epoxy Resin Cured by Bisphenol A Based Benzoxazine. *J. Polym. Sci.* 68, 1903–1910 (1998).
  22. Ghosh, N. N., Kiskan, B., Yagci, Y. Polybenzoxazines-New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. *Prog. Polym. Sci.* 32, 1344–1391 (2007).
  23. Ishida, H., Low, H. Y. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin. *Macromolecules* 30, 1099–1106 (1997).
  24. Ishida, H., Allen, D. Physical and Mechanical Characterization of Near-Zero Shrinkage Poly benzoxazines. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34, 1019–1030 (1996).
  25. Liu, X., Gu, Y. Study on the volumetric expansion of benzoxazine curing with different catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 1107–1113 (2002).
  26. Su, Y.-C., Chang, F.-C. Synthesis and characterization of fluorinated polybenzoxazine material with low dielectric constant. *Polymer.* 44, 7989–7996 (2003).
  27. Takeichi, T., Guo, Y., Rimdusit, S. Performance improvement of polybenzoxazine by alloying with polyimide: effect of preparation method on the properties. *Polymer.* 46, 4909–4916 (2005).
  28. Low, H. Y., Ishida, H. An investigation of the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines with a reactive functional group. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37, 647–659 (1999).
  29. Ishida, H., Rodriguez, Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by

- differential scanning calorimetry. *Polymer*. 36, 3151–3158 (1995).
30. Kim, H. D., Ishida, H. Model Compounds Study on the Network Structure of Polybenzoxazines. *Macromolecules* 36, 8320–8329 (2003).
  31. Macko, J. A., Ishida, H. Effects of phenolic substitution on the photooxidative degradation of polybenzoxazines. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2351–2359 (2001).
  32. Holly, W., Cope, C. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1875–1879 (1944).
  33. Yagci, Y., Kiskan, B., Ghosh, N. N. Recent Advancement on Polybenzoxazine - A Newly Developed High Performance Thermoset. *HIGHLIGHT* 47, 5565–5576 (2009).
  34. Hamerton, I., Howlin, B. J., Mitchell, L. Developing poly(bis-benzoxazines) with improved fracture toughness. 1: Using molecular simulation to determine and predict structure–property relationships. *React. Funct. Polym.* 66, 21–39 (2006).
  35. Omura, Y., Taruno, Y., Irida, Y., Morimoto, M., Saimoto, H., Shigemasa, Y. Regioselective Mannich reaction of phenolic compounds and its application to the synthesis of new chitosan derivatives. *Tetrahedron Letters*, 42(41), 7273–7275 (2001).
  36. Burke, W. J., Bishop, J. L., Mortensen Glennie, E. L., Bauer, W. N. A New Aminoalkylation Reaction. Condensation of Phenols with Dihydro-1,3-aioxazines 1. *J. Org. Chem.* 30, 3423–3427 (1965).
  37. Rivera, A., Inées Gallo, G., Elena Gayón, M., Joseph-Nathan, P. 1,3- bis (2'-Hydroxybenzyl)imidazolidines as Novel Precursors of 3,3'-Ethylene- bis (3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine). *Synth. Commun.* 24, 2081–2089 (1994).
  38. Campi, E. M., Jackson, W. R., McCubbin, Q. J., Trnacek, A. E. The stereochemistry of organometallic compounds. XLIII. Rhodium-catalyzed reactions of 2-(alkenyloxy)benzylamines and 2-(N-allyl-N-benzylamino)benzylamine. *Aust. J. Chem.* 49, 219–230 (1996).
  39. Sanjeeva Reddy, C., Raghu, M. Synthesis of some new N,N'-diarylsubstituted methylene-bis-dihydro-2H-1,3-benzoxazines. *Chinese Chem. Lett.* 19, 1407–1410 (2008).
  40. Colin, J. L., Loubinoux, B. Nouvelle voie d'accès aux dihydro-3,4-2H-benzoxazines-1,3. 23, 4245–4246 (1982).
  41. Aversa, M. C., Giannetto, P., Caristi, C., Ferlazzo, A. Behaviour of an N-(o-hydroxybenzyl)- $\beta$ -amino-acid in the presence of dehydrating agents. Synthesis of a 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 469–470 (1982).
  42. Katritzky, A. R., Xu, Y., Jain, R. A Novel Dilithiation Approach to 2,3,4,5-Tetrahydro-1,3-benzothiazepines. *The Journal of organic chemistry*, 8234–8236 (2002).
  43. Brunovska, Z., Liu, J. P., Ishida, H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-triazine - active intermediate and precursor in the novel synthesis of benzoxazine monomers and oligomers.

- Macromol. Chem. Phys. 200, 1745–1752 (1999).
44. Ishida, H., Agag, T. Handbook of Benzoxazine Resins. Elsevier (2011).
  45. Arza, C. R., Froimowicz, P., Han, L., Graf, R., Ishida, H. Design, Synthesis, Characterization, and Polymerization of Fused-Ring Naphthoxazine Resins. *Macromolecules* 50, 9249–56 (2017).
  46. Ning X, Ishida, H. Phenolic Materials via Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: Effect of Molecular Structure on Mechanical and Dynamic Mechanical Properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 32, 921–927 (1994).
  47. Shukla, S., Lochab, B. Role of higher aromatic content in modulating properties of cardanol based benzoxazines. *Polymer*. 99, 684–694 (2016).
  48. Kimura, H., Matsumoto, A., Sugito, H., Hasegawa, K., Ohtsuka, K., Fukuda, A. New thermosetting resin from poly (p-vinylphenol) based benzoxazine and epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(3), 555-565 (2001).
  49. Ishida, H., Sanders, D. P. Regioselectivity and Network Structure of Difunctional Alkyl-Substituted Aromatic Amine-Based Polybenzoxazines. *Macromolecules* 33, 8149–8157 (2000).
  50. Wang, Y., Kou, K., Li, Z., Wu, G., Zhang, Y., Feng, A.. Synthesis, characterization, and thermal properties of benzoxazine monomers containing allyl groups. *High Performance Polymers*, 28(10), 1235-1245 (2016).
  51. Cao, G. P., Chen, W. J., Liu, X. B. Synthesis and thermal properties of the thermosetting resin based on cyano functionalized benzoxazine. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 739–744 (2008).
  52. Agag, T., Arza, C. R., Maurer, F. H. J., Ishida, H. Primary amine-functional benzoxazine monomers and their use for amide-containing monomeric benzoxazines. *Macromolecules* 43, 2748–2758 (2010).
  53. Li, S., Huang, W., Liu, X., Yub, X., Xiao, W. Synthesis, characterization, and polymerization of brominated benzoxazine monomers and thermal stability/flame retardance of the polymers generated. *Polym. Adv. Technol.* 21, 229–234 (2010).
  54. Sawaryn, C., Landfester, K., Taden, A. Benzoxazine miniemulsions stabilized with polymerizable nonionic benzoxazine surfactants. *Macromolecules* 43, 8933–8941 (2010).
  55. Chernykh, A., Agag, T., Ishida, H. Synthesis of linear polymers containing benzoxazine moieties in the main chain with high molecular design versatility via click reaction. *Polymer*. 50, 382–390 (2009).
  56. Kiskan, B., Yagci, Y., Ishida, H. Synthesis, Characterization, and Properties of New Thermally Curable Polyetheresters Containing Benzoxazine Moieties in the Main Chain. 414–420 (2008).
  57. Spontón, M., Estenoz, D., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galia, M. Synthesis and

- Characterization of a Hybrid Material Based on a Trimethoxysilane Functionalized Benzoxazine. (2012).
58. Ishida, H., Rodriguez, Y. Catalyzing the curing reaction of a new benzoxazine-based phenolic resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 1751–1760 (1995).
  59. Spontón, M., Larrechi, M. S., Ronda, J. C., Galià, M. Synthesis and Study of the Thermal Crosslinking of Bis(m-aminophenyl) Methylphosphine Oxide Based Benzoxazine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 46, 7162–7172 (2008).
  60. Andreu, R., Reina, J. A., Ronda, J. C. Studies on the Thermal Polymerization of Substituted Benzoxazine Monomers: Electronic Effects. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 46, 3353–3366 (2008).
  61. García, J. M., Jones, G. O., Virwani, K., McCloskey, B. D., Boday, D. J., ter Huurne, G. M., Alsewaleem, F. Recyclable, strong thermosets and organogels via paraformaldehyde condensation with diamines. *Science*, 344(6185), 732-735 (2014).
  62. Ma, H. X., Zhao, C., Qiu, J. J., Liu, Y., Liu, C. M. Synthesis of branched benzoxazine monomers with high molecular mass, wide processing window, and properties of corresponding polybenzoxazines. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 44453 (2016).
  63. Agag, T., Akelah, A., Rehab, A., Mostafa, S. Flexible polybenzoxazine thermosets containing pendent aliphatic chains. *Polym. Int.* 61, 124–128 (2012).
  64. Dunkers, J., Zarate, E. A., Ishida, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding Characteristics of N, N -Bis ( 3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl) methylamine , A Benzoxazine Dimer. 3654, 13514–13520 (1996).
  65. Chutayothin, P., Ishida, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines: Mechanistic Study Using Model Compounds. *Macromolecules* 43, 4562–4572 (2010).
  66. Liu, X., Gu, Y. Effects of molecular structure parameters on ring-opening reaction of benzoxazines. *Sci. China* 44, 553–560 (2001).
  67. Wang, Y. X., Ishida, H. Synthesis and Properties of New Thermoplastic Polymers from Substituted 3,4-Dihydro-2 H -1,3-benzoxazines. *Macromolecules* 33, 2839–2847 (2000).
  68. Ghosh, N. N., Kiskan, B., Yagci, Y. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. *Prog. Polym. Sci.* 32, 1344–1391 (2007).
  69. Allen, D., Ishida, H. Effect of phenol substitution on the network structure and properties of linear aliphatic diamine-based benzoxazines. *Polymer.* 50, 613–626 (2009).
  70. Shukla, S., Tripathi, M., Mahata, A., Pathak, B., Lochab, B. Kinetics behind a Strategy for Modulation of Sustainable Benzoxazines: Experimental Study and Its Theoretical Verification. *Macromol. Chem. Phys.* 217, 1342–1353 (2016).
  71. Rucigaj, A., Alic, B., Krajnc, M., Sebenik, U. Curing of bisphenol A-aniline based benzoxazine using phenolic, amino and mercapto accelerators. *Express Polym. Lett.* 9, 647–

- 657 (2015).
72. Ishida, H., Ohba, S. Synthesis and characterization of maleimide and norbornene functionalized benzoxazines. *Polymer*. 46, 5588–5595 (2005).
  73. He, X. Y., Wang, J., Wang, Y. D., Liu, C. J., Liu, W. B., Yang, L. Synthesis, thermal properties and curing kinetics of fluorene diamine-based benzoxazine containing ester groups. *European Polymer Journal*, 49(9), 2759-2768 (2013).
  74. Rojas, A. F., Aranzazu, L. M., Gaviria, G. H., Carrero, J. I. Thermal degradation of polymethyl methacrylate in multiple extrusions. 142, 131–142 (2014).
  75. Medeiros, E. S. D., Moreno, R., Ferreira, F. C., Alves, N., Job, A. E., Gonçalves, P. S., Mattoso, L. H. Thermogravimetric studies of the decomposition kinetics of four different hevea rubber clones using Ozawa's approach. *Progress in rubber, plastics and recycling technology*, 189-203 (2003)..
  76. Rishwana, S. S., Pitchaimari, G., Vijayakumar, C. T. Studies on structurally different diamines and bisphenol benzoxazines: Synthesis and curing kinetics. *High Perform. Polym.* 28, 466–478 (2016).
  77. Russell, V. M., Koenig, J. L., Low, H. Y., Ishida, H. Study of the characterization and curing of benzoxazines using <sup>13</sup>C solid-state nuclear magnetic resonance. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 1413–1425 (1998).
  78. Riccardi, C. C., Astarloa Aierbe, G., Echeverria, J. M., Mondragon, I. Modelling of phenolic resin polymerisation. *Polymer*. 43, 1631 (2002).
  79. Larranaga, M., Martin, M. D., Gabilondo, N., Kortaberria, G., Corcuera, M. A., Riccardi, C. C., Mondragon, I. Cure kinetics of epoxy systems modified with block copolymers. *Polymer international*, 53(10), 1495-1502 (2004).
  80. Grenier-Loustalot, M. F., Larroque, S., Grande, D., Grenier, P., Bedel, D. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics. *Polymer*. 37, 1363–1369 (1996).
  81. Spontón, M., Ronda, J. C., Galia, M., Ca, V. Cone calorimetry studies of benzoxazine – epoxy systems flame retarded by chemically bonded phosphorus or silicon. 1–5 (2008).
  82. Rimdusit, S., Jiraprawatthagool, V., Jubsilp, C., Tiptipakorn, S., Kitano, T. Effect of SiC Whisker on Benzoxazine-Epoxy-Phenolic Ternary Systems: Microwave Curing and Thermomechanical Characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 1968–1977 (2007).
  83. Fam, S. B., Uyar, T., Ishida, H., Hacaloglu, J. Investigation of polymerization of benzoxazines and thermal degradation characteristics of polybenzoxazines via direct pyrolysis mass spectrometry. *Polym. Int.* 61, 1532–1541 (2012).
  84. Takeichi, T., Saito, Y., Agag, T., Muto, H., Kawauchi, T. High-performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide. *Polymer*. 49, 1173–1179 (2008).
  85. Allen, D., Ishida, H. Polymerization of linear aliphatic diamine-based benzoxazine resins

- under inert and oxidative environments. *Polymer*. 48, 6763–6772 (2007).
86. Soto, M., Hiller, M., Oschkinat, H., Koschek, K. Multifunctional Benzoxazines Feature Low Polymerization Temperature and Diverse Polymer Structures. *Polymers*. 8, 278 (2016).
  87. Spontón, M., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V. Cone calorimetry studies of benzoxazine–epoxy systems flame retarded by chemically bonded phosphorus or silicon. *Polym. Degrad. Stab.* 94, 102–106 (2008).
  88. Kim, H.-D., Ishida, H. A Study on Hydrogen-Bonded Network Structure of Polybenzoxazines. *J. Phys. Chem. A* 106, 3271–3280 (2002).
  89. Kim, W.-K., Mattice, W. L. Static and Dynamic Behavior of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> Penetrants in a Polybenzoxazine. *Macromolecules* 31, 9337–9344 (1998).
  90. Wang, H., Zhu, R., Yang, P., Gu, Y. A study on the chain propagation of benzoxazine. *Polym. Chem.* 7, 860–866 (2016).
  91. Froimowicz, P., Zhang, K., Ishida, H. Intramolecular Hydrogen Bonding in Benzoxazines: When Structural Design Becomes Functional. *Chem. - A Eur. J.* 22, 2691–2707 (2016).
  92. Liu, J., Scott, C., Winroth, S., Maia, J., Ishida, H. Copolymers based on telechelic benzoxazine with a reactive main-chain and anhydride: monomer and polymer synthesis, and thermal and mechanical properties of carbon fiber composites. *RSC Adv.* 5, 16785–16791 (2015).
  93. Suriñach, S., Baro, M. D., Bordas, S., Clavaguera, N., Clavaguera-Mora, M. T. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* 31, 11–17 (1992).
  94. Turi, E. A. Thermal Characterization of Polymeric Materials. *Thermal Characterization of Polymeric Materials (Corporate Headquarters)*, 1981).
  95. ASTM, I. D 638 - 03 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. (2003).
  96. Denq, B. L., Chiu, W. Y., Lin, K. F. Kinetic model of thermal degradation of polymers for nonisothermal process. *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 1855–1868 (1997).
  97. Choi, S.-W., Ohba, S., Brunovska, Z., Hemvichian, K., Ishida, H. Synthesis, characterization and thermal degradation of functional benzoxazine monomers and polymers containing phenylphosphine oxide. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1166–1178 (2006).
  98. Hemvichian, K., Kim, H. D., Ishida, H. Identification of volatile products and determination of thermal degradation mechanisms of polybenzoxazine model oligomers by GC–MS. *Polym. Degrad. Stab.* 87, 213–224 (2005).
  99. Low, H. Y., Ishida, H. Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines. *Polymer*. 37, 647–659 (1999).
  100. Spontón, M., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V. Development of flame retardant phosphorus- and silicon-containing polybenzoxazines. *Polym. Degrad. Stab.* 94, 145–150 (2009).

101. Spontón, M., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V. Development of a DOPO-containing benzoxazine and its high-performance flame retardant copolybenzoxazines. *Polym. Degrad. Stab.* 94, 1693–1699 (2009).
102. Spontón, M. UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI Departament de Química Analítica i Química Orgànica. (2009).
103. Cid, J. A., Wang, Y. X., Ishida, H. Cationic Polymerization of Benzoxazine Monomers by Boron Trifluoride Complex. *Polym. Polym. Compos.* 7, 409–420 (1999).
104. Odian, G. Principles of polymerization. *Principles of Polymerization* 58, (2004).
105. Jang, J., Shin, S. Cure Studies of a Benzoxazine-Based Phenolic Resin by Isothermmal Experiment. *Polym. J.* 27, 601–606 (1995).
106. Su, Y. C., Yei, D. R., Chang, F. C. The kinetics of B-a and P-a type copolybenzoxazine via the ring opening process. *J. Appl. Polym. Sci.* 95, 730–737 (2005).
107. Zhang, D., Yue, J., Li, H., Li, Y., Zhao, C. Curing kinetics study of benzoxazine using diaryliodonium salts as thermal initiators. *Thermochim. Acta* 643, 13–22 (2016).
108. Miller, D. R., Macosko, C. W. A New Derivation of Postgel Properties of Network Polymers. *Rubber Chem. Technol.* 49, 1219–1231 (1976).
109. Miller, D. R., Macosko, C. W. Average Property Relations for Nonlinear Polymerization with Unequal Reactivity. *Macromolecules* 11, 656–662 (1978).
110. Macosko, C. W., Miller, D. R. New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers. *Macromolecules* 9, 199–206 (1976).
111. Hui, A. W., Hamielec, A. E. Thermal Polymerization of Styrene at High. *J. Appl. Polym. Sci.* 16, 749–769 (1972).
112. DiBenedetto, A. T. Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 25, 1949–1969 (1987).
113. Gârea, S.-A., Iovu, H., Nicolescu, A., Deleanu, C. Thermal polymerization of benzoxazine monomers followed by GPC, FTIR and DETA. *Polym. Test.* 26, 162–171 (2007).
114. Han, L., Iguchi, D., Gil, P., Heyl, T. R., Sedwick, V. M., Arza, C. R., Ishida, H.. Oxazine Ring-Related Vibrational Modes of Benzoxazine Monomers Using Fully Aromatically Substituted, Deuterated, <sup>15</sup>N Isotope Exchanged, and Oxazine-Ring-Substituted Compounds and Theoretical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(33), 6269-6282 (2017).
115. Li, S., Yang, C., Li, C., Yan, S. Synthesis, characterization of new bisphenol-based benzoxazines and the thermal properties of their polymers. *J. Therm. Anal. Calorim.* 128, 1711–1717 (2017).
116. Kiskan, B., Yagci, Y. Synthesis and characterization of thermally curable polyacetylenes by



- polymerization of propargyl benzoxazine using rhodium catalyst. *Polymer*. 49, 2455–2460 (2008).
117. Jubsilp, C., Damrongsakkul, S., Takeichi, T., Rimdusit, S. Curing kinetics of arylamine-based polyfunctional benzoxazine resins by dynamic differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta* 447, 131–140 (2006).
  118. Xu, Q., Zeng, M., Feng, Z., Yin, D., Huang, Y., Chen, Y., Gu, Y. Understanding the effects of carboxylated groups of functionalized graphene oxide on the curing behavior and intermolecular interactions of benzoxazine nanocomposites. *RSC Advances*, 6(37), 31484–31496 (2016).
  119. Liu, C., Shen, D., Sebastián, R. M., Marquet, J., Schönfeld, R. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: A mechanistically based catalyst design. *Macromolecules* 44, 4616–4622 (2011).
  120. Andreu, R., Reina, J. A., Ronda, J. C. Carboxylic Acid-Containing Benzoxazines as Efficient Catalysts in the Thermal Polymerization of Benzoxazines. in *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 46, 6091–6101 (2008).
  121. Dunkers, J., Ishida, H. Reaction of benzoxazine-based phenolic resins with strong and weak carboxylic acids and phenols as catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 37, 1913–1921 (1999).
  122. Zdenka Brunovska 1, Hatsuo Ishida, R. L. Thermal properties of phthalonitrile functional polybenzoxazines. *Thermochim. Acta* 357-358, 195-203 (2000).
  123. Chaisuwan, T., Ishida, H. Highly processible maleimide and nitrile functionalized benzoxazines for advanced composites applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 117, 2559–2565 (2010).
  124. Li, S., Zou, T. Synthesis, Characterization of New Carboxylic Acid-Containing Benzoxazine and Its Cocuring Behaviors with Bisoxazoline. *J. Appl. Polym. Sci.* 123, 922–928 (2011).
  125. Zhong, H., Lu, Y., Chen, J., Xu, W., Liu, X. Preparation, Characterization, and Polymerization of Novel Maleimidobenzoxazine Containing Carboxylic Moiety and Its Cocuring Behaviors with Epoxy Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 118, 705–710 (2010).
  126. Zhang, K., Liu, J., Ishida, H. An ultrahigh performance cross-linked polybenzoxazole via thermal conversion from poly(benzoxazine amic acid) based on smart o -benzoxazine chemistry. *Macromolecules* 47, 8674–8681 (2014).
  127. Zhang, K., Qiu, J., Li, S., Shang, Z., Wang, J. Remarkable improvement of thermal stability of main-chain benzoxazine oligomer by incorporating o -norbornene as terminal functionality. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 45408 (2017).
  128. Tuzun, A., Kiskan, B., Alemdar, N., Erciyes, T., Yagci, Y. Benzoxazine Containing Polyester Thermosets with Improved Adhesion and Flexibility. *J. Appl. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48, 4279–4284 (2010).

129. Rimdusit, S., Ramsiri, B., Jubsilp, C., Dueramae, I. Characterizations of polybenzoxazine modified with isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides. *Express Polym. Lett.* 6, 773–782 (2012).
130. Tiptipakorn, S., Punuch, W., Okhawilai, M., Rimdusit, S. Property enhancement of polybenzoxazine modified with monoanhydrides and dianhydrides. *J. Polym. Res.* 22, 132–143 (2015).
131. Abraham, R. J., Byrne, J. J., Griffiths, L., Perez, M. <sup>1</sup>H chemical shifts in NMR: Part 23, the effect of dimethyl sulphoxide versus chloroform solvent on <sup>1</sup>H chemical shifts. *Magn. Reson. Chem.* 44, 491–509 (2006).
132. Spontón, M., Estenoz, D., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V. Synthesis and characterization of a hybrid material based on a trimethoxysilane functionalized benzoxazine. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(4), 1369-1376 (2012).
133. Kim, W.-K., Mattice, W. L. Molecular Modeling of a Thin Film of Polybenzoxazine. *Langmuir* 14, 6588–6593 (1998).
134. Agag, T., Takeichi, T. Synthesis and Characterization of Novel Benzoxazine Monomers Containing Allyl Groups and Their High Performance Thermosets. *Macromolecules* 36, 6010–6017 (2003).
135. Spontón, M., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V. Studies on thermal and flame retardant behaviour of mixtures of bis(m-aminophenyl)methylphosphine oxide based benzoxazine and glycidylether or benzoxazine of Bisphenol A. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 2158–2165 (2008).
136. Brunovska, Z., Ishida, H. Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazines. *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 2937–2949 (1999).
137. Cao, H., Xu, R., Yu, D. Synthesis and Characterization of 2-Oxazoline- benzoxazine Compound and its Polymer. (2008).
138. Kiskan, B., Aydogan, B., Yagci, Y. Synthesis , Characterization , and Thermally Activated Curing of Oligosiloxanes Containing Benzoxazine Moieties in the Main Chain. 804–811 (2009).
139. Sudo, A., Kudoh, R., Nakayama, H., Arima, K., Endo, T. Selective Formation of Poly ( N, O-acetal ) by Polymerization of 1 , 3-Benzoxazine and Its Main Chain Rearrangement Selective Formation of Poly ( N , O-acetal ) by Polymerization of 1 , 3-Benzoxazine and Its Main Chain Rearrangement. (2008).
140. Ishida, H., Froimowicz, P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology* (2017).
141. Punuch, W., Jubsilp, C., Takeichi, T., Rimdusit, S. Property enhancement of polybenzoxazine modified with dianhydride. *J. Met. Mater. Miner.* 24, 27–31 (2014).
142. Gilbert, E., Morales, G., Spontón, M., & Estenoz, D.. Design of thermosetting polymeric systems based on benzoxazines modified with maleic anhydride. *Journal of Applied*

- Polymer Science, 135, 17 (2018).
143. Kiskan, B., Colak, D., Muftuoglu, A. E., Cianga, I., Yagci, Y. Synthesis and Characterization of Thermally Curable Benzoxazine-Functionalized Polystyrene Macromonomers. *Macromol. Rapid Commun.* 26, 819–824 (2005).