



UNL. FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA



**UNIVERSIDAD
NACIONAL
DEL LITORAL**

*Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería
Química*

Desarrollo de Sistemas Termoestables de Altas Prestaciones y Menor Impacto Ambiental basados en Polibenzoxazinas Híbridas

Ing. Agustín Forchetti Casarino

Directora: Dr. Marisa Elisabet Spontón

Co-directora: Dr. Diana Alejandra Estenoz

Instituto Tecnológico de Desarrollo para la Industria Química (INTEC)

Universidad Nacional del Litoral / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y
Técnicas

I N T E C



Santa Fe – Argentina

2022

Contenido

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Índice de tablas	vii
Índice de figuras	viii
Índice de esquemas	xi
Acrónimos	xiii
Capítulo 1 – Introducción	1
1.1. Conceptos generales	1
1.2. Las Benzoxazinas y sus Polímeros	6
1.2.1. Generalidades	6
1.2.2. Diferentes alternativas de obtención de 1,3-dihidro benzoxazinas	8
1.2.3. Clasificación de las benzoxazinas según los anillos oxazina	10
1.2.4. Polimerización de 1,3-dihidro benzoxazinas	13
1.3. Un tipo especial de benzoxazinas: retardantes a la llama	16
1.4. Otro tipo especial de benzoxazinas: derivadas de fuentes renovables	22
1.5. Conjunción de ambos ejes: retardantes a la llama biobasados	25
1.6. Objetivos	27
Capítulo 2 – Benzoxazina híbrida retardante a la llama basada en silicio	30
2.1. Introducción	31
2.2. Objetivos	39
2.3. Experimental	40
2.3.1. Materiales	40

2.3.2. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)	40
2.3.3. Preparación del precursor híbrido basado en BA-3aptms	41
2.3.4. Reacción de entrecruzamiento vía la apertura del anillo 2H-1,3-oxazina	41
2.3.5. Caracterización	42
2.3.6. Análisis quimiométrico	44
2.3.6.1. El método MCR-ALS	44
2.4. Resultados y Discusión	46
2.4.1. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)	46
2.4.2. Estudios sobre la apertura del anillo 2H-1,3-oxazina y el proceso sol-gel de la BA-3aptms	48
2.4.3. Análisis quimiométrico MCR-ALS	54
2.4.4. Caracterización térmica y morfológica de los materiales entrecruzados de Poly(BA-3aptms)	56
2.5. Conclusiones	63
Capítulo 3 – Incorporación de nanopartículas de silicio como estrategia de retardancia a la llama	65
3.1. Introducción	66
3.2. Objetivos	69
3.3. Experimental	70
3.3.1. Materiales	70
3.3.2. Síntesis de nanopartículas de silicio de 50 nm	70
3.3.3. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (benzoxazina convencional BA-a)	71

3.3.4. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)	72
3.3.5. Preparación de los nanocompuestos benzoxazina/Si NP	73
3.3.6. Reacción de entrecruzamiento vía la apertura del anillo 2H-1,3-oxazina	74
3.3.7. Caracterización	74
3.4. Resultados y Discusión	76
3.4.1. Obtención de nanopartículas de silicio	76
3.4.2. Estudio de curado de las mezclas preparadas	77
3.4.3. Caracterización de los materiales entrecruzados	79
3.4.4. Caracterización morfológica por TEM	80
3.4.5. Caracterización termomecánica por DMTA	83
3.4.6. Propiedades térmicas de los nanocompuestos	85
3.4.7. Medidas de Ángulo de Contacto	89
3.5. Conclusiones	90
Capítulo 4 - Preparación de copolímeros epoxi/benzoxazina y benzoxazina/benzoxazina como estrategia para mejorar la retardancia a la llama	91
4.1. Introducción	92
4.2. Objetivos	93
4.3. Experimental	94
4.3.1. Materiales	94
4.3.2. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-a)	94

4.3.3. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)	95
4.3.4. Preparación del Precursor Híbrido basado en BA-3aptms [Pr(BA-3aptms)]	97
4.3.5. Reacción de Entrecruzamiento de los diferentes sistemas	97
4.3.6. Caracterización	98
4.3.7. Análisis quimiométrico	98
4.4. Resultados y Discusión	98
4.4.1. Entrecruzamiento de los Sistemas Híbridos Benzoxazina/Benzoxazina y Epoxi/Benzoxazina	98
4.4.2. Entrecruzamiento Térmico de los copolímeros Benzoxazina/Epoxi y Benzoxazina/Benzoxazina	106
4.4.3. Caracterización de la Morfología mediante TEM	107
4.4.4. Caracterización Termomecánica de los copolímeros	111
4.4.5. Caracterización de la Estabilidad y Degradación Térmica por TGA, y estimación de la Inflamabilidad	116
4.4.6. Ángulo de contacto de los copolímeros	120
4.5. Conclusiones	121
Capítulo 5 – Transición hacia copolímeros retardantes a la llama parcialmente renovables	123
5.1. Introducción	124
5.2. Objetivos	129
5.3. Experimental	130
5.3.1. Materiales	130
5.3.2. Síntesis de metilenbis(furan-5,2-diil)dimetanamina (DFDA)	130

5.3.3. Síntesis de los monómeros de benzoxazina	130
Síntesis de bis(5-((2H-benzo[e][1,3]oxazin-3(4H)-il)metil)furan-2-il)metano (SA-dfda)	131
5.3.4. Reacción de entrecruzamiento de las mezclas preparadas	132
5.3.5. Preparación y caracterización de los materiales entrecruzados	133
5.3.6. Caracterización mecánica, térmica y morfológica de los materiales	134
5.4. Resultados y Discusión	134
5.4.1. Síntesis y caracterización de BA-a, SA-dfda y BA-3aptms	134
5.4.2. Estudios sobre el curado térmico de los sistemas	135
5.4.3. Caracterización termomecánica de los materiales entrecruzados	141
5.4.4. Caracterización térmica de los materiales entrecruzados	145
5.4.5. Caracterización morfológica por TEM de los copolímeros SA-dfda/Pr(BA-3aptms)	149
5.5. Conclusiones	153
Capítulo 6 – Benzoxazinas multioxazinas renovables y su aplicación como retardantes a la llama	155
6.1. Introducción	156
6.2. Objetivos	158
6.3. Experimental	159
6.3.1. Materiales	159
6.3.2. Síntesis de ácido 3-(3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazin-6-il) propiónico (PA-a) (Esquema 6.2a)	159
6.3.3. Síntesis de ácido 3-furfuril-3-(3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazin-6-il) propiónico (PA-fa) (Esquema 6.2b)	160

6.3.4. Síntesis de Benzoxazinas Multifuncionales (Esquema 6.3)	160
Bn(PA-a) ₂ (1,4-fenilenbis(metilen)bis(3-(3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)	162
Bn(PA-fa) ₂ (1,4-fenilenbis(metilen)bis(3-(3-(furan-2-ilmetil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)	163
Bn(PA-fa) ₃ (bencen-1,3,5-triiltris(metilen)tris(3-(3-(furan-2-ilmetil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)	163
Bn(PA-fa) ₄ (bencen-1,2,4,5-tetrailtetrakis(metilen)tetrakis(3-(3-(furan-2-ilmetil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)	164
6.3.5. Reacciones de Entrecruzamiento	164
6.3.6. Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos	164
6.4. Resultados y Discusión	166
6.4.1. Síntesis y caracterización de benzoxazinas multifuncionales	166
6.4.2. Curado térmico de los monómeros multioxazina	168
6.4.3. Entrecruzamiento y caracterización termomecánica de las benzoxazinas obtenidas	173
6.4.4. Caracterización térmica de los materiales entrecruzados	175
6.5. Conclusiones	177
Capítulo 7 - Conclusiones finales y perspectivas futuras	179
7.1. Conclusiones finales	179
7.2. Perspectivas futuras	183
Referencias	185

Agradecimientos

Poner en palabras escritas agradecimientos no es tarea fácil. Al menos para mí. Pero intentaré describirlos lo mejor que pueda:

A mi familia: mi Mamá, mi Papá y Gas, por todo, desde lejos pero siempre cerca. Los 4 a donde sea.

A Jo, por el apoyo incondicional y el aguante en todos los estados emocionales durante este período. Por la ayuda, opiniones y los mates cebados durante la escritura. Paciencia y bondad incondicional son dos valores admirables en vos.

A Marisa y a Diana, por la dirección en este viaje que es el Doctorado. Siento que nos hemos entendido siempre bien, me han guiado y gracias a ello he podido cumplir este objetivo. Su predisposición y paciencia durante estos años ha sido y es fundamental.

A la Oficina 34. Yurany, Mara, Euge, Carlitos, Elan, Adri, Fede y Lau. Porque compartir tantas horas en ese lugar hace que se forjen relaciones muy fuertes. Siempre han estado dispuestos para ayudarme y guiarme y eso lo valoro un montón. Bien saben lo que significa un Doctorado y bien han sabido transmitirme su sabiduría.

Al grupo de Polímeros del INTEC. En general, a todos. Al grupo del CCT con quienes pasé muchas horas, y también al grupo de Güemes. Siempre me han ayudado, Mariana, Marce, Celina, los chicos, otros estudiantes de Doctorado como yo, y más, que seguro no recuerdo. Somos un muy lindo grupo. Y el apoyo en las actividades que uno tiene durante su Doctorado es fundamental.

A la FIQ y la UNL. Siempre formando profesionales de la más alta calidad. Siento un amor y una pertenencia a esta Institución muy grande.

Al grupo SusPol de Tarragona. El grupo que me ha recibido con los brazos abiertos en otro país, y han hecho de mi estancia de investigación, que fue un poco accidentada, una hermosa experiencia. Gracias Gerard, Marina, Aarón, Nabil, Pere, entre muchos otros.

Al INTEC como Instituto. En él hay mucha gente cuya calidad profesional es sobresaliente y su calidad personal aún más. En este entorno a veces es difícil encontrar eso y el INTEC lo tiene.

Sé que hay más gente. Más personas que me crucé durante este viaje. No los recuerdo aquí y eso me da pena, pero sepan que estuvieron/están presentes. Sé que puedo contar con mucha gente y eso me agrada y me tranquiliza. Siento que hice las cosas bien durante este tiempo.

Resumen

Los polímeros termoestables son una gran familia de polímeros que han cobrado gran importancia en el mercado global. Dentro de esta familia de polímeros se encuentran las polibenzoxazinas, que son relativamente nuevas y se han estudiado en menor extensión que las otras resinas termoestables. Éstas presentan una combinación de propiedades entre los materiales fenólicos y epoxi-aminas, y están siendo comercializadas recientemente. En particular, las industrias electrónica, aeronáutica y aeroespacial han prestado especial atención al uso de las polibenzoxazinas para ser aplicadas a sistemas que requieran alta resistencia térmica. Entre las principales características se destacan su buena estabilidad térmica, altas T_g , estabilidad dimensional, hidrofobicidad y baja inflamabilidad. Las polibenzoxazinas son materiales fenólicos termoestables obtenidos térmicamente por apertura del anillo de sus correspondientes precursores, las benzoxazinas.

El objetivo de la Tesis Doctoral fue investigar aspectos novedosos asociados a la química de las benzoxazinas híbridas y su aplicación a la preparación de sistemas poliméricos termoestables de altas prestaciones y bajo impacto ambiental. Las principales propiedades a tener en cuenta son la resistencia térmica y al fuego.

Se propuso el desarrollo de benzoxazinas híbridas retardantes al fuego. En primer lugar, se sintetizó un monómero basado en alcoxisilanos (BA-3aptms) a partir de bisfenol A, 3-trimetoxisililpropilamina y paraformaldehído en una relación molar 1:2:4. Posteriormente se obtuvo el precursor híbrido Pr(BA-3aptms) a partir del proceso *sol-gel*. Dada la complejidad de dicho proceso, se estudiaron cuatro condiciones experimentales y su efecto sobre los materiales, logrando así la optimización del mismo. Todos los procesos fueron monitoreados mediante Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (DRX). Se obtuvo un material híbrido de polibenzoxazina/polisilsesquioxano con: una elevada T_g ; una buena resistencia

térmica; y una morfología de interés, basada en nanodominios de polisilsesquioxanos con alta orientación laminar. Por otra parte, se estudió la cinética de los procesos *sol-gel* y curado, y a los espectros de FTIR se les aplicó un enfoque quimiométrico basado en un modelo de resolución de curva multivariante, el cual permitió identificar las reacciones involucradas en los dos procesos.

Como siguiente etapa, se presentó la incorporación de nanopartículas de sílice al precursor híbrido Pr(BA-3aptms) como una nueva estrategia para modificar las propiedades. Para ello se sintetizaron nanopartículas esféricas de 50 nm; y se investigó la influencia de las mismas sobre la morfología, propiedades térmicas, de retardancia a la llama y mecánicas del material. A modo comparativo, se prepararon nanocompuestos basados en una polibenzoxazina convencional basada en bisfenol A y anilina (BA-a). Se concluyó que la adición de las nanopartículas se traduce en una mejora de las propiedades mencionadas, y un aumento de la hidrofobicidad de la superficie de los materiales (con ángulos de contacto de hasta 95°). Particularmente, los materiales basados en nanopartículas y resina híbrida (BA-3aptms) exhibieron mejores propiedades que los nanomateriales basados en la benzoxazina convencional (BA-a). Este resultado se debe a la presencia de nanodominios de polisilsesquioxano de morfología laminar, químicamente unidos a las nanopartículas.

Adicionalmente, se propuso la copolimerización del precursor híbrido [Pr(BA-3aptms)] con la resina epoxi (DGEBA) y benzoxazina (BA-a) basadas en bisfenol A como estrategia para preparar copolímeros benzoxazina/epoxi y benzoxazina/benzoxazina con diferentes cantidades de polisilsesquioxanos en su estructura química. Se analizó el efecto de la composición de los copolímeros sobre la morfología laminar; y su influencia sobre las propiedades térmicas, dinamo-mecánicas y de inflamabilidad. En base a los resultados de las diferentes caracterizaciones se observó que al aumentar el contenido de DGEBA o BA-a en los copolímeros, aumenta el espesor de las láminas correspondientes a la fase orgánica. Con un contenido de Si de alrededor del 17% para los copolímeros basados en DGEBA, y del 10% para los basados en BA-a, la misma se modifica de un arreglo laminar a uno de *nanoclusters*.

Además, se observó que al aumentar el contenido de enlaces siloxanos en los copolímeros, la densidad de entrecruzamiento, la resistencia térmica, ignífuga e hidrofobicidad de los materiales mejoran. Por otro lado, se aplicó el modelo quimiométrico mencionado con anterioridad a los datos de IR de los sistemas más complejos, como benzoxazina/epoxi. A partir de los resultados del mismo, se pudieron detectar 5 componentes, de los cuales tres se asocian a las reacciones químicas presentes durante el proceso sol-gel, y los dos restantes al proceso de curado por apertura de los anillos oxazina y oxirano, principalmente.

Por otra parte, se exploró el desarrollo de una benzoxazina parcialmente renovable basada en furano (SA-dfda) y su copolimerización con DGEBA, BA-a y Pr(BA-3aptms). Se investigó el efecto de la fracción renovable en los materiales y el contenido de siloxano en las mezclas correspondientes. En este contexto, se sintetizó la benzoxazina bio-basada a partir de difurandiamina y 2-hidroxibenzaldehído en un proceso en 3 etapas, con un rendimiento del 90%. Posteriormente, se prepararon los diferentes copolímeros de benzoxazina/epoxi y benzoxazina/benzoxazina en diferentes relaciones molares. En base a las caracterizaciones resultantes se observó que la incorporación de sustituyentes aromáticos de furano tiende a disminuir la temperatura de curado mejorando la procesabilidad, principalmente en los sistemas benzoxazina bio-basada/epoxi. Por otra parte, los copolímeros biobasados con un 5% de polisilsesquioxanos en su estructura mostraron las temperaturas de transición vítrea más elevadas, la mejor estabilidad térmica y mayores *char yields*. Con respecto a la morfología de los sistemas basados en Pr(BA-3aptms) y la resina bio-basada, los mismos mostraron una separación de fases entre ellos.

Finalmente, se sintetizaron benzoxazinas multi-oxazina basadas en grupos fenólicos y aminas renovables a través de una nueva estrategia de síntesis, mediante la esterificación de ácido florético con haluros orgánicos asistida por 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG). Como primer paso, se empleó ácido florético con anilina o furfurilamina para la obtención de benzoxazinas mono-oxazinas conteniendo un grupo carboxílico en su estructura química. Luego, el uso de TMG permitió esterificar

a temperatura ambiente el ácido carboxílico de la benzoxazina con di-, tri- y tetra-bromuros de bencilo, y así obtener las nuevas benzoxazinas conteniendo di-, tri y tetra-oxazinas. Se analizó el efecto de la funcionalidad de los monómeros sobre el proceso de curado, indicando que la reactividad de la apertura del anillo de oxazina inducida térmicamente aumenta con el número de anillos oxazina y furano. Los materiales resultantes mostraron una buena correlación entre el número de anillos oxazina y las propiedades finales. Por otra parte, los materiales basados en furfurilamina presentaron mejor comportamiento térmico en comparación a los materiales basados en anilina, dada la presencia de sustituyentes furano. Finalmente, todos los materiales mostraron elevadas T_g , buena estabilidad térmica y buenas propiedades de retardancia a la llama.

Índice de tablas

Tabla 2.1	Condiciones experimentales para las muestras preparadas
Tabla 2.2	Asignación de señales de FTIR para las diferentes estructuras de polisilsesquioxanos
Tabla 2.3	Parámetros de TGA de las muestras de Poly(BA-3aptms) estudiadas
Tabla 3.1	Principales parámetros de DSC y DMTA de los nanocompuestos y de los homopolímeros
Tabla 3.2	Datos de TGA, LOI y UL94 para los materiales entrecruzados
Tabla 4.1	Composiciones, % Si y parámetros de DSC de los sistemas preparados
Tabla 4.2	Parámetros de DMTA, TGA y de inflamabilidad de los copolímeros entrecruzados
Tabla 5.1	Composiciones de los diferentes sistemas preparados
Tabla 5.2	Parámetros de DSC de los sistemas estudiados
Tabla 5.3	Propiedades termomecánicas, térmicas y de retardancia a la llama de los sistemas estudiados
Tabla 6.1	Condiciones de reacción empleadas en la obtención de benzoxazinas multifuncionales
Tabla 6.2	Parámetros de DSC de las benzoxazinas multifuncionales sintetizadas y T_g de sus respectivos polímeros entrecruzados
Tabla 6.3	Parámetros de TGA, LOI y UL94 de las benzoxazinas entrecruzadas

Índice de figuras

- Figura 1.1 Distribución comercial del mercado de retardantes a la llama
- Figura 1.2 Mecanismo general de la acción de los retardantes a la llama organofosforados y sililados durante el proceso de combustión: acción de un retardante a la llama organofosforado (a); formación de la barrera intumescente de un agente retardante a la llama sililado (b)
- Figura 1.3 Algunos fenóles derivados de fuentes renovables
- Figura 1.4 Obtención de furfurilamina a partir de azúcares
- Figura 2.1 Diferentes estructuras para el pH según el proceso sol-gel
- Figura 2.2 ^1H -RMN (a) y ^{13}C -RMN (b) de la BA-3aptms
- Figura 2.3 Espectros de FTIR del monómero BA-3aptms y de los precursores hidrolizados y condensados: M₁, M₂, M₃ y M₄
- Figura 2.4 Espectros de FTIR a diferentes temperaturas y tiempos para la muestra M₄. Proceso sol-gel (b, c, d y e) y apertura del anillo oxazina (g, h e i)
- Figura 2.5 Análisis quimiométrico MCR-ALS de los espectros de FTIR de la muestra M₄. Espectros puros de los componentes (a); y comportamiento cinético de los componentes (b). Números de espectros a diferentes tiempos y temperaturas: a 30 °C durante 0 min (a), 15 min (b), 1h (c), 2h (d) y 3h (f); a 80 °C durante 45 min (g); a 180 °C 2h (g); 220 °C 2h (h); y 235 °C durante 1h (i)
- Figura 2.6 Fotos de los materiales de Poly(BA-3aptms) obtenidos usando protocolos de sol-gel y de curado
- Figura 2.7 Difractogramas de rayos X de las polibenzoxazinas: Poly(BA-a), PolyM₃ y PolyM₄; y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)
- Figura 2.8 Micrografías de SEM y distribuciones elementales de PolyM₃, PolyM₄ y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)
- Figura 2.9 Micrografías de TEM de Poly(BA-a), PolyM₃, PolyM₄ y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)
- Figura 2.10 Módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) de la Poly(BA-3aptms), PolyM₃, PolyM₄ y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)
- Figura 2.11 Curvas de TGA y sus derivadas en nitrógeno (a) y aire (b) de la Poly(BA-3aptms), PolyM₃, PolyM₄ y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)
- Figura 3.1 Distribución de tamaños (a) e imagen de TEM (100000x) (b) de las nanopartículas de silicio

- Figura 3.2 DSC de los nanocompuestos benzoxazina/Si NP
- Figura 3.3 Nanocompuestos benzoxazina/Si NP
- Figura 3.4 Micrografías de TEM de los nanocompuestos obtenidos
- Figura 3.5 DMTA de los sistemas Poly(BA-a/NP)
- Figura 3.6 DMTA de los sistemas Poly[Pr(BA-3aptms)/NP]
- Figura 3.7 TGA en nitrógeno (a) y aire (b) de los materiales entrecruzados
- Figura 3.8 Ángulos de contacto de los sistemas entrecruzados
- Figura 4.1 DSC de las mezclas BA-a/Pr(BA-3aptms) (a); y DGEBA/Pr(BA-3aptms) (b)
- Figura 4.2 FTIR del sistema DGEBA/Pr(BA-3aptms) con una relación molar 1:1 oxazina:oxirano (a); espectros de FTIR de los 5 componentes obtenidos a partir del análisis MCR-ALS (b); y estudio cinético (c)
- Figura 4.3 Fotografías de los copolímeros obtenidos
- Figura 4.4 Micrografías de TEM de los copolímeros BA-a/Pr(BA-3aptms)
- Figura 4.5 Micrografías de TEM de los copolímeros DGEBA/Pr(BA-3aptms)
- Figura 4.6 Variación morfológica al incrementar el contenido de siloxanos en los copolímeros
- Figura 4.7 DMTA de los copolímeros preparados
- Figura 4.8 TGA en nitrógeno y en aire de los copolímeros estudiados
- Figura 4.9 Test UL94 para los copolímeros Pr(BA-3aptms)/BA-a (a) y Pr(BA-3aptms)/DGEBA (b) con relación molar 1:1
- Figura 4.10 Ángulos de contacto de los diferentes sistemas estudiados
- Figura 5.1 DSC de los sistemas: SA-dfda/BA-a (a); SA-dfda/Pr(BA-3aptms) (b); y SA-dfda/DGEBA (c)
- Figura 5.2 DMTA (E' y $\tan \delta$) de los sistemas: SA-dfda/DGEBA (a, d); SA-dfda/BA-a (b, e); y SA-dfda/Pr(BA-3aptms) (c, f)
- Figura 5.3 TGA en nitrógeno (a) y en aire (b) de los sistemas SA-dfda/DGEBA
- Figura 5.4 TGA en nitrógeno (a) y en aire (b) de los sistemas SA-dfda/BA-a
- Figura 5.5 TGA en nitrógeno (a) y en aire (b) de los sistemas SA-dfda/Pr(BA-3aptms)

- Figura 5.6 Micrografías de TEM de los sistemas SA-dfda (a) y SA-dfda/Pr(BA-3aptms), 5% p/p (b)
- Figura 5.7 Micrografías de TEM de los sistemas #14 (a) y #12 (b) y #15 (c)
- Figura 5.8 Principales propiedades de los copolímeros estudiados en función del contenido de SA-dfda
- Figura 6.1 ^1H -RMN de las benzoxazinas difuncionales: Bn(PA-a)₂ (a); y Bn(PA-fa)₂ (b)
- Figura 6.2 Termogramas de DSC de las benzoxazinas multifuncionales sintetizadas
- Figura 6.3 Espectro de FTIR de Bn(PA-a)₂ (a); y Bn(PA-fa)₂ (b)
- Figura 6.4 DMTA de los polímeros obtenidos a partir del curado de las benzoxazinas multifuncionales sintetizadas
- Figura 6.5 TGA en nitrógeno de los polímeros obtenidos a partir del curado de las benzoxazinas multifuncionales

Índice de esquemas

- Esquema 1.1 Síntesis de resoles (a); y curado de los mismos (b)
- Esquema 1.2 Síntesis de novolacas
- Esquema 1.3 Síntesis del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (a); y entrecruzamiento de una resina epoxi a partir de una amina primaria (b)
- Esquema 1.4 Obtención de polibenzoxazinas a partir de benzoxazinas
- Esquema 1.5 Estructuras de benzoxazinas: 3-metil-2H,4H-benzo[e]1,3-oxazina (a); 1-metil-2H,4H-benzo[d]1,3-oxazina (b); 4-metil-2H,3H-benzo[e]1,4-oxazina (c); 2H-benzo[e]1,3-oxazina (d)
- Esquema 1.6 Condensación de tipo Mannich para la obtención de benzoxazinas (a); método *one pot synthesis* a partir de una amina primaria, un fenol y formaldehído (b)
- Esquema 1.7 Síntesis vía orto-hidroxibenzilaminas
- Esquema 1.8 Vía N,O-acetal para la obtención de benzoxazinas policíclicas
- Esquema 1.9 Síntesis de diferentes tipos de benzoxazinas: monofuncional (a), difuncional clase A (b), difuncional clase B (c); y multifuncional clase C (d)
- Esquema 1.10 Polimerización de una benzoxazina
- Esquema 1.11 Mecanismo de polimerización catiónica de las benzoxazinas
- Esquema 2.1 Hidrólisis de alcoxisilanos para obtener silanoles
- Esquema 2.2 Policondensación de silanoles para formar redes de polisilsesquioxanos
- Esquema 2.3 Estructuras posibles para los enlaces -Si-O-Si-
- Esquema 2.4 Diferentes benzoxazinas híbridas basadas en organosilanos
- Esquema 2.5 Síntesis de la BA-3aptms
- Esquema 2.6 Representación esquemática del proceso sol-gel del monómero BA-3aptms (a); apertura inducida térmicamente del anillo de oxazina del precursor híbrido de la BA-3aptms para obtener Poly(BA-3aptms) (b)
- Esquema 3.1 Generación de polisilsesquioxanos a partir de alcoxisilanos

- Esquema 3.2 Obtención de nanopartículas de sílice a partir de TEOS mediante el método de Stöber
- Esquema 3.3 Síntesis de las resinas utilizadas
- Esquema 3.4 Imagen representativa de las diferentes etapas del proceso de curado de los nanocompuestos Poly[Pr(BA-3aptms)/NP]. Reacción entre los silanoles de la benzoxazina y las nanopartículas; y entrecruzamiento por puentes de Mannich fenólicos
- Esquema 4.1 Procedimiento general de síntesis de las resinas empleadas: DGEBA (a), BA-a (b) y BA-3aptms (c)
- Esquema 4.2 Estructuras entrecruzadas de los copolímeros Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)] (a) y Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] (b)
- Esquema 5.1 Fenoles derivados de fuentes renovables para la obtención de benzoxazinas
- Esquema 5.2 Vía de obtención de furfurilamina a partir de hemicelulosa
- Esquema 5.3 Síntesis de una benzoxazina basada en DFDA (SA-dfda)
- Esquema 5.4 Entrecruzamiento térmico de los sistemas: SA-dfda/DGEBA (a); SA-dfda/BA-a (b); y SA-dfda/Pr(BA-3aptms) (c)
- Esquema 6.1 Vía de obtención de 2-metiltetrahidrofurano
- Esquema 6.2 Síntesis del precursor PA-a (a); y síntesis del precursor PA-fa (b)
- Esquema 6.3 Síntesis de benzoxazinas multifuncionales a partir de la esterificación promovida por TMG
- Esquema 6.4 Polimerización térmica de Bn(PA-a)₂ (a); y Bn(PA-fa)₂ (b)

Acrónimos

BA-3aptms	Benzoxazina híbrida basada en bisfenol A y 3-trimetoxisilil propilamina
BA-a	Benzoxazina convencional basada en bisfenol A y anilina
Bn(PA-a) ₂	Benzoxazina dioxazina basada en ácido florético y anilina
Bn(PA-fa) ₂	Benzoxazina dioxazina basada en ácido florético y furfurilamina
Bn(PA-fa) ₃	Benzoxazina trioxazina basada en ácido florético y furfurilamina
Bn(PA-fa) ₄	Benzoxazina tetraoxazina basada en ácido florético y furfurilamina
Bn ₂ Br	α,α' -dibromo-p-xileno
Bn ₃ Br	1,3,5-tris(bromometil)benceno
Bn ₄ Br	1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benceno
BPA	Bisfenol A
CY	<i>Char Yield</i>
DFDA	Difurandiamina
DGEBA	Resina epoxi convencional basada en bisfenol A y epiclorhidrina
DMTA	Análisis Dinámico Mecánico Térmico
DOPO	Óxido de 10(9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno)
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E'	Módulo elástico o de almacenamiento
E''	Módulo viscoso o de pérdida
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier
HMTA	Hexilenmetilentetramina
LOI	Índice Limitante de Oxígeno
MCR-ALS	Análisis quimiométrico multivariable por mínimos cuadrados

Me-THF	Metiltetrahidrofurano renovable
NP	Nanopartícula
PA	Ácido florético
PA-a	Benzoxazina monooxazina basada en ácido florético y anilina
PA-fa	Benzoxazina monooxazina basada en ácido florético y furfurilamina
POSS	Poliocahedral Silsesquioxanos
Pr(BA-3aptms)	Precursor híbrido basado en la BA-3aptms
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SA-dfda	Benzoxazina parcialmente renovable basada en difurandiamina y 2-hidroxibenzaldehido
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
tan δ	Factor de Pérdida
TBBA	Tetrabromobisfenol A
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TEOS	Tetraortosilicato
T _g	Temperatura de Transición Vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
TMG	1,1,3,3-tetrametil guanidina
TMS	Tetrametilsilano
UL94	Test de Inflamabilidad según norma ASTM D3801
γ -APS	γ -aminopropiltriétoxisilano

Capítulo 1 – Introducción

1.1. Conceptos generales

Los polímeros han estado en la vida y en la naturaleza desde sus comienzos. Sin embargo, a fines del siglo XIX la humanidad ha comenzado a comprender la verdadera naturaleza de este tipo de materiales, y a comienzos del siglo XX ha sido posible el desarrollo de polímeros totalmente sintéticos, producto del ingenio del hombre. Desde entonces, el avance industrial de los mismos se intensificó teniendo un máximo impulso durante la Segunda Guerra Mundial. En la actualidad forman parte de nuestra vida cotidiana, a tal punto que la vida tal y como la conocemos sería difícil de imaginar sin la presencia de los polímeros¹.

Debido a las excelentes cualidades, gran versatilidad y como resultado de una mejor comprensión de la relación “estructura-propiedades” de los polímeros, la introducción de nuevas técnicas de polimerización y la disponibilidad de nuevos monómeros y prepolímeros desde mono- a multi-funcionales, el concepto de polímeros “hechos a medida” se ha hecho realidad y es posible. Así, es factible crear polímeros a partir de una gran variedad de diferentes materias primas para obtener productos con propiedades y aplicaciones específicas^{2,3}.

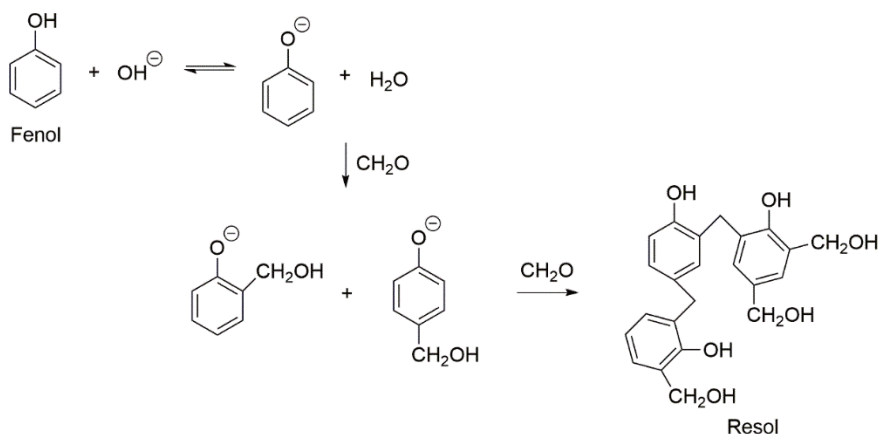
Como consecuencia de la diversidad de estructuras químicas, composición y propiedades de los polímeros, como así también de su origen (sintético o natural), existen diferentes formas de clasificarlos, sin que las mismas sean excluyentes entre sí. Dentro de estas clasificaciones se encuentran los polímeros termoestables o termorrígidos, los cuales se definen como estructuras altamente reticuladas a base de enlaces covalentes⁴. Los polímeros termoestables son una gran familia de polímeros que han cobrado gran importancia en el mercado global. Algunos ejemplos comunes son las resinas fenol-formaldehído, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, epoxis, poliésteres insaturados, poliuretanos, entre otras. Entre los principales

mercados que requieren materiales resistentes térmicamente se destacan el de las resinas fenólicas y epoxi.

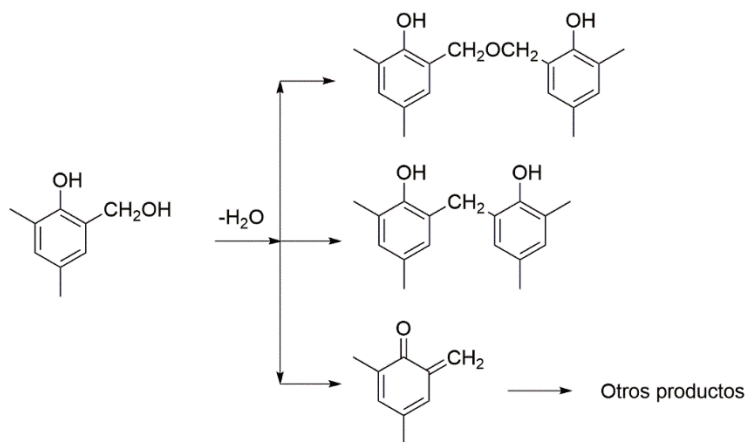
Las resinas fenólicas, también conocidas como resinas “fenol-formaldehido”, desarrolladas en 1909 por Leo Hendrick Baekeland, fueron las primeras resinas sintéticas producidas a escala industrial⁵. Sus polímeros se preparan a partir de fenol y formaldehido, mediante catálisis ácida (novolacas) o básica (resoles)⁶. En la actualidad, su desarrollo tecnológico y su perfeccionamiento continúan, a tal punto que han entrado en el campo de los polímeros de alta especialidad^{7,8}.

Los resoles son producidos por reacción de condensación entre un fenol (con tres sitios reactivos, posición *orto* y *para* libres) y un exceso de formaldehido (dos sitios reactivos) mediante el empleo de catalizador básico, formando derivados di- y tri-substituidos por puentes metilenos, los cuales a altas temperaturas generan redes altamente reticuladas (Esquema 1.1a y 1.1b)^{1,6,9}.

a) Síntesis de resoles



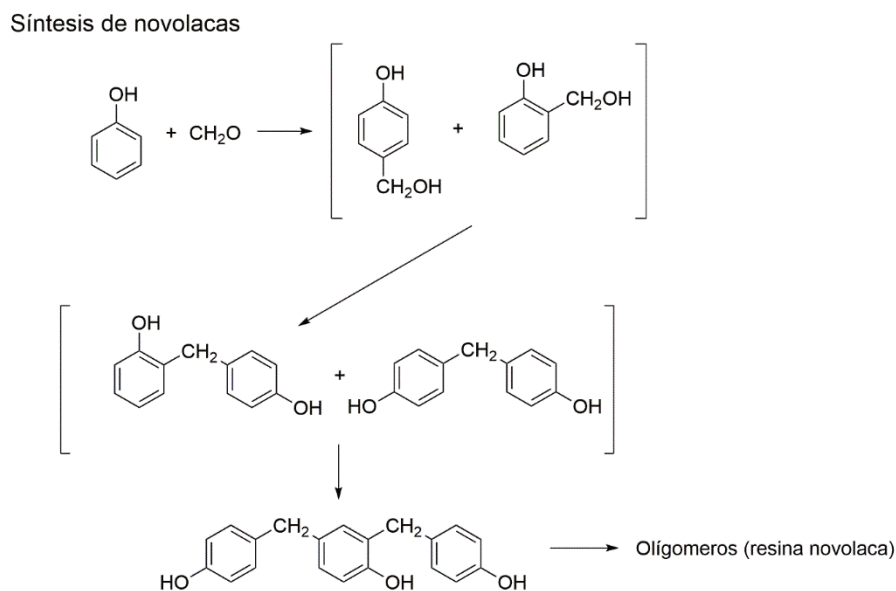
b) Curado de resoles



Esquema 1.1. Síntesis de resoles (a); y curado de los mismos (b)

Las resinas novolacas, a diferencia de los resoles, son producidas mediante catálisis ácida a partir de un exceso de fenol y formaldehído. En este caso, el mecanismo de formación se basa en la protonación inicial del formaldehído, seguido de la sustitución electrófila en la posición *orto*- (*o*-) o *para*- (*p*-) del anillo fenólico. A bajas temperaturas se obtiene *o*- y *p*- metilol fenol, mientras que, a elevadas temperaturas, se generan oligómeros de bajo peso molecular (Esquema 1.2). A diferencia de los resoles, la formación de novolacas es completa, evitando así el riesgo de la formación de un gel entrecruzado (los resoles al tener grupos reactivos libres no poseen esta característica). Para obtener redes entrecruzadas de novolacas es necesario la presencia de un agente entrecruzante, siendo el más utilizado la

hexilenmetilentetramina (HMTA)⁹. Su mecanismo de curado es más complejo que el de los resoles⁶.

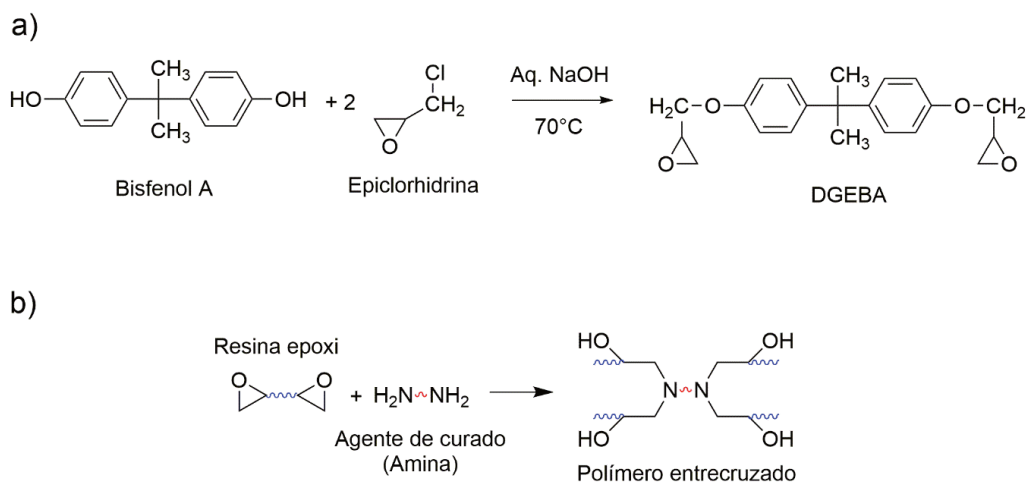


Esquema 1.2. Síntesis de novolacas

Las resinas fenólicas aún se mantienen en el mercado actual debido a sus propiedades. Se caracterizan por su baja fluencia a elevadas temperaturas, excelente estabilidad dimensional, y naturaleza ignífuga debido a su estructura aromática.

Respecto a las resinas epoxi, desde su aparición en el mercado en la década del '40, han experimentado un continuo desarrollo. Su empleo en la actualidad no llega a los valores de consumo de otros materiales poliméricos, sin embargo, en términos de versatilidad, es posible que no exista otro tipo de polímeros para los que se hayan encontrado mayor número de aplicaciones. A pesar de las numerosas resinas epoxi desarrolladas hasta ahora, todavía más del 90% de su producción se basa en bisfenol A y epiclorhidrina (Esquema 1.3a), materias primas utilizadas para la síntesis de la resina epoxi convencional (diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA). Los anillos epoxi (oxirano) en su estructura son los responsables del curado de las mismas, mediante el empleo de un catalizador o agente de curado externo. Normalmente como agentes de curado para aplicaciones de altas prestaciones se emplean aminas primarias aromáticas (Esquema 1.3b). Estos materiales presentan buena resistencia química y

eléctrica; y buenas propiedades mecánicas, tales como: alta adhesión a los diferentes sustratos, bajo encogimiento y bajo estrés térmico durante el curado.

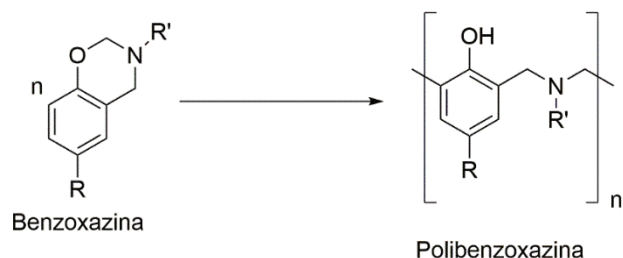


Esquema 1.3. Síntesis del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (a); y entrecruzamiento de una resina epoxi a partir de una amina primaria (b)

El uso de las resinas del tipo epoxi-aminas y fenólicas está orientado a diferentes sectores, entre los que se incluyen la industria eléctrica, aeronáutica y aeroespacial, como así también de la construcción y del transporte. En este sentido, la aplicación más relevante hasta el momento de las resinas fenólicas se encuentra en aglomerados y laminados. Para recubrimientos, adhesivos, y *composites* de altas prestaciones se emplean principalmente las resinas epoxi-aminas. Es interesante destacar que continuamente se están desarrollando nuevas formulaciones basadas en estos polímeros, por ejemplo, introduciendo nanopartículas de carbono, arcillas, polisilsesquioxanos oligoméricos (POSS), entre otros. Estas formulaciones están enfocadas hacia aplicaciones de alta tecnología, como circuitos integrados, telecomunicaciones, almacenamiento de energía, materiales de sacrificio en vehículos espaciales, entre otras^{6,9}.

Además de las resinas fenólicas y epoxi, otras alternativas de resinas termoestables existentes son las bismaleimidas, ésteres de isocianatos, acrílicos-poliuretanos y

benzoxazinas. Las formulaciones basadas en estas resinas se utilizan para aplicaciones donde se requieran propiedades específicas y confiabilidad a largo plazo. Las benzoxazinas, son resinas relativamente nuevas que se han estudiado en menor extensión, y recientemente están siendo comercializadas. Sus polímeros, comúnmente denominados polibenzoxazinas (Esquema 1.4), presentan una combinación de propiedades entre los materiales fenólicos y epoxi-aminas aromáticas. De hecho, las industrias electrónica, aeronáutica y aeroespacial han prestado especial atención al uso de las polibenzoxazinas para ser aplicadas a sistemas que requieran alta resistencia térmica, debido a sus sobresalientes características.



Esquema 1.4. Obtención de polibenzoxazinas a partir de benzoxazinas

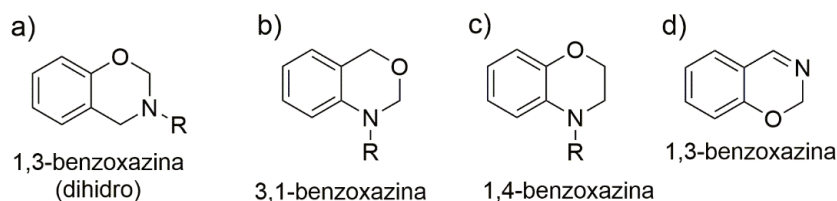
1.2. Las Benzoxazinas y sus Polímeros

1.2.1. Generalidades

Si bien las resinas epoxi-aminas aromáticas y las resinas fenólicas son protagonistas en el mercado global de los termoestables y se encuentran en constante evolución, las mismas presentan ciertas limitaciones. En el caso de las resinas fenólicas, sus materiales poseen propiedades ignífugas, pero presentan desventajas relacionadas al efecto corrosivo durante su síntesis (empleo de catalizadores ácidos o básicos), a la generación de subproductos de condensación (formaldehído, agua, amoníaco, entre otros) durante el procesamiento que afectan sus propiedades finales y a la fragilidad durante su uso. Además, debido a la liberación de volátiles constituyen una amenaza para el medioambiente y la salud humana¹⁰. En el caso de las resinas del tipo epoxi-aminas convencionales poseen excelentes propiedades mecánicas y estabilidad dimensional. Sin embargo, las principales limitaciones de las mismas se asocian con

su alta inflamabilidad. Además, los catalizadores o ciertos agentes de curado (aminas primarias) son irritantes y tóxicos¹¹.

Las polibenzoxazinas presentan un balance de propiedades entre las resinas fenólicas y epoxi-aminas. Por esta razón, las industrias electrónica, aeronáutica y aeroespacial han prestado especial atención al uso de esta familia de polímeros. Entre las características principales, presentan buena estabilidad térmica, altas T_g , estabilidad dimensional, hidrofobicidad y baja inflamabilidad. Las polibenzoxazinas son materiales fenólicos termoestables obtenidos térmicamente por apertura del anillo de sus correspondientes precursores. Holly y Cope, en el año 1944 fueron los primeros en desarrollar los precursores de polibenzoxazinas, denominados benzoxazinas¹², las cuales son moléculas compuestas por un anillo oxazina [heterociclo de seis miembros con un heteroátomo de nitrógeno (N) y otro de oxígeno (O)] unido a un anillo bencénico. Para numerar los átomos de este anillo, debe considerarse que la posición del átomo de O precede a la del N. Esto es así ya que una benzoxazina era originalmente un compuesto con un doble enlace en el anillo oxazina. Para clarificar la nomenclatura de las benzoxazinas, se muestran a continuación algunas opciones de estructuras químicas de benzoxazinas (Esquema 1.5)¹³. Para el caso de las 1,3-benzoxazinas, suele emplearse el término “dihidro” para diferenciar la versión hidrogenada de aquella que pueda tener un doble enlace.



Esquema 1.5. Estructuras de benzoxazinas: 3-metil-2H,4H-benzo[e]1,3-oxazina (a); 1-metil-2H,4H-benzo[d]1,3-oxazina (b); 4-metil-2H,3H-benzo[e]1,4-oxazina (c); y 2H-benzo[e]1,3-oxazina (d)

Particularmente, las 1,3-dihidro benzoxazinas (Esquema 1.5a) son las de interés dentro del campo de los materiales, ya que éstas polimerizan fácilmente debido a la gran tensión del anillo 1,3-oxazina.

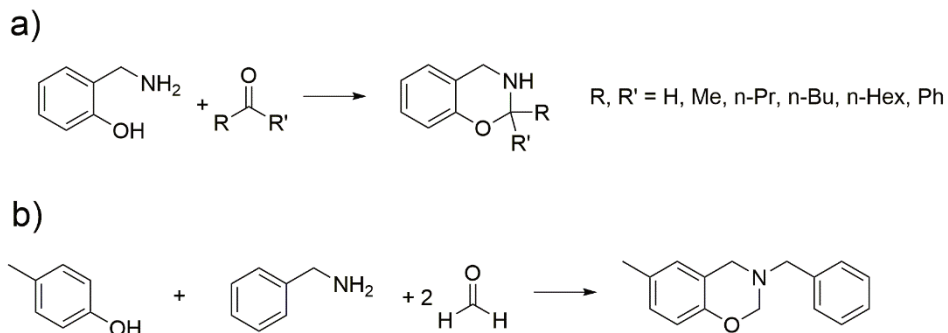
1.2.2. Diferentes alternativas de obtención de 1,3-dihidro benzoxazinas

Existen diferentes alternativas para la obtención de los monómeros de benzoxazinas. A continuación, se ejemplifican algunas de ellas:

Primer método: vía condensación de Mannich

Este método comprende la amino alquilación de un protón ácido (el cual puede provenir de un aldehído, un compuesto fenólico o compuestos heterocíclicos) mediante el formaldehído y una amina con protones activos. Esta vía fue la empleada por Holly y Cope en 1944 para obtener el primer compuesto de condensación denominado benzoxazina (Esquema 1.6a)¹², y desde entonces se han sintetizado un gran número de nuevas estructuras mono-, di- y polifuncionales.

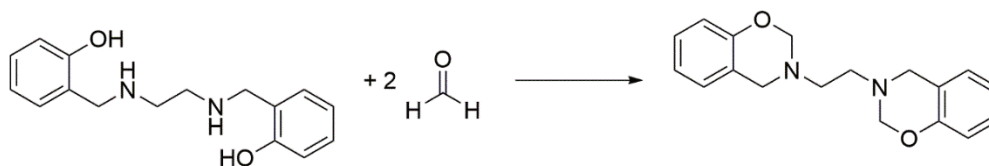
Estas benzoxazinas normalmente se suelen obtener a partir de un compuesto fenólico, una amina primaria y formaldehído en una relación molar 1:1:2, respectivamente. Este mecanismo es considerado como una variante de la reacción de Mannich (Esquema 1.6b). Este método, propuesto por Burke en 1949, es hoy en día el método más empleado para la síntesis de benzoxazinas¹⁴. Usualmente es conocido como *one-pot synthesis*. Las principales ventajas de este método radican en su simplicidad y la posibilidad de una reacción en masa (sin disolventes). Esto evita residuos de solvente que luego pueden ser difíciles de eliminar, perjudicando posteriores procesamientos, además de que se reducen costos y es más amigable con el medioambiente¹⁵.



Esquema 1.6. Condensación de tipo Mannich para la obtención de benzoxazinas (a); y método *one pot synthesis* a partir de una amina primaria, un fenol y formaldehído(b)

Segundo método: vía orto-hidroxibenzilaminas

Este método se basa en la reacción entre orto-hidroxibenzilaminas y formaldehído en una relación molar 1:2, respectivamente. Este tipo de aminas han sido obtenidas con elevados rendimientos. La incorporación de grupos funcionales especiales es muy sencilla mediante esta vía, pero la síntesis implica numerosos pasos, lo cual es una desventaja (Esquema 1.7)¹⁵.

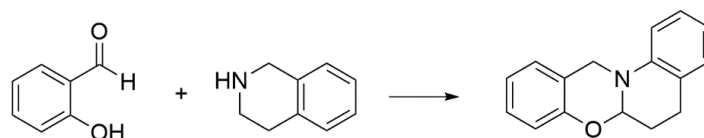


Esquema 1.7. Síntesis vía orto-hidroxibenzilaminas

Tercer método: vía N,O-acetal

Esta variante es usualmente empleada para la obtención de benzoxazinas policíclicas. Un ejemplo de esta variante se muestra en el Esquema 1.8. En este caso, los compuestos de partida son diferentes a los comúnmente utilizados, ya que se emplea 2-hidroxibenzaldehído y aminas secundarias. Esta estructura única de benzoxazina y

su método de obtención expanden el desarrollo de este tipo de monómeros y su utilidad en su forma polimérica¹⁵.



Esquema 1.8. Vía N,O-acetal para la obtención de benzoxazinas policíclicas

Otros métodos:

Las benzoxazinas pueden obtenerse mediante otros métodos de cicloadición, tales como la adición 4+2 de Diels Alder o la ciclización de metil-orto-tolil éter con una amina primaria. Si bien estos métodos no son usualmente utilizados, colaboran al desarrollo de nuevas estructuras de benzoxazinas.

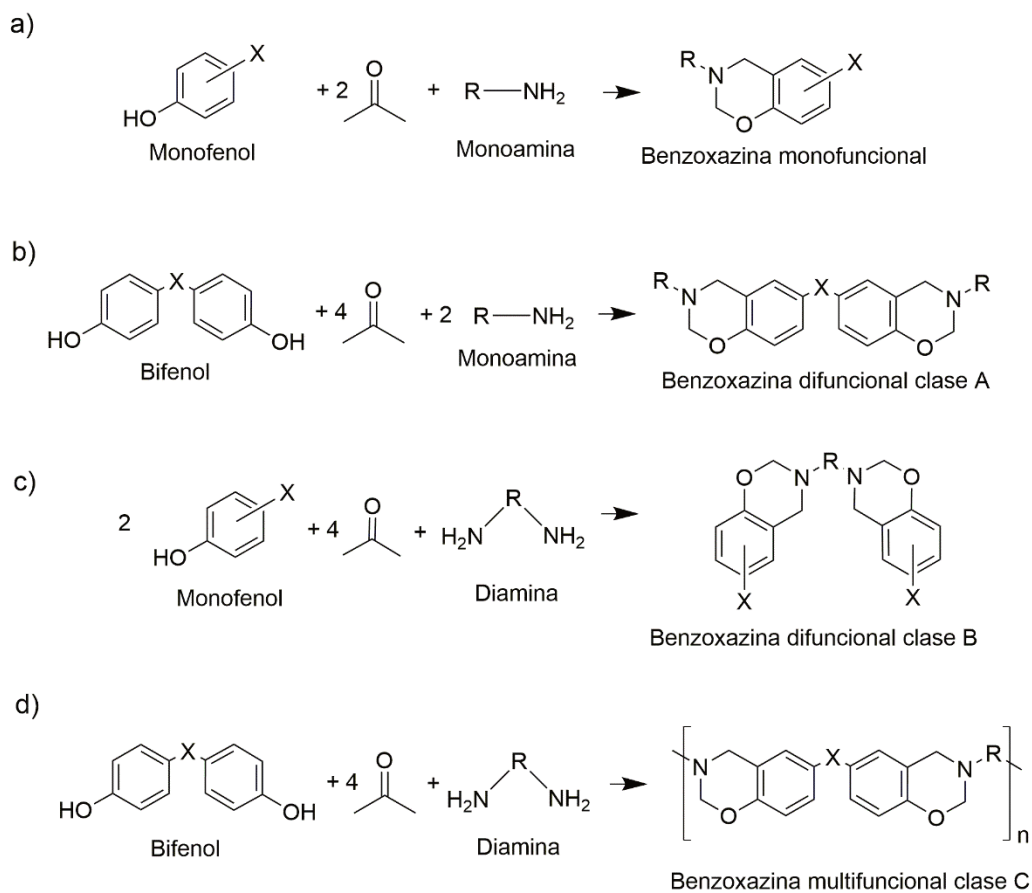
1.2.3. Clasificación de las benzoxazinas según los anillos oxazina

Para la síntesis de las benzoxazinas a través de la ruta sintética tipo Mannich (Esquema 1.6b) pueden emplearse derivados fenólicos y aminas primarias desde mono- a multifuncionales; y de acuerdo al *Handbook of Benzoxazine Resins* (Capítulo I)¹³, las benzoxazinas se pueden clasificar de la siguiente manera: *monofuncionales, A, B o C*.
i) Clase monofuncional: se obtienen a partir de un monofenol y una monoamina para obtener lo que usualmente se denomina “benzoxazina monofuncional”, dado que el monómero resultante presenta un único anillo de oxazina en su estructura química (Esquema 1.9a); **ii) Clase A:** comprende la preparación mediante un bis- o multifenol y una monoamina, lo cual genera una benzoxazina “difuncional” o “multifuncional” según el caso ya que presentará dos o más anillos de oxazina en su estructura (Esquema 1.9b); **iii) Clase B:** se prepara mediante el empleo de un monofenol y una di- o multiamina primaria también generando una benzoxazina de tipo “difuncional” o “multifuncional”, (Esquema 1.9c); y **iv) Clase D:** se obtienen a partir del empleo de bis- o multifenoles con di- o multiaminas primarias. En este último caso, las moléculas

de benzoxazina suelen formar polímeros lineales o levemente ramificados con múltiples anillos de oxazina en sus cadenas (Esquema 1.9d)¹³.

En base a lo explicado es posible concluir que la elección de los reactivos condiciona fuertemente la estructura química del monómero. Como puede apreciarse, existen numerosos compuestos químicos con funcionalidades amino primarios y fenoles que pueden ser susceptibles de emplearse como reactivos para la obtención de resinas de benzoxazina. Esta peculiaridad hace que la versatilidad en el diseño molecular de este tipo de compuestos sea grande. Debido a que la estructura molecular se relaciona directamente con las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales, para el caso de las benzoxazinas sería factible obtener polímeros con propiedades “a medida” simplemente variando los reactivos empleados y las condiciones de curado. A modo de ejemplo, el empleo de metilanilina en vez de anilina en la producción de la benzoxazina convencional basada en bisfenol A resulta en una variación en la T_g de 220 °C a 170 °C¹⁶, respectivamente.

Los monómeros de benzoxazina a partir de la ruta de síntesis tipo Mannich presentan rendimientos moderados (70% a 90%), dependiendo este valor de los diferentes parámetros del procedimiento experimental, por ejemplo: tiempo, solvente empleado, temperatura, y si la reacción es en masa o en solución¹⁷. Siempre que sea posible, se prefiere el empleo de un método sin solventes, para evitar su posterior eliminación luego de la síntesis de la resina, lo cual dependerá del punto de ebullición o fusión de los reactivos.



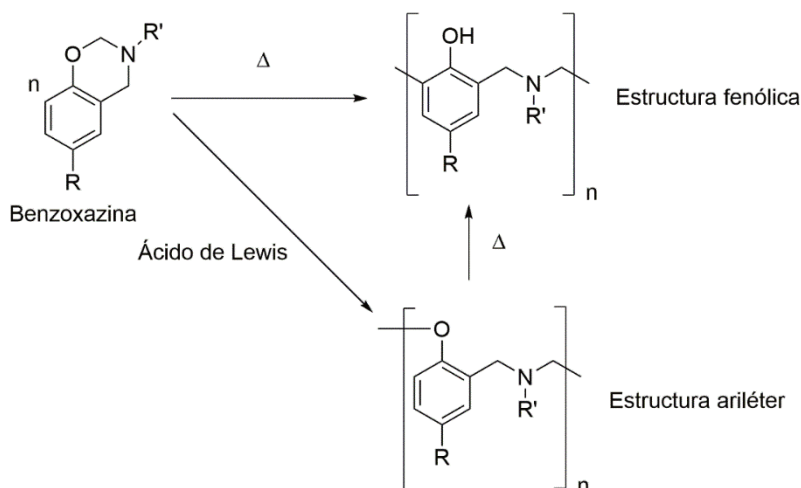
Esquema 1.9. Síntesis de diferentes tipos de benzoxazinas: monofuncional (a), difuncional clase A (b), difuncional clase B (c) y multifuncional clase C (d)

Existe una convención para facilitar la nomenclatura de las benzoxazinas debido a que los nombres IUPAC se hacen muy extensos. La nomenclatura es de la siguiente manera: como estas resinas derivan de compuestos fenólicos y aminas primarias, el nombre se compone de la abreviatura del componente fenólico en mayúscula primero, seguido por la del componente amina en minúscula, ambos unidos por un guión medio. A modo de ejemplo, una benzoxazina preparada a partir de bisfenol A (cuya abreviatura es “BA”) y anilina (abreviada como “a”) se nombra como “BA-a”. Cuando la misma es polimerizada, se agrega la partícula “poly” al inicio, por lo tanto, en este caso su polímero se llamará “Poly(BA-a)”.

1.2.4. Polimerización de 1,3-dihidro benzoxazinas

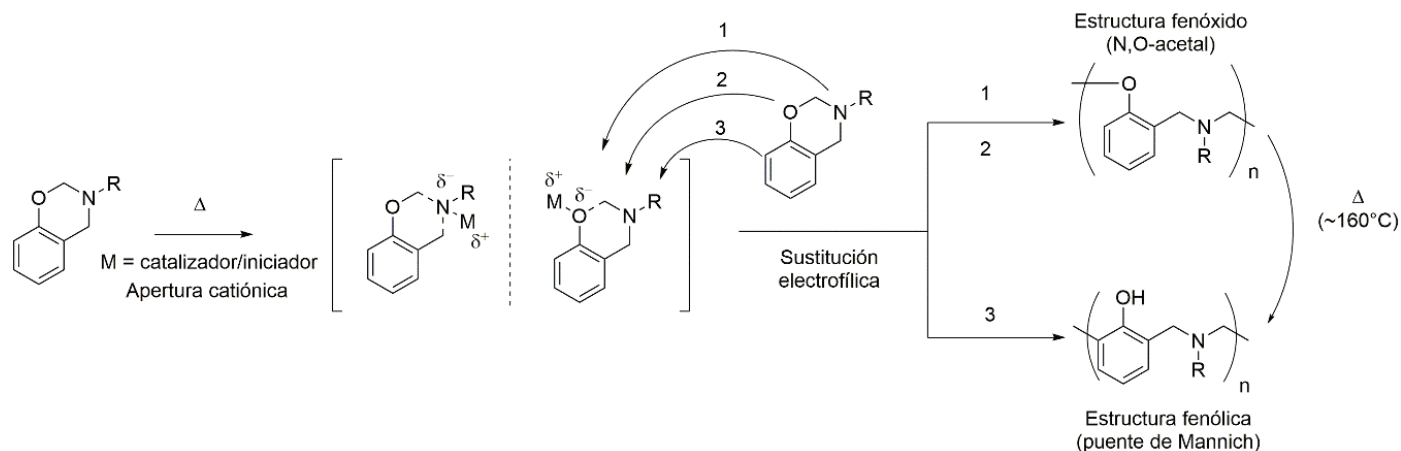
Es interesante destacar que la apertura del anillo es posible debido a la conformación estructural del anillo de oxazina, el cual posee una estructura de tipo silla distorsionada, en la que el átomo de nitrógeno está por encima y el átomo de carbono enlazado al oxígeno y nitrógeno está por debajo del plano del anillo de benceno. La tensión resultante hace posible que el anillo experimente dicha apertura bajo condiciones específicas¹⁸. Estos monómeros tienen tres sitios reactivos para iniciar la polimerización: el átomo de nitrógeno (N), el de oxígeno (O) y la posición *orto* respecto al fenóxido.

La polimerización de una benzoxazina es de tipo catiónica y se da por apertura del anillo de oxazina de la molécula. Esta reacción ocurre a altas temperaturas y está catalizada por pequeñas cantidades de iniciadores catiónicos, o impurezas que favorecen el comienzo de la misma. En general, estos monómeros normalmente polimerizan entre 160 y 220 °C. Esta temperatura depende de la pureza de los monómeros o grupos funcionales adicionales¹⁰. Esta polimerización es autocatalizada, ya que una vez que ocurre la apertura del anillo, las estructuras fenólicas formadas actúan como catalizadores e iniciadores de dicha apertura¹³. Si la iniciación se da mediante el empleo de un iniciador con protones lábiles (fenol, por ejemplo), entonces el polímero resultante presentará una estructura fenólica, basada en puentes de tipo Mannich (-CH₂-N(R')-CH₂-). Por el contrario, si se emplean iniciadores con protones no lábiles (como ácidos de Lewis), entonces las estructuras formadas serán de tipo ariléter (Esquema 1.10). De todas formas, las estructuras del tipo ariléteres son térmicamente inestables, y consecuentemente, se transforman en estructuras fenólicas a elevadas temperaturas, tal como se explica en el siguiente párrafo.



Esquema 1.10. Polimerización de una benzoxazina

Si bien el mecanismo de polimerización de las benzoxazinas es aún objeto de estudio, numerosos avances se han hecho para lograr dilucidar los aspectos claves del mismo. En este sentido, actualmente se considera que la polimerización ocurre por una apertura de tipo catiónica del anillo de oxazina, mediante la formación de especies intermediarias de tipo zwitteriones, provenientes de la protonación del átomo de O presente en el anillo de oxazina, dada principalmente por iniciadores de tipo catiónico o metales. Como siguiente paso, se ha propuesto que ocurre una sustitución electrofílica aromática de las mismas en otra molécula de benzoxazina. Alternativamente, tanto el átomo de O como el átomo de N pueden actuar como sitios de iniciación. La inserción de moléculas de benzoxazina vecinas tanto en el átomo de oxígeno, como en el de nitrógeno, como en la posición *orto* respecto al fenóxido, conducen a la generación de estructuras fenólicas (tipo puente de Mannich) o fenóxidas (tipo N,O-acetal) (Esquema 1.11). La estructura fenóxida luego puede reacomodarse formando una estructura fenólica mediante calentamiento, dando lugar así a los enlaces presentes en la red polimérica¹⁹. Este re-arreglo normalmente se produce a temperaturas superiores a 160°C²⁰, como se muestra en el Esquema 1.11.



Esquema 1.11. Mecanismo de polimerización catiónica de las benzoxazinas

Por otro lado, las benzoxazinas que dan redes altamente entrecruzadas son las di- y poli-funcionales de oxazina. Pero cuando se trata de una benzoxazina monofuncional (con un solo anillo de oxazina), en ausencia de grupos reactivos adicionales de polimerización en su cadena principal, la polimerización genera estructuras del tipo lineal, o levemente ramificadas. Cabe destacar que se han observado algunas benzoxazinas monofuncionales que han polimerizado formando matrices termoestables entrecruzadas. Esto se da porque en algunos casos, las posiciones *orto*- (en mayor medida) y *para*- (en menor medida) respecto al grupo fenóxido poseen cierta reactividad cuando no están ocupadas por grupos funcionales. Más precisamente, la reactividad decrece según el siguiente orden: *orto*-, *para*- y finalmente *meta*-, siendo ésta última prácticamente no reactiva²¹.

En lo que respecta a la estabilidad térmica de las polibenzoxazinas, los análisis termogravimétricos de las mismas mostraron alta estabilidad térmica respecto a otras resinas, debido principalmente a la estabilización de los puentes de Mannich por enlaces puente de hidrógeno intramoleculares entre los grupos fenólicos y el átomo de nitrógeno²². Asimismo, las propiedades térmicas y mecánicas dependen fuertemente de la estructura molecular de la resina, de los sustituyentes o de grupos funcionales que la misma posee. Estas resinas poseen un interesante rango de propiedades térmicas y mecánicas debido a la flexibilidad del diseño molecular, lo que

las hace interesantes a nivel científico y tecnológico ya que pueden ser obtenidas según la necesidad. Por ejemplo, hay investigaciones que se han enfocado en la mejora de desempeño frente al fuego y resistencia térmica, otras en obtener estructuras más flexibles o con segmentos más rígidos, o bien aumentando su hidrofobicidad, entre otras propiedades. El fin de esta Tesis es mejorar tanto el desempeño frente al fuego como la resistencia térmica.

1.3. Un tipo especial de benzoxazinas: retardantes a la llama

Como es bien sabido, la respuesta de los polímeros frente al fuego depende de su formulación, pero en general son materiales inflamables, y dependiendo de las aplicaciones que se requieran, esta propiedad es sumamente importante. El objetivo primordial en el campo de los retardantes a la llama consiste en dar seguridad frente a un incendio, y prevenir o al menos minimizar daños materiales y humanos. El inconveniente no radica únicamente en la pérdida del material, sino también en el humo y los gases tóxicos que se desprenden que son los principales responsables del peligro que supone un incendio. Consecuentemente, la legislación vigente es cada vez más estricta, y el mercado de materiales resistentes al fuego y supresores de humo viene experimentando un crecimiento continuo con una diversificación de nuevos productos, siendo más considerable el crecimiento en los últimos cuatro años²³⁻²⁶. Estos compuestos retardantes a la llama son variados, y difieren en su estructura química, su modo de acción y en la cantidad en que deben ser incorporados (Figura 1.1)²³. Este principio se traduce, en el campo de las resinas, en inhibir la ignición, o bien disminuir o inhibir la propagación del fuego, así como también reducir el desprendimiento de humos.

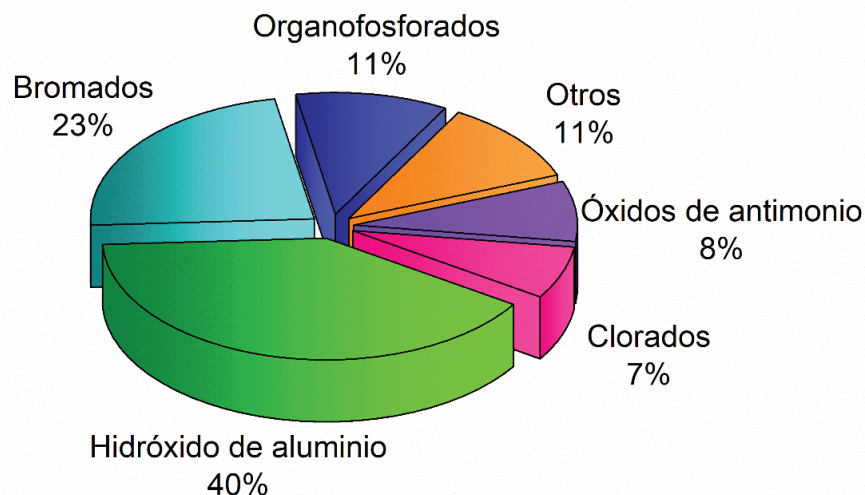


Figura 1.1. Distribución comercial del mercado de retardantes a la llama (Adaptado de Reilly et al. (2009)²³)

Las estrategias utilizadas para reducir la inflamabilidad suponen la interrupción de algunas de las complejas etapas del proceso de combustión de los polímeros, y se pueden resumir en dos categorías principales: *i*) componentes agregados al sustrato polimérico (aditivos)²³; y *ii*) grupos específicos químicamente unidos a la matriz del polímero (reactivos)²⁷. Los retardantes a la llama interfieren en el proceso de combustión actuando física o químicamente en la liberación de calor, descomposición o propagación de la llama del polímero. Los compuestos retardantes a la llama más usados son los halogenados, minerales y fosforados. También, en los últimos años se comenzaron a utilizar los sililados, borados, entre otros²⁸⁻³³.

Según su forma de ser incorporados, los retardantes a la llama pueden ser aditivos o reactivos. Más del 80% de los retardantes a la llama comerciales se incorporan como aditivos, y los más efectivos en retardar el fuego son los halogenados, sin embargo, presentan desventajas asociadas con la producción de compuestos altamente tóxicos durante un incendio. Los compuestos libres de halógenos son más amigables con el medioambiente, pero resultan menos eficientes por lo que se requiere una carga relativamente alta para satisfacer esta demanda, y esto trae en consecuencia un deterioro en las propiedades mecánicas del material final³⁴. En la actualidad se busca

obtener una sinergia entre las distintas propiedades del material final, y menor impacto ambiental y a la salud. Las tecnologías ignífugas futuras se enfocan en la obtención de retardantes a la llama unidos químicamente al sustrato polimérico (reactivo) o como nanopartículas libres de halógenos³⁵.

En el área de los retardantes reactivos, todavía predominan en el mercado los polímeros basados en tetrabromobisfenol A (TBBA)^{28,36}, el cual se usa principalmente como materia prima para la obtención de resinas epoxi, y es ampliamente empleado en la industria electrónica. Sin embargo, debido a las desventajas asociadas al incremento de humos y productos de descomposición altamente tóxicos (bromuro de hidrógeno, por ejemplo), constituyen un importante riesgo para la salud y el ambiente. Para subsanar estas desventajas y dadas las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de polímeros modificados con diferentes compuestos de fósforo y silicio^{37,38}. Respecto a los sistemas organofosforados y sililados, se obtuvieron buenas respuestas ignífugas^{39,40}. Sin embargo, los polímeros basados en silicio presentaron menor liberación de humos que los organofosforados durante el proceso de combustión. Este comportamiento se explica principalmente en el modo de acción durante el proceso de combustión de dichos compuestos, ya que los retardantes a la llama pueden actuar tanto en fase gas como en fase condensada, siendo éstos los dos modos fundamentales de actuación de los retardantes a la llama. Los compuestos retardantes a la llama organosililados actúan principalmente en la fase condensada. Mientras que, los sistemas poliméricos basados en fósforo, durante el proceso de combustión actúan tanto en la fase condensada como gaseosa. Además, éstos últimos suelen presentar menores tiempos de ignición ya que la energía térmica del enlace P-O o P-C es menor a la energía de los enlaces C-C y Si-C, lo que se traduce en menor energía para poder romperlos⁴¹. Como consecuencia, los compuestos basados en silicio han cobrado protagonismo, debido principalmente a la elevada resistencia térmica del enlace Si-C.

Con respecto a los compuestos organofosforados (Figura 1.2a), durante el proceso de combustión en la fase gaseosa, actúan reaccionando con los radicales libres y

produciendo especies menos reactivas. Como resultado, la cantidad de calor liberado por parte de las reacciones exotérmicas disminuye, el sistema se enfría y se dispone de menos calor para continuar el proceso de combustión⁴². En la fase condensada o sólida, estos compuestos y los organosililados alteran las reacciones de descomposición favoreciendo la formación de volátiles menos inflamables, y produciendo o acelerando la formación de restos carbonosos. Estos restos carbonosos o “*char*”, protegen al material formando una capa o barrera de sólido entre el material y los productos volátiles de la combustión. Las barreras sólidas típicas son los residuos formados por recubrimientos intumescentes derivados de la descomposición del sustrato, y recubrimientos vítreos formados por el retardante. Dicha barrera impide la transferencia de calor hacia el material sin quemar, reduciendo de esta manera la descomposición y la producción de nuevos volátiles^{43,44}, como se ilustra en la Figura 1.2b.

Siendo que los compuestos derivados de silicio han cobrado protagonismo en el campo de las benzoxazinas debido a la resistencia térmica excepcional que ofrecen dichas estructuras^{29,45,46}, se prepararon diversos híbridos de polibenzoxazinas con dispersiones homogéneas de silicio, sílice y siloxanos, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas, térmicas e ignífugas⁴⁷⁻⁵¹. Algunos de ellos se presentan en la Tabla 1.1, donde se ilustra en rojo la presencia de dichos sustituyentes. Usualmente, para su preparación se emplean reactivos sililados, tales como alcoxisilanos o siliconas^{52,53}. A nivel general, dependiendo del tipo de materia prima que se utilice, este elemento puede incorporarse tanto en la cadena principal de la benzoxazina o como grupo funcional externo a dicha cadena. Es importante evaluar el grupo funcional que se encuentra unido al átomo de silicio, ya que los mismos definirán el comportamiento de la resina, por ejemplo, en cuanto a su temperatura de curado o el tipo de estructura entrecruzada que se formará durante el curado.

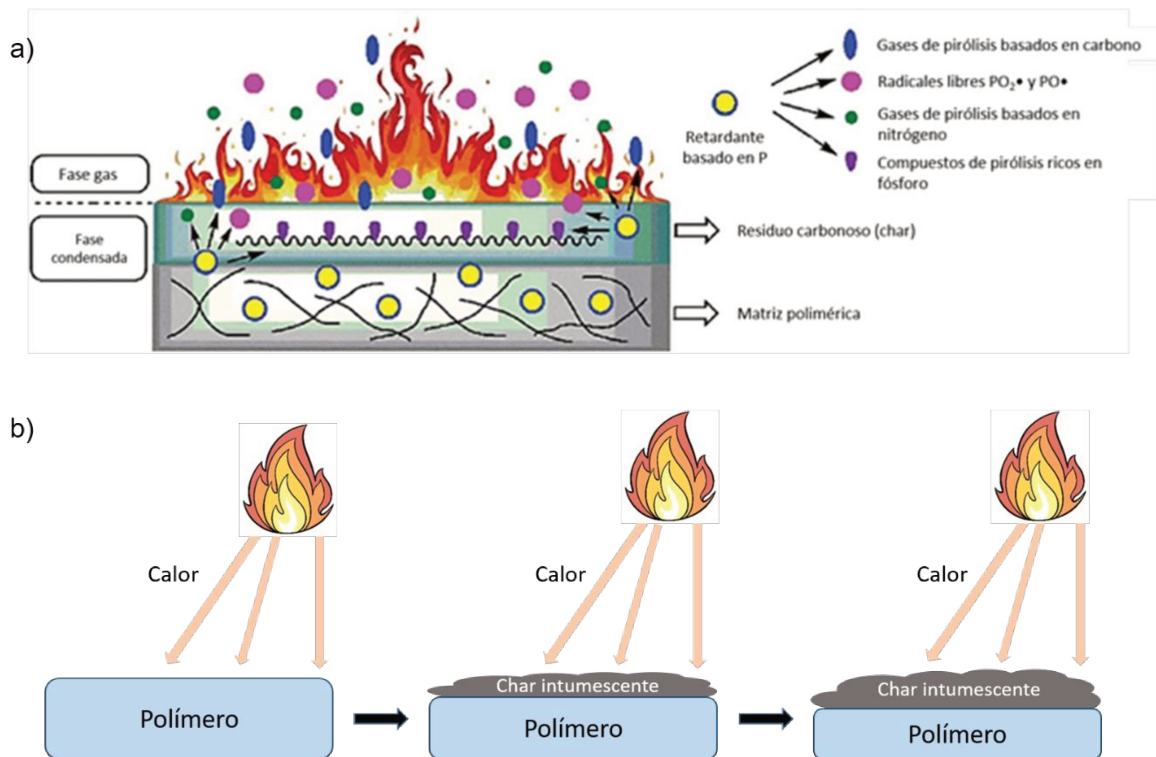
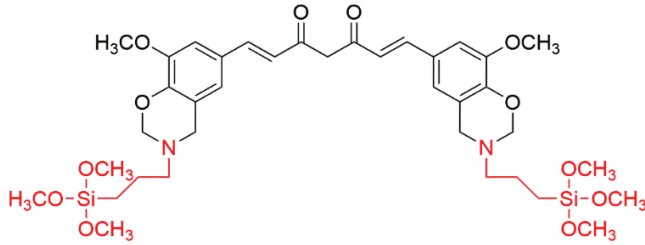
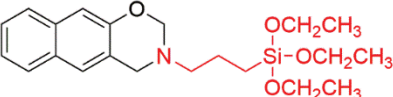
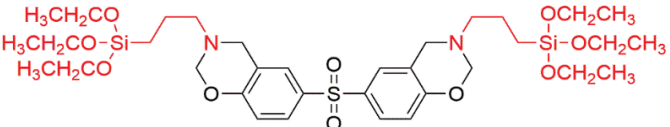
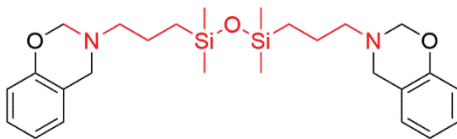
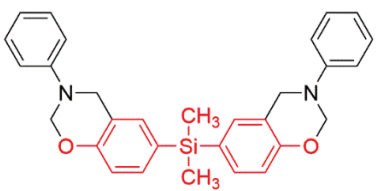


Figura 1.2. Mecanismo general de acción de los retardantes a la llama organofosforados y sililados durante el proceso de combustión: acción de un retardante a la llama organofosforado (a); y formación de la barrera intumescente de un agente retardante a la llama sililado (b) (Adaptado de Wendels et al. (2017)⁴²)

Tabla 1.1. Benzoxazinas basadas en silicio

Benzoxazina	Ref.
	54
	55
	56
	57
	58

Por otro lado, la incorporación de nanopartículas retardantes a la llama como nano-refuerzos en matrices poliméricas genera gran interés para muchas aplicaciones, dado que dicha incorporación tiene una influencia directa sobre las propiedades finales de los materiales^{24,26,59}. Específicamente, permiten obtener nanocompuestos ignífugos y resistencia térmica con menor carga de producto químico en comparación con los microaditivos^{24,26}. La mejora en la estabilidad térmica al emplear estos compuestos se relaciona con la reducción de la movilidad de las cadenas del sustrato polimérico y la

retención de los radicales libres generados durante la combustión²⁶. Con respecto al desempeño ignífugo, la misma se ve afectada tanto por la geometría (que puede ser planar, longitudinal o isodimensional) como por la estructura química de las partículas nanométricas. Mediante la utilización de aditivos a nanoescala, la relación superficie/volumen aumenta, mejorando las interacciones entre el polímero y la nanopartícula en el nanocompuesto²⁴. Esto asegura que las propiedades originales de los polímeros no se vean drásticamente afectadas, como suele ocurrir con las elevadas cantidades que suelen ser necesarias para el caso de los microaditivos. Este tipo de nanoestructuras actúan durante el proceso de combustión en la fase condensada, formando una capa protectora continua, la cual es responsable de la reducción de volátiles⁵⁹. Numerosas nanopartículas de diferente índole han sido sintetizadas y empleadas como retardantes a la llama. Entre ellas, se destacan como las más populares el trióxido de aluminio (alúmina) y el hidróxido de magnesio; y las más novedosas basadas en carbono (grafeno y nanotubos) y silicio^{32,60-66}.

1.4. Otro tipo especial de benzoxazinas: derivadas de fuentes renovables

El progreso de la química, asociada con la revolución industrial actual y las tendencias hacia el campo de los recursos renovables, ha modificado los objetivos del sector de los polímeros hacia la preparación de materiales poliméricos biobasados. Estos objetivos se pueden lograr mediante la modificación química de los polímeros presentes en la naturaleza, por el estudio de las polimerizaciones de monómeros naturales, como así también a partir de la modificación de subproductos agroindustriales para producir prepolímeros y monómeros nuevos⁶⁷.

A pesar de las numerosas benzoxazinas desarrolladas hasta el momento, la mayor producción de las mismas se basa en las derivadas del bisfenol A. Sin embargo, este compuesto orgánico, como otros fenólicos derivados del petróleo son nocivos para la salud⁶⁸. Considerando que las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas y que una de las bases de la economía de nuestro país es la agroindustria, los esfuerzos

conlleven a dirigir las investigaciones a la síntesis de resinas retardantes a la llama basadas en materias primas provenientes de recursos renovables^{68,69}. En cuanto a los reportes de benzoxazinas con porcentajes de renovables y que aporten propiedades ignífugas, los trabajos son escasos, y estas investigaciones principalmente se basan en compuestos orgánicos derivados de lignina y furfural⁷⁰.

Si bien las primeras incorporaciones de fuentes renovables en el campo datan de 1999, recién en los últimos años los desarrollos han aumentado en número y los avances han sido muy significativos, con la atención centrada principalmente en fenoles sustentables (Figura 1.3)⁷¹. Las aminas renovables han obtenido menos atención debido a que el stock natural de las mismas es más limitado.

La lignina es una interesante alternativa como reemplazo de materias primas convencionales ya que es un recurso renovable de relativo bajo costo que se obtiene de distintas fuentes, y constituye un desecho de la agroindustria y de la industria de la celulosa. La lignina como componente primario de la biomasa vegetal presenta muchos grupos funcionales (grupos hidroxilos, carboxilos, carbonilos, éter y éster) y se compone de una estructura química tipo fenólica^{72,73}, y dada su estructura altamente aromática presenta propiedades de retardancia a la llama⁷⁴. Además, es potencialmente valiosa para obtener una amplia gama de compuestos orgánicos fenólicos alternativos a los derivados del petróleo. Para este propósito, se somete a la lignina a procesos termoquímicos como hidrólisis, hidrogenólisis y oxidación a altas presiones, como así también a procesos enzimáticos, y su posterior separación y purificación. Los compuestos fenólicos que se pueden obtener a través de estos procesos son: catecol, vainillina, guayacol, entre otros.

Otra fuente de fenoles naturales es el líquido del anacardo, del cual deriva el cardanol⁷⁵; o las hojas de los árboles de manzanas, mediante las cuales, a partir de un proceso enzimático puede obtenerse ácido florético⁷⁶. También puede destacarse el resveratrol, presente en las pieles de las uvas y las moras⁷⁷; y el eugenol, presente en el clavo de olor, la nuez moscada y la canela⁴⁰.

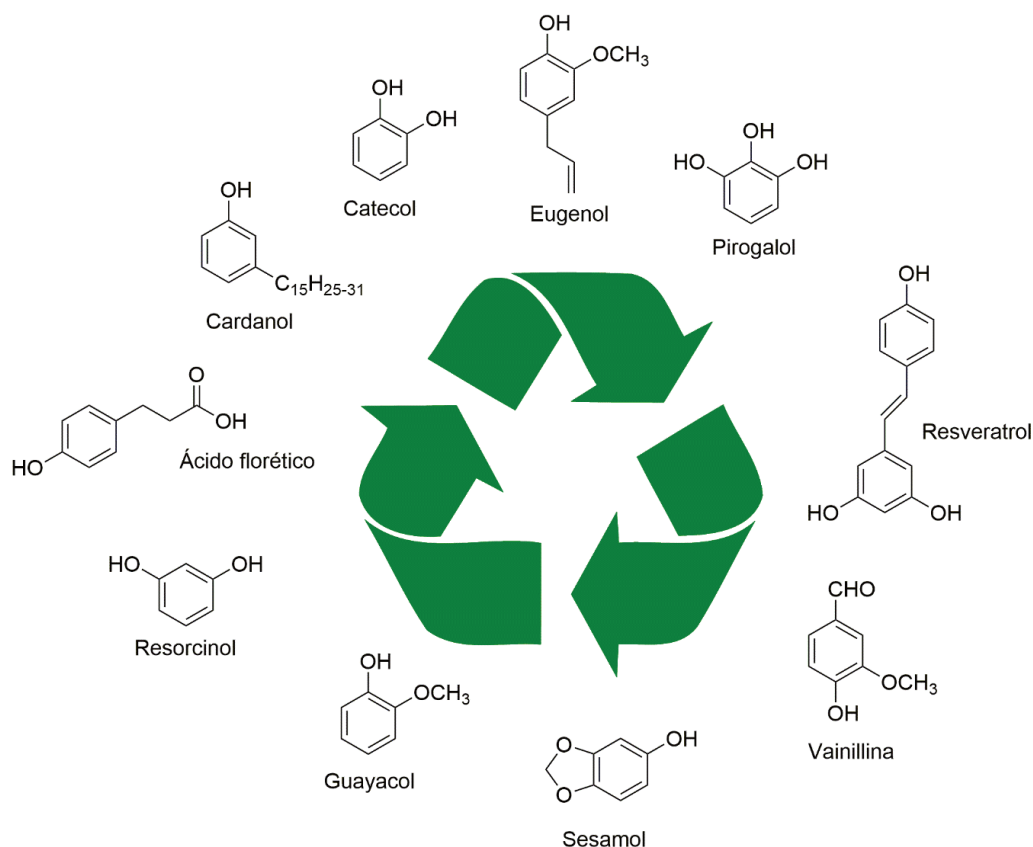


Figura 1.3. Algunos fenoles derivados de fuentes renovables

Si bien existen abundantes fuentes de compuestos fenólicos que pueden ser empleados para la preparación de benzoxazinas, el caso de las aminas primarias es un poco diferente. Existen muy pocas, entre las cuales una domina por sobre las otras: la furfurilamina. La misma fue estudiada en profundidad dado que según sus características químicas, permite la incorporación de anillos aromáticos en la estructura de las benzoxazinas⁷⁸. Esta particularidad resulta en un marcado cambio en la estructura entrecruzada final de las polibenzoxazinas, aumentando su resistencia térmica y mecánica⁷⁴. Esta amina primaria se obtiene a partir de furfural, el cual deriva de la hidrólisis de la hemicelulosa del maíz (xilano) y la deshidratación de los azúcares de 5 carbonos, como xilosa y arabinosa⁶³, como se ilustra en la Figura 1.4. La furfurilamina es empleada usualmente para mejorar ciertas propiedades de los polímeros termoestables, dado que el anillo de furano actúa como un punto de entrecruzamiento adicional durante el curado. Los materiales resultantes

generalmente exhiben elevadas T_g y altas densidades de entrecruzamiento, buena resistencia térmica y estabilidad dimensional⁷⁸.

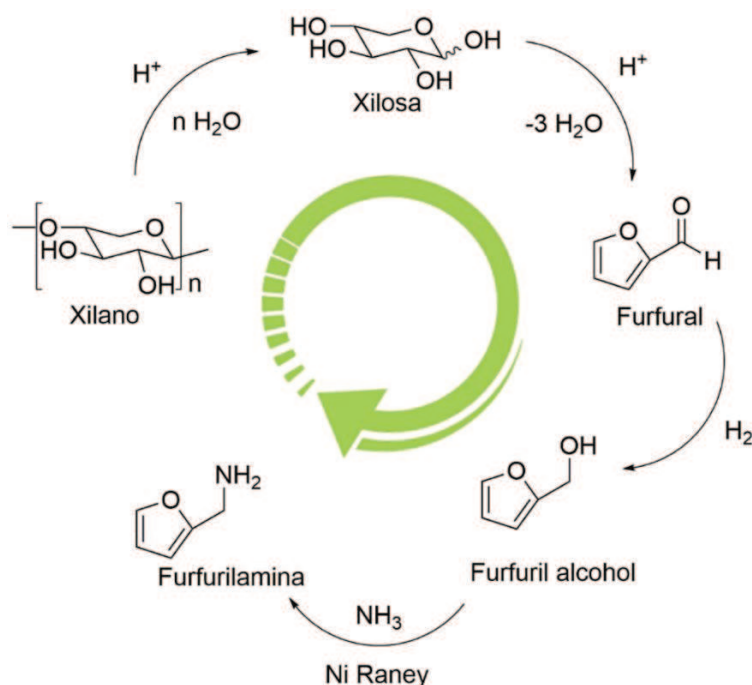


Figura 1.4. Obtención de furfurilamina a partir de azúcares

En lo que respecta a aldehídos del tipo renovable, existen muy pocos estudios y todos ellos están basados en el empleo de 2-hidroxibenzaldehído como reactivo, ya que el mismo deriva del aceite de almendra^{74,79}.

1.5 Conjunción de ambos ejes: retardantes a la llama biobasados

Hacia la década de 1980, el concepto de desarrollo sustentable ha cobrado importancia en diversos aspectos de la vida cotidiana y naturalmente ha llegado a la industria química. De esta forma, en la década del '90 ha surgido el concepto de Química Verde⁶⁹, que se basa en 12 principios, entre los cuales uno de ellos comprende la utilización de materias primas renovables para el desarrollo de productos. Este concepto se ha hecho presente en el campo de la química de los polímeros y en el área de los materiales, motivado principalmente por la constante utilización de fuentes fósiles cuyas reservas son limitadas, motivo que conduce a conflictos políticos y

sociales internacionales; y por los problemas medioambientales (generación de residuos y elevados gastos energéticos). En consecuencia, las investigaciones han tomado un nuevo rumbo en las últimas décadas y la tendencia actual se centra en los desarrollos de materiales biobasados: polímeros provenientes de fuentes renovables, aditivos naturales, refuerzos de origen renovable, entre otros. Así, el área de la tecnología de retardantes a la llama ha proliferado recientemente y los investigadores han centrado sus esfuerzos en el desarrollo de los mismos⁸⁰.

La principal estrategia para abordar la problemática de desarrollar un retardante a la llama biobasado ha sido la obtención de compuestos que generen elevadas cantidades de residuos carbonosos durante la combustión. Estos residuos presentan dos características positivas que ayudan a detener la combustión: *i*) los átomos de carbono presentes en los polímeros pasan a formar parte del *char*, disminuyendo así la cantidad de combustible volátil disponible y consecuentemente la cantidad de calor liberada; y *ii*) la capa de residuo actúa como aislante, como se mencionó en secciones previas, impidiendo el acceso de comburentes y disminuyendo la cantidad de calor transferida. Existen numerosos compuestos que se han estudiado, tales como la lignina, ciertas proteínas, carbohidratos, entre otros.

Lamentablemente, hoy en día el área de los retardantes a la llama biobasados aún no ha logrado un salto importante a escala industrial, ya que los componentes desarrollados o las opciones disponibles aún no cumplen ciertos criterios que la industria demanda. Se hace necesario entonces obtener productos poliméricos que cumplan tres requisitos primordiales: *i*) radica en el hecho de que el compuesto desarrollado deba presentar características retardantes a la llama, pero a la vez cumplir con los requisitos de propiedades mecánicas necesarias para que sea útil; *ii*) radica en que su origen sea a partir de fuentes renovables, o que no genere residuos tóxicos, entre otras; y *iii*) de tipo económico, ya que su costo de producción debe ser bajo.

En este aspecto, la economía atómica de las benzoxazinas y los elevados rendimientos de reacción las hace atractivas. Además, la versatilidad molecular en cuanto al diseño hace que sea factible emplear materias primas renovables para producirlas y, por otro lado, su elevado contenido aromático las hace intrínsecamente buenas candidatas para ser resistentes a la llama. Particularmente, dentro de los elementos retardantes a la llama, el silicio es de particular interés por sobre los otros. Especialmente los compuestos de silicio obtenidos por procesos químicos económicos, como el proceso sol-gel, razón por la cual las benzoxazinas basadas en este heteroelemento son de particular interés para la industria de los retardantes al fuego.

1.6. Objetivos

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral consiste en investigar aspectos novedosos asociados con el desarrollo de resinas basadas en la química de benzoxazinas híbridas para obtener sistemas poliméricos termoestables de altas prestaciones, especialmente en la resistencia térmica y al fuego, y con menor impacto ambiental. En este contexto, se proponen estrategias innovadoras de síntesis a fin de alcanzar dichas características, haciendo especial énfasis en: **i)** la síntesis y caracterización de las resinas de benzoxazinas basadas tanto en materias primas de recursos renovables (derivados de lignina y furano) como del petróleo, con la incorporación de grupos funcionales que aporten propiedades ignífugas; y **ii)** la preparación y caracterización de los sistemas híbridos termoestables: benzoxazina/benzoxazina, benzoxazinas/nanopartículas y benzoxazinas/epoxi. Se busca dilucidar el comportamiento químico de cada resina y su proceso de curado, como así también la interrelación entre estructuras químicas y propiedades finales de los materiales sintetizados, a fin de tener la capacidad de “prefijar” las propiedades según se requiera.

La presente Tesis consta de siete Capítulos:

- **Capítulo 1:** proporciona al lector una introducción general al tema de las resinas termoestables del tipo benzoxazina y su estado del arte. Además, se

pretende enmarcar el trabajo presentado y señalar el interés de los estudios llevados a cabo.

- **Capítulo 2:** el objetivo principal radica en la síntesis y caracterización de una interesante resina de benzoxazina basada en silicio a partir de 3-trimetoxisilil propilamina, bisfenol A (BA-3aptms) y paraformaldehído. Dada la química de los grupos organosilano [-Si(O-CH₃)₃] de dicha resina, se realiza un estudio exhaustivo del proceso sol-gel y la apertura del anillo de la oxazina, a fin de: *i*) determinar las condiciones óptimas de síntesis del precursor híbrido [Pr(BA-3aptms)] y su polímero [Poly(Pr(BA-3aptms))]; y *ii*) obtener materiales con morfologías uniformes, elevadas T_g y buenas características térmicas y mecánicas.
- **Capítulo 3:** se investiga la incorporación de nanopartículas de sílice al precursor híbrido Pr(BA-3aptms) como una nueva estrategia para modificar las propiedades. Para ello se sintetizan nanopartículas esféricas de 50 nm y se investiga la influencia de las mismas sobre la morfología, propiedades térmicas, de retardancia a la llama y mecánicas. A modo comparativo, se preparan nanocompuestos basados en una polibenzoxazina convencional basada en bisfenol A y anilina (BA-a).
- **Capítulo 4:** se centra en el desarrollo de copolímeros termoestables con morfologías ajustadas y buena resistencia térmica mediante la copolimerización de benzoxazinas, y resinas epoxi/benzoxazina conteniendo polisilsesquioxano en sus estructuras químicas. Para este propósito, se preparan copolímeros con diferentes contenidos de enlaces siloxanos a partir del Pr(BA-3aptms) (Capítulo 2) y la benzoxazina (BA-a) o la resina epoxi (DGEBA), basadas en bisfenol A. Se investiga el efecto que tienen los copolímeros sobre la morfología nanolaminar auto-organizada, y su influencia en las propiedades térmicas, dinamo-mecánicas y de inflamabilidad.
- **Capítulo 5:** el mismo comprende la transición hacia el desarrollo de benzoxazinas parcialmente renovables con buena resistencia térmica. Para

ello, se prepara una nueva benzoxazina basada en 2-hidroxibenzaldehído y difurandiamina (SA-dfda). Se caracteriza completamente la misma para luego estudiar su copolimerización con las resinas convencionales (BA-a y DGEBA) y la resina híbrida basada en silicio [Pr(BA-3aptms)], como estrategia para mejorar las propiedades mecánicas e ignífugas de los materiales. También se llevan a cabo estudios de la relación estructura-propiedades para ver cuales sistemas son más convenientes según la aplicación que se busque.

- **Capítulo 6:** se centra en la obtención de benzoxazinas multioxazina derivadas de fuentes renovables tales como ácido florético y furfurilamina. Se aprovecha la química del grupo ácido carboxílico para obtener benzoxazinas di-, tri- y tetra-oxazina a partir del uso de haluros aromáticos y tetrametilguanidina, mediante el uso de solventes renovables y métodos energéticamente eficientes. Se estudia la influencia de la cantidad de anillos oxazina y la presencia de grupos furano sobre las propiedades de los materiales entrecruzados.
- **Capítulo 7:** se presentan las principales conclusiones del trabajo y se mencionan las perspectivas futuras.

2.1. Introducción

Las industrias aeronáutica, electrónica, eléctrica y aeroespacial han puesto el foco en los materiales basados en benzoxazinas, ya que los mismos presentan destacadas propiedades, tales como buena estabilidad térmica, elevadas temperaturas de transición vítrea, estabilidad dimensional (sobre todo a mediano y largo plazo), baja inflamabilidad, entre otras⁸¹⁻⁸⁴, además de que no requieren catalizadores externos para polimerizar^{12,13,85-87}. En particular, las polibenzoxazinas basadas en siloxanos han ganado renombre debido a su excelente resistencia térmica y buena compatibilidad con compuestos orgánicos^{47,88-92}.

El empleo de alcoxisilanos para la síntesis de benzoxazinas ha mostrado utilidad en los últimos años, ya que estos grupos pueden ser utilizados mediante un proceso denominado *sol-gel*, para la generación de estructuras entrecruzadas de diferente tipo⁹³⁻⁹⁵. Este proceso ha permitido la generación *in-situ* de redes de siloxanos en diferentes sistemas, haciendo de esta técnica una vía interesante para obtener materiales con propiedades específicas⁹⁶⁻¹⁰⁴.

El proceso *sol-gel* se define como la preparación de polímeros inorgánicos a partir de una solución, mediante la transformación de precursores líquidos a redes entrecruzadas rígidas denominadas “geles”, pasando por una estructura intermediaria denominada “sol”. En general, la formación de un sol se da mediante dos etapas (denominadas de hidrólisis y de condensación), a partir de diferentes compuestos, en general alcóxidos de metales. Puede entonces resumirse el proceso en dos etapas:

- 1) Síntesis de un sol, mediante hidrólisis y condensación parcial de los alcóxidos.
- 2) Formación de un gel (red entrecruzada tridimensional) mediante policondensación, para formar enlaces de tipo metal-oxígeno-metal.

A partir del proceso *sol-gel* existe la posibilidad de posteriores tratamientos para obtener “xerogeles” o “aerogeles”, dependiendo de la aplicación que se busque. Estos materiales se caracterizan por ser sólidos de muy baja densidad¹⁰¹. Estos tratamientos

escapan al objetivo de esta Tesis y no se hará una descripción exhaustiva de los mismos.

Respecto a las reacciones de hidrólisis y condensación, las mismas se ven fuertemente influenciadas por diferentes parámetros, entre los que destacan el pH y la temperatura¹⁰⁵. Al modificar estos parámetros se obtendrán diferentes tipos de estructuras entrecruzadas, dando así gran versatilidad a este proceso¹⁰⁶.

Dentro de todos los alcóxidos presentes, los derivados de silicio han cobrado protagonismo dado su bajo costo y el rol del silicio como retardante a la llama. Así, la química sol-gel de los alcoxisilanos está principalmente gobernada por el pH del medio de reacción. Esta variable incide de manera directa en las velocidades tanto de hidrólisis como de condensación. El empleo de un pH ácido tiende a generar estructuras entrecruzadas, mientras que el empleo de un pH básico tiende a generar agregados coloidales de partículas, tal como se muestra en la Figura 2.1 (la flecha vertical indica el crecimiento de las cadenas hasta la etapa de gelación).

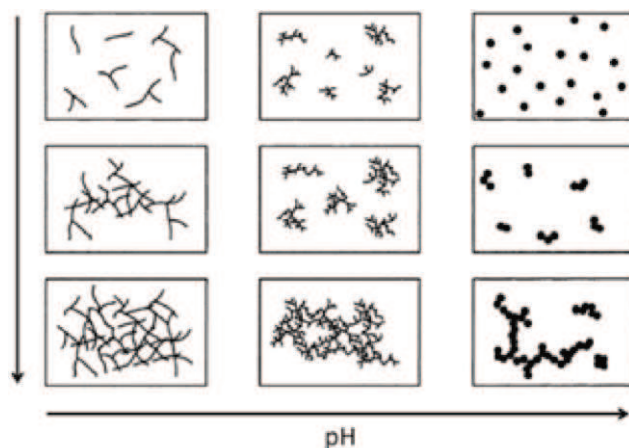
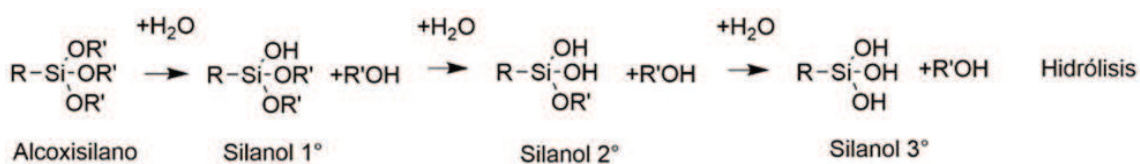


Figura 2.1. Diferentes estructuras según el pH para el proceso sol-gel (Adaptado de Danks et al. (2016)¹⁰¹)

Para comprender la influencia de los parámetros mencionados previamente, es necesario explicar cada una de las etapas del proceso: la hidrólisis, y luego la condensación. El Esquema 2.1 muestra la etapa de hidrólisis. El compuesto basado en alcoxisilanos presenta una fórmula general de tipo $R-Si-(OR')_3$, donde R representa un

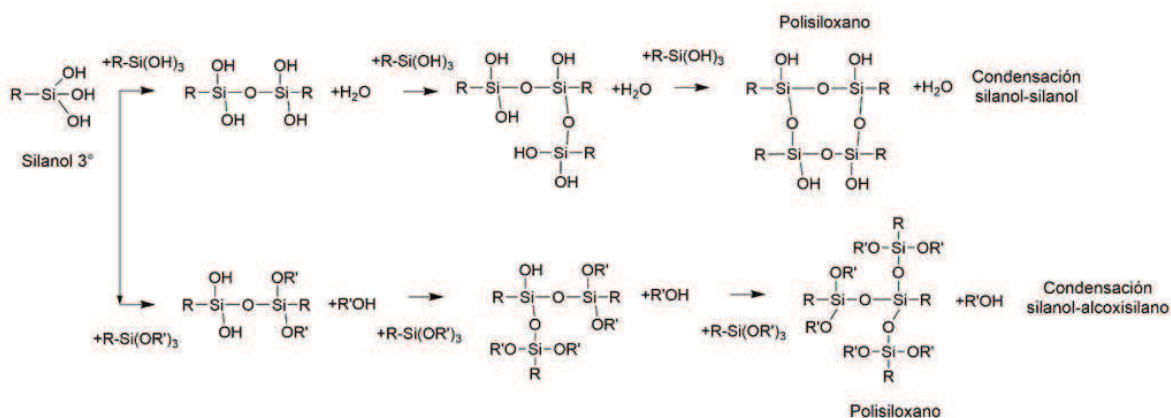
grupo sustituyente orgánico generalmente, tal como una cadena carbonada, o una amina primaria y R' un grupo metilo o etilo [R-Si-(OCH₃)₃; R-Si-(OCH₂CH₃)₃]. Como se puede ver, existen diferentes alcoxisilanos que son susceptibles de ser utilizados en los procesos sol-gel, debido a la gran variabilidad del sustituyente R. Durante la hidrólisis, la presencia de agua genera un reemplazo en uno de los grupos sustituyentes obteniendo como primer compuesto intermediario un alcohol primario (silanol primario)⁵³. Si se continúa adicionando agua, puede lograrse el reemplazo del resto de los grupos -OR' para obtener finalmente un triol (silanol terciario). Como puede notarse a partir del Esquema 2.1, la cantidad de agua utilizada es un factor importante ya que permite la generación de dioles o bien trioles. Este parámetro tiene una influencia directa en la etapa de condensación.



Esquema 2.1. Hidrólisis de alcoxisilanos para obtener silanoles

La etapa de condensación comprende entonces la reacción entre los grupos silanoles, o entre silanol y silano, para producir enlaces de tipo -Si-O-Si-, comúnmente denominado siloxano⁵³. En el Esquema 2.2 se muestra la etapa de policondensación. En esta etapa, los grupos hidroxilo de los silanoles pueden condensar con otros grupos hidroxilo (condensación silanol-silanol), o con alcoxisilanos sin reaccionar (condensación silanol-alcoxisilano). Puede apreciarse que los grupos -OH generados son los responsables de la generación de redes entrecruzadas de siloxano. Es interesante destacar que la cantidad de grupos -OH presentes influirán directamente en el tipo de estructuras que se formarán. Una elevada cantidad de grupos -OH

generará una red entrecruzada, mientras que una baja concentración de los mismos tenderá a la formación de cadenas lineales levemente ramificadas.



Esquema 2.2. Policondensación de silanoles para formar redes de polisilsesquioxanos

Es interesante destacar que no existe la posibilidad de separar las reacciones de hidrólisis y de condensación completamente. Es decir, desde el momento en que se genera un grupo silanol, la condensación comienza, por lo cual, existe una combinación de las diferentes reacciones, ya que pueden condensar silanos primarios, secundarios o terciarios, tanto con silanos del mismo tipo como de otro tipo. De todas maneras, el resultado global será una red entrecruzada de polisilsesquioxanos. Esta variabilidad, en el tipo de estructuras obtenidas puede evitarse mediante una adecuada elección de las condiciones de reacción para conseguir obtener estructuras homogéneas.

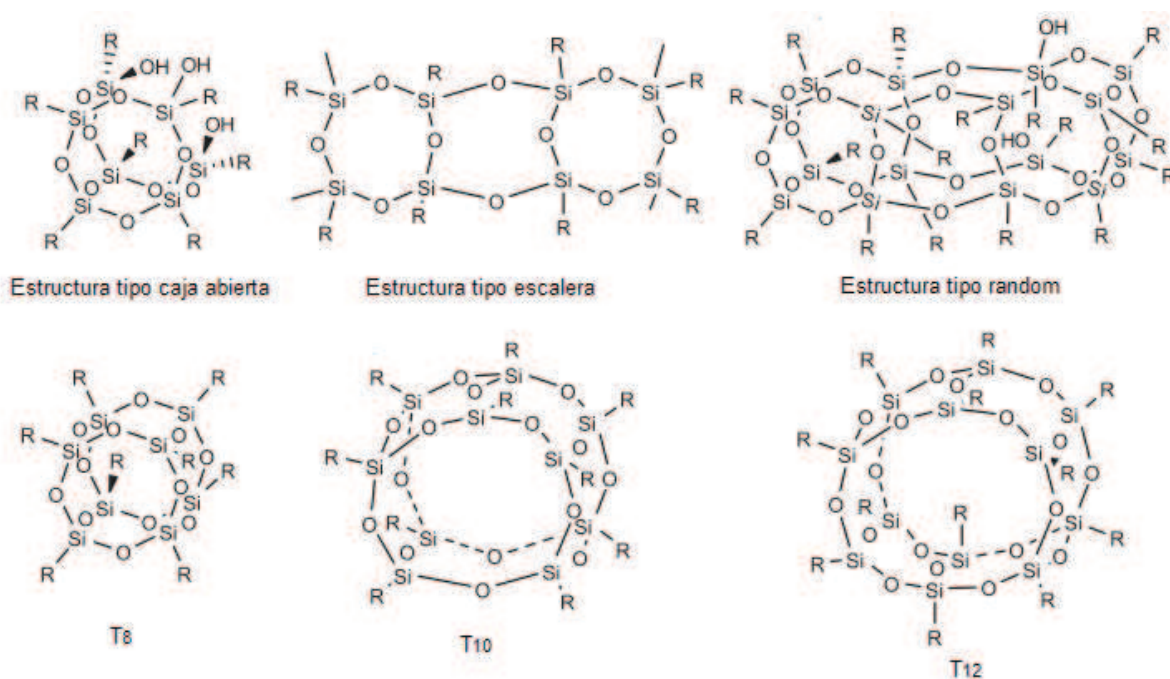
Para lograr obtener estas estructuras “a medida”, tal como se mencionó anteriormente, se suelen ajustar los siguientes parámetros: el pH, la temperatura, la cantidad de H₂O y el tiempo del proceso. A nivel general, el objetivo se centra en acelerar o desacelerar la velocidad de hidrólisis o de policondensación. En condiciones ácidas, se acelera la reacción de hidrólisis dando lugar simultáneamente al comienzo de la condensación. Esto provoca que en el sistema de reacción predominen compuestos con un solo grupo -OH en su estructura (silanos primarios), y que la concentración de dioles y trioles sea baja. Como la condensación generalmente ocurre con silanoles terminales, se generan estructuras de tipo cadena y redes ligeramente

entrecruzadas (geles) de siloxano. Mientras que, en condiciones básicas, la hidrólisis se completa antes de que la condensación comience, por lo cual el sistema de reacción posee una elevada concentración de trioles (moléculas con 3 grupos hidroxilo), dando lugar a múltiples puntos de condensación. Este fenómeno se traduce en pequeños aglomerados que eventualmente generan partículas coloidales¹⁰¹.

Para obtener polímeros útiles desde el punto de vista funcional, se hace necesario un estudio en profundidad del proceso sol-gel. En este sentido, Peña Alonso et al.⁹⁵ y Kaneko¹⁰⁷ han presentado estudios sobre la reacción sol-gel del γ -aminopropiltriethoxisilano (γ -APS) variando la relación molar H_2O/γ -APS, el pH, la temperatura y los solventes de reacción. En particular, Peña Alonso et al.⁹⁵ han reportado que la relación molar H_2O/γ -APS juega un rol primordial en la forma de las estructuras -Si-O-Si-. Particularmente, las reacciones con bajas relaciones molares H_2O/γ -APS bajo condiciones ácidas dieron lugar a la formación de estructuras poliméricas levemente ramificadas, mientras que las reacciones en medio básico generaron estructuras coloidales. A su vez, las velocidades de las reacciones de condensación y de hidrólisis mostraron un aumento mediante el incremento de la relación molar H_2O/Si y la concentración de ácido, mostrando un máximo cuando la relación molar H_2O/γ -APS equivale a 3. En estas condiciones, fueron obtenidos dominios con alto grado de entrecruzamiento. Dichos dominios suelen nombrarse según la cantidad de átomos de silicio y oxígeno que los forman: T_8 , T_{10} , T_{12} , para dominios con 8, 10 o 12 átomos en total (Esquema 2.3), donde T representa los vértices del tetraedro.

Alternativamente, Pohl y Osterholtz¹⁰⁵ por un lado, y Brinker¹⁰⁸ por el otro centraron sus investigaciones en la química del proceso sol-gel de distintos compuestos organosilanos variando los solventes y el pH de reacción. Según los resultados obtenidos, se pudo llegar a la conclusión de que los alcoholes primarios, tales como etanol o isopropanol, favorecen la etapa de hidrólisis, mientras que la etapa de condensación puede ser minimizada a bajos pHs y maximizada a pHs medios. Estos resultados permiten poder “separar” las reacciones de hidrólisis y condensación, ya

que según las condiciones elegidas se maximizan o minimizan las velocidades de reacción, de manera de poder tener mejor control sobre el proceso sol-gel. A su vez, Innocenzi et al.¹⁰⁹ estudiaron la química de los alcoxisilanos demostrando que el empleo de isopropanol como solvente favorece la etapa de hidrólisis debido a que ocurre un intercambio de grupos químicos en la molécula. Con este solvente, el grupo metilo del alcoxisilano (-Si-O-CH₃) es modificado al grupo -Si-O-Isopropanol. Dentro el área, también debe mencionarse el estudio de Riegel et al.⁹⁴, quienes mostraron que un incremento en la temperatura genera un incremento en la velocidad de hidrólisis. Además, Kaneko¹⁰⁷ reportó que el empleo de alcoholes y de iones como solventes permite la generación de estructuras en forma de jaulas condensadas, tales como policiclotetra- y policiclopentasiloxanos, descriptas como T₈ y T₁₀, respectivamente.



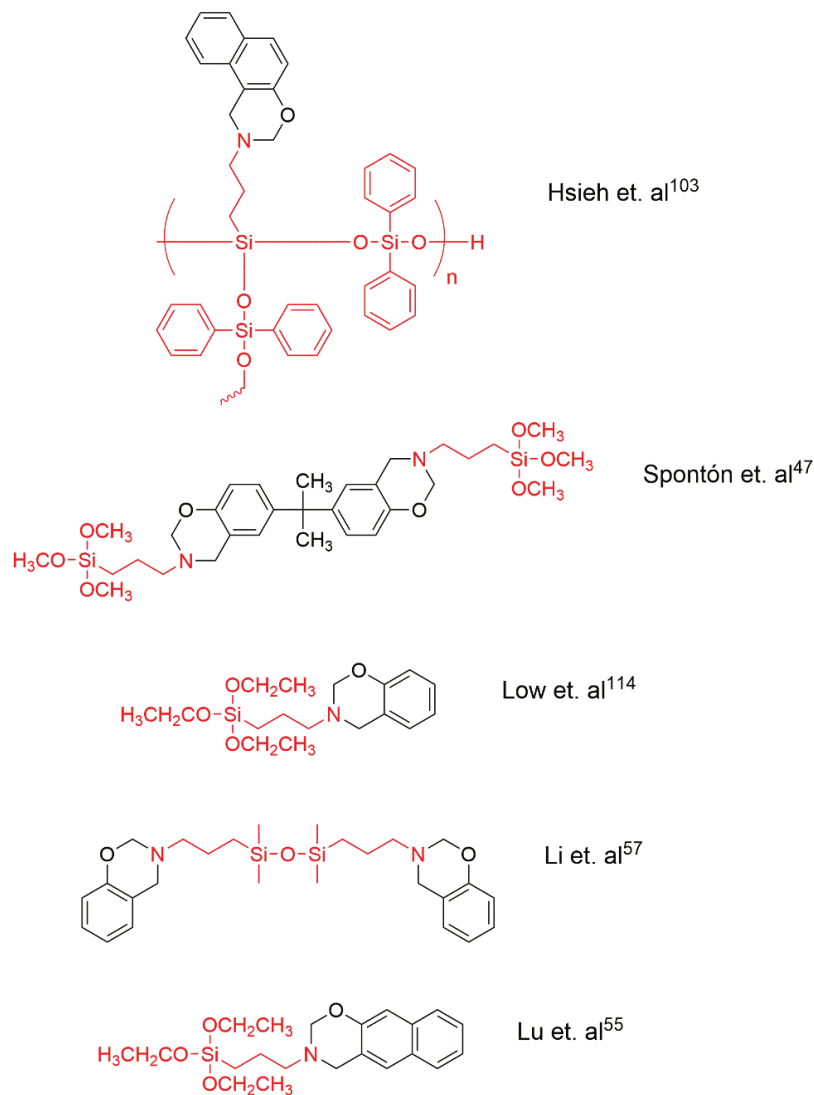
Esquema 2.3. Estructuras posibles para los enlaces -Si-O-Si- (Adaptado de Zhou et al. (2019)¹¹⁰)

Estos principios han sido utilizados en el campo de las benzoxazinas para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de las matrices. Así, se han obtenido diferentes tipos de monómeros de benzoxazina a partir de los cuales, mediante la técnica sol-gel, se han podido obtener materiales con características excepcionalmente interesantes.

En cuanto a las polibenzoxazinas híbridas, obtenidas a partir de precursores basados en alcoxisilano (proceso sol-gel y la apertura del anillo de oxazina), no existen casi investigaciones. A nivel general, los materiales derivados de estos precursores mostraron morfologías heterogéneas, lo cual se debió a la formación de agregados de polisilsesquioxanos que generaron separación de fase macroscópica entre los segmentos orgánicos e inorgánicos¹¹¹. Particularmente, Spontón et al.⁴⁷ sintetizaron una benzoxazina derivada de bisfenol A, paraformaldehído y γ -aminopropiltrimetoxisilano. La reacción sol-gel fue llevada a cabo usando un solvente polar, a pH: 4,5, a 30°C por 24 h. Este precursor híbrido fue luego entrecruzado a elevadas temperaturas para obtener un material híbrido, que mostró morfología homogénea y buenas propiedades en general. De todas maneras, la influencia de las condiciones de síntesis sobre la morfología no fue investigada, y allí radica el objetivo del presente capítulo: comprender cómo es posible “personalizar” la morfología según las propiedades que se busquen. Por otra parte, Hsieh et al.¹⁰³ sintetizaron una benzoxazina a partir de naftol, paraformaldehído y γ -aminopropiltriethoxisilano. En este caso, la preparación del híbrido polisilsesquioxano/polibenzoxazina se llevó a cabo agregando difenilsilanodiol. Según sus resultados, el aumento de grupos fenólicos en el polímero híbrido ocasiona una disminución en los agregados inorgánicos del polímero, lo cual permitió obtener materiales híbridos con morfología homogénea y propiedades ignífugas.

Por otra parte, estas benzoxazinas basadas en organosilanos han ganado interés en los últimos años debido a que estos grupos funcionales pueden ser utilizados como agentes de acoplamiento (*coupling agents*, en inglés) para fibra de vidrio, fibras y nanotubos de carbono, recubrimientos de metales, y hasta de polímeros termoplásticos^{50,51,90,97,102,112,113}. En este sentido, Ishida y Low¹¹⁴ y Li et al.⁵⁷ sintetizaron una benzoxazina basada en γ -aminopropiltriethoxisilano y fenol, la cual fue empleada como agente acoplante para fibras de vidrio y tubos de *halloysita*. Los materiales compuestos resultantes presentaron una mejora en las propiedades térmicas y mecánicas. En esta línea, Zhu et al.⁴⁸ prepararon mezclas de esta benzoxazina basada

en fenol y silano con dimetildietoxisilano, generando de esta manera materiales con más flexibilidad y resistencia mejorada. Lu et al.⁵⁵ obtuvieron una benzoxazina similar a la obtenida por Hsieh y colaboradores, pero en este caso fue empleada para modificar la superficie de polioxometileno (el cual es un material termoplástico comercial), y de esta forma mejorar su resistencia a la llama. Algunas de estas benzoxazinas se muestran en el Esquema 2.4.



Esquema 2.4. Diferentes benzoxazinas híbridas basadas en organosilanos

Algunos autores reportaron que estas diferentes estructuras causan modificaciones en la morfología de los polímeros y consecuentemente en sus propiedades mecánicas.

Por otro lado, la síntesis dirigida de nanoestructuras basadas en silsesquioxanos polihédricos formando jaulas con enlaces -Si-O-Si- y vértices de Si tetrahédricos, normalmente conocidos como POSS, también se ha convertido en una rama importante de la química híbrida *sol-gel*. El POSS consiste en una nanopartícula 3D basada en enlaces -Si-O-Si- que forman una estructura tipo jaula completamente cerrada cuya fórmula general es: $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ¹¹⁵, donde R puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo funcional orgánico. Esta estructura particular ha cobrado protagonismo dadas sus características químicas que colaboran en la mejora de las propiedades térmicas y mecánicas^{49,116,117}. Debido a la presencia de un grupo terminal R, el POSS ha mostrado una gran versatilidad para ser empleado como aditivo en matrices para preparar nanocompuestos híbridos¹¹⁸. Así, existen POSS con grupos terminales no reactivos, tales como cadenas alifáticas saturadas o grupos aromáticos, o bien POSS con grupos terminales reactivos, tales como: amino, o hidroxilo, entre otros¹¹⁹. Si bien las estructuras basadas en POSS son monodispersas, es decir del mismo tipo y tamaño, éste presenta el inconveniente de que su síntesis es compleja ya que requiere largos tiempos de reacción, y además los rendimientos suelen ser bajos. Las mezclas de polibenzoxazinas con POSS han mostrado baja miscibilidad, generando materiales con morfologías macroscópicamente heterogéneas. Para subsanar este problema, los grupos terminales R del POSS han sido modificados para obtener polibenzoxazina/POSS híbridas con buena miscibilidad^{110,119,120}.

2.2. Objetivos

El objetivo del presente capítulo radica en estudiar y determinar las condiciones óptimas de síntesis de un precursor híbrido polisilsesquioxano/polibenzoxazina, a fin de obtener materiales con morfologías uniforme, elevadas T_g y buenas características térmicas y mecánicas.

En esta dirección se llevan a cabo las diferentes tareas de investigación: **a)** síntesis y caracterización de una novedosa benzoxazina basada en siloxano a partir de 3-trimetoxisililpropilamina, bisfenol A y paraformaldehído (BA-3aptms); **b)**

optimización de la reacción *sol-gel* y de apertura del anillo de oxazina; **c**) estudio cinético del proceso *sol-gel* y la reacción de curado, a través de un modelo quimiométrico; y **d**) evaluación detallada de la morfología del material entrecruzado, y su relación con las propiedades térmicas y mecánicas.

Los resultados obtenidos en este capítulo fueron publicados en una revista científica internacional²²¹: Forchetti et al. 2021, *Tuning morphology of siloxane bond-based polybenzoxazines by controlling the sol-gel and curing processes* – Polymer Engineering and Science (2021) – DOI: 10.0002/pen.25684

2.3. Experimental

2.3.1. Materiales

Para la síntesis del monómero híbrido se emplearon los siguientes reactivos: Bisfenol A (97%), 3-(trimetoxisilil) propilamina (3aptms, 95%) e hidruro de calcio (CaH₂, >90%) provenientes de Aldrich, y paraformaldehído (>90%) de Cicarelli. Los solventes usados para la reacción se purificaron mediante procedimientos estándar.

2.3.2. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)

En un reactor de fondo redondo equipado con agitación magnética y un condensador de reflujo se adicionaron cloroformo (35 ml), paraformaldehído (0,057 mol) y CaH₂ (0,047 mol). El hidruro de calcio ha sido incorporado para remover las moléculas de agua generadas durante la reacción, produciendo hidróxido de calcio e hidrógeno. Se calentó la mezcla de reacción a 60°C bajo atmósfera inerte de N₂, y se adicionó gota a gota la 3-(trimetoxisilil) propilamina (0,02 mol) para evitar la liberación violenta de H₂. Al cesar el desprendimiento de hidrógeno, se agregó gradualmente bisfenol A (0,01 mol) a 70°C y se incrementó la temperatura hasta 80°C. La reacción se dio por finalizada al cabo de 3 horas. Finalmente, se filtró la mezcla resultante y se evaporó el solvente a presión reducida, obteniendo un aceite claro con un rendimiento del 96%.

Para verificar la pureza de la resina, se llevaron a cabo análisis de Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN).

2.3.3. Preparación del precursor híbrido basado en BA-3aptms

Con el propósito de determinar la conversión óptima de las estructuras de polisilsesquioxanos, se consideraron cuatro condiciones experimentales durante el proceso sol-gel, las cuales se detallan en la Tabla 2.1. En lo que respecta al procedimiento experimental, en una primera etapa, para favorecer la reacción de hidrólisis, en un reactor con agitación magnética y a 30°C se agregaron el monómero BA-3aptms y el isopropanol, respetando una relación molar isopropanol/silicio igual a 4,5. En una segunda etapa, para favorecer la condensación, se adicionó agua acidificada con HCl a pH 2,14. La relación molar agua/silicio fue igual a 3. Finalmente, las muestras se secaron a alto vacío durante 45 minutos.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales para las muestras preparadas

Exp.	Muestra	Hidrólisis		Condensación			
		t(min)	T($^\circ\text{C}$)	t(min)	T($^\circ\text{C}$)	t(min)*	T($^\circ\text{C}$)*
#1	M1	15	30	120	30	45	30
#2	M2	15	30	120	30	45	80
#3	M3	15	30	45	30	45	80
#4	M4	60	30	120	30	45	80

*Muestras evaporadas a presión reducida

2.3.4. Reacción de entrecruzamiento vía la apertura del anillo 2H-1,3-oxazina

Los precursores híbridos de BA-3aptms (M1, M2, M3 y M4) se analizaron mediante FTIR. Los materiales se moldearon utilizando una prensa hidráulica manual equipada con dos discos refrigerados con agua. El proceso de curado se llevó a cabo a partir de la apertura del anillo 2H-1,3-oxazina, respetando el siguiente programa: 180°C

(durante 2hs), 220°C (2hs) y 225°C (2hs). Además, la muestra M₄ curada (PolyM₄) fue sometida a un tratamiento de post-curado a 235°C por una hora (muestra PolyM₄₁). Se prefijó el programa en etapas debido a que un aumento en la viscosidad del medio hace que se requieran temperaturas cada vez más elevadas para favorecer el curado y evitar la vitrificación del material.

2.3.5. Caracterización

El análisis de la estructura molecular de la benzoxazina se evaluó mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR). Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN se registraron en un espectrómetro Bruker 300 MHz Ultrashield™ con Transformada de Fourier. Las muestras se disolvieron en CDCl₃ usando una relación de 10 mg de muestra por cada 0,6 ml de solvente deuterado^{6,122}. En relación a los espectros de FTIR, se obtuvieron usando un espectrómetro Perkin Elmer (modelo Spectrum One), equipado con accesorios para reflectancia difusa (con un rango de número de onda de entre 400 a 4000 cm⁻¹ y una resolución de 2 cm⁻¹). Para la preparación de las muestras, se dispersó un polvo fino de las mismas (5 mg) en KBr (100 mg) que luego fue presionado en una prensa hidráulica para producir pastillas transparentes. En el caso de las muestras líquidas, las mismas se disolvieron en CH₂Cl₂ y se suspendieron en una ventana de KBr.

Para los estudios termogravimétricos (TGA), se empleó un Analizador Térmico Q500 (TGA TA Instruments). Las muestras se calentaron a 10°C/min desde 30 a 900°C, bajo atmósfera de nitrógeno (Q_{N₂} = 90 ml/min) y de aire (Q_{aire} = 90 ml/min, 20% O₂) con un flujo de gas de 40 ml/min.^{6,123} Esta técnica permite evaluar la estabilidad térmica y el comportamiento de degradación de los materiales.

El comportamiento viscoelástico de los materiales se evaluó utilizando un Analizador Dinámico Mecánico RSAG₂ (DMTA TA Instruments). Los materiales se analizaron con un clamp de tipo flexión en 3 puntos (*3-point bending*) de 5 mm desde 30 a 300°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min, con una frecuencia fija de 1Hz y una deformación de 0,1%. Las dimensiones de las probetas fueron de aproximadamente 5

mm x 4 mm x 2 mm. El DMTA, en este caso, provee la mayor información sobre el comportamiento viscoelástico de un polímero y sus transiciones térmicas. Se aplica un esfuerzo de tipo sinusoidal a la muestra y se mide su respuesta mecánica en función de la frecuencia del esfuerzo (a temperatura constante) o de la temperatura (con una frecuencia constante). Es especialmente útil para medir el módulo elástico (E'), el módulo viscoso (E'') y el factor de pérdida de un material entrecruzado ($\tan \delta$). El primero está asociado a la rigidez del material, el segundo a su viscosidad mientras que el tercero está vinculado a la T_g del material. La posición y altura del pico de $\tan \delta$ son indicativos de su estructura y su grado de entrecruzamiento^{6,123}.

Para analizar la morfología y la distribución elemental de los materiales, se emplearon diferentes técnicas como SEM, TEM y DRX. El SEM permite estudiar microestructuras y nanoestructuras para conocer si las muestras son homogéneas o heterogéneas, ordenadas o desordenadas, etcétera. Es especialmente útil en los nanocompuestos donde se empleó un *filler* en la matriz, para poder ver la distribución de partículas en la matriz polimérica. Además, ciertos equipos permiten llevar a cabo un análisis elemental de las muestras, donde pueden verse imágenes de distribuciones de elementos químicos. El TEM, al igual que el SEM, se emplea para el estudio de nanoestructuras, debido a su elevada resolución (0,1 nm). Las imágenes obtenidas son de alta resolución y se generan debido a los electrones que son transmitidos por un haz que atraviesa la muestra. Esta condición hace que las muestras deban ser de espesores muy pequeños (< 80 nm). Finalmente, la difracción de rayos X, a diferencia de las microscopías mencionadas anteriormente, es una técnica no destructiva. Se hace incidir sobre la muestra un haz de rayos X y se determina el grado de cristalinidad de un material. Materiales cristalinos muestran picos altos y angostos, mientras que materiales amorfos presentan picos anchos y bajos^{6,124}.

En este capítulo, los materiales obtenidos se estudiaron empleando un SEM Phenom Pro X, con un voltaje de activación de 15kV con mapa de elementos. Además, se utilizó un TEM JEOL 100 CX de 80kV con una resolución de 0,3 nm. En lo que respecta a la última técnica, se obtuvieron muestras de 70 nm de espesor a temperatura ambiente

con un ultramicrotomo (KLB) provisto con cuchilla de diamante (Diatome). Los materiales se pusieron en grillas de 200 mesh de cobre. Por otra parte, los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un DRX XD-D1 Shimadzu, desde 5 a 85°, a 2°/min con una fuente de Cu α .

2.3.6. Análisis quimiométrico

Con el objetivo de monitorear el progreso de la reacción sol-gel y la apertura del anillo de la oxazina, se tomaron nueve muestras a diferentes temperaturas y tiempos, y fueron analizadas por FTIR. Esta técnica permite seguir la evolución de los grupos funcionales involucrados en los procesos por medio de las variaciones de las correspondientes absorciones. Para este estudio, se consideró el siguiente programa de temperatura: 30°C durante 0 min (a), 15 min (b), 1h (c), 2h (d) y 3h (f); a 80°C durante 45 min (g); a 180°C 2h (g); 220°C a 2h (h); y 235°C a 2h (i). Debido a la complejidad de las señales espectroscópicas de nuestro sistema, la gran cantidad de grupos funcionales involucrados en los procesos dificultó el análisis. Para subsanar este inconveniente se utilizó una herramienta quimiométrica. Estos tratamientos de datos presentan la capacidad de discriminar matemáticamente las señales relacionadas con cada especie que aporta la respuesta instrumental. Una de estas metodologías, la cual fue utilizada aquí, es la resolución multivariada de curvas asistida por mínimos cuadrados (MCR-ALS), que descompone matemáticamente la intensidad de absorbancia total de cada espectro de absorción obtenido, a fin de encontrar señales de especies individuales. Este método matemático se encuentra descrito en detalle en bibliografía¹²⁵, con lo cual solo una breve descripción es presentada aquí.

2.3.6.1. El método MCR-ALS

Los datos de entrada de este método comprenden una matriz **D**, la cual se genera a partir de los datos experimentales de salida. El modelo es implementado como un algoritmo, en el cual el primer paso consiste en definir a **D** como el producto de una matriz **T** que representa los tiempos de reacción de los componentes hipotéticos

presentes en la reacción, y otra matriz **S** que contiene los datos de sus respectivos espectros. El algoritmo se basa en una descomposición bilineal de **D**, a partir de la siguiente ecuación (Ecuación 2.1):

$$D_{J \times K} = T_{J \times N} S_{N \times K} + E_{J \times K} \quad (2.1)$$

Donde las filas J de **D** corresponden a los números de onda de cada espectro medido a cada tiempo K . Las columnas de **T** contienen los perfiles de tiempos de reacción de los N componentes involucrados y las columnas de **S** representan sus respectivos espectros. Finalmente, la matriz **E** refiere a los residuales no ajustados por la descomposición bilineal.

En este caso particular, la matriz **D** posee las siguientes dimensiones: 1800 (números de onda desde 400 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} cada 2 cm^{-1}) por 9 (tiempos de reacción). La descomposición de esta matriz es posible a través de un proceso iterativo de minimización por mínimos cuadrados sobre la norma de la matriz **E**. Para mejorar la convergencia, se fija una restricción inicial al algoritmo: los elementos de la matriz **D** no pueden ser negativos. Este algoritmo MCR-ALS requiere como datos de arranque el número exacto de factores para la señal N , razón por la cual es preferible siempre comenzar con los perfiles hipotéticos de los espectros de las especies posibles lo más cercanos a la realidad. N es estimado mediante un análisis basado en la descomposición de la matriz **D**¹²⁶, y los espectros de los componentes se obtienen a partir del análisis de los denominados “espectros puros” basados en un modelo denominado *Simple Interactive Self-Modeling Mixture Analysis*¹²⁷, cuya teoría excede a los objetivos de este trabajo. Luego de que el algoritmo MCR-ALS converge, la información de la matriz **T** es utilizada para estimar la contribución de cada componente a la absorbancia en cada tiempo K , mientras que **S** contiene los espectros de cada uno de los diferentes componentes, lo cual ayuda a comprender cómo la reacción en estudio evoluciona.

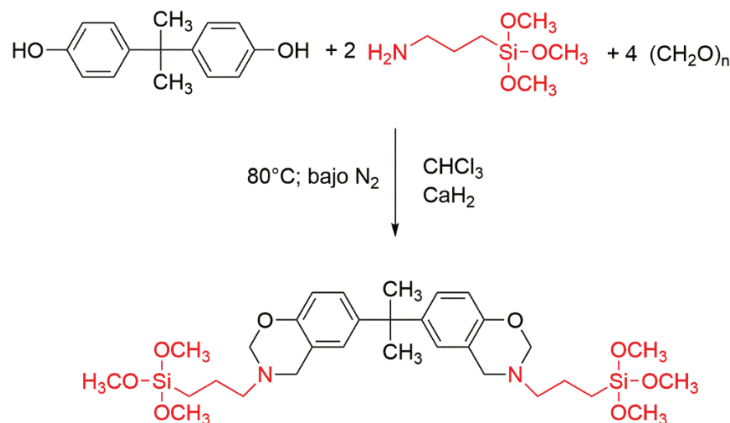
2.4. Resultados y Discusión

2.4.1. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)

El Esquema 2.5 describe la síntesis de la benzoxazina BA-3aptms. Esta resina fue sintetizada a partir de bisfenol A, paraformaldehído y 3-(trimetoxisilil) propilamina en una relación molar inicial de 1:4:2, respectivamente. La síntesis involucró una reacción de tipo Mannich, de la cual ha sido posible obtener un rendimiento final de 96%. La estructura química y su pureza fueron verificadas mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C (Figura 2.2) y espectroscopía de FTIR (Figura 2.3).

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , δ (ppm): 6,9 (2H); 7,2 (2H), 6,7 (2H); 4,9 (4H); 4,1 (4H), 3,8 (18H), 2,8 (4H), 1,8 (4H), 1,9 (6H), 0,8 (4H).

$^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 , δ (ppm): 145 (s), 136 (s), 119.99 (s); 115 (s); 111 (s), 80 (s), 55 (s), 51 (s), 50 (d), 44 (s), 33 (d) 22.07 (s), 11 (s).



Esquema 2.5. Síntesis de la BA-3aptms

En relación al espectro de RMN de protón, se observan las siguientes señales características: *i*) desde 0,50 ppm hasta 3,80 ppm (16H) corresponden los grupos metileno, alcoxisilano y los metilos del bisfenol A; *ii*) en 4,00 ppm (4H) y 4,80 ppm (4H) están asignados los metilenos $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ y $\text{O-CH}_2\text{-N}$ respectivamente del anillo de oxazina; y *iii*) desde 6,50 a 7,80 ppm pueden identificarse los grupos aromáticos.

En el caso del ^{13}C -NMR, se observan las señales de los carbonos metilenos del anillo de oxazina a 50,43 y 80,10 ppm. Finalmente, tal como se muestra en la Figura 2.3, el espectro de FTIR exhibe los picos de absorberancia característicos del anillo de oxazina (1494 , 1228 y 930 cm^{-1}) y de los grupos $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ (1077 cm^{-1}).

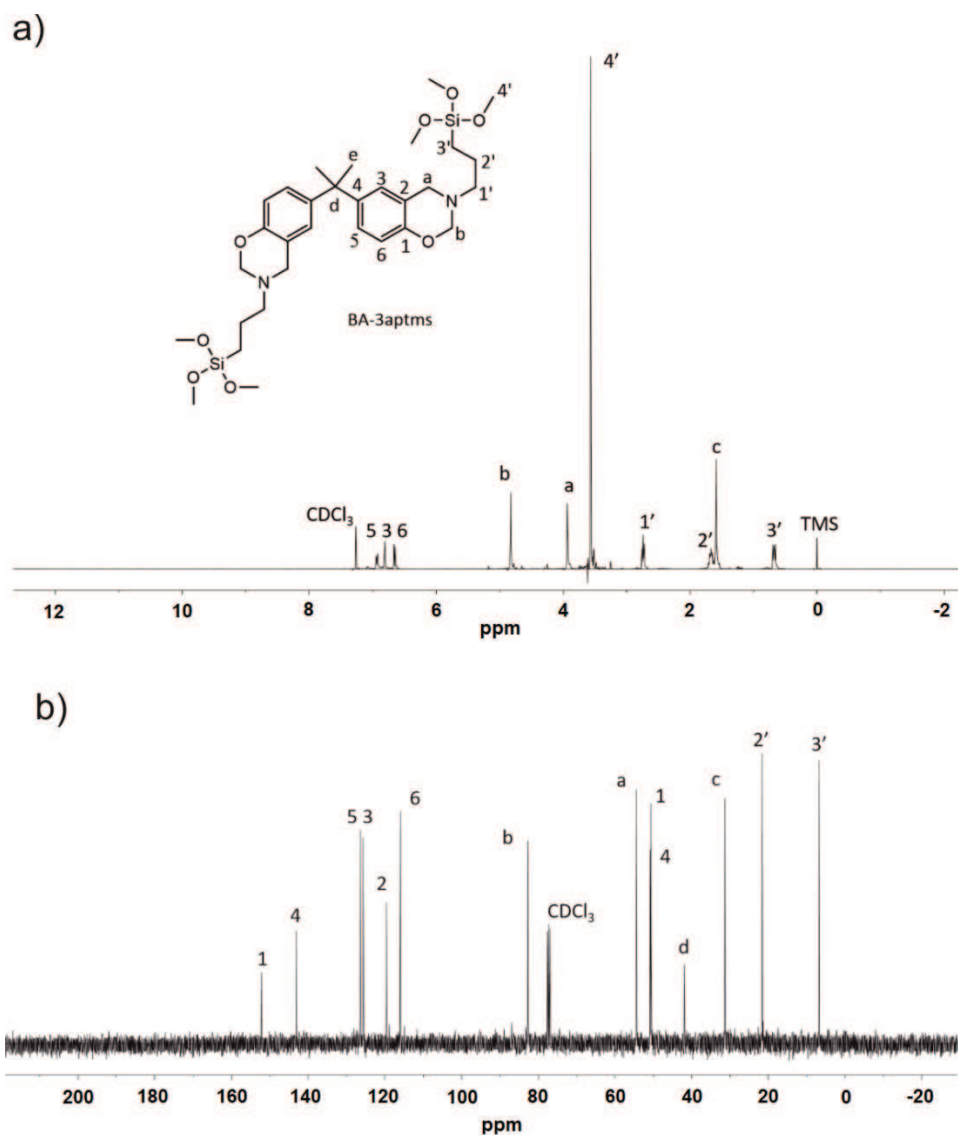


Figura 2.2. ^1H -RMN (a) y ^{13}C -RMN (b) de la BA-3aptms

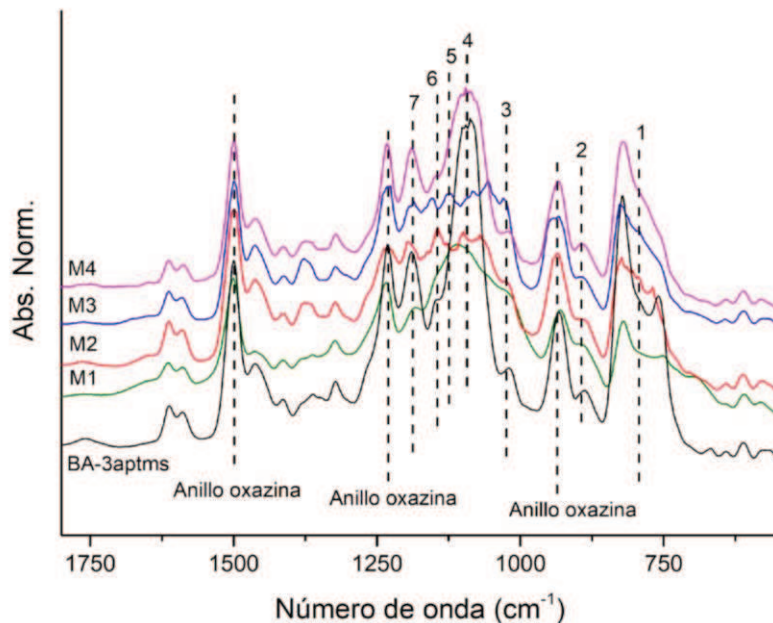


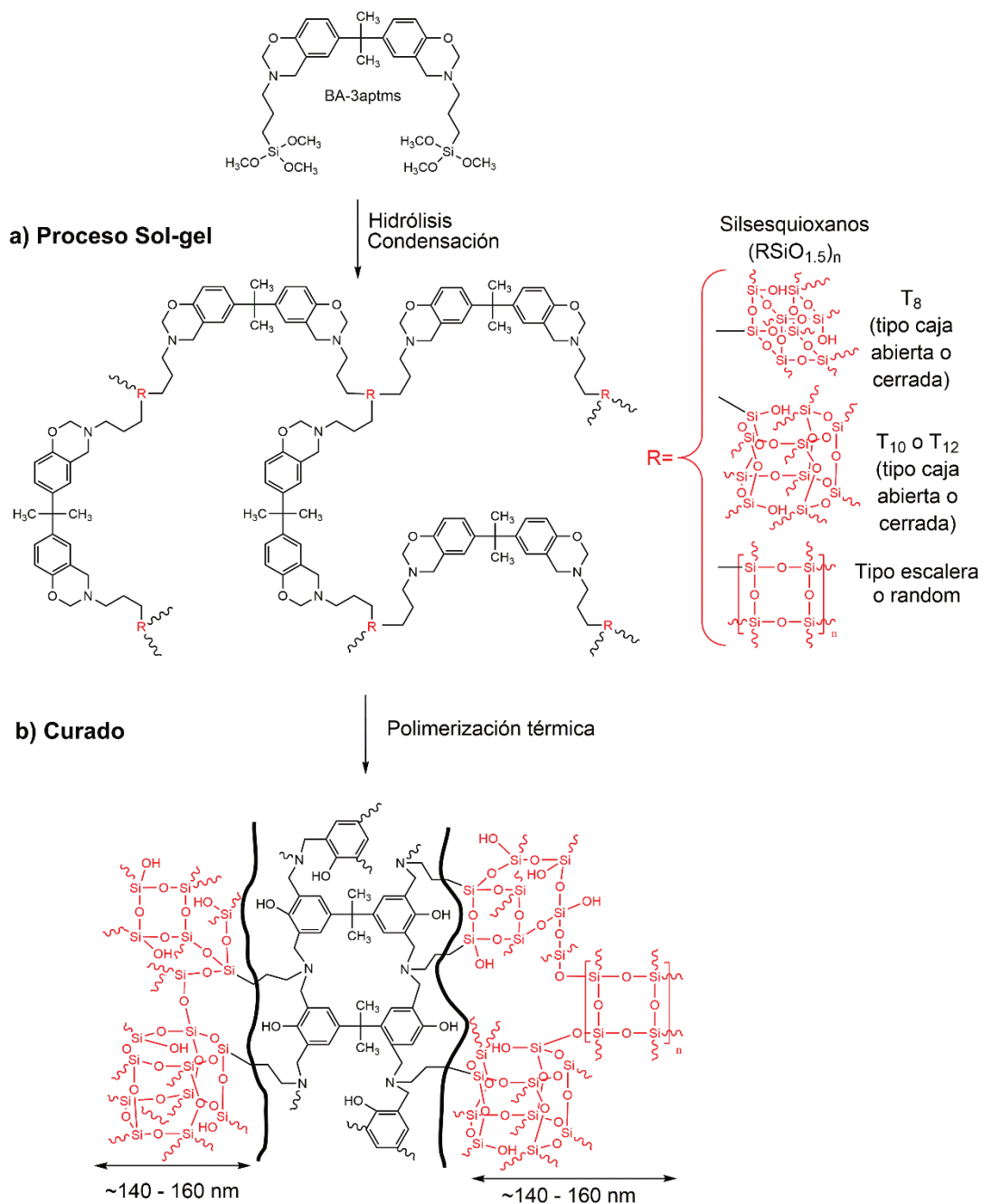
Figura 2.3. Espectros de FTIR del monómero BA-3aptms y de los precursores hidrolizados y condensados: M₁, M₂, M₃ y M₄

2.4.2. Estudios sobre la apertura del anillo 2H-1,3-oxazina y el proceso sol-gel de la BA-3aptms

La tecnología del proceso sol-gel de los alcoxisilanos es un método conocido, ampliamente utilizado y económico. que comprende reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales combinadas conducen a la formación de redes tridimensionales de silsesquioxanos unidas por enlaces de siloxano (-Si-O-Si-). La variación de los parámetros de reacción y la complejidad de las posibles reacciones químicas involucradas durante este proceso afectan la formación de estas especies inorgánicas entrecruzadas, generando diferentes arreglos de polisilsesquioxanos.

A partir de un estudio exhaustivo de la bibliografía, se establecieron cuatro condiciones experimentales para el proceso sol-gel, las cuales se presentan en la Tabla 2.1. El objetivo consistió en optimizar el proceso desde el punto de vista de los tiempos de reacción y del tipo de estructuras de polisilsesquioxano generadas, a fin de lograr reproducibilidad. Se inició la reacción agregando isopropanol como solvente para favorecer la hidrólisis y minimizar la velocidad de condensación. Luego, se adicionó

agua acidificada en exceso favoreciendo la condensación. La relación molar óptima de agua versus 3aptms fue de 3 a 1, a un pH de 2,14. Dada la complejidad de las reacciones involucradas durante el proceso sol-gel, se generaron diferentes estructuras de polisilsesquioxanos (-Si-O-Si-), tal como se representa en el Esquema 2.6a. A su vez, la Tabla 2.2 muestra las bandas de FTIR más representativas de las estructuras de siloxano, las cuales son identificadas con números en la Figura 2.3. Al modificar las condiciones experimentales del proceso sol-gel, fue posible favorecer la formación de unas estructuras sobre otras, como se observa en los diferentes espectros de las muestras M₁, M₂, M₃ y M₄ (Tabla 2.1).



Esquema 2.6. Representación esquemática del proceso sol-gel del monómero BA-3aptms (a); y apertura inducida térmicamente del anillo de oxazina del precursor híbrido de la BA-3aptms para obtener Poly(BA-3aptms) (b).

Tabla 2.2. Asignación de señales de FTIR para las diferentes estructuras de siloxanos

Asignación en Fig. 2.3	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Referencia
1	780	-Si-OH	95,96,106
2	888	-Si-OH	95,96,106
3	1030	-Si-O-Si- (anillo de 8 miembros)	107
4	1077	-Si-O-CH ₃	95,106
5	1115 -1132	-Si-O-Si- (jaula abierta T ₈ , T ₁₀ , T ₁₂)	107
6	1146	-Si-O-Si- (escalera)	107
7	1077-1185	-Si-O-Si- (jaula cerrada, T ₈ , T ₁₀ , T ₁₂)	95,107

Las condiciones experimentales #1 y #2 generaron precursores con un elevado grado de condensación (M₁ y M₂) durante el proceso sol-gel. Este elevado grado de condensación generó una estructura altamente entrecruzada, impidiendo la apertura del anillo de oxazina durante la etapa de curado. Este comportamiento se debe a que, en un corto tiempo de hidrólisis (15 minutos), se generó una baja concentración de especies silanol. Por lo cual, al agregar agua acidificada en exceso en el medio de reacción, tanto la reacción de hidrólisis como la de condensación fueron completas, generando una gran variedad de especies de polisilsesquioxano, y consecuentemente un pobre control sobre el proceso sol gel, tal como se muestra en la Figura 2.3. Los cambios más significativos se pueden observar en las bandas superpuestas presentes en la región entre 1000 a 1200 cm⁻¹ (Tabla 2.2). Esta región indica la presencia de una amplia variedad de polisilsesquioxanos generados a partir de las especies silanol y

siloxano. De acuerdo a la bibliografía⁹⁵, los modos vibracionales pueden ser asociados como sigue: a 1030 y 1132 cm^{-1} estructuras de forma de jaula, tanto abiertas como cerradas (T_8 , T_{10} , T_{12}); a 1146 cm^{-1} cadenas tipo escalera; y a 1185 cm^{-1} estructuras altamente entrecruzadas. Cabe mencionar que las bandas características del anillo de oxazina no sufrieron modificaciones durante esta etapa, indicando que las condiciones del proceso no afectan la apertura del anillo.

La condición experimental #3 presentó un mayor control del proceso a comparación de los dos protocolos anteriormente mencionados. Sin embargo, el material final rotulado PolyM3 mostró baja reproducibilidad. En el espectro de FTIR de la muestra M3, las bandas relacionadas a las estructuras de polisilsesquioxano se superponen entre 1000 y 1200 cm^{-1} , sugiriendo una gran variedad de estructuras de polisilsesquioxano (Tabla 2.2)

Para la condición experimental #4 (M4), se empleó un mayor tiempo de hidrólisis (60 minutos), permitiendo incrementar la concentración de grupos silanoles y en consecuencia la condensación fue más selectiva. Esto favoreció la formación de una elevada cantidad de estructuras cíclicas (altamente entrecruzadas) por sobre las estructuras de tipo escalera (no tan entrecruzadas)^{107,115}. Además, el procedimiento experimental en este caso fue más controlado y tanto el proceso sol-gel como la apertura del anillo de oxazina fueron reproducibles entre *batches*. En la Figura 2.4 se observa el monitoreo de ambos procesos de la condición experimental M4. En primer lugar, los espectros *b* y *c* muestran los cambios más significativos en las intensidades de absorbancia que ocurren a 780 y 880 cm^{-1} (-Si-OH, incremento), y a 1070 cm^{-1} (-Si-O-CH₃, disminución), lo que sugiere la conversión de alcoxisilanos a silanoles. Además, la banda centrada a 3400 cm^{-1} muestra un incremento, y esto se asocia con los grupos -Si-OH^{106,128}. Este resultado confirma que la reacción de hidrólisis fue favorecida. En lo que respecta a los espectros *d*, *e* y *f*, se observan nuevas bandas superpuestas en la región espectral entre 1000 y 1200 cm^{-1} , indicando que se favoreció la etapa de condensación mediante el agregado de agua acidificada. También es interesante notar que en el espectro *f*, la banda a 3400 cm^{-1} muestra una disminución.

Esto se debe a que en esta etapa se incrementó la temperatura a 80°C, durante 40 minutos, favoreciendo aún más la reacción de condensación y en consecuencia la formación de estructuras altamente condensadas. De acuerdo con las señales descritas en la Tabla 2.2, los modos vibracionales pueden ser atribuidos principalmente a estructuras tipo jaula, abiertas o cerradas (Esquema 2.6). Por otro lado, es interesante notar que en los espectros desde *a* hasta *f*, las bandas características del anillo de oxazina no mostraron modificaciones.

Respecto a los espectros *g*, *h* e *i*, exhiben una disminución progresiva de las bandas a 930 cm⁻¹ y 1228 cm⁻¹, indicando la apertura de anillo de oxazina en esta etapa, ya que la muestra M4 fue sometida a altas temperaturas. Además, las bandas a 1450 cm⁻¹ y 1650 cm⁻¹ (atribuidas a la formación de un esqueleto de benceno tetrasustituido) aumentan. Esto es indicativo de la generación de una red entrecruzada por puentes de Mannich. La intensidad de la banda centrada a 3400 cm⁻¹ también aumenta y esto se relaciona a los grupos fenólicos de la red. También puede observarse en estos espectros un ensanchamiento de la señal a 1077 cm⁻¹, asociada con la generación de estructuras de enlaces -Si-O-Si-^{106,107}. En este caso, y según la bibliografía, la polimerización catiónica podría llegar a inducir la formación de una mayor concentración de estructuras entrecruzadas de tipo jaula respecto a la formación de estructuras de tipo escalera o random¹¹³. La estructura química del material se describe en el Esquema 2.6b.

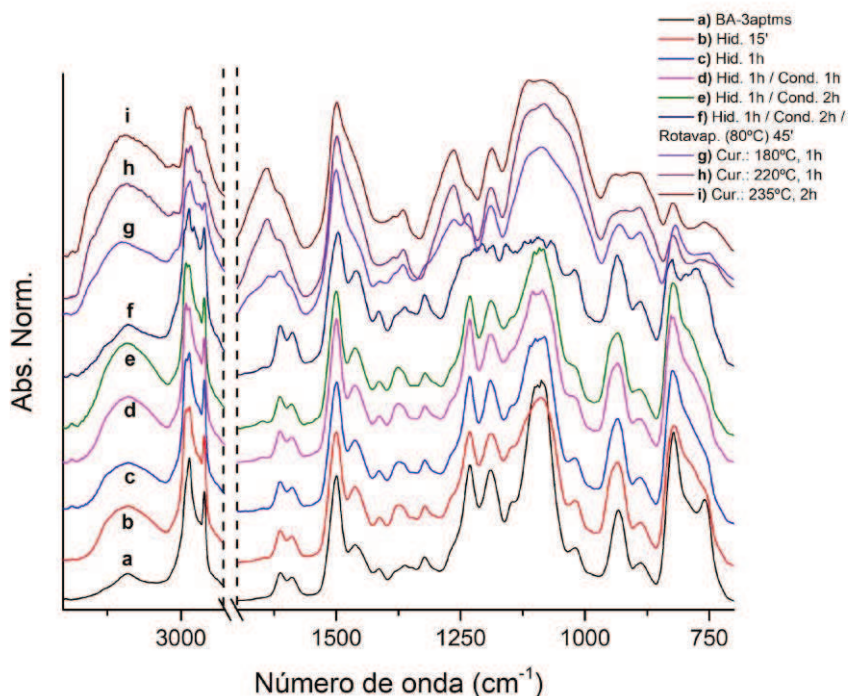


Figura 2.4. Espectros de FTIR a diferentes temperaturas y tiempos para la muestra M4. Proceso sol-gel (b, c, d y e) y apertura del anillo oxazina (g, h e i).

2.4.3. Análisis quimiométrico MCR-ALS

El nivel de especificidad de un espectro de infrarrojo hace que el método de espectroscopia de FTIR sea ideal para estudiar la evolución de las reacciones químicas involucradas en los polímeros termoestables. Sin embargo, la complejidad de las posibles reacciones químicas involucradas durante los procesos de curado afecta la identificación de las intensidades de absorbancia de los grupos funcionales principales de los reactivos y de los productos. Esto se debe al solapamiento de las mismas. Este inconveniente puede ser subsanado mediante el procesamiento de los espectros con un modelo quimiométrico que permita la separación de la contribución de cada componente de la reacción a la señal total¹²⁵. La Figura 2.5 muestra los resultados del análisis MCR-ALS aplicado a cada espectro. El modelo pudo determinar 4 componentes, los cuales se comportan según el siguiente esquema de reacción (reacciones en serie):

Componente 1 → Componente 2 → Componente 3 → Componente 4

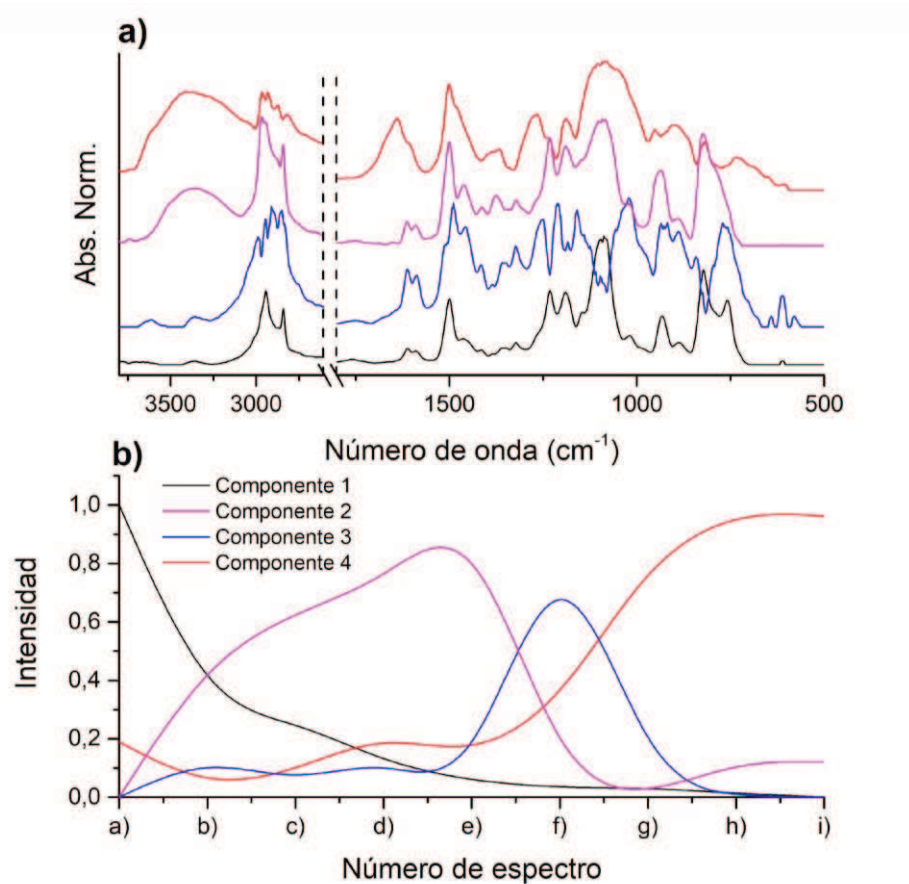


Figura 2.5. Análisis quimiométrico MCR-ALS de los espectros de FTIR de la muestra M4. Espectros puros de los componentes (a); y comportamiento cinético de los componentes (b). Números de espectros a diferentes tiempos y temperaturas: a 30 °C durante 0 min (a), 15 min (b), 1h (c), 2h (d) y 3h (f); a 80 °C durante 45 min (g); a 180 °C 2h (g); 220 °C 2h (h); y 235 °C durante 1h (i).

De acuerdo a las intensidades de absorbancia asignadas en la Figura 2.5a y la Tabla 2.2, los componentes pueden identificarse como sigue: *i)* el Componente 1 está asociado principalmente al monómero de BA-3aptms, dado que exhibe las bandas características del mismo. *ii)* el Componente 2 consiste en especies de oligómeros con una elevada concentración de grupos silanol ya que presentan las bandas características de dicho grupo (3400 cm^{-1} y 880 cm^{-1}). *iii)* el Componente 3 puede atribuirse a especies de oligómeros con un elevado grado de condensación, debido a

la ausencia de las bandas características a los silanoles. Sin embargo, el mismo presenta una banda intensa a 1130 cm^{-1} , la cual se relaciona a vibraciones de los enlaces -Si-O-Si- de las estructuras tipo jaula¹⁰⁷. iv) Finalmente, el Componente 4 corresponde a una red altamente entrecruzada, formada por enlaces siloxano y puentes de Mannich fenólicos. En la Figura 2.5b se muestra el comportamiento cinético del sistema. Es interesante notar que, al inicio del proceso, solamente el Componente 1 se encuentra presente. Durante el proceso de hidrólisis/condensación, dicho componente tiende a desaparecer y un nuevo componente aparece (Componente 2). Luego, éste último se consume durante la etapa de elevada temperatura (80°C), generando el Componente 3, que representa a especies de tipo jaula altamente condensadas. Finalmente, se genera un nuevo Componente 4 durante la etapa de curado térmico. En este caso, también está involucrada la apertura del anillo de oxazina. Estos resultados están en concordancia con el análisis de FTIR presentado anteriormente.

2.4.4. Caracterización térmica y morfológica de los materiales entrecruzados de Poly(BA-3aptms)

Los materiales entrecruzados de Poly(BA-3aptms) derivados de los precursores híbridos M₁, M₂, M₃ y M₄ se obtuvieron a partir de una prensa hidráulica con el siguiente programa de curado: 180°C (2h), 220°C (2h) y 225°C (2h). En la Figura 2.6 se pueden observar fotos del aspecto macroscópico de los materiales finales. Los materiales PolyM₁ y PolyM₂ exhiben una morfolología heterogénea, lo cual se relaciona con la falta de optimización de las condiciones experimentales. Por el contrario, PolyM₃ y PolyM₄ muestran morfologías homogéneas y transparentes. Adicionalmente, se realizó un proceso de post-curado para la muestra PolyM₄ a 235°C durante 1h (PolyM₄₁), la cual también presenta una morfolología ópticamente transparente.

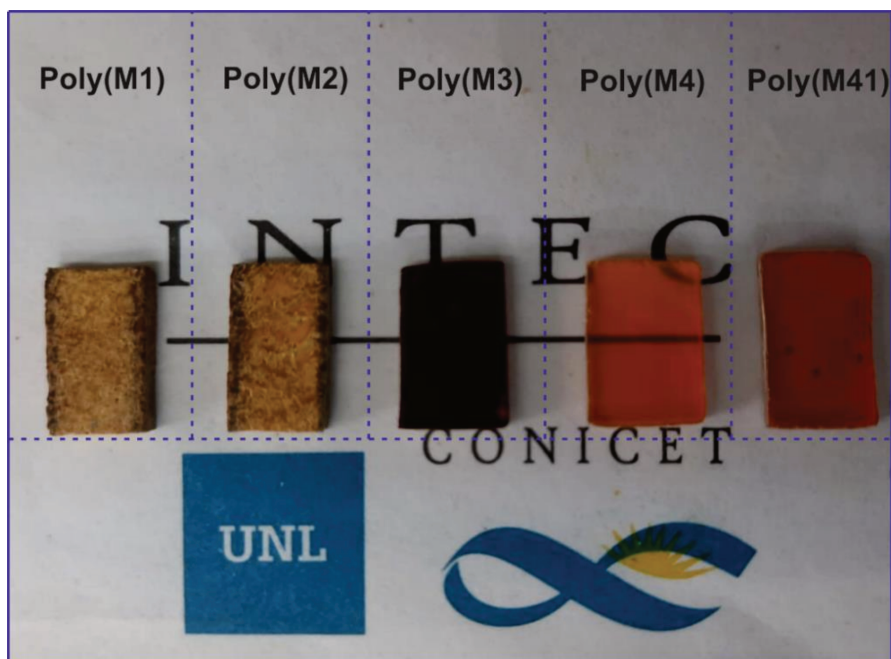


Figura 2.6. Fotos de los materiales de Poly(BA-3aptms) obtenidos usando protocolos de sol-gel y de curado

La Figura 2.7 muestra el análisis de DRX para cada muestra. La polibenzoxazina convencional basada en bisfenol A y anilina [Poly(BA-a)] fue incluida para propósitos comparativos. La Poly(BA-a) presenta un pico de difracción ancho centrado aproximadamente en $2\theta = 22^\circ$. Esta señal se atribuye a la dispersión en la difracción de las moléculas curadas de benzoxazina, lo que sugiere una naturaleza amorfa en el material^{96,128}. Las muestras de Poly(BA-3aptms) presentan patrones similares de difracción que la Poly(BA-a), indicando que las estructuras de polisilsesquioxano no generan microdominios cristalinos. Esto es debido a la presencia de diferentes arreglos y ordenamientos de las estructuras de polisilsesquioxano¹⁰⁷.

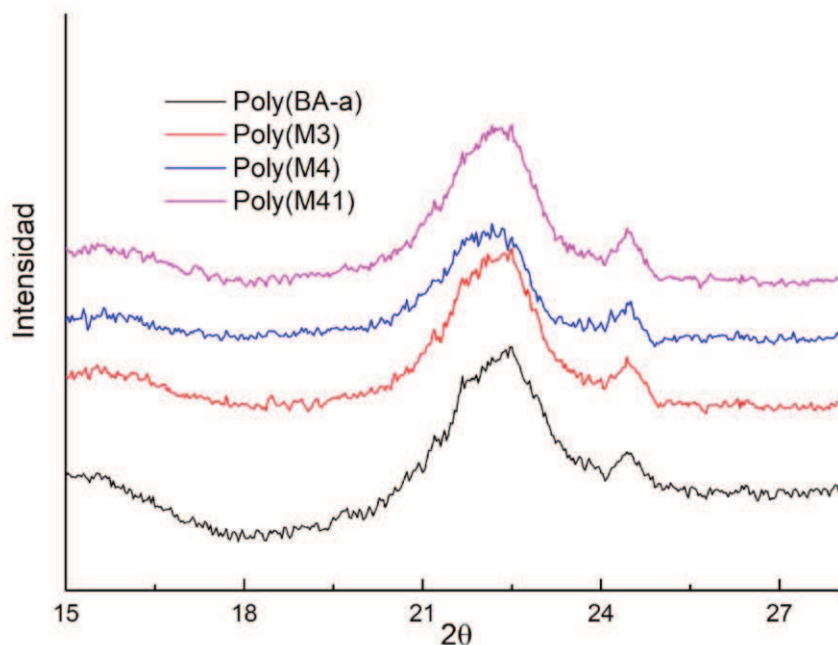


Figura 2.7. Difractogramas de rayos X de las polibenzoxazinas: Poly(BA-a), PolyM3 y PolyM4 y PolyM4 post-curada (PolyM41)

A su vez, se analizó el grado de dispersión de polisilsesquioxanos en los materiales finales a través de microscopía de SEM y TEM. En la Figura 2.8 las micrografías de SEM de los materiales Poly(BA-3aptms) exhiben superficies uniformes y lisas. Adicionalmente se muestra la distribución elemental de silicio en cada material. Los pequeños puntos naranjas en el mapa de elementos describen la posición del silicio, indicando que este elemento está uniformemente distribuido en los polímeros.

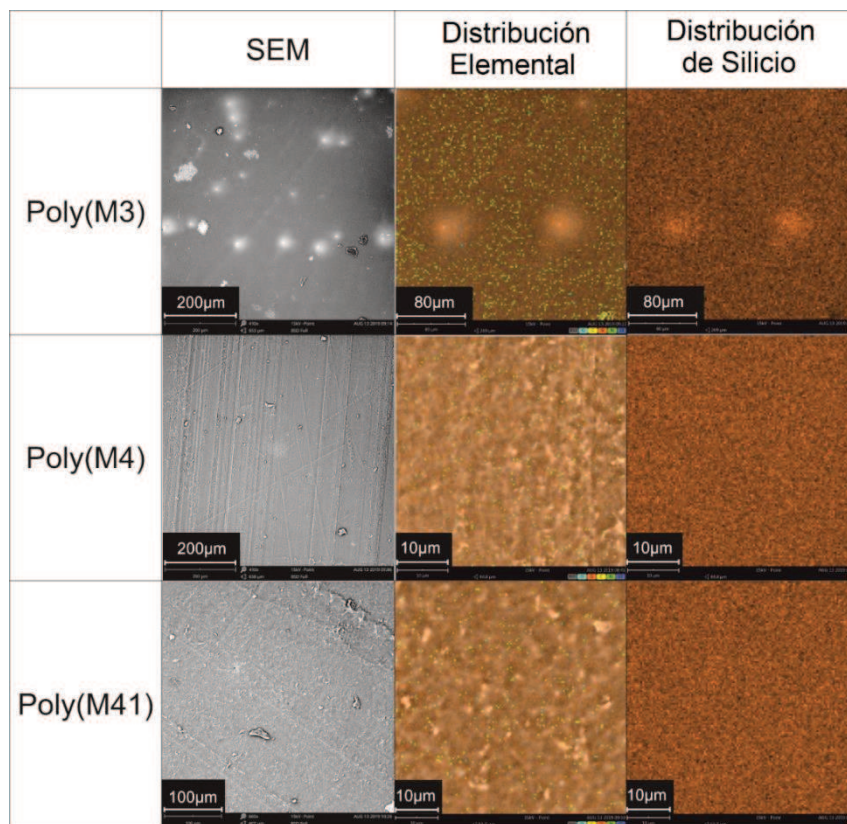


Figura 2.8. Micrografías de SEM y distribuciones elementales de PolyM₃, PolyM₄ y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)

Con respecto a las micrografías tomadas por TEM (Figura 2.9), se puede observar que la Poly(BA-a) exhibe una estructura densa y homogénea. Por el contrario, los materiales de la Poly(BA-3aptms) presentan morfologías de forma laminar uniforme, con un determinado grado de orientación. Las regiones más oscuras corresponden a los nanodominios de siloxano mientras que las regiones más blancas y brillantes indican la fase orgánica, como se ha visto en diversos estudios^{83,100,129-133}. La diferencia de polaridad entre las redes de siloxano y los puentes de Mannich fenólicos dan lugar a la formación de una nanoestructura separada en fases, dividida en segmentos de diferente naturaleza¹³³. La morfología en forma de láminas puede explicarse debido a la elevada fracción volumétrica de las estructuras de polisilsesquioxanos¹³³, tal como se describe en el Esquema 2.6. Además, en las micrografías se puede apreciar que la región rica en polisilsesquioxanos tiene un tamaño de unos 140 nm para la PolyM₃ y unos 160 nm para la PolyM₄. La diferencia de distancia puede deberse a las

condiciones experimentales elegidas para el proceso sol-gel. Cuando la PolyM₄ experimenta un post-curado a 235°C por 1h (PolyM₄₁), ocurre una contracción de los segmentos oscuros, indicando que el proceso sol-gel y el curado de la muestra continúan.

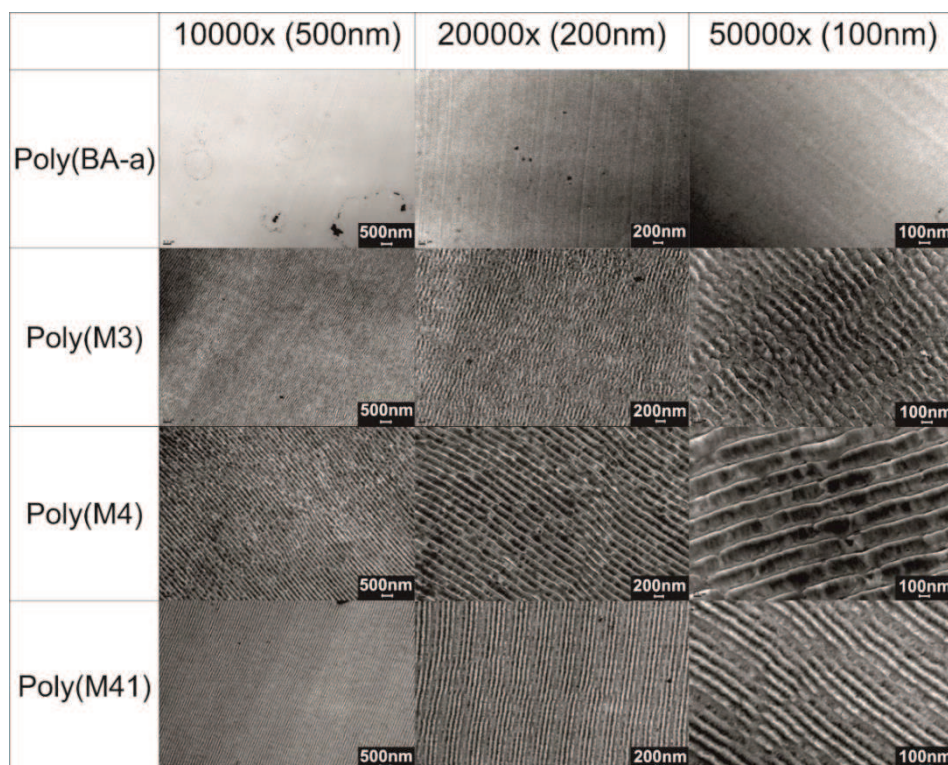


Figura 2.9. Micrografías de TEM de Poly(BA-a), PolyM₃, PolyM₄ y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)

En cuanto a los análisis dinámico-mecánicos para los materiales híbridos de Poly(BA-3aptms), los resultados se presentan en la Figura 2.10. Estos análisis se llevaron a cabo en función de la temperatura desde 30 a 300°C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Respecto a las curvas del módulo de almacenamiento, todos los materiales mostraron un comportamiento elástico en el rango de temperaturas estudiado. Este comportamiento se debe al movimiento segmental restringido de las cadenas de la red entrecruzada. Particularmente, la muestra PolyM₃ presenta un módulo mayor que la PolyM₄. Estas diferencias están asociadas a las condiciones experimentales. Además, estos resultados se correlacionan con las imágenes de TEM, dado que los espesores de

las láminas son menores para la PolyM₃ que para la PolyM₄. Al someter a ésta última muestra a un post-curado, aumentó el módulo de almacenamiento. Este resultado también está en concordancia con las imágenes tomadas por TEM. A su vez, en la Figura 2.10 se puede ver el factor de pérdida ($\tan \delta$) en función de la temperatura. Las T_g de los materiales entrecruzados en general pueden detectarse a partir de las relajaciones de tipo α mostradas en formas de pico en el factor de pérdida. En este caso, se puede apreciar la presencia de pequeños picos de relajación a 150°C y por encima de 300°C. Este comportamiento indica la existencia de dos fases en el material, lo cual se condice con la morfología laminar de los materiales.

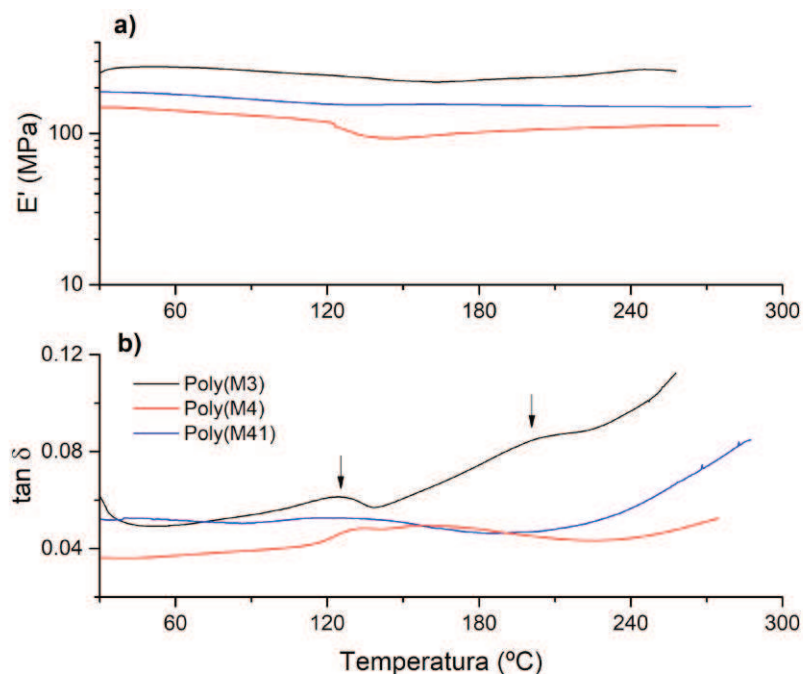


Figura 2.10. Módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) de la Poly(BA-3aptms). PolyM₃, PolyM₄ y PolyM₄ post-curada (PolyM₄₁)

Finalmente, se evaluó la estabilidad térmica y la degradación de los materiales híbridos mediante TGA, tanto en atmósfera inerte como oxidante. En la Figura 2.11 se pueden ver los termogramas junto con sus derivadas en función de la temperatura, y en la Tabla 2.3 se muestran los principales parámetros de las mismas. Este análisis indicó una mejora en la estabilidad térmica y resistencia a la degradación al

incrementar la temperatura de curado. Como se puede ver, la estabilidad térmica y el *char yield* para la PolyM₄₁ es mayor que para la PolyM₄. De todas maneras, todos los materiales presentan buena estabilidad térmica y elevados *char yields* a 800°C, lo que indica que dicho material es buen candidato como retardante a la llama.

Tabla 2.3. Parámetros de TGA de las muestras de Poly(BA-3aptms) estudiadas

Muestra	TGA Nitrógeno			TGA Aire		
	T _{10%} ^a (°C)	T _{max} ^b (°C)	<i>Char Yield</i> (%) ^c	T _{10%} ^a (°C)	T _{max} ^b (°C)	<i>Char Yield</i> (%) ^c
Poly(M ₃)	380	450	56	350	420, 500, 630	20
Poly(M ₄)	380	500	55	300	490, 610	21
Poly(M ₄₁)	420	500	59	500	420, 500, 620	22

^aTemperaturas de 10% de pérdida de masa

^bTemperaturas máximas de pérdida de masa

^c*Char yield* a 800°C.

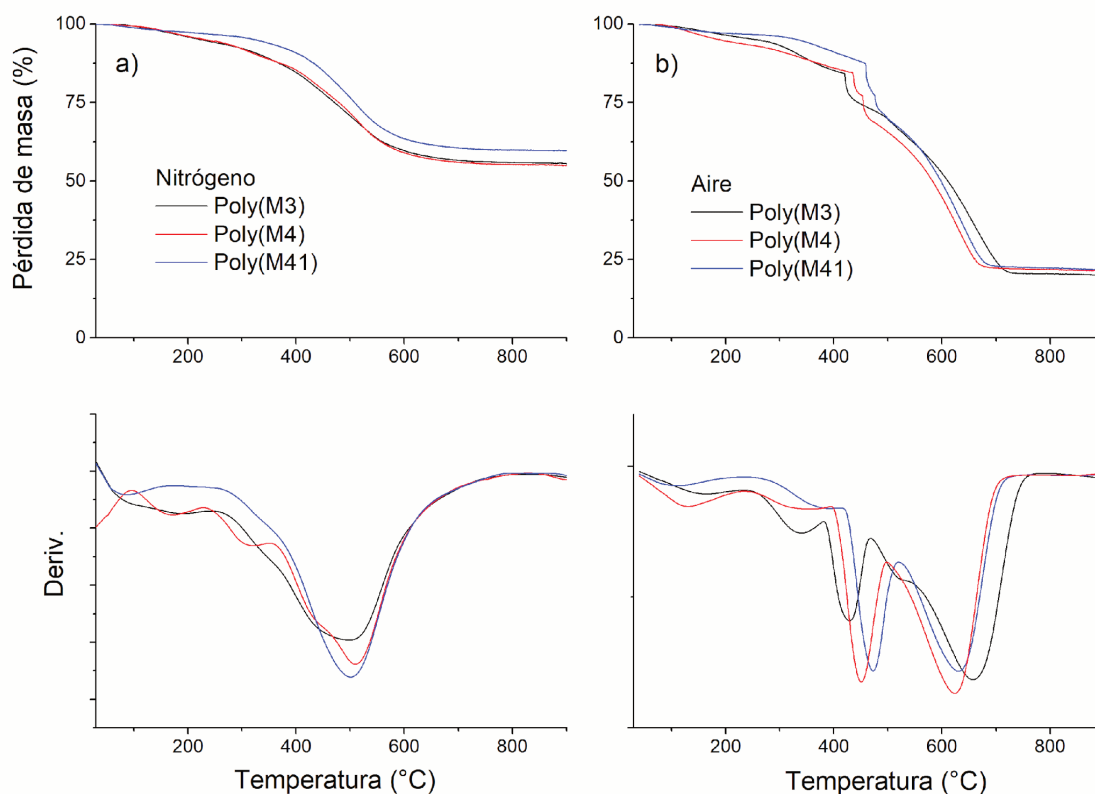


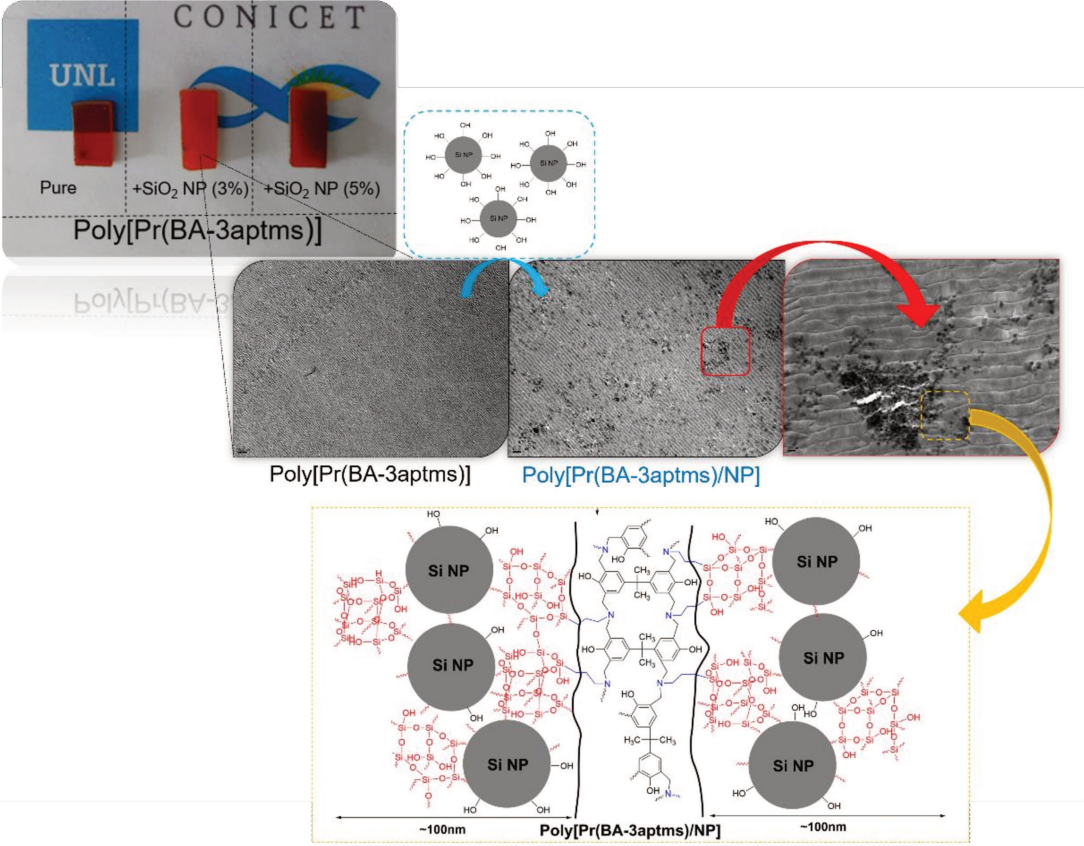
Figura 2.11. Curvas de TGA y sus derivadas en nitrógeno (a) y aire (b) de la Poly(BA-3aptms). PolyM3, PolyM4 y PolyM4 post-curada (PolyM41)

2.5. Conclusiones

En este capítulo se estudió la síntesis de una benzoxazina basada en alcoxisilano (BA-3aptms). Se analizaron las reacciones sol-gel y de apertura térmica del anillo de oxazina mediante Espectroscopia de FTIR para dilucidar los grupos involucrados durante ambos procesos, con ayuda de un modelo quimiométrico multivariable de tipo MCR-ALS. Con respecto al proceso sol-gel, puede decirse que la condición experimental con el tiempo de hidrólisis más largo permitió un incremento en la concentración de los grupos de tipo silanol, conduciendo a una condensación más selectiva, dando así lugar a la formación de estructuras de polisilsesquioxano en el cual la estructura predominante fue la de configuración de forma jaula cíclica. Se controlaron las condiciones de reacción de forma eficiente; y tanto la reacción sol-gel como la apertura del anillo inducida térmicamente fueron extremadamente

reproducibles entre *batches*, obteniendo materiales transparentes y con morfología “a medida”. Adicionalmente, la caracterización mediante DRX y SEM mostró una morfología amorfa y homogénea para los materiales obtenidos. En lo que respecta a la caracterización vía TEM, los materiales híbridos basados en silicio (Poly(BA-3aptms)) mostraron una orientación de tipo laminar, a escala nanométrica. Estos también presentaron comportamiento elástico en el rango de temperatura estudiado y excelente resistencia térmica, lo cual es una característica de interés en el campo de los materiales hechos a medida para aplicación de alto desempeño.

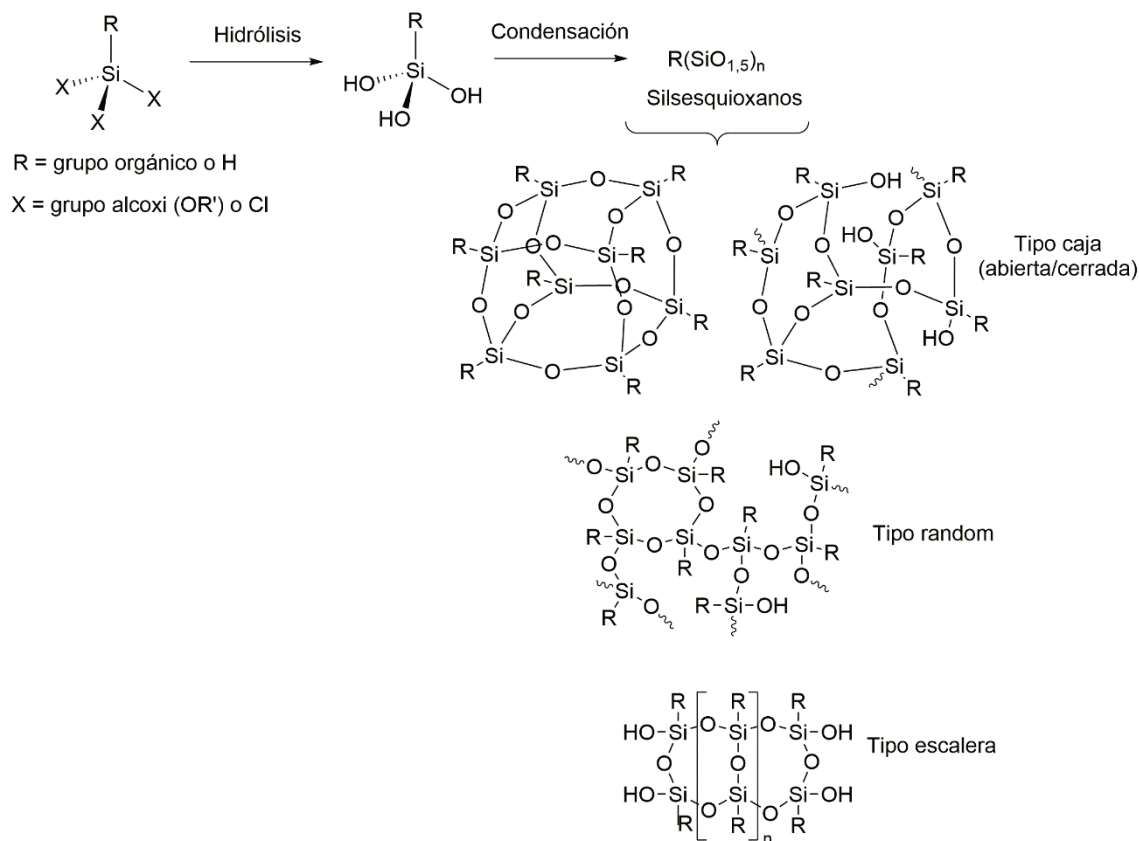
Capítulo 3 – Incorporación de nanopartículas de silicio como estrategia de retardancia a la llama



3.1. Introducción

La gran mayoría de los polímeros presentan riesgos en cuanto a su desempeño frente al fuego durante su vida útil^{24-26,28,29,32,60,61,134}. Por este motivo, diversas industrias buscan materiales que cumplan estrictamente los criterios de retardantes a la llama. El objetivo de estos compuestos es el de suprimir o en su defecto ralentizar el proceso de combustión bajo condiciones específicas. Las estrategias empleadas para reducir la inflamabilidad comprenden la interrupción de alguna de las complejas etapas del proceso de combustión del polímero. Los retardantes a la llama en general se encuadran en dos categorías: 1) componentes agregados al sustrato polimérico (aditivos)²³; o 2) grupos químicos específicos unidos químicamente a la matriz polimérica (reactivos)²⁷ (explicado en el Capítulo 1, Sección 1.3). Estos compuestos poseen la capacidad de interferir en el proceso de combustión actuando física o químicamente sobre la cantidad y velocidad de calor generado, la descomposición del material o la propagación de la llama del polímero¹³⁵. Como se mencionó previamente en el Capítulo 1, más del 80% de los retardantes a la llama son incorporados como aditivos, siendo los más efectivos los basados en halógenos. Lamentablemente, los mismos presentan desventajas asociadas con la producción de compuestos químicos de elevada toxicidad durante su empleo. Los retardantes libres de halógenos son más amigables con el medioambiente, pero son menos eficientes, requiriéndose una carga relativamente elevada para cumplir con la demanda. Este aspecto trae en consecuencia un detrimento en las propiedades mecánicas de los materiales finales, además de su migración, que suele ser un fenómeno frecuente³⁴. Hoy en día, los esfuerzos se centran en poder lograr una sinergia entre las distintas propiedades de los materiales y disminuir el impacto ambiental y en la salud de las personas. El concepto de “sinergia” es utilizado para optimizar formulaciones y de esta forma mejorar el desempeño²⁴. En esa dirección, las tecnologías del futuro están enfocadas en obtener grupos funcionales retardantes a la llama que se encuentren químicamente unidos al sustrato polimérico (reactivos) o mediante la adición de nanopartículas libres de halógenos^{62,136}.

Las industrias de los materiales han puesto su atención al uso de polibenzoxazinas debido a sus particulares propiedades. Dentro de las numerosas benzoxazinas existentes, la gran mayoría están basadas en bisfenol A debido a la estabilidad estructural de dicho compuesto¹³⁷⁻¹⁴⁰. Como se ilustró en el Capítulo 2, para mejorar la resistencia al fuego de estos materiales, pueden incorporarse grupos funcionales fosforados y sililados¹⁴¹⁻¹⁴³. Los estudios han permitido concluir que los sistemas con fósforo presentan a nivel general menor resistencia mecánica respecto a la benzoxazina convencional basada en anilina y bisfenol A (BA-a). A su vez, es de interés mencionar que durante el proceso de combustión las benzoxazinas fosforadas tienden a liberar mayores cantidades de monóxido de carbono en comparación a sus análogas sililadas¹⁴⁴. Los polímeros que contienen silicio en su estructura actúan principalmente en la fase condensada y descomponen generando residuos carbonosos no combustibles, los cuales actúan como una barrera que inhibe la degradación y protege al material de la pirólisis²⁴. En el campo de estas resinas, se han obtenido benzoxazinas conteniendo silicio en su estructura química^{57,58}. A nivel general, los monómeros de benzoxazinas que se han desarrollado se caracterizan por exhibir una buena resistencia térmica a la degradación y elevados *char yields*, lo cual está directamente relacionado a la retardancia a la llama¹⁴⁵. Estas polibenzoxazinas híbridas con dispersión de polisilsesquioxanos han sido preparadas a partir de precursores organosilanos, tales como trimetoxisilil o trietoxisilil-silanos^{47,121}. En este caso, como se destacó en el Capítulo 2, el proceso sol-gel es la alternativa más interesante para la preparación de polímeros basados en silicio, dada la capacidad de los grupos alcoxisilanos (-Si-(OCH₃)₃) de formar redes entrecruzadas de polisilsesquioxanos (-Si-O-Si-). Este tipo de configuraciones o arreglos se denominan polisilsesquioxanos y los mismos han sido ampliamente investigados en la literatura, ya que, según las condiciones de preparación, es factible obtener diferentes estructuras (Esquema 3.1)^{101,113,146,147}.



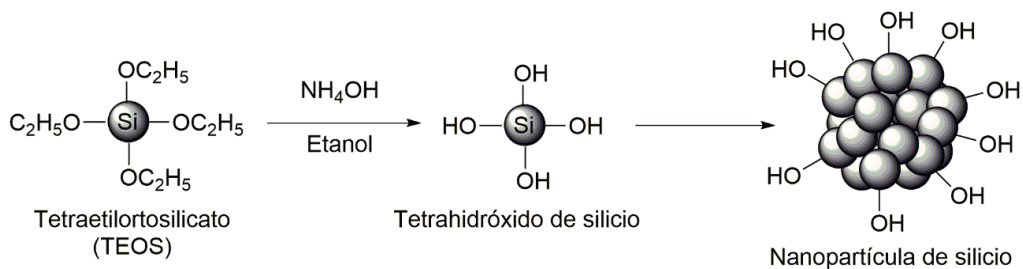
Esquema 3.1. Generación de polisilsesquioxanos a partir de alcoxisilanos

Respecto a la incorporación física de partículas, el tamaño de los aditivos empleados (usualmente denominados *fillers*) es uno de los parámetros más influyentes en las propiedades de los materiales entrecruzados⁵⁹. El agregado de micropartículas en altas proporciones genera heterogeneidades en los materiales de polibenzoxazinas, debido a la agregación de partículas, y consecuentemente, un debilitamiento mecánico y térmico de las matrices¹⁴⁸. En este sentido, las nanopartículas de sílice pueden actuar como buenos *fillers* debido a su pequeño tamaño^{59,149-151}. Además, es interesante mencionar que también se suelen emplear nanopartículas de hidróxido de magnesio, o bien compuestos basados en carbono (por ejemplo: grafeno o nanotubos), entre otras^{64,65,152-154}.

En los últimos años, las nanopartículas basadas en silicio han aparecido como un prometedor retardante a la llama. Los compuestos basados en este elemento, tales como siliconas, sílice, silicatos, organosilanos y silsesquioxanos tienden, como se

mencionó anteriormente, a mejorar la resistencia a la llama de muchos materiales poliméricos²⁶, y dada la superficie no porosa de estas nanopartículas, es posible mejorar la interacción entre el polímero y el aditivo¹⁰.

La técnica más empleada para la preparación de las mismas es la desarrollada por Stöber¹⁵⁵ a partir del tetraetilortosilicato (TEOS) en etanol e hidróxido de amonio (Esquema 3.2). La ventaja de este método, además de su simpleza, radica en que una adecuada variación en las concentraciones de los reactivos utilizados permite establecer de antemano el tamaño de partícula a obtener. Tal como se puede ver en el Esquema 3.2, los grupos hidroxilo terminales presentan utilidad ya que su química puede ser utilizada para funcionalizar las nanopartículas o bien adherirlas químicamente al polímero. Se pueden preparar entonces nanocompuestos simplemente mediante la dispersión de las partículas de sílice preformadas en la matriz polimérica, o bien mediante la formación in-situ de una fase rica en silicio, a partir de la química sol-gel. Esta última variante permite la obtención de una amplia variedad de morfologías, que puede variar desde una dispersión de partículas coloidales hasta la formación de redes co-continuas de tipo orgánico-inorgánico¹⁵⁶.



Esquema 3.2. Obtención de nanopartículas de sílice a partir de TEOS mediante el método de Stöber

3.2. Objetivos

En este capítulo se investiga la influencia de las nanopartículas esféricas de SiO_2 sobre la morfología laminar y las propiedades (resistencia térmica, dinamo-mecánica, hidrofobicidad y retardancia a la llama) del material híbrido benzoxazina/polisilsesquioxano (obtenido en el Capítulo 2).

Para tal fin se llevaron a cabo las siguientes tareas: **a)** síntesis y caracterización de las benzoxazinas BA-a y BA-3aptms, y de las nanopartículas de SiO₂ de 50 nm (el tamaño de nanopartícula seleccionado está destinado a no afectar la morfología laminar del polímero); **b)** preparación de nanocompuestos a partir de las nanopartículas en proporciones de 3% y 5% en peso con el monómero híbrido BA-3aptms y con la benzoxazina convencional BA-a para fines comparativos; y **c)** estudio del entrecruzamiento de los materiales a fin de evaluar las propiedades térmicas, ignífugas e hidrófobas.

El interés es contribuir con el desarrollo de nuevos materiales de altas prestaciones para un sector de la industria de los materiales, como los retardantes a la llama.

Los resultados obtenidos en este capítulo fueron publicados en una revista científica internacional¹⁵⁷: Forchetti et al. 2022, *Synthesis and characterization of polybenzoxazine/silica-based hybrid nanostructures for flame retardancy applications* – Polymer Engineering and Science (2022) – DOI: 10.0002/pen.25929

3.3. Experimental

3.3.1. Materiales

Para llevar a cabo los estudios propuestos se emplearon los siguientes reactivos químicos: bisfenol A (97%, Aldrich), 3-trimetoxisilil propilamina (95%, Aldrich), hidruro de calcio (Aldrich), etanol (99,5%, Cicarelli), amoniaco (30% en agua, Merck), tetraetoxisilano (TEOS, 99%, Fluka), ácido fluorhídrico (50%, Cicarelli), hidróxido de sodio (Cicarelli) y paraformaldehído (Cicarelli). Todos los solventes fueron purificados mediante métodos standard.

3.3.2. Síntesis de nanopartículas de silicio de 50 nm

Se obtuvieron las nanopartículas de silicio mediante un método modificado de Stöber^{155,158}, para lo cual se prefijaron las condiciones de reacción para obtener nanopartículas esféricas con un diámetro teórico de 50 nm. Para ello, en un reactor de

500ml de fondo redondo provisto de agitación magnética se adicionó amoníaco (1,1 mol/l), agua ultra pura (2,78 mol/l) y la mitad (8,58 mol/l) de solvente total. La mezcla de reacción se agitó a 300 rpm durante 5 minutos, a 25°C. Luego, se adicionó la cantidad adecuada de TEOS (1 mol/l) diluido en el volumen restante de solvente necesario, y la mezcla reacción se dejó durante 24 horas.

Finalmente, se dializaron las partículas. Para ello, se transfirió la suspensión de las partículas a una membrana tubular de celulosa (Cellu-Sep T1) y se sumergieron en agua ultra pura bajo agitación magnética durante 3 días. Se cambió el agua una vez por día para asegurar la remoción completa de los reactivos y solventes. Una vez finalizada esta etapa, las partículas fueron centrifugadas (10000 rpm) durante 1 hora a 25°C y finalmente liofilizadas, para obtener un polvo blanco.

3.3.3. Síntesis de 6,6'-(propan-2,2-diyl)bis(3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (benzoxazina convencional BA-a)

Se preparó la benzoxazina convencional basada en bisfenol A y anilina según procedimientos reportados en la literatura⁸¹. Su síntesis se llevó a cabo empleando un procedimiento en dos etapas. Primero se obtuvo la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina a partir de anilina (1 mol) y paraformaldehído (1 mol). Se adicionaron los reactivos y 70 ml de tolueno en un reactor de fondo redondo provisto de agitación magnética. La mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 2 horas. Luego de este tiempo, se filtró el precipitado, se lavó 3 veces con tolueno frío y finalmente se secó a 60°C.

Para la obtención de la BA-a (Esquema 3.3), se incorporaron 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (0,05 mol), bisfenol A (0,075 mol) y paraformaldehído (0,15 mol) a un reactor de vidrio de 250 ml de fondo redondo con agitación magnética, a 90°C durante 3 horas. Una vez cumplido este tiempo, se disolvió la mezcla de reacción en diclorometano frío y se lavó 3 veces con una solución acuosa de NaOH (0,1 mol/L) para reducir el contenido de oligómeros. Luego, la fase orgánica se lavó 3 veces con agua destilada, se secó con MgSO₄ anhidro y se filtró. Finalmente, se eliminó el

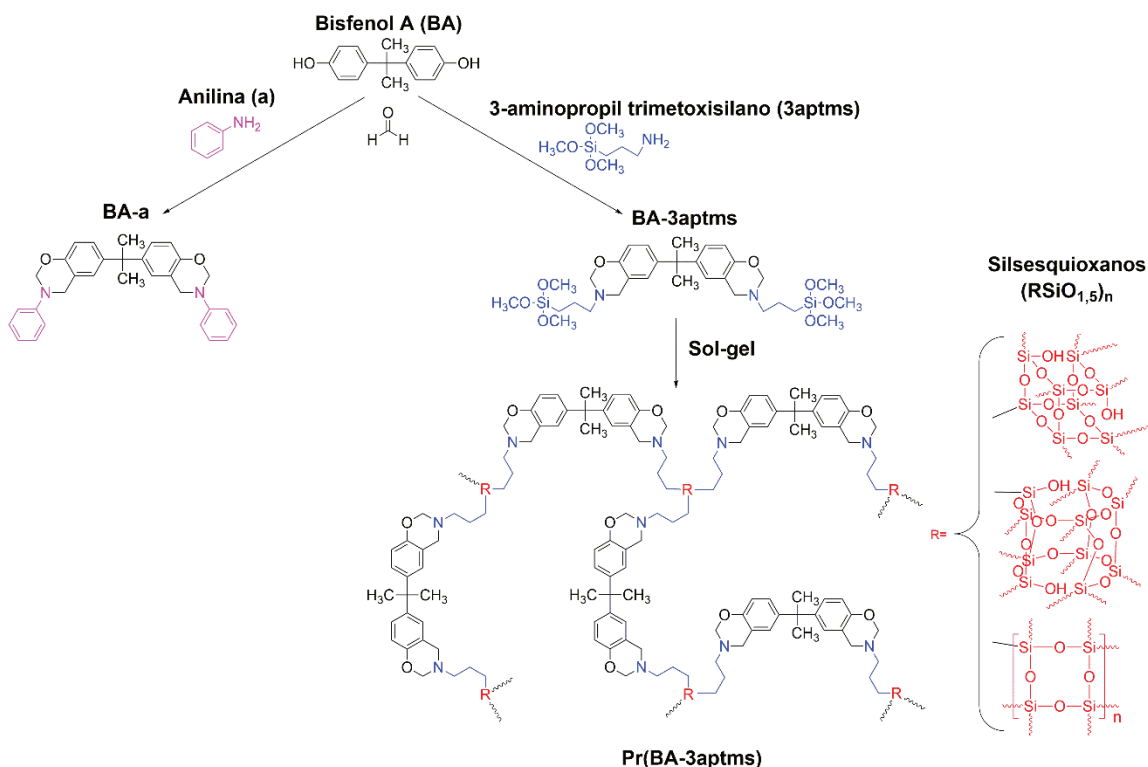
solvente remanente a presión reducida, obteniendo un polvo color naranja, estimando el rendimiento de la reacción en 85%.

$^1\text{H-NMR}$, DMSO, δ (ppm): 7,32 (2H), 7,15 (4H), 6,90 (6H), 6,86 (2H), 6,74 (2H), 5,28 (4H), 4,66 (4H), 1,63 (6H).

$^{13}\text{C-NMR}$, DMSO, δ (ppm): 152,5 (s), 149,0 (s), 143,5 (s), 129,1 (s), 126,5 (s), 124,9 (s), 121,5 (s), 120,1 (s), 118,2 (s), 116,6 (s), 78,9 (s), 50,7 (s), 41,9 (s), 31,2 (s).

3.3.4. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)

La benzoxazina basada en silicio se preparó a partir de la técnica reportada en literatura⁴⁷ y descrita en el Capítulo 2. Para obtener dicho monómero, se respetaron los protocolos de síntesis a partir de bisfenol A, 3-trimetoxisilil propilamina y paraformaldehído ya detallados en el Capítulo 2 (Sección 2.3.2). Luego de verificada la pureza de dicha benzoxazina, se llevó a cabo el proceso sol-gel modificado con el objetivo de obtener el precursor híbrido respetando algunos de los lineamientos presentados en el Capítulo 2, Sección 2.3.3 (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Síntesis de las resinas utilizadas

3.3.5. Preparación de los nanocompuestos benzoxazina/Si NP

Se prepararon diferentes sistemas benzoxazina/nanopartícula (BA-a/nanopartícula y Pr(BA-3aptms/nanopartícula)), con relaciones 3 y 5% p/p. Dependiendo de la benzoxazina empleada, se llevaron a cabo diferentes métodos.

Para el caso de los sistemas basados en la benzoxazina convencional BA-a, el monómero se disolvió en diclorometano, se adicionaron las partículas y se sonicaron durante 3hs. Luego de este tiempo, el solvente se eliminó a presión reducida.

Para la obtención de los nanocompuestos a base de Pr(BA-3aptms)/NP (Esquema 3.4), se adaptó el proceso sol-gel descrito en el Capítulo 2, de la siguiente manera: en una primera etapa, se inició la reacción añadiendo BA-3aptms e isopropanol a 30°C, durante 60 minutos para favorecer la hidrólisis. Una vez transcurrido este tiempo, se agregaron las nanopartículas; y además se adicionó agua acidificada para promover la condensación. La mezcla de reacción se sonicó durante 10 minutos para lograr una

buena dispersión. Finalmente, los solventes se eliminaron a vacío, a 80°C, durante 45 minutos.

3.3.6. Reacción de entrecruzamiento vía la apertura del anillo 2H-1,3-oxazina

Se prepararon los nanocompuestos entrecruzados en un molde y con una prensa hidráulica de 15 toneladas equipada con platos refrigerados con agua. La preparación de los sistemas termoestables involucró los siguientes perfiles de curado: para los sistemas BA-a/SiO₂: 180°C (2h), 200°C (1h) y 210°C (1h); y para el caso de los sistemas Pr(BA-3aptms)/nanopartícula: 100°C (1h), 180°C (2h), 220°C (2h) y 235°C (2h).

3.3.7. Caracterización

El análisis estructural de los monómeros se llevó a cabo por Espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C mediante un Resonador Bruker 300 Ultrashield (300 MHz) con Transformada de Fourier, respetando las condiciones experimentales del Capítulo 2 (Sección 2.3.5).

Se midió el tamaño de partícula empleando un dispositivo de dispersión de luz ZetaSizer Nano ZS. Se realizaron las medidas en suspensiones de 1 g/L, previamente sonicadas durante 3hs.

Los estudios calorimétricos se realizaron en un DSC TA Instruments, utilizando N₂ como gas de purga (20 ml/min) en el rango desde 30 hasta 300°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Las propiedades viscoelásticas se midieron con un equipo de análisis dinámico-térmico (DMTA, TA Instruments RSA G2). Se prepararon probetas de 10 mm x 3 mm x 1 mm, las cuales se evaluaron en una configuración de flexión en 3 puntos, con un clamp de 5 mm. Se estudiaron las transiciones térmicas en el rango de 30 hasta 300°C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia fija de 1 Hz.

El TGA se llevó a cabo en un TGA TA Instruments TGA – Hi Res Q500 bajo nitrógeno (20 ml/min) y bajo aire (90 ml/min, 20% O₂), en el rango de 30 hasta 900°C a 10°C/min.

Además, se calcularon valores estimados del Índice Limitante de Oxígeno (LOI) de acuerdo a la ecuación de Van Krevelen y Hofytzer (ecuación 3.1), a partir de los valores de *char yield* a 800°C.

$$LOI = 17,5 + 0,4(CY) \quad (3.1)$$

donde LOI = índice limitante de oxígeno y CY = *char yield* (en %) a 800°C. Los valores mayores a 21 permiten considerar a los materiales como auto-extinguibles y calificados para aplicaciones de retardancia a la llama⁵⁹.

A su vez, se realizó el test de combustión UL94-vertical modificado, siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D3801. A tal efecto, se comprobó el comportamiento de la combustión de cada probeta (60 mm x 20 mm x 0,5 mm) sobre la flama de un mechero de 25 mm de altura. Todas las probetas se sometieron a ignición durante 10 segundos, tiempo después del cual se retiró la flama y se evaluaron tanto el tiempo de auto-extinción como las características de goteo. A fin de determinar el grado de auto-extinción del polímero, se clasifican como: V-0 (llama que se extingue antes de 10 segundos, sin goteo.); V-1 (llama que se extingue en 30 segundos., sin goteo); V-2 (llama que se extingue a los 30 segundos., con goteo); o sin clasificación dependiendo su comportamiento.

Por otra parte, se evaluó la morfología estructural de las muestras por Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM JEOL 100CX II de 100kV). Las condiciones del experimento fueron detalladas en el Capítulo 2 (Sección 2.3.5).

Finalmente, se realizaron mediciones del ángulo de contacto en un equipo Dyne Technology, utilizando una gota de agua Milli-Q de 27 µl sobre la superficie de las probetas. Se tomaron un total de 10 medidas cada 5 segundos, en diferentes zonas de los materiales y se calculó un promedio entre ellas, para considerar la heterogeneidad superficial.

3.4. Resultados y Discusión

3.4.1. Obtención de nanopartículas de silicio

Se sintetizaron nanopartículas de silicio de geometría esférica, con un diámetro menor a 100 nm, de manera de no afectar la morfología laminar de los materiales. La síntesis de las mismas mediante el método de Stöber¹⁵⁵ presentó una buena correlación para el diámetro de partícula entre la estimación teórica y el resultado experimental, obteniéndose un diámetro de $50,84 \pm 1,94$ nm, cuya distribución de tamaños se muestra en la Figura 3.1a. Las mismas se caracterizaron también por TEM (Figura 3.1b), y se puede ver que la morfología de las mismas es esférica y de tamaños similares. Es interesante notar que la dispersión de los resultados es baja, lo que se condice con una dispersión uniforme de las partículas.

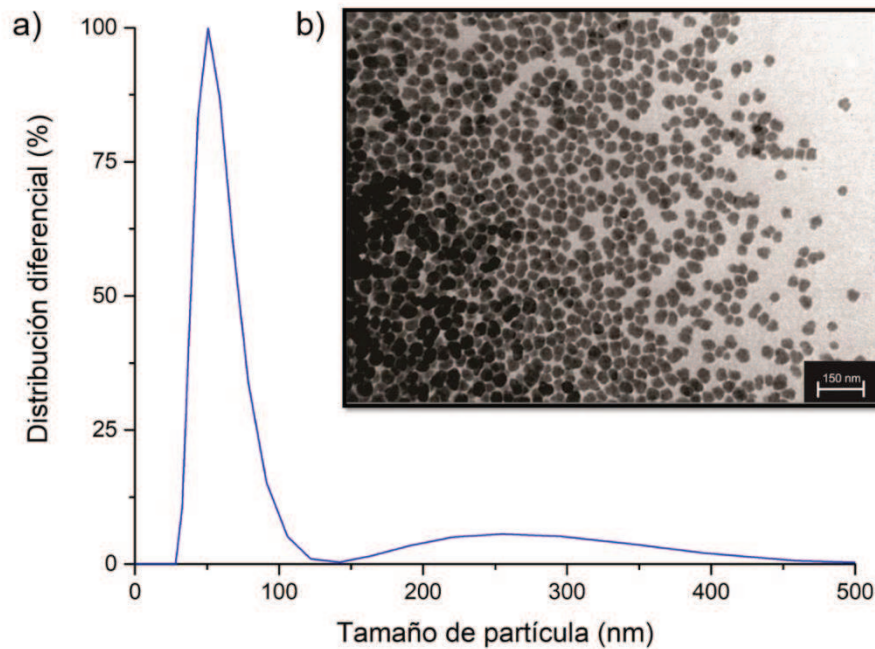


Figura 3.1. Distribución de tamaños (a) e imagen de TEM (100000x) (b) de las nanopartículas de silicio

3.4.2. Estudio de curado de las mezclas preparadas

Los sistemas BA-a/NP y Pr(BA-3aptms)/NP fueron preparados con dos porcentajes peso en peso de nanopartículas (3% y 5%) y se caracterizaron mediante DSC, a fin de comprender el comportamiento de curado de los mismos. Los resultados se muestran en la Figura 3.2 en la Tabla 3.1. Para el caso de la BA-a y sus mezclas con nanopartículas (BA-a/Si NP), los sistemas presentan un único proceso de curado autocatalítico dominante, con máximos centrados aproximadamente a 235°C. Estas exotermas de reacción son características de la apertura del anillo de oxazina y la generación de una red tridimensional de puentes de Mannich fenólicos¹⁶⁰. Respecto a las temperaturas del onset, no se observaron variaciones al adicionar las nanopartículas. Este comportamiento indica que la adición de este aditivo no tiene una influencia notoria en el proceso de curado, al menos en las proporciones adicionadas.

Para los sistemas Pr(BA-3aptms)/Si NP, la técnica de DSC se empleó de forma cualitativa, dado que la reacción de apertura del anillo (exoterma) se solapa con la condensación correspondiente al proceso sol-gel (endoterma). Como se puede ver en la Figura 3.2, los sistemas Pr(BA-3aptms)/Si NP comienzan a curar (T_{onset}) a temperaturas mayores que el precursor híbrido puro, con máximos ($T_{\text{máx}}$) centrados a 269, 275 y 277°C, respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse a la unión química existente entre los grupos silanol presentes en las nanopartículas y en la benzoxazina híbrida, generando estructuras de polisilsesquioxanos más condensadas, lo cual puede conferir mayor rigidez al precursor. Por esta razón, estas estructuras tienden a dificultar la apertura del anillo de oxazina y la subsecuente formación de puentes de Mannich fenólicos¹⁶¹.

Tabla 3.1. Principales parámetros de DSC y de DMTA de los nanocompuestos y de los homopolímeros

Sistemas	Parámetros DSC		Parámetros DMTA	
	$T_{\text{onset}}^{\text{a}}$ (°C)	$T_{\text{max}}^{\text{b}}$ (°C)	E'_{c} (MPa)	T_{g}^{d} (°C)
BA-a	177	218	700	180
BA-a + Si NP (3%)	177	219	1330	217
BA-a + Si NP (5%)	178	217	2110	219
Pr(BA-3aptms)	240	269	330	>300
Pr(BA-3aptms) + Si NP (3%)	252	275	700	>300
Pr(BA-3aptms) + Si NP (5%)	250	272	500	>300

^aTemperatura inicial de polimerización (10°C/min).

^bTemperatura máxima liberación de calor (10°C/min).

^cMódulo elástico a 30°C.

^dMáximo factor de pérdida.

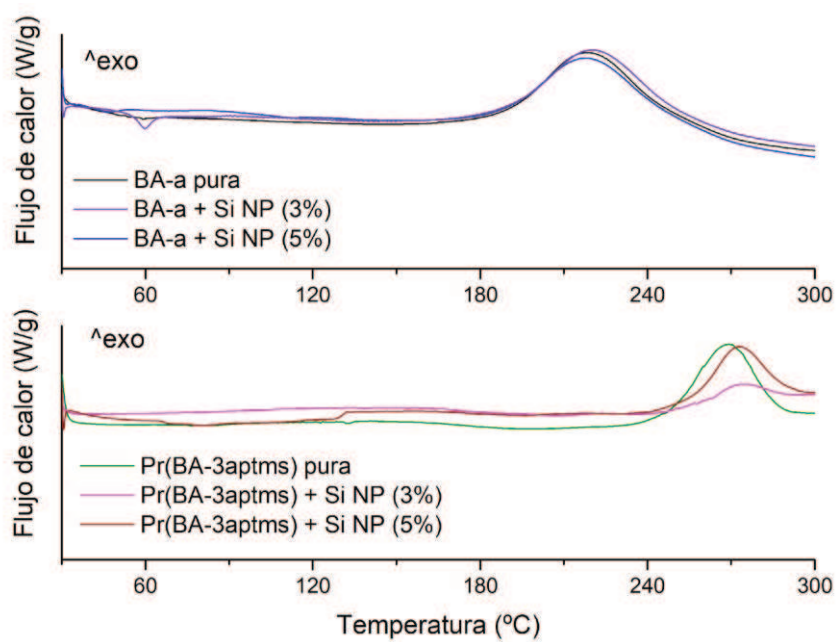


Figura 3.2. DSC de los nanocompuestos benzoxazina/Si NP

3.4.3. Caracterización de los materiales entrecruzados

Todos los sistemas preparados se entrecruzaron térmicamente en una prensa hidráulica manual con una presión de 2 ton. Los sistemas BA-a/SiO₂ se curaron bajo las siguientes condiciones: 180°C (2h), 200°C (1h) y 210°C (1h). Para el caso del precursor híbrido Pr(BA-3aptms) y sus sistemas, se curaron con el siguiente programa: 100°C (1h), 180°C (2h), 220°C (2h) y 235°C (2h). Con el objetivo de simplificar su nomenclatura, se etiquetaron los materiales de la siguiente manera: Poly(BA-a/xNP) para los sistemas basados en la BA-a, y Poly[Pr(BA-3aptms)/xNP] para los sistemas basados en el Pr(BA-3aptms), en donde x corresponde a la fracción en peso de nanopartículas adicionada (3% y 5%). Como se muestra en la Figura 3.3, todos los materiales exhibieron morfologías macroscópicamente homogéneas. En particular, la Poly[Pr(BA-3aptms)] mostró transparencia óptica, la cual se pierde al adicionar las nanopartículas de silicio.

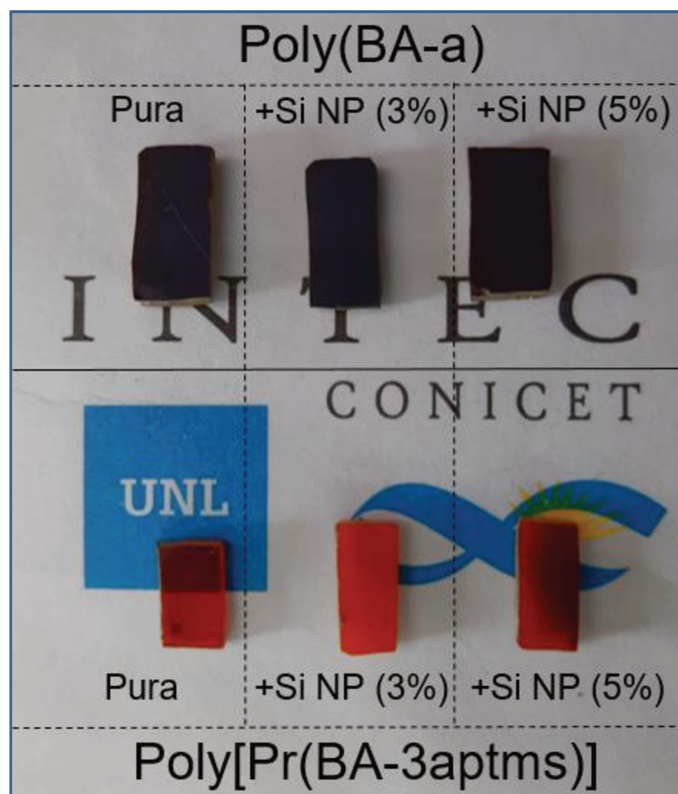


Figura 3.3. Nanocompuestos benzoxazina/Si NP

3.4.4. Caracterización morfológica por TEM

Con el objetivo de analizar la influencia de la incorporación de nanopartículas en las redes entrecruzadas de benzoxazina, se realizaron estudios morfológicos mediante TEM. Se caracterizaron las resinas puras y los materiales con un 3% p/p de nanopartículas de silicio y las micrografías se muestran en la Figura 3.4. Se tomaron imágenes a 10000x y 20000x.

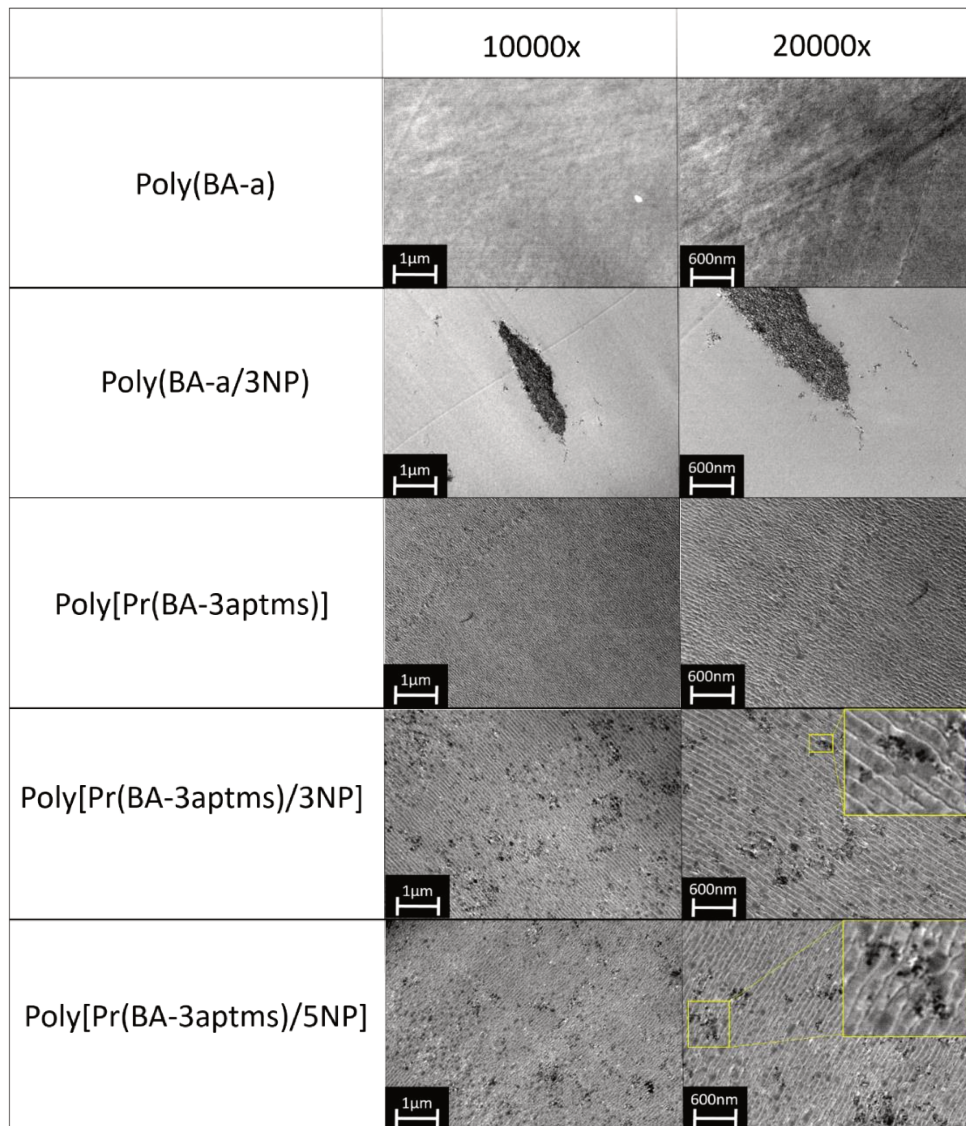
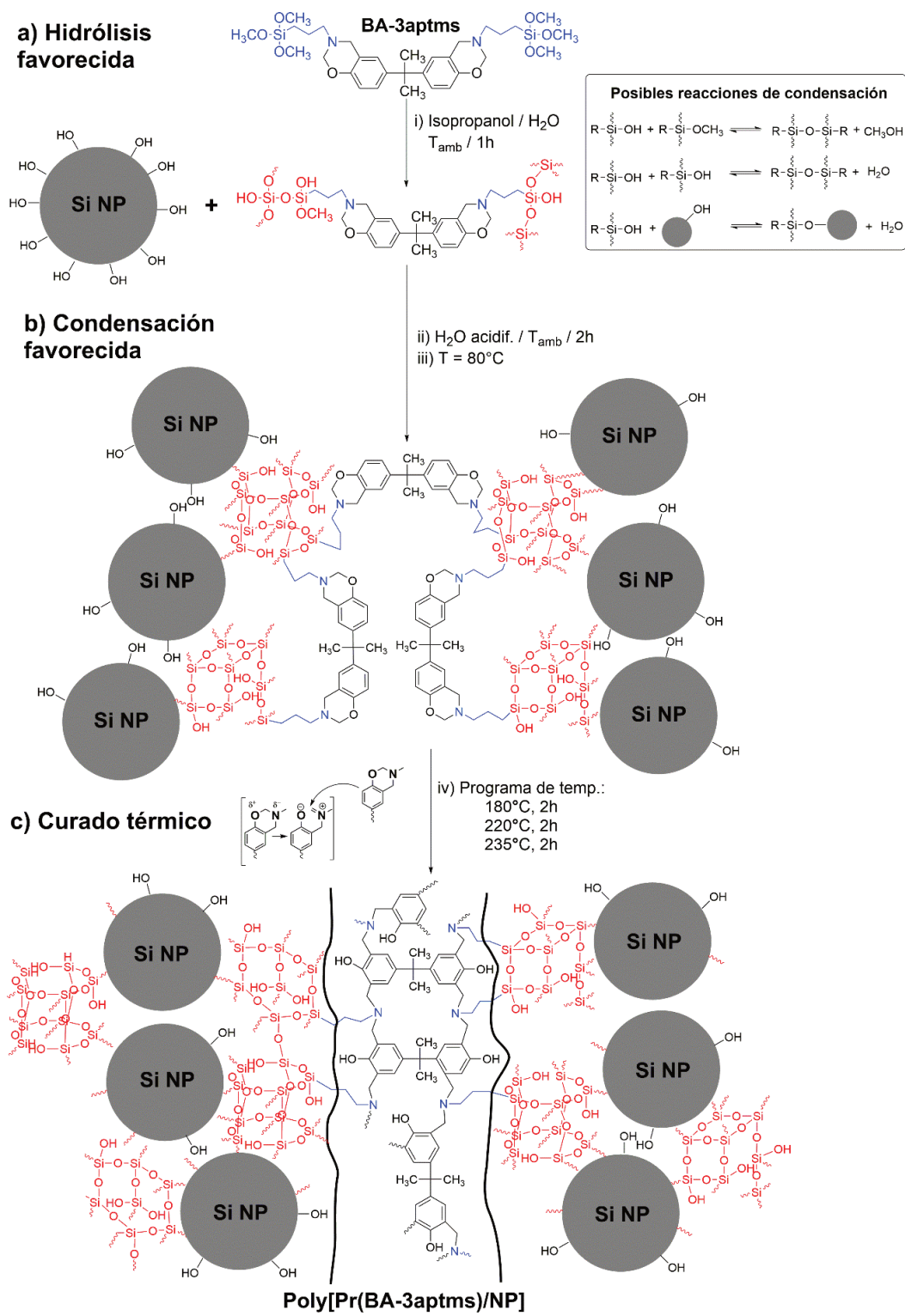


Figura 3.4. Micrografías de TEM de los nanocompuestos obtenidos

Del análisis de las micrografías puede observarse una diferencia entre la morfología de los nanocompuestos basados en BA-a y basados en Pr(BA-3aptms). La Poly(BA-a) exhibe una morfología homogénea mientras que el precursor híbrido presenta una morfología de tipo laminar de aproximadamente 100 nm de espesor. Por otra parte, los nanocompuestos Poly(BA-a/NP) muestran una morfología heterogénea. Esto es debido a la formación de agregados estables de nanopartículas, como se ve para el caso del Poly(BA-a/3NP). Ambos compuestos basados en BA-a mostraron agregados de entre 300 a 3000 nm. Este comportamiento puede ser explicado debido a la alta superficie específica, a los efectos de volumen y a la baja compatibilidad entre la benzoxazina y las partículas, lo cual causa una separación de fases durante el proceso de curado. Este problema resulta bastante típico al adicionar retardantes a la llama inorgánicos en matrices orgánicas¹⁶².

Con respecto a los *composites* Pr(BA-3aptms)/Si NP, los mismos exhiben una buena distribución de nanopartículas y los aglomerados formados son más pequeños. Esto describe una buena dispersión de las partículas en la matriz de benzoxazina, lo cual es interesante para evitar los problemas de aglomeración previamente descritos. La razón de esta buena dispersión radica principalmente en el sustituyente amino presente en esta resina híbrida, que es sometido a un proceso sol-gel para formar grupos de polisilsesquioxanos. Estos grupos, junto con los grupos silanol intermediarios son capaces de unirse químicamente a los grupos silanoles de las nanopartículas, formando enlaces covalentes de siloxanos, evitando así la formación de grandes aglomerados^{163,164}, tal como se muestra en el Esquema 3.4. Además, como se puede ver en las micrografías y sus respectivas magnificaciones, los sistemas basados en la benzoxazina híbrida presentan agregados aislados de partículas, y cuando el tamaño de los mismos excede los 100 nm, la morfología laminar se ve ligeramente distorsionada. La Poly[Pr(BA-3aptms)/5NP] presenta mayores imperfecciones de este tipo que la Poly[Pr(BA-3aptms)/3NP].



Esquema 3.4. Imagen representativa de las diferentes etapas de proceso de curado de los nanocompuestos Poly[Pr(BA-3aptms)/NP]. Reacción entre los silanoles de la benzoxazina y las nanopartículas; y entrecruzamiento por puentes de Mannich fenólicos.

3.4.5. Caracterización termomecánica por DMTA

Se estudiaron las propiedades dinamo-mecánicas de los sistemas benzoxazina convencional/SiO₂ y precursor híbrido/SiO₂ por DMTA y los resultados se resumen en la Tabla 3.1, y se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6, respectivamente. En el caso de los sistemas Poly(BA-a/NP), la incorporación de nanopartículas de sílice tiene una influencia directa en las propiedades termomecánicas. Particularmente, la adición de este retardante a la llama tiende a incrementar el módulo elástico y la T_g de los materiales, en el rango de composición estudiado, a pesar de presentar grandes agregados de partículas.

Para el caso de los sistemas Poly[Pr(BA-3aptms)/NP], la tendencia es similar a la observada en el caso anterior, donde un incremento en el porcentaje empleado (de 3% a 5%) resulta en una disminución del módulo de almacenamiento E'. El módulo de almacenamiento presenta un comportamiento casi elástico en el rango investigado, debido a la movilidad segmental reducida de las cadenas poliméricas. Este módulo aumenta al incorporar las nanopartículas. Además, estos polímeros híbridos exhiben módulos menores en comparación a los nanocompuestos preparados a partir de la BA-a. Esto se debe principalmente al ángulo de enlace -Si-O-Si, el cual otorga flexibilidad a los materiales. En lo que respecta a las curvas de tan δ, nótese que al analizar en detalle y expandir la curva, los materiales exhiben relajaciones alrededor de 150°C y por encima de 300°C, indicando la presencia de dos fases, asociada a la morfología del material, como se muestra en las micrografías de TEM (Figura 3.4). La región entre 110 a 190°C está relacionada con la movilidad segmental de los enlaces Si-O-Si. En esta zona, la Poly[Pr(BA-3aptms)/3NP] y la Poly[Pr(BA-3aptms)/5NP] presentan picos máximos a 160 y 130°C, respectivamente, explicando así el menor módulo elástico de la Poly[Pr(BA-3aptms)/5NP]. La pequeña diferencia entre estos dos polímeros está asociada a la presencia de agregados de nanopartículas, los cuales causan distorsiones de la morfología laminar y en consecuencia modifican las propiedades mecánicas de los materiales. En términos generales, el desempeño mecánico está relacionado con la interacción entre estas dos fases.

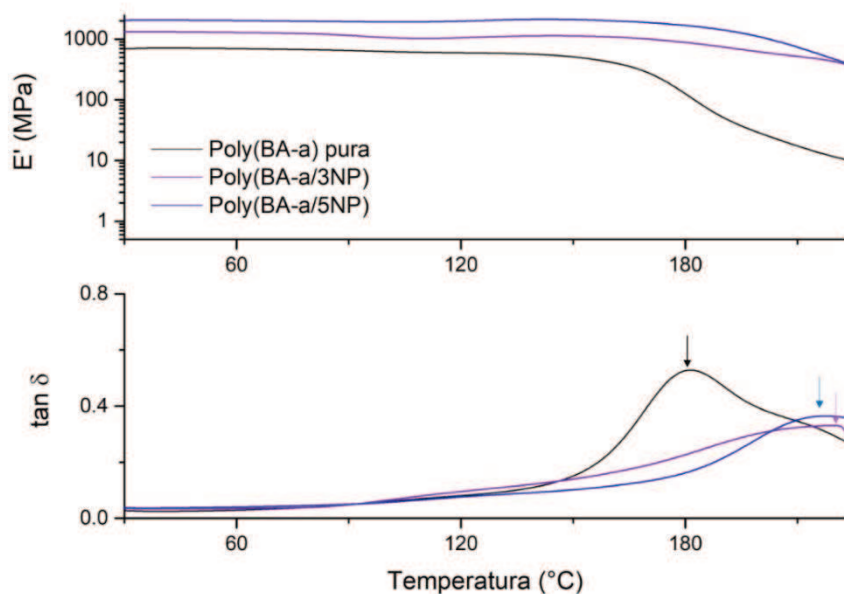


Figura 3.5. DMTA de los sistemas Poly(BA-a/NP)

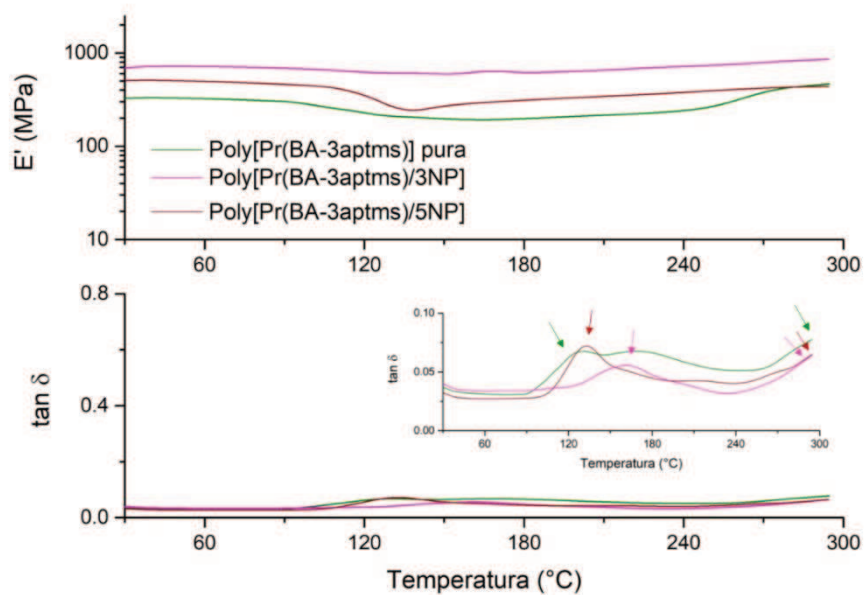


Figura 3.6. DMTA de los sistemas Poly[Pr(BA-3aptms)/NP]

3.4.6. Propiedades térmicas de los nanocompuestos

Para examinar el efecto de las nanopartículas de silicio sobre la estabilidad térmica y la descomposición de los materiales, se realizaron análisis de TGA tanto en atmósfera inerte como oxidante. Adicionalmente, se investigaron las propiedades de inflamabilidad a partir del test UL94 y la estimación del LOI mediante el cálculo a partir de la Ecuación 3.1. Los resultados se presentan en la Figura 3.7a y 3.7b y se resumen en la Tabla 3.2. Los termogramas tanto en nitrógeno como en aire muestran que los nanocompuestos basados en el precursor híbrido presentan una mejor resistencia térmica estructural y mayores valores de *char yield* a comparación de los sistemas basados en la benzoxazina convencional. La diferencia está asociada a la elevada energía de disociación del enlace Si-O-Si (460 kJ/mol), lo que se traduce en una excelente estabilidad térmica^{47,121}. Adicionalmente, puede observarse que la estabilidad térmica resulta mejor bajo atmósfera oxidante que bajo atmósfera inerte. De acuerdo a investigaciones previas, este comportamiento puede deberse a la formación de productos de descomposición térmicamente más estables a partir de reacciones de oxidación, tales como quinonas, amidas e imidas¹⁶⁵. Más específicamente, los TGA en nitrógeno de la Poly(BA-a) y sus respectivos nanocompuestos presentan un proceso similar de degradación. El mismo muestra dos etapas de pérdida de peso con máximos a 320 y 460°C, y restos carbonosos de 28% a 800°C, mientras que para el caso de los nanocompuestos basados en polisilsesquioxanos, puede apreciarse solamente un solo proceso de degradación alrededor de 500°C. A su vez, como puede verse en la Figura 3.7b, los nanocompuestos Poly[Pr(BA-3aptms)/Si NP] presentan un retardo en la degradación térmica en comparación a la Poly[Pr(BA-3aptms)], con *char yields* de 58% a 800°C.

Por otra parte, las curvas de TGA en atmósfera oxidante muestran una tercera etapa de pérdida de peso para los materiales obtenidos a partir de la BA-a. Estos procesos de degradación se observan a temperaturas superiores a los 500°C, indicando que el proceso de degradación es más complejo que en atmósfera inerte. Esta tercera etapa corresponde a la degradación termo-oxidativa de los materiales. Para el caso de los

materiales basados en el Pr(BA-3aptms) y sus nanocompuestos, se puede observar una segunda etapa de degradación térmica por encima de los 600°C, también indicativa de la degradación termo-oxidativa.

La excelente resistencia térmica de los polímeros basados en polisilsesquioxanos se debe a la energía de disociación del enlace Si-O-Si. Durante la combustión, los enlaces de siloxanos se rompen, generando una capa aislante protectora de SiO₂ que previene el transporte de gases combustibles hacia la superficie, mejorando así la estabilidad térmica a altas temperaturas¹⁵⁰.

En lo que respecta a los test de retardancia a la llama, todos los materiales pudieron clasificarse como V-0 mediante el test UL94, presentando un comportamiento de autoextinción en menos de 10 segundos, bajo la acción de una llama directa. Además, los valores de LOI estimados para la Poly[Pr(BA-3aptms)] y sus nanocompuestos fueron considerablemente mayores en comparación a los materiales basados en BA-a.

Tabla 3.2. Datos de TGA, LOI y UL-94 para los materiales entrecruzados

Sistema	TGA Nitrógeno			TGA Aire			Parámetros de inflamabilidad	
	T _{10%} ^a	T _{max} ^b	CY ^c	T _{10%} ^a	T _{max} ^b	CY ^c	UL94	LOI ^d
Poly(BA-a)	301	310,450	26	300	310,420,570	0	V-0	28
Poly(BA-a/3NP)	310	310,450	34	298	310,420,570	7	V-0	31
Poly(BA-a/5NP)	310	310,450	29	329	310,420,570	3	V-0	29
Poly[Pr(BA-3aptms)]	420	500	59	410	420,500,620	22	V-0	39
Poly[Pr(BA-3aptms/3NP)]	450	510	58	500	610	27	V-0	41
Poly[Pr(BA-3aptms/5NP)]	450	510	59	500	510, 620	29	V-0	41

^aTemperatura del 10% de pérdida de peso

^bTemperatura Máxima de pérdida de peso

^cChar yield a 800°C (%).

^dValores de LOI estimados de la Ec. 3.1

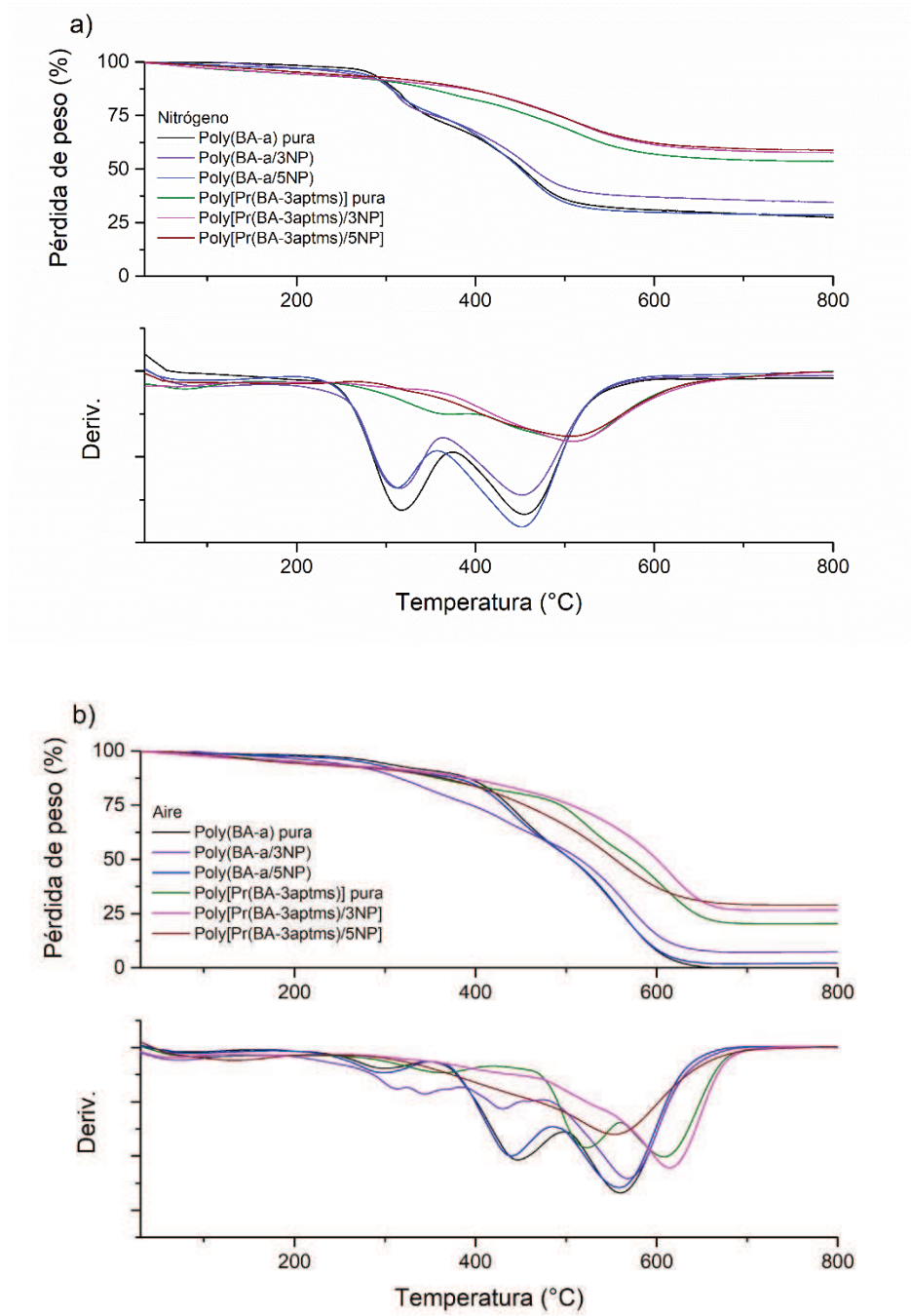


Figura 3.7. TGA en nitrógeno (a) y aire (b) de los materiales entrecruzados

3.4.7. Medidas de Ángulo de Contacto

Con el objeto de evaluar las propiedades hidrofóbicas de los nanocompuestos, se realizaron medidas del ángulo de contacto con una gota de agua Milli-Q en la superficie de los materiales entrecruzados. Los resultados se muestran en la Figura 3.8. Todos los materiales obtenidos presentaron ángulos de contacto entre 75° a 100° aproximadamente, lo cual es típico para este tipo de compuestos termoestables¹⁶⁶. Como se puede ver, la presencia de las nanopartículas de sílice y de dominios de polisilsesquioxano tiende a incrementar el ángulo de contacto de los materiales, incrementando así su hidrofobicidad. Este fenómeno ha sido observado en otros nanocompuestos de tipo benzoxazina/sílice^{54,167}. Este resultado está directamente relacionado a la presencia de grupos apolares en la superficie del material y su rugosidad, presentando los polímeros basados en polisilsesquioxanos las superficies más hidrofóbicas.

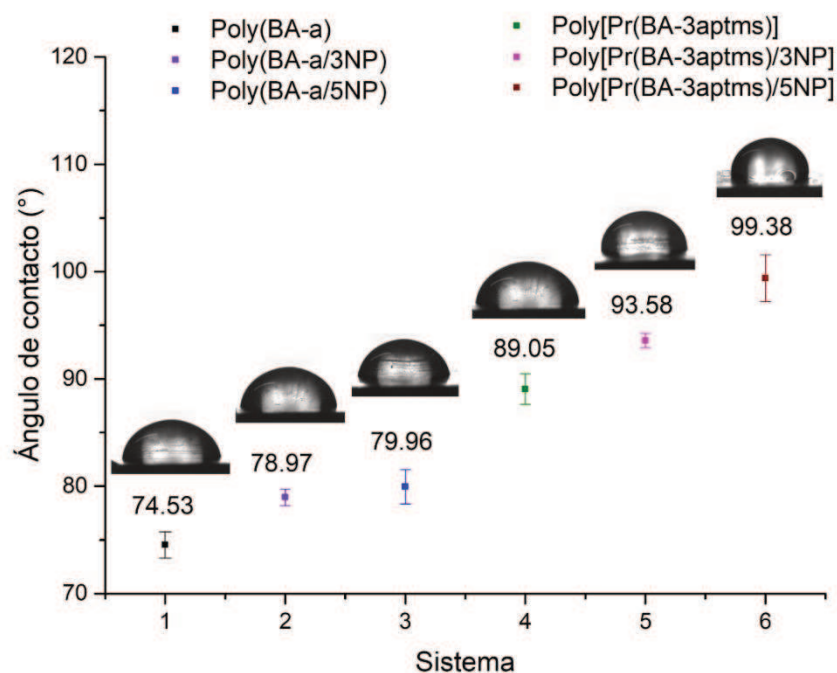
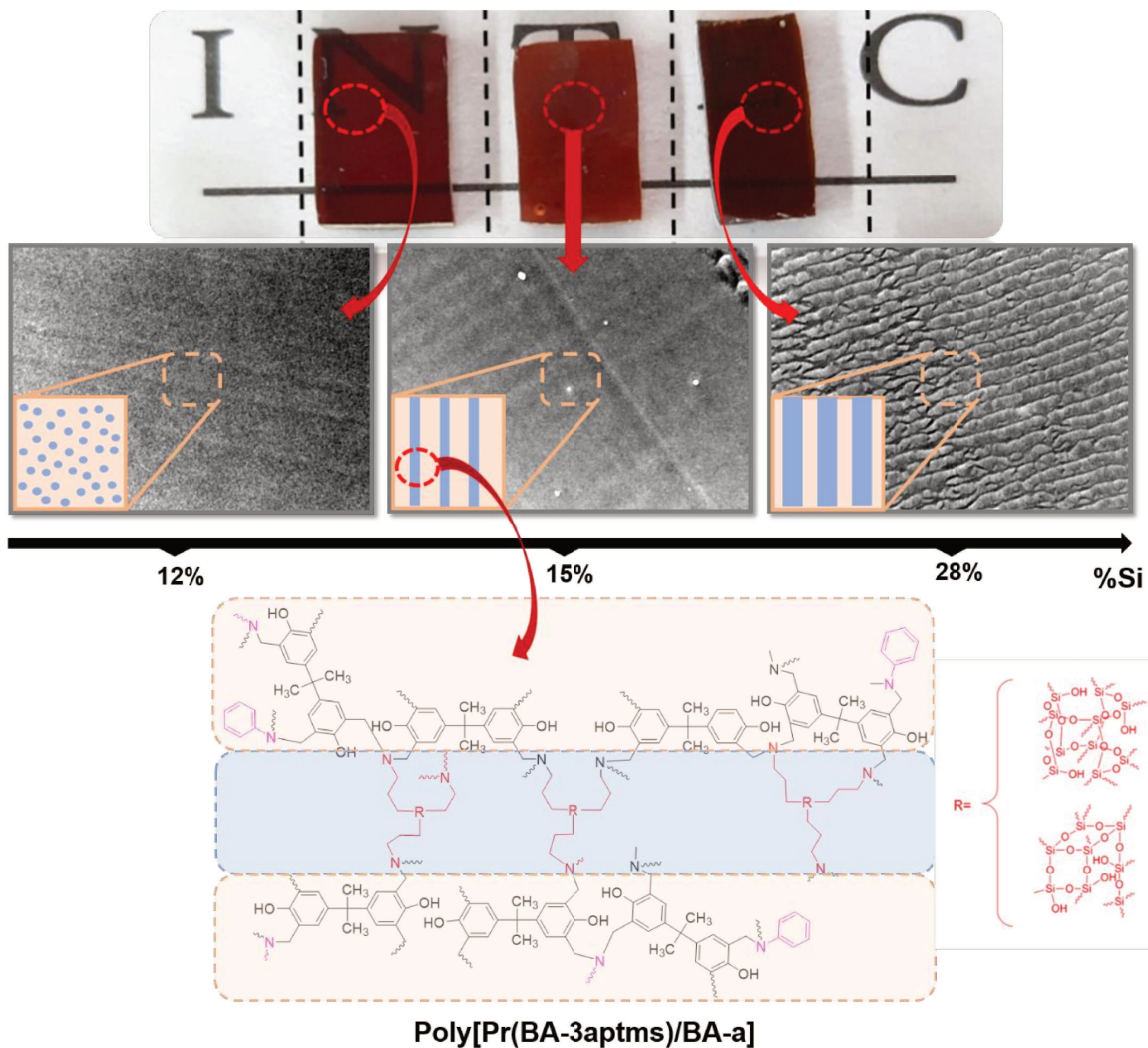


Figura 3.8. Ángulos de contacto de los sistemas entrecruzados

3.5. Conclusiones

En el presente capítulo se prepararon nanopartículas de sílice de bajo tamaño (50 nm) con el objetivo de ser incorporadas a matrices de benzoxazina, tanto convencional como híbrida. Se analizaron las propiedades de curado y de los materiales finales concluyendo que la adición de dichas nanopartículas mejora los materiales en general. Los resultados de DSC de BA-a y sus nanocompuestos mostraron el mismo comportamiento de curado, indicando que las nanopartículas no tienen influencia durante dicho proceso y se comportan como nano- y micro-aditivos. En las matrices de benzoxazina convencional/Si NP se vieron aglomerados debido principalmente a la diferencia en la estructura química tanto de la matriz de benzoxazina como de las partículas. Por otra parte, la incorporación de nanopartículas a la matriz del Pr(BA-3aptms) afectó tanto al proceso sol-gel como al curado de la resina, debido a la presencia de grupos silanoles en las nanopartículas, los cuales pueden reaccionar con los grupos silanol de la benzoxazina. La presencia de las partículas en ambas polibenzoxazinas mejoró las propiedades térmicas, mecánicas y de inflamabilidad. Particularmente, los nanocompuestos de tipo Poly[Pr(BA-3aptms)/NP] presentaron resistencia térmica y mecánica mejorada respecto a los nanocompuestos convencionales Poly(BA-a/NP), dada la presencia de polisilsesquioxanos. Dichas redes revisten interés desde el punto de vista económico y tecnológico. El problema dentro del campo de los retardantes a la llama son las elevadas cargas de microaditivos que se requieren. Mediante este enfoque, se busca la solución a dicho problema con la adición de nanoaditivos. Sin embargo, usualmente la incompatibilidad de los nanoaditivos inorgánicos y las matrices orgánicas provoca la formación de aglomerados y consecuente debilitamiento de los materiales. Esta desventaja puede ser subsanada modificando la superficie de la partícula. En este capítulo, los problemas de aglomeración e incompatibilidad se superaron aprovechando la funcionalidad del monómero BA-3aptms, sin modificación de la morfología de los materiales.

Capítulo 4 – Preparación de copolímeros epoxi/benzoxazina y benzoxazina/benzoxazina como estrategia para mejorar la retardancia a la llama



4.1. Introducción

Otra estrategia para mejorar el desempeño térmico de las polibenzoxazinas radica en la incorporación de diferentes grupos funcionales a la estructura química del polímero, tales como fosfato¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, óxido de fosfina¹⁷⁰, DOPO^{142,171}, silicio^{47,57,58}, entre otros^{121,144}. Estos sistemas se prepararon mediante la copolimerización de una gran variedad de aminas, resinas epoxi y benzoxazinas conteniendo fósforo y/o silicio covalentemente unidos a la estructura química^{172,173}.

Dentro de los sistemas de tipo benzoxazina/benzoxazina, epoxi/benzoxazina o epoxi/amina basados en silicio, fósforo o fósforo/silicio, los mejores desempeños en cuanto a retardancia a la llama se han obtenido para los sistemas epoxi/benzoxazina basados en fósforo. Estos sistemas con bajo contenido de fósforo presentan índices limitantes de oxígeno (LOI) muy elevados (entre 44 a 48) y las menores velocidades de liberación de calor (Heat Release Rate, HRR)¹⁴⁴. Sin embargo, los compuestos retardantes a la llama basados en organofosforados presentan desventajas asociadas con la producción de gas y de humos durante su combustión, a comparación de los retardantes basados en silicio. Este comportamiento se explica principalmente en el modo de acción de dichos compuestos, donde los polímeros que contienen fósforo actúan tanto en fase gas como en fase condensada, mientras que los polímeros con estructuras de polisilsesquioxanos actúan principalmente en la fase condensada (como se ilustró en la Figura 1.2 del Capítulo 1). Por otra parte, los sistemas poliméricos basados en fósforo suelen presentar menores tiempos de ignición, ya que la energía térmica del enlace P-C es menor a la energía de los enlaces C-C y Si-C, lo que se traduce en menor energía para poder romperlos⁴¹. Como consecuencia, los compuestos basados en silicio han cobrado protagonismo, debido principalmente a la elevada resistencia térmica del enlace Si-C^{174,175}.

Esta característica química del enlace Si-C motivó la preparación de la benzoxazina presentada en el Capítulo 2 del presente trabajo. Mediante la utilización de un compuesto organosilano (3-aminopropil trimetoxisilano), se pudo incorporar

efectivamente silicio unido químicamente a la estructura de la resina. Por otro lado, la presencia de grupos alcoxilano permitió sacar provecho del proceso sol-gel para la generación de enlaces de polisilsesquioxanos (-Si-O-Si-)^{95,101}. Por otra parte, la presencia de resinas epoxi convencionales en los materiales termoestables es de interés ya que mejora notablemente la procesabilidad de las resinas. Como contrapartida, muchas veces son necesarias mayores temperaturas de curado de manera de obtener materiales con buenas densidades de entrecruzamiento. Esto es así debido principalmente a que el anillo epoxi puede abrirse mediante la acción catalítica de los grupos fenólicos generados durante la apertura del anillo oxazina¹⁷⁶⁻¹⁷⁸. En este sentido, primero es necesario lograr abrir térmicamente los anillos de oxazina de la benzoxazina para que luego los grupos epoxi puedan formar parte de la polimerización¹⁷⁹.

4.2. Objetivos

El objetivo del presente capítulo radica en la incorporación de diferentes contenidos de polisilsesquioxanos en copolímeros basados en epoxi/benzoxazina y benzoxazina/benzoxazina; y en la investigación de su influencia sobre la morfología estructural y las propiedades térmicas, mecánicas y de inflamabilidad. Para este fin, se llevan a cabo las diferentes tareas de investigación: a) la copolimerización del precursor [Pr(BA-3aptms)] del Capítulo 2 con la resina epoxi basada en bisfenol A (DGEBA), y del Pr(BA-3aptms) con la benzoxazina basada en bisfenol A (BA-a), en una relación molar 2:1, 1:1 y 1:2 de oxazina:oxirano y oxazina:oxazina, respectivamente; b) la aplicación del modelo quimiométrico (desarrollado en el Capítulo 2) a los datos de FTIR de los sistemas más complejos, como benzoxazina/epoxi; y c) la evaluación de la influencia de la composición de los copolímeros sobre la morfología nanoestructural laminar, como así también el efecto de las estructuras inorgánicas de polisilsesquioxanos sobre propiedades térmicas, de inflamabilidad y dinámico-mecánicas.

4.3. Experimental

4.3.1. Materiales

Se emplearon los siguientes reactivos provenientes de Aldrich: Bisfenol A (97%), 3-(trimetoxisilil) propilamina (3-aptms, 95%), hidruro de calcio (CaH_2 , >90%) y diglicidil éter de bisfenol A (Esquema 4.1a, equivalentes de epoxi 192 g/eq) y el paraformaldehído (>90%) de Cicarelli. En el caso de los solventes, todos se purificaron mediante procedimientos estándar. Las síntesis de la BA-3aptms y la BA-a se detallan abajo y se llevaron a cabo con procedimientos ya reportados en bibliografía^{47,81,121}.

4.3.2. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-a)

La síntesis de la BA-a se llevó a cabo partir el procedimiento experimental explicado en el Capítulo 3 (Sección 3.3.3), y su estructura se muestra en el Esquema 4.1b. Primero se obtuvo la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina, a partir de anilina (1 mol) y paraformaldehído (1 mol). Se cargaron los reactivos en un reactor de fondo redondo provisto de agitación magnética y se calentó la mezcla a 70°C, junto con 70 ml de tolueno, durante 2 horas. Luego de este tiempo, el precipitado fue filtrado y lavado 3 veces con tolueno frío y secado a 60°C.

Para la obtención de la BA-a, 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (0,05 mol), bisfenol A (0,075 mol) y paraformaldehído (0,15 mol) fueron incorporados a un reactor de vidrio de 250 ml de fondo redondo con agitación magnética. La reacción se llevó a cabo a 90°C durante 3 horas. Luego la mezcla fue enfriada, disuelta en diclorometano y lavada una vez con una solución acuosa de NaOH (0,1 mol/l) y dos veces con agua destilada. La fase orgánica fue secada con MgSO_4 anhidro y el solvente remanente evaporado a alto vacío.

Rendimiento: 85%. ¹H-NMR, DMSO, δ (ppm): 7,32 (2H), 7,15 (4H), 6,90 (6H), 6,86 (2H), 6,74 (2H), 5,28 (4H), 4,66 (4H), 1,63 (6H).

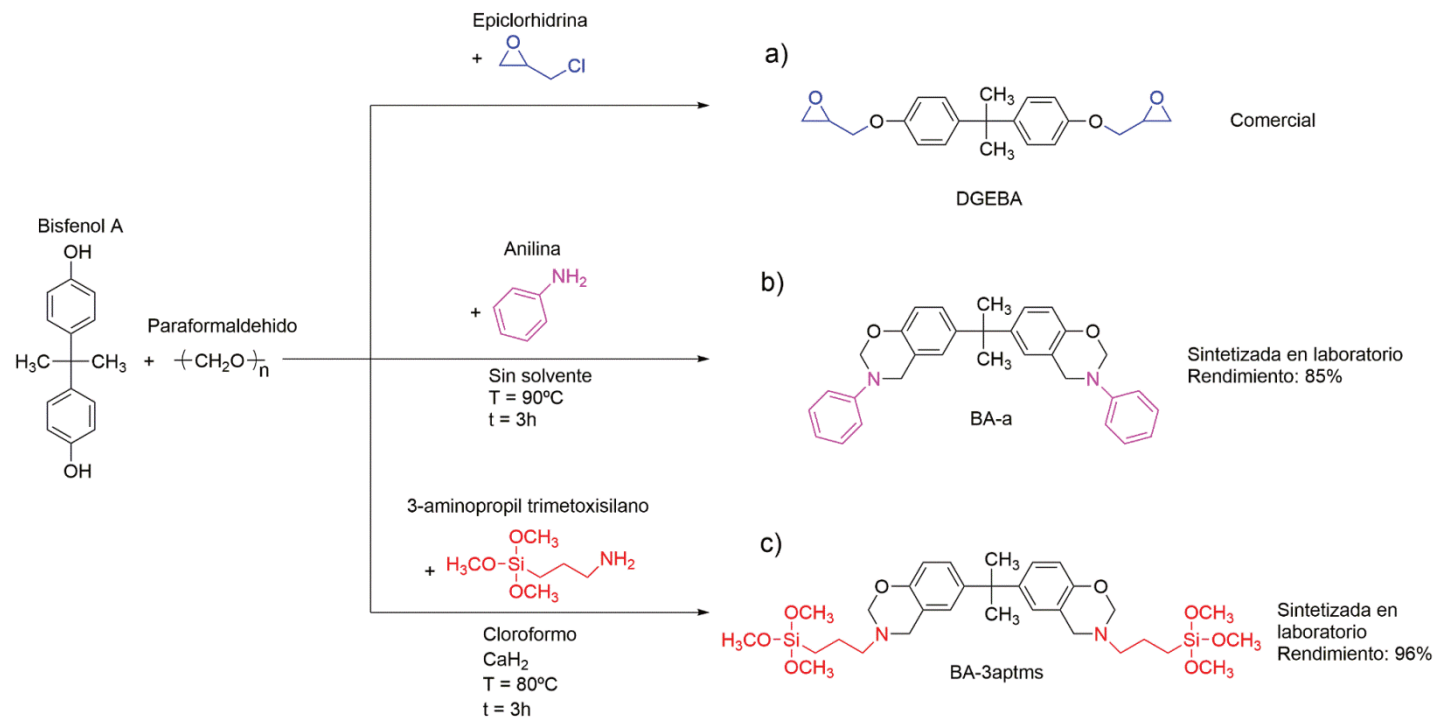
^{13}C -NMR, DMSO, δ (ppm): 152,5 (s), 149,0 (s), 143,5 (s), 129,1 (s), 126,5 (s), 124,9 (s), 121,5 (s), 120,1 (s), 118,2 (s), 116,6 (s), 78,9 (s), 50,7 (s), 41,9 (s), 31,2 (s).

4.3.3. Síntesis de 6,6'-(propano-2,2-diyl)bis(3-(3-(trimetoxisilil)propil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazina) (BA-3aptms)

La síntesis de la BA-3aptms se llevó a cabo mediante el procedimiento experimental explicado en el Capítulo 2 (Sección 3.3.4), y su estructura se muestra en el Esquema 4.1C.

Rendimiento: 96%. ^1H -NMR, CDCl_3 , δ (ppm): 6,9 (2H), 6,9 (2H); 7,2 (2H), 6,7 (2H); 4,9 (4H); 4,1 (4H), 3,8 (18H), 2,8 (4H), 1,8 (4H), 1,9 (6H), 0,8 (4H).

^{13}C -NMR, CDCl_3 , δ (ppm): 145 (s), 136 (s), 119,99 (s); 115 (s); 111 (s), 80 (s), 55 (s), 51 (s), 50 (d), 44 (s), 33 (d) 22,07 (s), 11 (s).



Esquema 4.1. Procedimiento general de síntesis de las resinas empleadas: DGEBA (a), BA-a (b) y BA-3aptms (c)

4.3.4. Preparación del Precursor Híbrido basado en BA-3aptms [Pr(BA-3aptms)]

La reacción de hidrólisis y condensación de la BA-3aptms para obtener el precursor híbrido Pr(BA-3aptms) se llevó a cabo en dos etapas, respetando el procedimiento experimental descrito en el Capítulo 2 (Sección 2.3.3)¹²¹.

4.3.5. Reacción de Entrecruzamiento de los diferentes sistemas

Se prepararon diferentes mezclas benzoxazina híbrida/epoxi convencional [Pr(BA-3aptms)/DGEBA] y benzoxazina híbrida/benzoxazina convencional [Pr(BA-3aptms)/BA-a] con diferentes relaciones molares (1:2, 1:1 y 2:1) de anillos oxazina:oxirano y oxazina:oxazina, respectivamente. Los componentes se disolvieron en diclorometano y se mezclaron durante unos minutos. Luego, se eliminó el solvente a presión reducida y a temperatura ambiente. El curado de las diferentes mezclas preparadas se monitoreó por DSC.

Los materiales se curaron mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica manual, y se efectuó su caracterización térmica, mecánica, morfológica y de inflamabilidad. Las dimensiones de los moldes fueron de 70 x 10 x 3 mm³, y se llevó a cabo el proceso de curado considerando el siguiente perfil térmico: 180°C (2h), 220°C (2h) y 235°C (2h). Adicionalmente, para los sistemas benzoxazina/epoxi se prepararon materiales bajo dos programas diferentes de curado: 180°C (2h), 220°C (2h) y 225°C (2h), y 180°C (2h) y 220°C (4h), a fin de estudiar la influencia de las condiciones de curado sobre el desempeño de los materiales entrecruzados.

Además, con el objeto de analizar el efecto que causa el proceso sol-gel sobre los anillos epoxi, se investigó la cinética de la reacción de curado del sistema epoxi/benzoxazina híbrida [DGEBA/Pr(BA-3aptms)] de relación molar 1:1 mediante FTIR. Este análisis se llevó a cabo empleando un curado isotérmico a 180°C durante 165 minutos. Para el estudio cinético se tomaron muestras cada 15 minutos.

4.3.6. Caracterización

Se llevaron a cabo caracterizaciones a través de diferentes técnicas, tales como: RMN, FTIR, DSC, DMTA, TGA, TEM, Ángulo de Contacto, UL94 y LOI. El equipamiento empleado y las condiciones experimentales fueron previamente detalladas en el Capítulo 2 (Sección 2.3.5) y Capítulo 3 (Sección 3.3.7).

4.3.7. Análisis quimiométrico

Se tomaron diecisiete espectros de FTIR a diferentes tiempos de reacción. Durante el proceso sol-gel se tomaron 5 espectros: al inicio del monómero BA-3aptms (*a*), a los 15 minutos de hidrólisis (*b*), 1 hora de hidrólisis (*c*), 1 y 2 horas de condensación (*d* y *e*, respectivamente). Luego, durante el curado térmico a 180°C, se tomaron doce espectros cada 15 minutos. Se utilizó el modelo de resolución de curvas multivariado asistido por mínimos cuadrados (MCR-ALS) descrito en el Capítulo 2, Sección 2.3.6^{125,180}. Se descompuso matemáticamente la señal total de cada espectro de absorción a fin de encontrar señales de especies individuales.

4.4. Resultados y Discusión

4.4.1. Entrecruzamiento de los Sistemas Híbridos Benzoxazina/Benzoxazina y Epoxi/Benzoxazina

Para la preparación de los copolímeros se utilizaron tres monómeros: diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA); benzoxazina a base de bisfenol A y anilina (BA-a); y benzoxazina a base de 3-(trimetoxisilil) propilamina y bisfenol A (BA-3aptms). Las dos benzoxazinas, es decir, BA-a (Esquema 4.1b) y BA-3aptms (Esquema 4.1c) se sintetizaron y caracterizaron en nuestro laboratorio, siguiendo el procedimiento experimental descrito por Gilbert et al. (2019)⁸¹ y Forchetti et al. (2021)¹²¹, respectivamente. En ambos casos, los protocolos utilizados permitieron obtener las benzoxazinas buscadas con rendimientos elevados (Esquema 4.1). Por otro lado, para la preparación del precursor híbrido a base de BA-3aptms, etiquetado como Pr(BA-3aptms), se llevó a cabo la reacción sol-gel de acuerdo al protocolo experimental

previamente informado en Capítulo 2 (Sección 2.3.3), el cual fue reproducible de un lote a otro.

Primero, se prepararon copolímeros de benzoxazina/benzoxazina con diferentes contenidos de silsesquioxano a partir de mezclas de Pr(BA-3aptms) y BA-a en una relación molar 1:2, 1:1 y 2:1. El comportamiento de curado de los sistemas preparados se investigó por DSC, y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.1 y en la Tabla 4.1. Esta técnica se utilizó de manera semicuantitativa, ya que la reacción de apertura del anillo de oxazina (exoterma) tiende a solaparse con la etapa de condensación del proceso sol-gel (endoterma). Como se puede observar, todos los sistemas BA-a/Pr(BA-3aptms) presentan exotermas con múltiples picos (Figura 4.1a). Puede asumirse que los picos a temperaturas menores de 180 °C están principalmente asociados al proceso sol-gel. En la región entre 30 y 180 °C, la diferencia de los diferentes termogramas de la Figura 4.1a está relacionada a los dominios de oligómeros de silsesquioxano que se van formando. Los picos máximos de las exotermas superiores a 180 °C se atribuyen a la apertura térmica del anillo de oxazina, y consecuentemente a la generación de la red fenólica basada en puentes de Mannich (Esquema 4.2a). Como se puede observar, un aumento de la cantidad de Pr(BA-3aptms) en los copolímeros incrementa la temperatura de máxima liberación de calor de la exoterma.

En el caso de los sistemas DGEBA/Pr(BA-3aptms) (Figura 4.1b), los resultados muestran exotermas duales en todos los casos. Como se puede observar, la adición del monómero epoxi ocasiona un incremento en la temperatura de la máxima liberación de calor. Además, la reacción de curado se retarda al incrementar el contenido de DGEBA, y los picos máximos de las exotermas tienden hacia mayores temperaturas. Este comportamiento se debe a la apertura del anillo de oxazina, y posterior reacción química entre los grupos fenólicos formados y el grupo epóxido del DGEBA. Este comportamiento de curado está en concordancia con estudios previos de la literatura, realizados sobre el curado de sistemas benzoxazina/epoxi^{142,178,181-186}. De estas investigaciones se ha concluido que la apertura del anillo oxirano del DGEBA

solamente ocurre cuando la polimerización inducida térmicamente de la benzoxazina comienza, en la cual los grupos fenólicos generados actúan como catalizadores induciendo la polimerización del anillo epoxi⁸⁷.

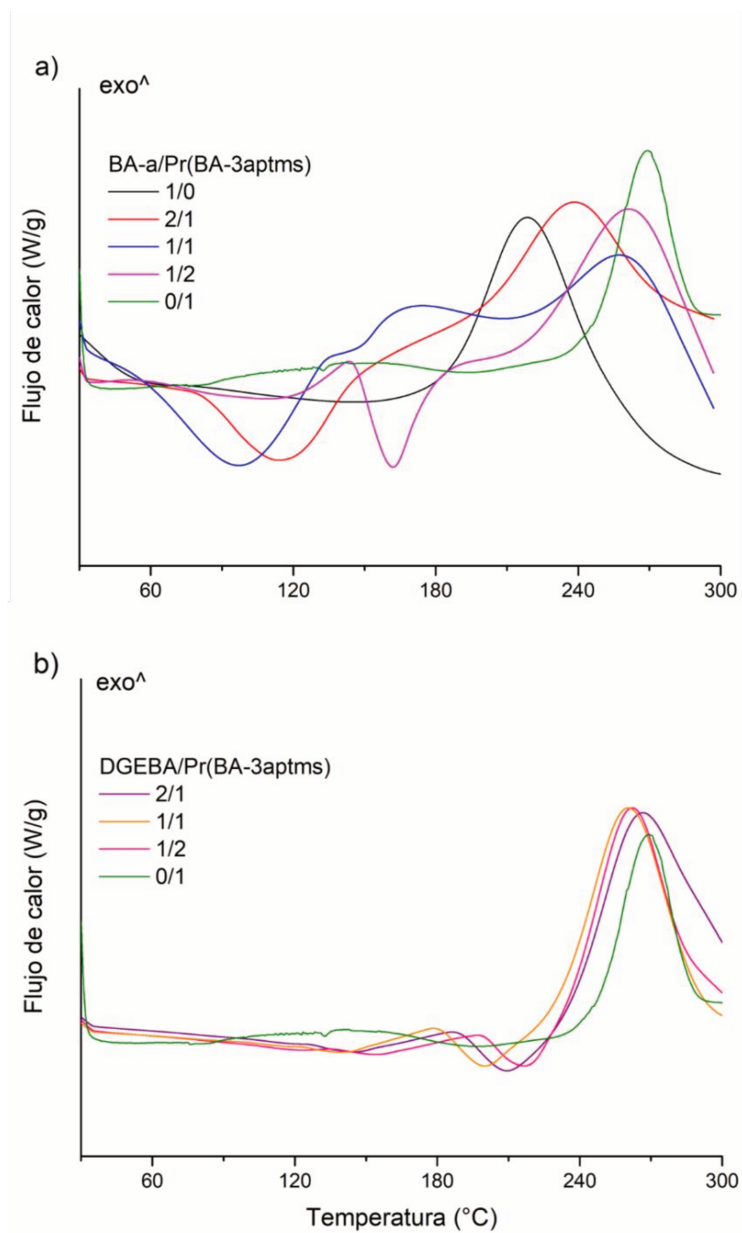


Figura 4.1. DSC de las mezclas BA-a/Pr(BA-3aptms) (a) y DGEBA/Pr(BA-3aptms) (b)

Tabla 4.1. Composiciones, %Si y parámetros de DSC de los sistemas preparados

Muestras	Composiciones de los copolímeros (relación molar)			%Si estimado teóricamente	DSC	
	Pr(BA-3aptms)	BA-a	DGEBA		T _{onset} ^a	T _{max} ^b
S1	1	-	-	28	165	220
S2	-	1	-	0	240	270
S3	2	1	-	20	220	260
S4	1	1	-	15	225	258
S5	1	2	-	10	176	239
S6	2	-	1	21	225	262
S7	1	-	1	17	210	261
S8	1	-	2	12	219	267

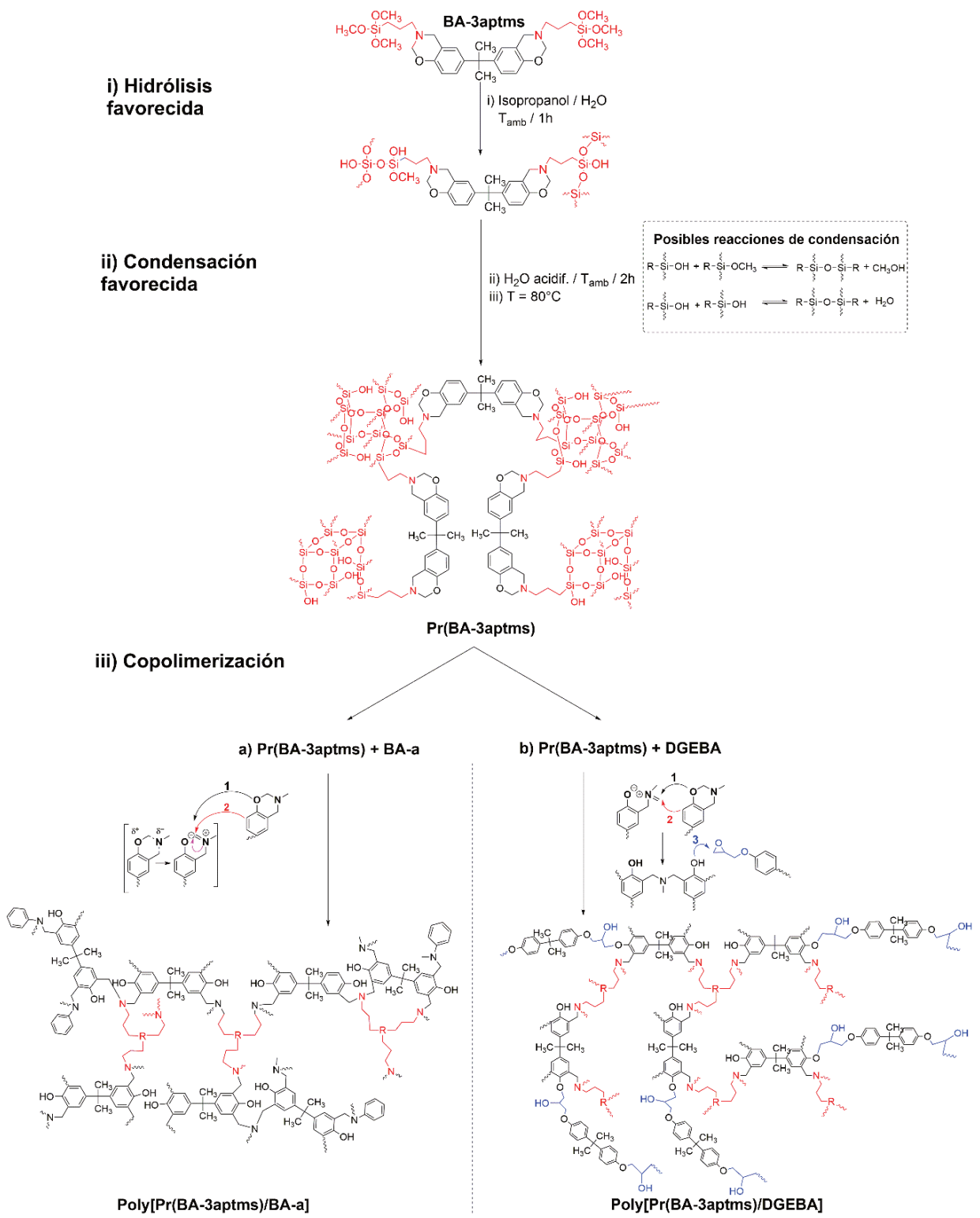
^aTemperatura inicial de curado a 10 °C/min (°C).

^bTemperatura de máxima liberación de calor a 10 °C/min (°C).

El método más común para monitorear la reacción de curado de las resinas termoestables es la técnica de DSC. Sin embargo, no proporciona información directa sobre el mecanismo de curado.

Con el objetivo de conocer la química del proceso sol-gel junto con la polimerización inducida térmicamente de los sistemas epoxi/benzoxazina, se monitoreó por FTIR el curado de la mezcla DGEBA/Pr(BA-3aptms) con una relación molar 1:1. En el Capítulo 2, mediante esta técnica se investigó la cinética del proceso sol-gel y de curado por apertura del anillo oxazina del monómero BA-3aptms, ya que la misma permitió monitorear la evolución de los grupos funcionales involucrados durante estos procesos. Adicionalmente, un análisis quimiométrico (MCR-ALS) de dicho monómero permitió detectar 4 componentes, los cuales se asociaron con las diferentes reacciones

químicas involucradas durante el proceso sol-gel y el curado térmico. Se asume que estos resultados reflejan el comportamiento de los sistemas benzoxazina/benzoxazina [BA-a/Pr(BA-3aptms)], pero no de los sistemas epoxi/benzoxazina [DGEBA/Pr(BA-3aptms)]. Para analizar la influencia del grupo oxirano en el precursor híbrido sobre el proceso complejo de curado, se monitoreó el mismo mediante FTIR isotérmico a 180°C. Se tomaron espectros cada 15 minutos (Figura 4.2a, espectros *f* a *q*). Adicionalmente, se tomaron espectros durante la etapa de hidrólisis y condensación del monómero BA-3aptms (Figura 4.2a, espectros *a* a *e*). Finalmente, las estructuras entrecruzadas se ilustran en el Esquema 4.2.



Esquema 4.2. Estructuras entrecruzadas de los copolímeros Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)] (a) y Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] (b)

Respecto al estudio por FTIR de la copolimerización DGEBA/Pr(BA-3aptms) (Figura 4.2a), los espectros *b* y *c* exhiben una disminución de la intensidad de absorbancia a 1070 cm^{-1} ($-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$) y la aparición de nuevas bandas a 780 , 880 y 3400 cm^{-1} , las cuales están asociadas con la formación de grupos silanoles. Este resultado confirma que la reacción de hidrólisis estuvo favorecida en esta etapa. Respecto a los espectros *d* y *e*, existen nuevas bandas superpuestas entre 1000 y 1200 cm^{-1} , indicando la formación de una amplia variedad de estructuras de polisilsesquioxanos, tales como estructuras tipo jaula (1030 y 1132 cm^{-1}), tipo cadena (1146 cm^{-1}) y altamente entrecruzadas (1185 cm^{-1}).

Luego, al incrementar la temperatura a 180°C , los cambios en las intensidades de absorbancia en los espectros desde *f* a *q* están relacionados a la evolución de los grupos oxazina y oxirano (que forman parte del proceso de curado), y a la continuidad del proceso sol-gel. Todos los espectros exhiben una progresiva disminución de las bandas asociadas a la apertura del anillo de oxazina (930 y 1228 cm^{-1}), y un incremento en las bandas a 1450 y 1650 cm^{-1} , atribuidas al benceno tetrasustituido, indicando la formación una red entrecruzada por puentes de Mannich fenólicos. Además, a partir del espectro *m* se observa una progresiva disminución de la banda a 890 cm^{-1} correspondiente al anillo oxirano, indicando la reacción del mismo con los grupos fenólicos previamente formados.

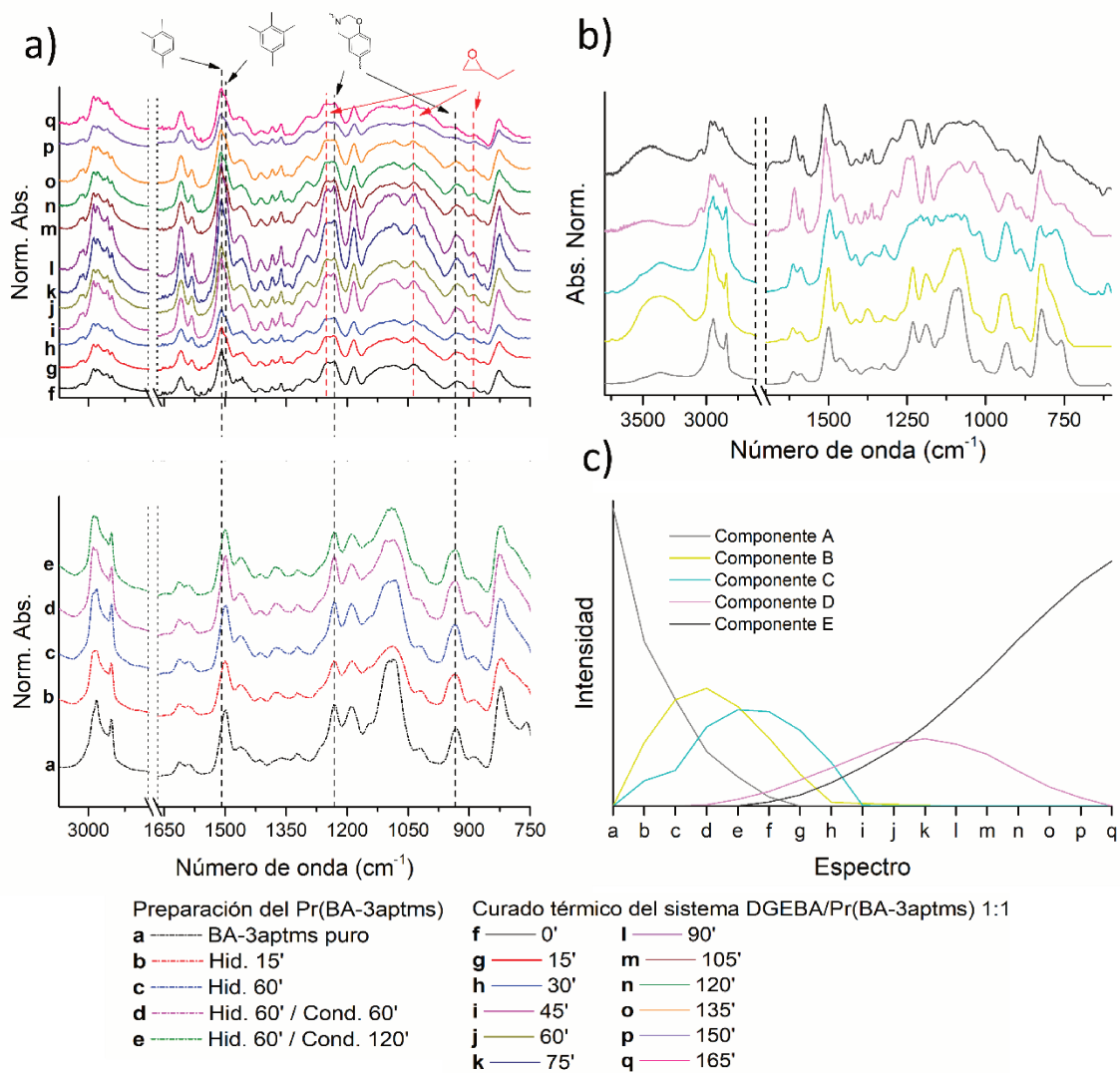


Figura 4.2. FTIR del sistema DGEBA/Pr(BA-3aptms) con una relación molar 1:1 oxazina:oxirano (a); espectros de FTIR de los 5 componentes obtenidos a partir del análisis MCR-ALS (b); y estudio cinético (c)

Por otra parte, los resultados del análisis MCR-ALS se presentan en la Figura 4.2b y 4.2c. De los mismos se observa la presencia de 5 componentes. A diferencia del estudio MCR-ALS del monómero BA-3aptms, (presentado en el Capítulo 2, Sección 2.4.3) donde se detectaron 4 componentes, en el sistema benzoxazina/epoxi se detectó un componente adicional, el cual está asociado principalmente a la reacción de los grupos fenólicos de la benzoxazina y los anillos oxirano de la resina epoxi. Se asume que: *i*) el Componente A está relacionado al monómero BA-3aptms y probablemente a especies levemente hidrolizadas y condensadas. Este componente desaparece al someterse la muestra a 180 °C, luego de 15 minutos. *ii*) El Componente B se atribuye a especies de Pr(BA-3aptms) pero principalmente con grupos silanoles en su estructura (reacciones de hidrólisis), el cual desaparece cuando la muestra se sometió a 180 °C, luego de 30 minutos. *iii*) El Componente C corresponde principalmente a estructuras más condensadas (reacciones de condensación), el cual desaparece al someterse a 180 °C luego de 45 minutos. *iv*) El Componente D se relaciona a especies de oligómeros formados por puentes de Mannich difenólicos y dominios de polisilsesquioxanos (curado por apertura de anillo oxazina y sol-gel). *v*) Finalmente, el Componente E que corresponde a las especies entrecruzadas de tipo benzoxazina/epoxi, aparece después que el Componente C. Al desaparecer el Componente C, la concentración del Componente E aumenta con la temperatura de curado y postcurado. Estos resultados sugieren reacciones sincronizadas correspondientes a la hidrólisis, condensación, apertura del anillo de oxazina y apertura del anillo de oxirano, indicando así que la reacción entre los grupos fenólicos formados y los anillos oxirano ocurre una vez que se inicia la apertura del anillo de oxazina.

4.4.2. Entrecruzamiento Térmico de los copolímeros Benzoxazina/Epoxi y Benzoxazina/Benzoxazina

Los copolímeros indicados en la Tabla 4.1 se introdujeron en moldes de acero de 70 x 10 x 3 mm³ y se curaron térmicamente en una prensa hidráulica, respetando el siguiente protocolo de curado: 180°C (2h), 220°C (2h) y 235°C (2h). A fin de investigar

la influencia del curado sobre las propiedades de los materiales epoxi/benzoxazina [sistema 1:1 DGEBA/Pr(BA-3aptms)], se sometió al mismo a diferentes programas de curado: 180°C (2h), 220°C (2h) y 225°C (2h); y 180°C (2h) y 220°C (4h). En la Figura 4.3 se observa la morfología macroscópica de los materiales, mostrando que los mismos son macroscópicamente homogéneos y ópticamente transparentes. Debe notarse que el color de los sistemas 1:1 DGEBA/Pr(BA-3aptms) muestra un ligero cambio de color según se cure a 220, 225 o 235°C, lo que puede ser indicativo de la diferencia en el grado de curado de los mismos.

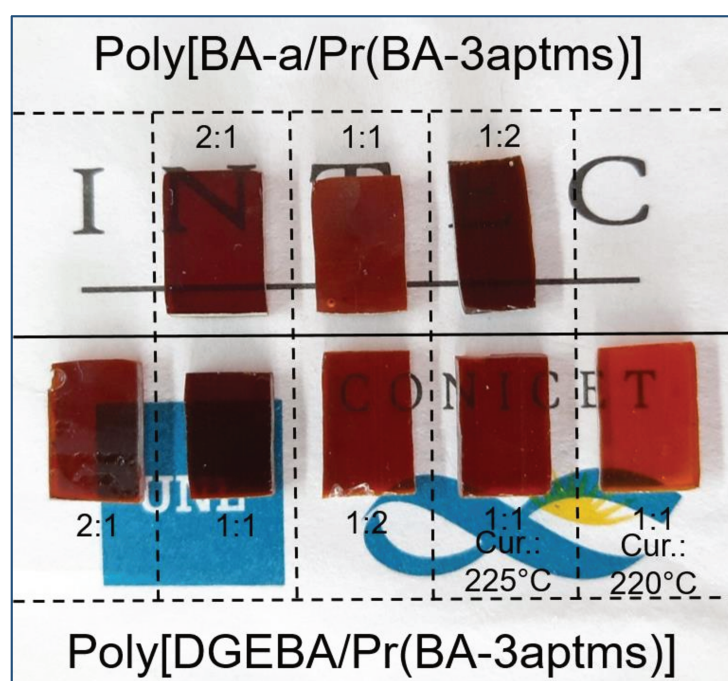


Figura 4.3. Fotografías de los copolímeros obtenidos

4.4.3. Caracterización de la Morfología mediante TEM

Los copolímeros se caracterizaron por TEM para tener una mayor comprensión de la relación existente entre la morfología y la composición de los mismos. Las micrografías resultantes de los sistemas Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)] y Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5, respectivamente. Como se puede ver, todos los materiales presentaron morfologías uniformes. La mayoría mostraron una estructura laminar orientada de tamaño nanométrico, basada

en una red fenólica entrecruzada y capas de polisilsesquioxanos. El espesor de la fase orgánica tiende a incrementarse al aumentar la concentración tanto de DGEBA como de BA-a en los copolímeros. Debe notarse que para el caso de la Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] y Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)] con una concentración molar 2:1 (defecto del precursor híbrido), este arreglo laminar tiende a modificarse hacia una estructura basada en *nanoclusters*¹¹⁰. Las cantidades relativas de silicio que tienen estas últimas estructuras están en el orden del 17% para el Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] y 10% para el Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)].

Como también se puede observar, el espesor de las láminas de la fase orgánica es mayor para el copolímero Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] que para el Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)], siempre y cuando se considere la misma relación molar. Esta diferencia se atribuye a la estructura del DGEBA, que genera un aumento de la movilidad segmental del polímero, lo cual es una ventaja ya que podría mejorar la resistencia al impacto de los materiales. La modificación morfológica observada por TEM se esquematiza en la Figura 4.6.

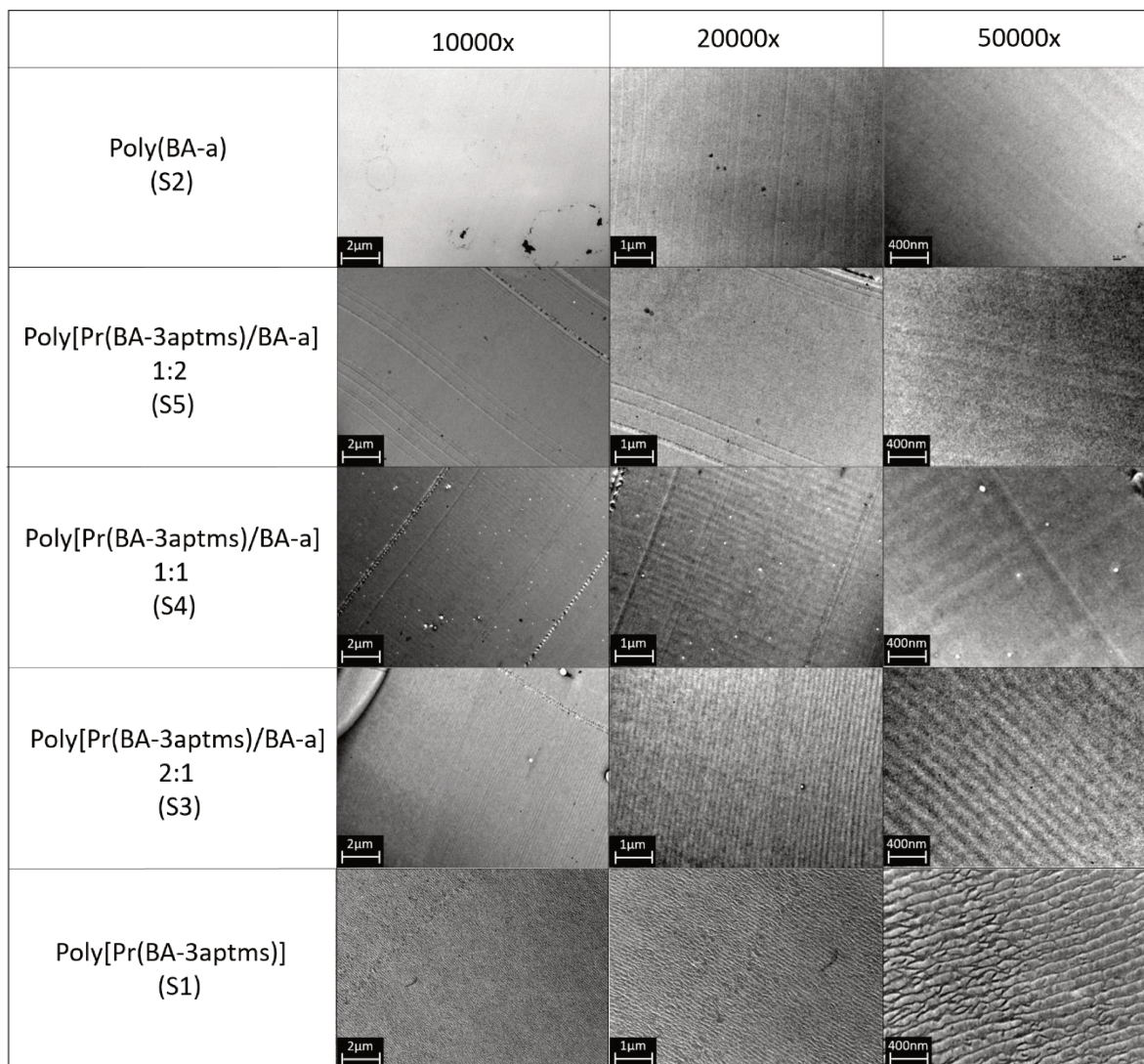


Figura 4.4. Micrografías de TEM de los copolímeros BA-a/Pr(BA-3aptms)

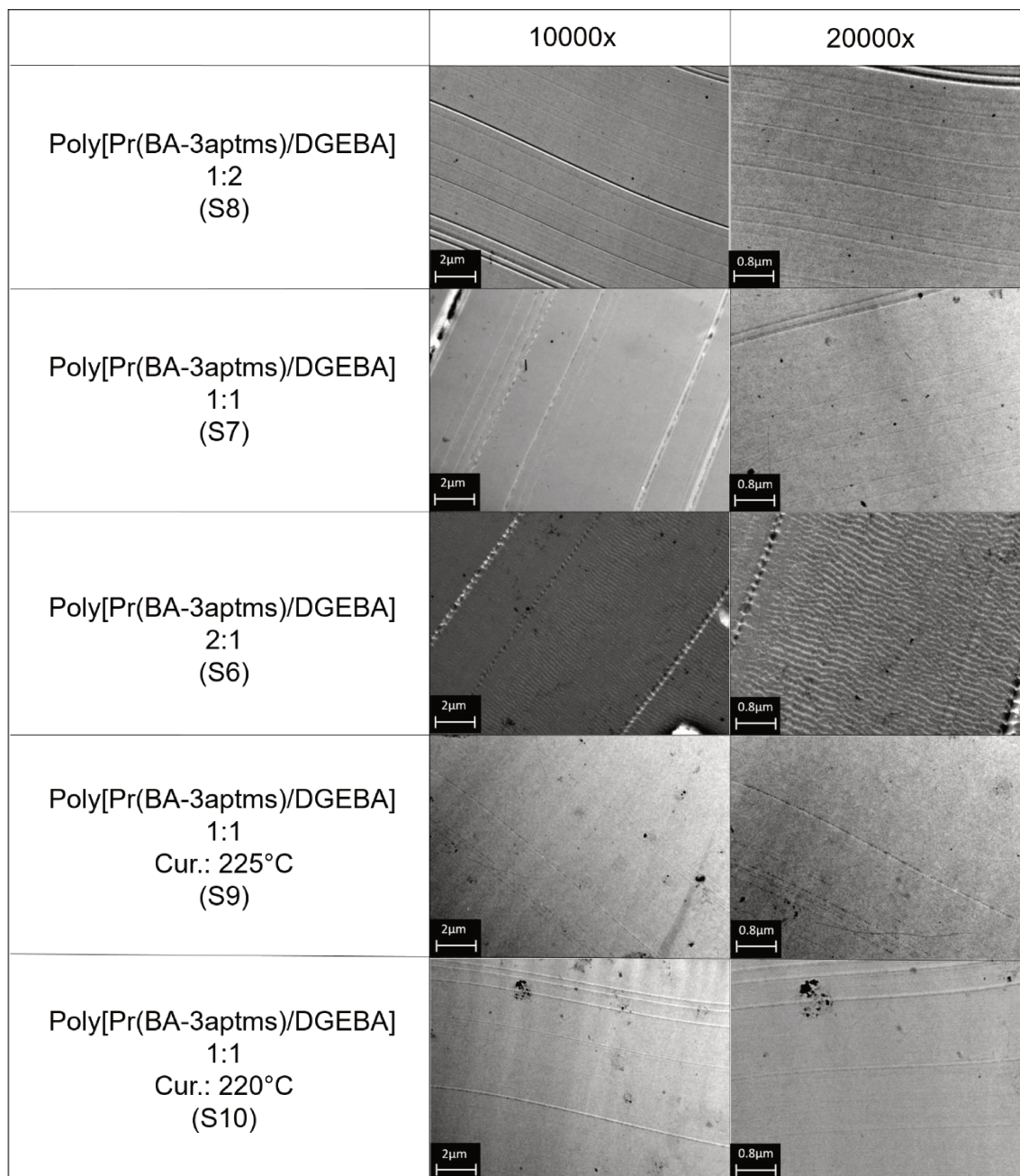


Figura 4.5. Micrografías de TEM de los copolímeros DGEBA/Pr(BA-3aptms)

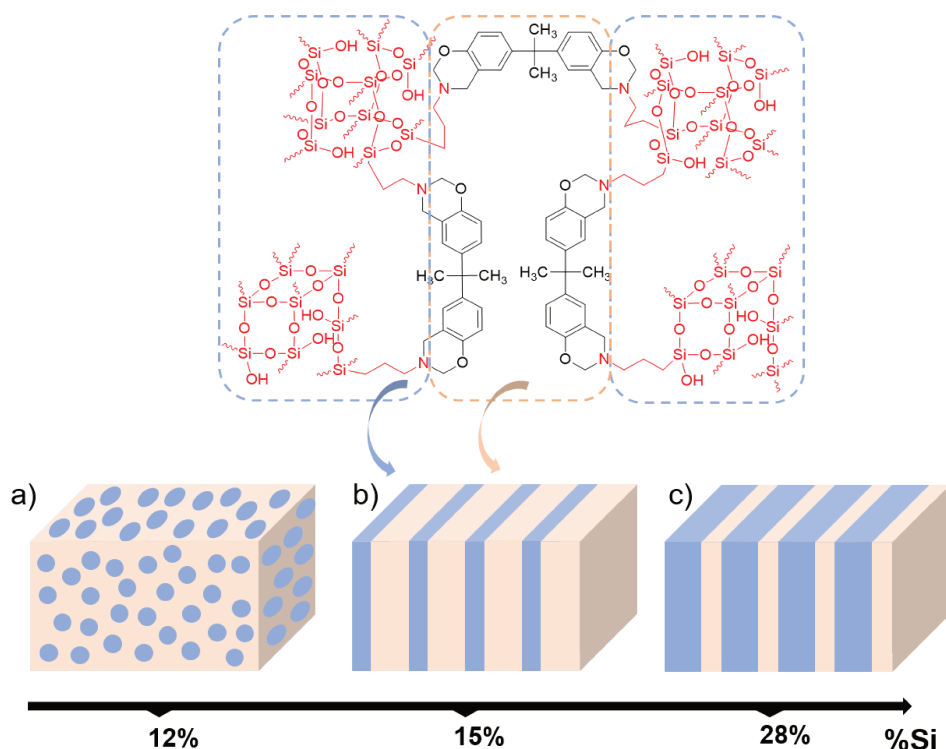


Figura 4.6. Variación morfológica al incrementar el contenido de siloxanos en los copolímeros

4.4.4. Caracterización Termomecánica de los copolímeros

Se caracterizaron los materiales entrecruzados obtenidos desde el punto de vista termomecánico mediante DMTA, y los resultados se muestran en la Figura 4.7 y en la Tabla 4.2. Para el caso de los copolímeros benzoxazina/benzoxazina (Figura 4.7a), los mismos presentan valores de E' intermedios en comparación a sus homopolímeros. Además, puede notarse un incremento en el módulo de almacenamiento en la zona del *plateau* gomoso al aumentar el contenido de Pr(BA-3aptms) en las formulaciones. La misma tendencia se observa para los sistemas DGEBA/Pr(BA-3aptms) (Figura 4.7b). Esto puede ser atribuido a la presencia de polisilsesquioxanos en la matriz polimérica, los cuales tienden a mejorar la densidad de entrecruzamiento de los materiales y consecuentemente la rigidez de las cadenas^{104,118}.

La Figura 4.7 también muestra la T_g de los materiales obtenidos. Es interesante mencionar que el ancho de la curva de la $\tan \delta$ es un reflejo de las heterogeneidades

del material, debido a que la misma brinda información sobre la distribución de los tiempos de relajación de los materiales. Dado que este valor corresponde al cociente entre la componente viscosa (E'') y la componente elástica (E') de un material, puede asumirse que una disminución en la altura de los picos de la $\tan \delta$ está asociada a una menor movilidad segmental y a cadenas menos flexibles. Para el caso de los copolímeros Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)], la muestra con mayor contenido del precursor híbrido (1:2) presenta la curva más ancha, con dos máximos alrededor de 183 y 239°C (Figura 4.7a). Este comportamiento está relacionado a la estructura laminar previamente vista por TEM y a la elevada funcionalidad química de los precursores de polibenzoxazina, lo que ocasiona la formación de una red altamente entrecruzada con tiempos de relajación variables. En este sentido, y como se mencionó anteriormente, la morfología para este copolímero sufre un cambio desde una morfología laminar a una basada en *nanoclusters*, a medida que el contenido de polisilsesquioxanos disminuye; y consecuentemente las curvas de la $\tan \delta$ cambian de dos picos a uno, respectivamente. Adicionalmente, como se puede ver al incrementar los enlaces de siloxano en la matriz, los materiales presentan una disminución de la altura del máximo de la $\tan \delta$, lo cual está relacionado a un comportamiento más elástico que viscoso. Estos resultados están en concordancia con los valores de módulos de almacenamiento (E').

Con respecto a las curvas de $\tan \delta$ de los copolímeros DGEBA/Pr(BA-3aptms), se puede observar la misma tendencia descrita para los sistemas BA-a/Pr(BA-3aptms). Por otro lado, si se comparan las curvas de DMTA de los materiales Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] y Poly[BA-a/Pr(BA-3aptms)] de la misma relación molar (1:1), Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)] exhibe una densidad de entrecruzamiento más elevada. Esto puede explicarse dada la diferencia estructural entre la BA-a y la DGEBA, ya que la forma lineal del DGEBA podría mejorar la movilidad segmental de las cadenas a elevadas temperaturas (durante el curado)¹⁷⁹, y en consecuencia permitir la formación de mayor cantidad de dominios de polisilsesquioxanos que los sistemas con BA-a.

Adicionalmente, es interesante destacar que una modificación de las etapas del proceso de curado genera una variación en las propiedades mecánicas de los materiales, como se puede ver en la Figura 4.7c para el sistema Poly[DGEBA/Pr(BA-3aptms)]. Como puede apreciarse, al incrementar la temperatura de post-curado, el módulo de almacenamiento y la T_g aumentan. Esta modificación en el programa afecta también la morfología estructural del material, la cual se atribuye directamente a los dominios de polisilsesquioxanos¹²¹.

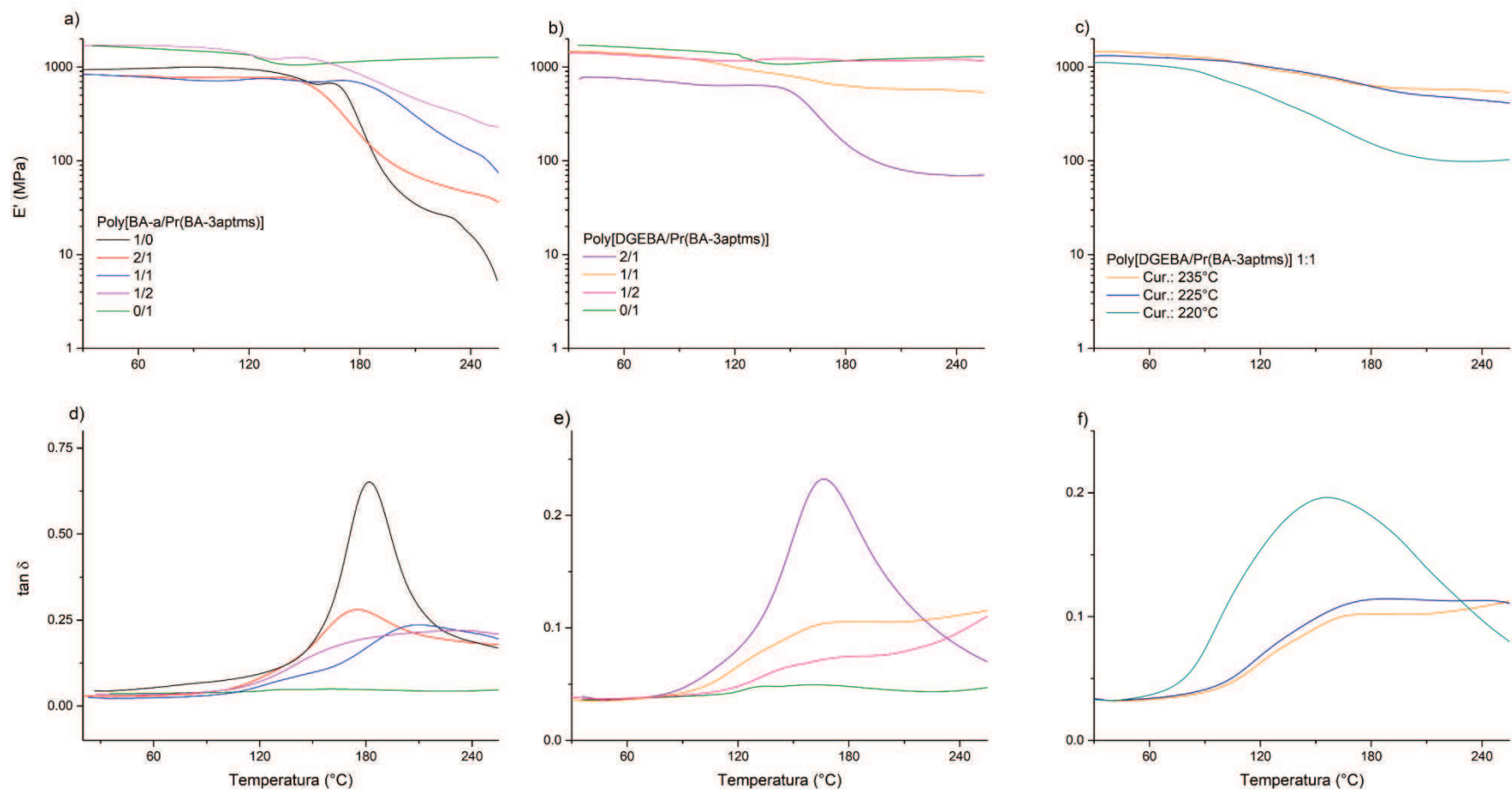


Figura 4.7. DMTA de los copolímeros preparados

Tabla 4.2. Parámetros de DMTA, TGA y de inflamabilidad de los copolímeros entrecruzados

Mtra.	Composición (rel. molar)			%Si	DMTA		TGA (nitrógeno)			TGA (aire)			Inflamabilidad	
	Pr(BA-3aptms)	BA-a	DGEBA		$\tan\delta_{\max}^a$	E^b	$T_{10\%}^c$	T_{\max}^d	CY _e	$T_{10\%}^c$	T_{\max}^d	CY _e	LOI ^f	UL94 ^g
S1	1	-	-	28	145; 240	1272	420	500	59	410	420, 500 620	22	41	V-0
S2	-	1	-	0	182	-	301	310, 450	27	305	310, 420,570	0	28,5	V-0
S3	2	1	-	20	183; 239	240	420	500	56	360	420, 500,600	17	40	V-0
S4	1	1	-	15	208; 252	96	400	420, 500	47	400	390, 480,570	9	36,3	V-0
S5	1	2	-	10	175	41	400	410, 500	48	400	420, 590	9	36,8	V-0
S6	2	-	1	21	183; >250	1188	405	480	46	390	480, 590	17	36	V-1
S7	1	-	1	17	168; >250	547	400	450	42	380	450,570	13	34,2	V-1
S8	1	-	2	12	167	70	390	430	32	358	380, 550	6	30,4	V-1
S9*	1	-	1	17	182; 247	424	400	450	42	380	450, 550	10	34,1	V-1
S10**	1	-	1	17	156	100	297	420	37	309	360, 430, 550	10	32,2	V-1

*post-curado a 225°C; **post-curado a 220°C; ^a máximo de tan delta (°C); ^b temperatura del 10% de pérdida de peso (°C); ^c temperatura máxima de pérdida de peso (°C); ^d Char yield a 800°C (%); ^e LOI estimados de la Ec. 3.1

4.4.5. Caracterización de la Estabilidad y Degradación Térmica por TGA, y estimación de la Inflamabilidad

Para comprender mejor el comportamiento térmico y el desempeño de los copolímeros entrecruzados, los mismos se caracterizaron por TGA bajo atmósfera de nitrógeno y de aire. Además, se estimaron los valores de LOI a partir de la Ecuación 3.1, y se realizó el test de inflamabilidad UL94 de acuerdo a la norma ASTM D3801 (detallados en el Capítulo 3). Estos ensayos son efectivos para evaluar la retardancia a la llama de los materiales y se han convertido en el principal criterio en la industria de los polímeros. Los resultados se muestran en la Figura 4.8 y Figura 4.9 y los valores obtenidos se resumen en la Tabla 4.2.

A partir de los resultados de TGA en atmósfera de nitrógeno, se puede observar en la Figura 4.8 una estabilidad térmica superior a los 300 °C para todos los materiales. Además, se ve que al aumentar el contenido de polisilsesquioxano en los materiales, su resistencia térmica mejora, siendo mayor para los sistemas epoxi/benzoxazina, siempre y cuando se compare con la misma relación molar. Respecto a la forma de las curvas, el proceso de degradación tiende a retrasarse a altas temperaturas cuando aumenta el contenido de enlaces de siloxanos. Más precisamente, los valores de *char yield* se ven notablemente incrementados con la presencia del precursor híbrido en la matriz polimérica (Tabla 4.2). Esto está directamente relacionado con el rol del silicio en la estructura entrecruzada. Este elemento presenta la capacidad de formar sílice estable, que migra hacia la superficie del polímero formando una capa protectora que previene la degradación de la parte orgánica del polímero^{47,187}.

Por otra parte, la modificación en las temperaturas de curado afecta el comportamiento térmico de la Poly[DGEBa/Pr(BA-3aptms)], como se puede ver en la Figura 4.8c. En este sentido, la resistencia térmica se mejora al curar a mayores temperaturas. Esto está en concordancia con el aspecto macroscópico de los materiales presentado en la Figura 4.3 y con los resultados de DMTA previamente analizados. Este comportamiento se debe a la continuación del curado y al proceso

sol-gel. Además, según el análisis de los valores de *char yield*, éstos aumentan al aumentar la temperatura del post-curado.

En lo que respecta al comportamiento térmico de los materiales en atmósfera oxidante, los resultados se muestran en las Figuras 4.8d, 4.8e y 4.8f, y en la Tabla 4.2. Las diferencias entre las curvas en atmósfera de nitrógeno y aire radican en que las de aire muestran la degradación termo-oxidativa. La resistencia térmica de los materiales bajo atmósfera en aire sigue la misma tendencia que con nitrógeno, ya que también se observa una mejora en la estabilidad térmica a elevadas temperaturas al aumentar el contenido de enlaces de siloxanos (alrededor de 500°C). Además, dicha estabilidad térmica puede mejorar al curar los materiales a mayores temperaturas, como también se puede observar de la Figura 4.8f. Es interesante notar que en este caso la generación de *char yield* está presente cuando el Pr(BA-3aptms) está incorporado en la matriz polimérica. Este resultado es interesante ya que normalmente las resinas puras convencionales (BA-a y DGEBA) degradan totalmente bajo atmósferas oxidantes^{188,189}. El agregado de la resina basada en polisilsesquioxanos modifica este comportamiento, mejorando la capacidad de formación de *char yield* y consecuentemente el desempeño térmico del material.

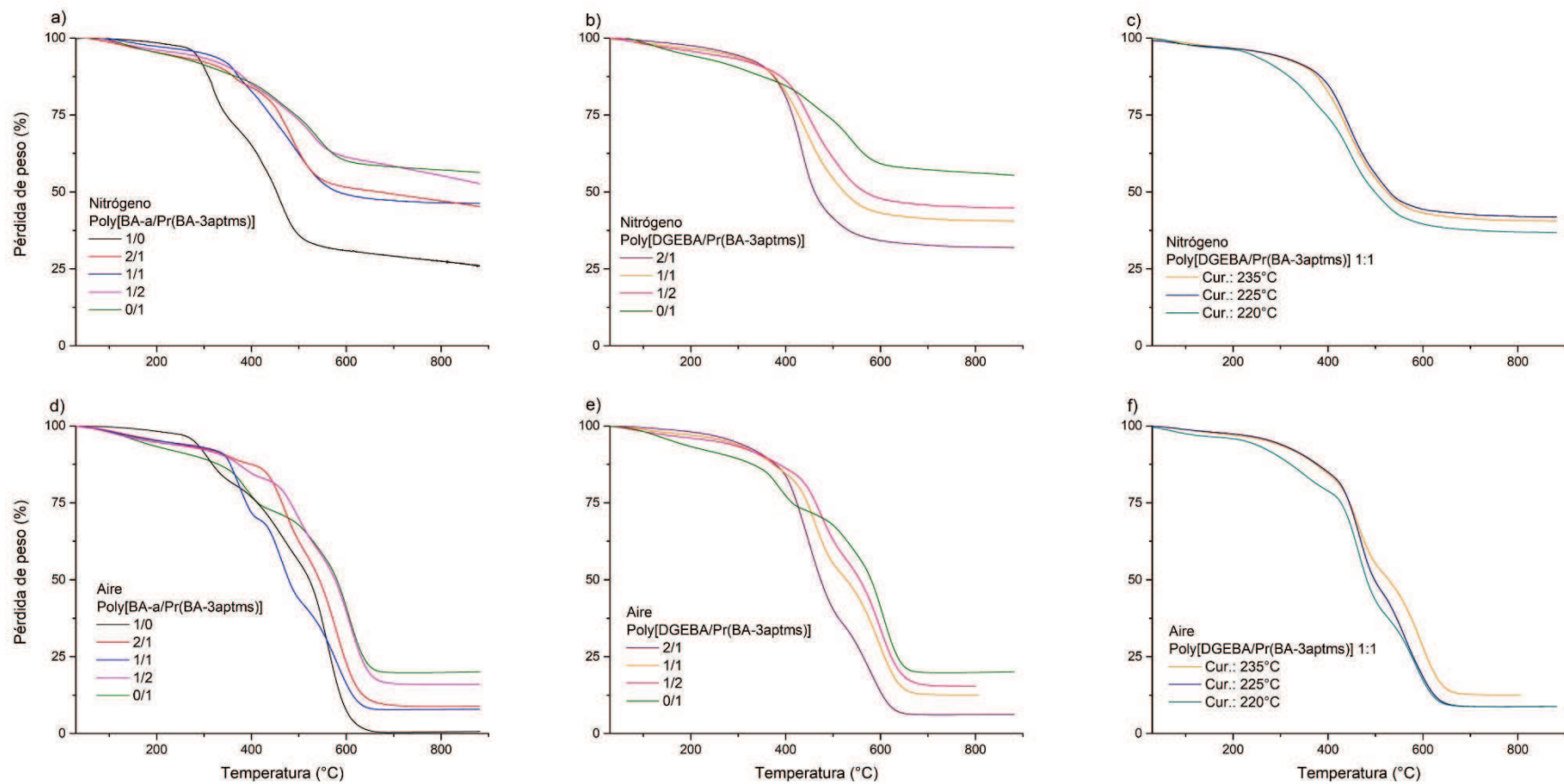


Figura 4.8. TGA en nitrógeno y en aire de los copolímeros estudiados

Adicionalmente, todos los valores calculados de LOI de los materiales son mayores a 21 (Tabla 4.2), lo cual indica que son adecuados para aplicaciones de resistencia a la llama¹⁵⁹. Como era de esperar, al aumentar el contenido de Pr(BA-3aptms) en los copolímeros, incrementan los valores de LOI, indicando un buen desempeño al fuego de dicho precursor. Por otra parte, se evaluaron las propiedades ignífugas de los materiales a través del ensayo UL94. Se aplicó la llama al material durante 10 segundos (Figura 4.9), y luego se contabilizó el tiempo de auto-extinción. Los sistemas benzoxazina/benzoxazina se clasificaron como V-0, validando así la buena retardancia a la llama estimada por los valores de LOI. Respecto a los sistemas benzoxazina/epoxi, su clasificación resultó V-1. A modo de ejemplo en la Figura 4.9a se muestran algunas de las fotos durante el experimento de los sistemas Pr(BA-3aptms)/BA-a y Pr(BA-3aptms)/DGEBA, con una relación molar 1:1 en ambos casos.

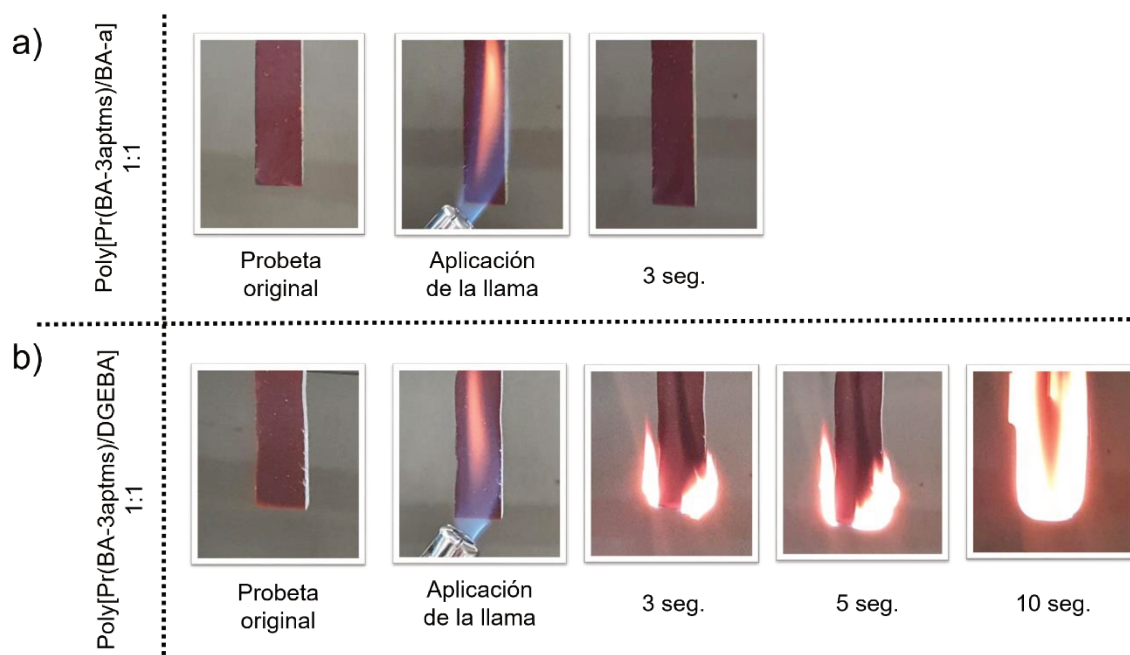


Figura 4.9. Test UL94 para los copolímeros Pr(BA-3aptms)/BA-a (a) y Pr(BA-3aptms)/DGEBA (b) con relación molar 1:1

4.4.6. Ángulo de contacto de los copolímeros

Se evaluaron las propiedades hidrofóbicas sobre la superficie de los copolímeros entrecruzados mediante mediciones del ángulo de contacto entre el material y una gota de agua Milli-Q. Se tomaron 10 mediciones de cada muestra y se calculó un promedio entre ellas para considerar las posibles heterogeneidades del material. Los resultados y las imágenes de las gotas se muestran en la Figura 4.10. Todos los materiales mostraron ángulos de contacto mayores a 70° . Como puede observarse, la presencia de las redes entrecruzadas de polisilsesquioxano resulta en un aumento del ángulo de contacto y consecuentemente de la hidrofobicidad del material. Más precisamente, para el caso de la Poly[Pr(BA-3aptms)/BA-a], se puede observar un incremento cuando la relación molar Pr(BA-3aptms)/BA-a es 2:1. Los copolímeros con DGEBA respetan también la misma tendencia. Además, la modificación en la temperatura de post-curado también afecta las propiedades hidrofóbicas de los materiales. Como se puede ver, incrementar la temperatura de 220 a 235°C ocasiona un aumento en el ángulo de contacto hasta casi 80° . Finalmente, la comparación entre los sistemas Poly[Pr(BA-3aptms)/BA-a] y Poly[Pr(BA-3aptms)/DGEBA] 1:1 muestra que la incorporación de benzoxazinas en los copolímeros mejora la hidrofobicidad. Este fenómeno físico puede ser explicado por el contenido aromático, y la formación de enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares entre cadenas (-N--HO-, OH--O-).

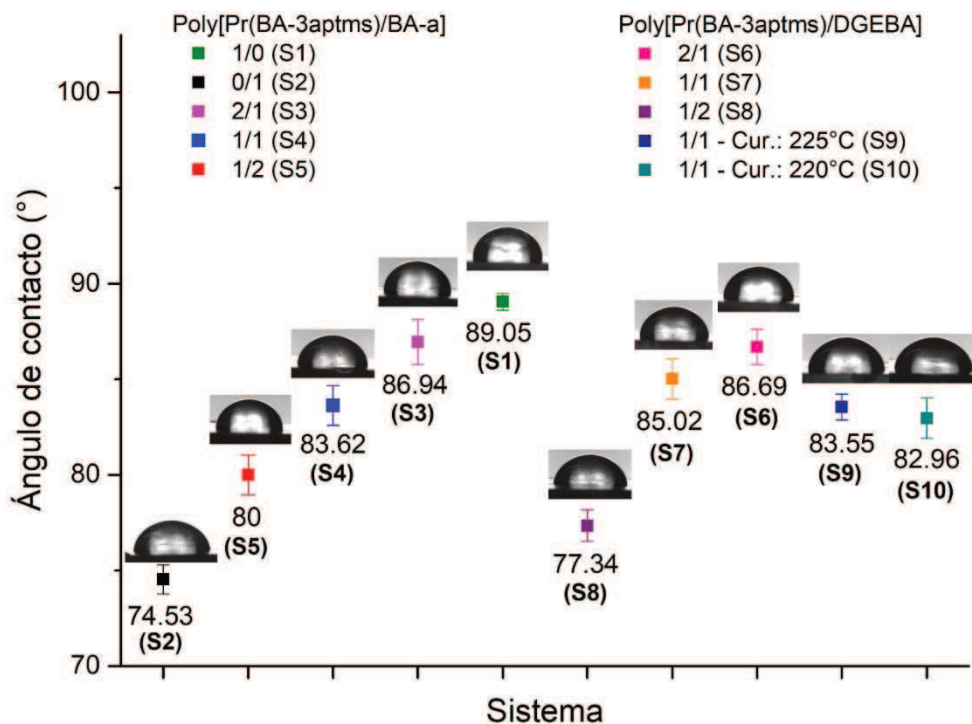


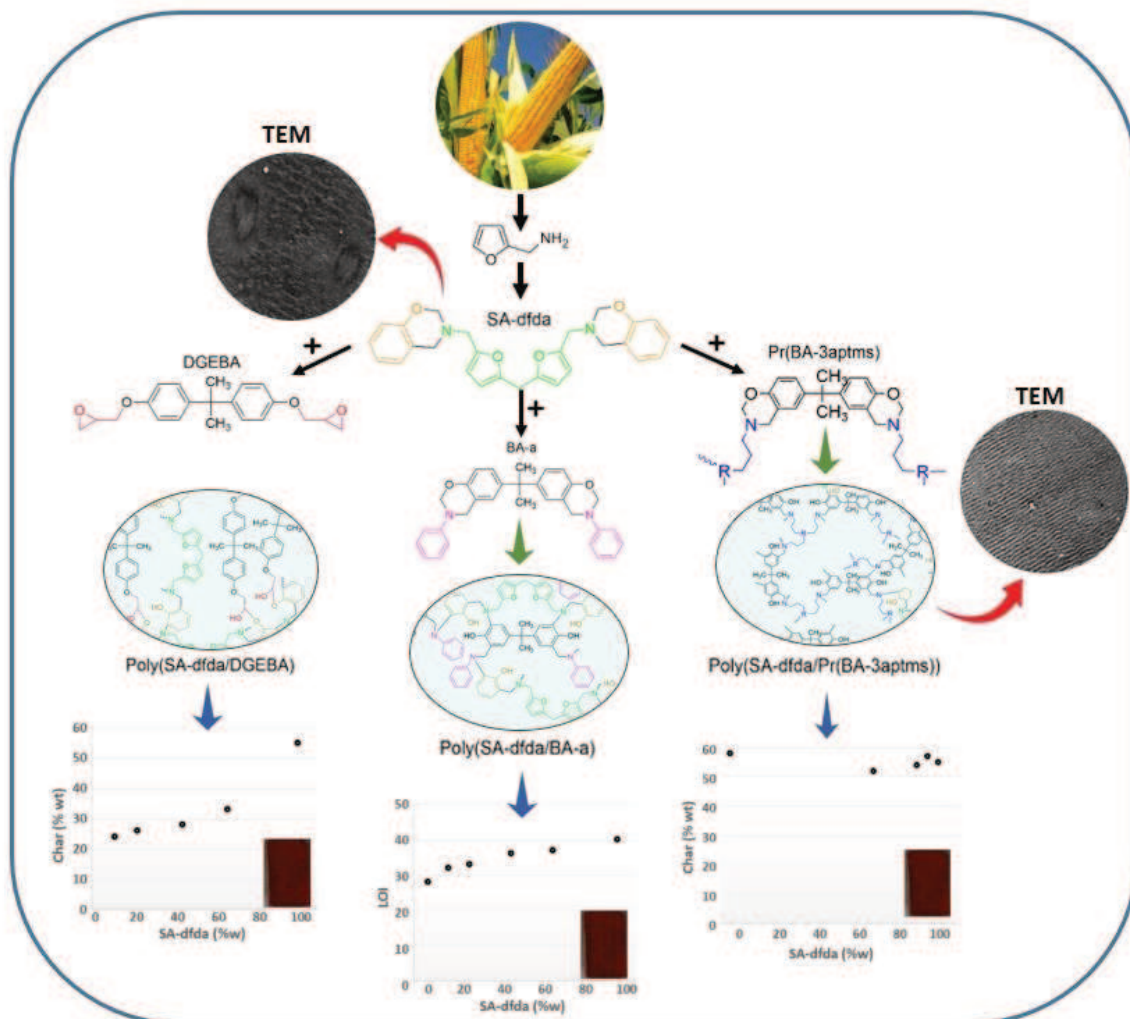
Figura 4.10. Ángulos de contacto de los diferentes sistemas estudiados

4.5. Conclusiones

En el presente capítulo se exploró la posibilidad de preparar copolímeros del tipo benzoxazina/benzoxazina y benzoxazina/epoxi, a partir del precursor híbrido basado en silicio presentado en el Capítulo 2. En este sentido, se evaluó la influencia de la composición de los copolímeros sobre el curado térmico de los mismos, sus propiedades térmicas, mecánicas, morfológicas y de hidrofobicidad. Se pudo observar que la adición de dicho precursor híbrido genera una mejora de los materiales desde el punto de vista mecánico y térmico. Por otra parte, dado el carácter hidrófobo de los polisilsesquioxanos, los materiales mostraron elevados ángulos de contacto con el agregado del precursor en cuestión. Dentro del aspecto referente a la morfología de los copolímeros, la adición del precursor híbrido ocasionó una modificación en la morfología a elevadas concentraciones de polisilsesquioxanos, para las cuales pudo observarse la formación de dominios laminares de espesores aproximados de 100 nm. Finalmente, un análisis de tipo MCR-ALS similar al presentado en el Capítulo 2 se

llevó a cabo con el objetivo de comprender mejor el curado de los materiales copoliméricos. A diferencia del capítulo previo, en este caso pudo detectarse un nuevo componente adicional (Componente 5) generado a partir de una cinética en serie.

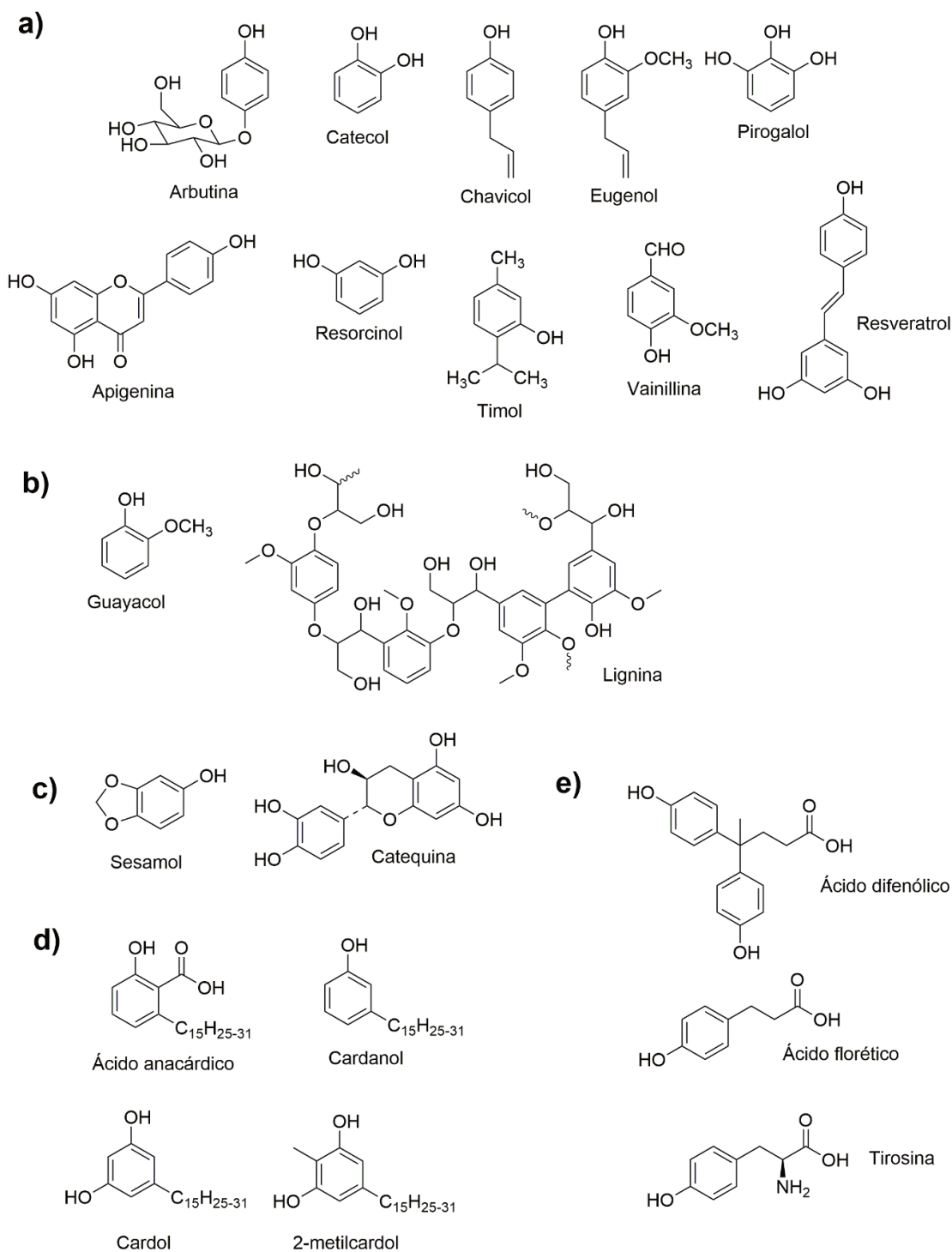
Capítulo 5 – Transición hacia copolímeros retardantes a la llama parcialmente renovables



5.1. Introducción

Una de las características más interesantes de la química de las benzoxazinas es su amplia flexibilidad del diseño molecular, permitiendo obtener materiales con propiedades preestablecidas^{11,13}. Debido a la actual preocupación medioambiental de las últimas décadas, tanto los sectores académicos como industriales han comenzado a explorar el campo de las benzoxazinas biobasadas, ya que los desarrollos de otros tipos de polímeros biobasados fueron exitosos, y algunos de ellos se encuentran disponibles en el mercado⁶⁹. Dentro del campo de las benzoxazinas, se están llevando a cabo investigaciones para el desarrollo de polibenzoxazinas basadas en materias primas renovables, tales como: productos, sub-productos y residuos de la agroindustria, los cuales incluyen ligninas, glicerol, furfural, “spellet” de cereales, entre otros¹⁹⁰. Al día de hoy, los esfuerzos de los investigadores se han enfocado principalmente en explorar el uso de fenoles derivados de estas biomásas, por ejemplo: cardanol^{75,191-194}, arbutina¹⁹⁵, sesamol¹⁹⁶, guayacol¹⁹⁷, coumarina¹⁹⁸, eugenol^{199,200}, entre otros⁷⁴; así como también aminas biobasadas, entre las que destacan la furfurilamina y ciertos aminoácidos. Ambos tipos de materias primas se han utilizado para la síntesis y obtención de los precursores de las polibenzoxazinas²⁰¹⁻²⁰⁸.

Con respecto a los fenoles, existen infinidad de fenoles renovables disponibles para ser usados en la síntesis de monómeros de benzoxazinas, tales como: los derivados de plantas, los derivados de aceites vegetales, los derivados de la madera, los de cadena larga y otros, algunos de los cuales se muestran en el Esquema 5.1.



Esquema 5.1. Fenoles derivados de fuentes renovables para la obtención de benzoxazinas

Respecto al Esquema 5.1a, se destacan: la arbutina que aporta buena hidrofiliidad a los materiales debido al alto contenido de grupos hidroxilo; el catecol, el cual permite

generar resinas adhesivas, ya que el mismo tiende a unirse tanto a sustratos orgánicos como inorgánicos; chavicol, cuyo doble enlace puede ser aprovechado de diferentes formas para generar compuestos con diferentes propiedades; la coumarina y el eugenol, cuyas funcionalidades alilo y metoxi pueden ser aprovechadas en diferentes copolimerizaciones; el pirogalol, cuya estructura permite autocatalizar la polimerización de las resinas; el resorcinol y los terpenofenoles, que permiten mejorar la resistencia térmica y al agua; entre otros, tales como timol, vainillina, apigenina y resveratrol⁷⁴.

En el caso de los fenoles derivados de la madera (Esquema 5.1b) se destaca la lignina, cuya estructura es de interés debido a la presencia de diferentes grupos funcionales en su estructura química, además de ser un residuo abundante en la industria papelera. Es interesante destacar que este compuesto puede ser depolimerizado en fenoles de menor peso molecular, como el alcohol p-coumarílico, sinapílico y coniferílico, vainillina, guayacol, entre otros⁷⁴.

Dentro de los fenoles derivados de aceites vegetales (Esquema 5.1c), pueden mencionarse el sesamol⁷⁴ (cuyas resinas presentan elevada resistencia térmica y *char yields*), y la catequina, que deriva del catecú y se caracteriza por presentar numerosos grupos fenólicos en su estructura²⁰⁹.

Respecto a los de cadena larga (Esquema 5.1d), el cardanol para la síntesis de las benzoxazinas se ha vuelto el más popular, dado que deriva del aceite de cáscara de anacardo, el cual, constituye un residuo abundante en diferentes países tropicales. Debido a la naturaleza fenólica del cardanol y a la cadena insaturada presente en su estructura química, este compuesto aporta mayor flexibilidad e hidrofobicidad a las resinas, mejorando así su procesabilidad para obtener materiales repelentes al agua y resistentes a la intemperie²¹⁰. En menor medida se han empleado ácido anacárdico, 2-metilcardol y urushiol para el desarrollo de estas resinas biobasadas^{211,212}.

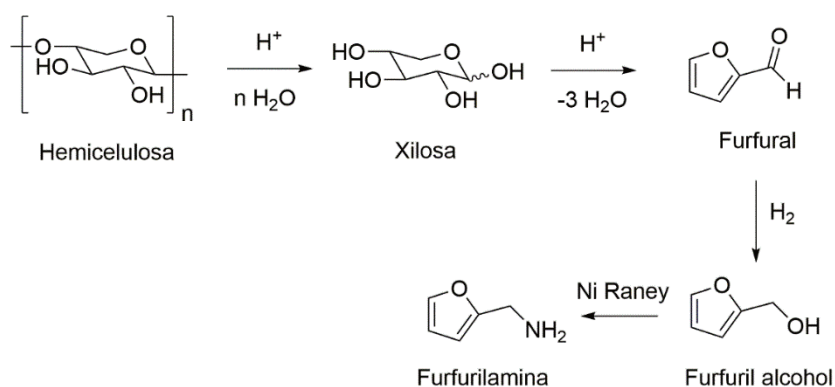
Finalmente, el ácido difenólico (obtenido a partir del ácido levulínico), el ácido florético (cuyo grupo ácido carboxílico puede ser usado para preparar resinas

funcionales) y la tirosina han sido algunos de los otros fenoles que han sido empleados en estudios de síntesis de benzoxazinas (Esquema 5.1e)^{207,208}.

Por otro lado, dentro del campo de las aminas primarias derivadas de fuentes renovables, la furfurilamina ha cobrado protagonismo en el desarrollo de benzoxazinas renovables ya que el anillo furano ocasiona un aumento de la T_g y la estabilidad térmica de los materiales^{213,214}. Como consecuencia, numerosas benzoxazinas han sido preparadas a partir de esta monoamina^{198,215-221}. Este interés por parte de la academia y de la industria radica en la capacidad que presentan los anillos de furano en la mejora de la estabilidad térmica principalmente²²². Este comportamiento se debe a la reactividad del anillo de furano, ya que éste presenta un punto de entrecruzamiento adicional para las benzoxazinas. Como se ha explicado en el Capítulo 1 (Sección 1.2.4), la polimerización de las benzoxazinas comprende dos pasos: la apertura del anillo de oxazina y la sustitución electrofílica en la cual un monómero ataca al catión iminio en la posición *orto* del fenóxido, y en este caso particular, también existe la posibilidad que este ión sufra sustitución electrofílica aromática en la posición C5 del anillo furano (siempre y cuando esta posición esté libre). Además, la presencia del átomo de oxígeno en la estructura del furano ocasiona una disminución de la temperatura de polimerización, dada la polaridad de dicho átomo⁷⁴. En el Esquema 5.2 se ilustra la vía de obtención de furfurilamina.

Por ejemplo, Lin et al.²¹⁷ sintetizaron tres benzoxazinas biobasadas a partir de diferentes bisfenoles renovables, furfurilamina y paraformaldehído, y los materiales resultantes presentaron T_g mayores a 250°C. Por otra parte, Zhao et al.²²⁰ sintetizaron una benzoxazina biobasada a partir de furfurilamina y 2-hidroxibenzaldehído con una T_g mayor a 300°C y *char yield* de 66%. Los autores demostraron que existe un mecanismo de post-polimerización basado en la sustitución electrofílica entre el furano y los grupos de la benzoxazina, así como también una reacción de acoplamiento oxidativo del mismo. De acuerdo a los autores, la presencia de este grupo funcional permite el diseño novedoso de benzoxazinas biobasadas. Además, Liu et al.²²¹ describen en su estudio que el empleo de diaminas obtenidas a partir de

furfurilamina tiende a mejorar notablemente la estabilidad térmica de las benzoxazinas. En este sentido, Shen et al.²²³ reportaron la síntesis de una polibenzoxazina basada en difurfurilamina con elevado módulo de almacenamiento y T_g debido a la formación de enlaces del tipo puente de H intermoleculares en los anillos de furano. Adicionalmente, el elevado *char yield* y la mejora en la estabilidad térmica de esta resina está asociado con la reacción de post-curado en el anillo de furano que ocurre alrededor de 280 °C. En este sentido, Chen et al.²⁰¹ estudiaron la copolimerización de dos benzoxazinas biobasadas derivadas de pirogalol y eugenol. Los autores concluyeron que la T_g está directamente afectada por la composición de los copolímeros, y en este caso propusieron aplicaciones anticorrosivas para los materiales obtenidos.



Esquema 5.2. Vía de obtención de furfurilamina a partir de hemicelulosa

Es interesante destacar dentro del campo de las aminas renovables que, en menor medida, en algunos estudios se ha utilizado quitosano para la obtención de benzoxazinas, debido a la presencia de un grupo amino primario en su estructura²²⁴. Sin embargo, los enlaces puente de hidrógeno inter e intramoleculares entre este grupo, los grupos hidroxilo y acetamido hacen complicado su uso directo. Este compuesto presenta ciertas desventajas para ser utilizado con este fin, debido a que es una macromolécula y además posee propiedades termomecánicas pobres, como ser quebradizo. En general, es empleado en combinación con otros polímeros para subsanar esta problemática⁷⁴.

Dentro de todas las posibilidades, este Capítulo se centra en la combinación de resinas parcialmente renovables y resinas basadas en silicio, debido al rol de este elemento en la resistencia térmica y a la llama. Particularmente, en capítulos previos se ha descrito en detalle el estado del arte en lo que respecta a benzoxazinas basadas en polisilsesquioxanos, dada su buena compatibilidad con compuestos orgánicos^{88,89,187}. Tal como se detalló anteriormente, el comportamiento mejorado de dichos compuestos en cuanto a resistencia térmica y mecánica en comparación con benzoxazinas convencionales se da principalmente debido a las diferentes formas en las cuales las redes de siloxanos se forman mediante el proceso sol-gel^{95,101}. En el Capítulo 2 de este trabajo se ha descrito en detalle la influencia de las condiciones del proceso sol-gel sobre el desempeño térmico y mecánico y sobre la morfología estructural de los materiales híbridos¹²¹. Los resultados en ese caso han indicado que la morfología, y consecuentemente las propiedades de los materiales entrecruzados, pueden ser prefijadas adecuando las condiciones del proceso sol-gel.

5.2. Objetivos

El objetivo de este capítulo consiste en obtener copolímeros benzoxazina/benzoxazina y benzoxazina/epoxi parcialmente renovables. Se evaluará el efecto de la composición renovable sobre las propiedades de los materiales entrecruzados. Para tal fin: a) se sintetiza y caracteriza mediante RMN un monómero de benzoxazina renovable basado en furano (SA-dfda); b) se estudia la copolimerización de dicho monómero con diferentes resinas con el objetivo de evaluar el desempeño de sistemas copoliméricos biobasados. Las mezclas se preparan a partir de SA-dfda con la resina epoxi convencional basada en bisfenol A (DGEBA); la benzoxazina convencional basada en bisfenol A y anilina (BA-a); y la benzoxazina híbrida presentada en el Capítulo 2 (Sección 2.3.2) basada en polisilsesquioxanos (Pr(BA-3aptms)); c) se investiga el curado de los diferentes sistemas por DSC y se caracterizan los copolímeros entrecruzados por DMTA, TGA y TEM; y d) se clasifica a los materiales desde el punto de vista de la retardancia a la llama, a partir de tests

UL94 y la estimación de índices limitantes de oxígeno (LOI) a partir de los resultados de TGA.

5.3. Experimental

5.3.1. Materiales

Para llevar a cabo el trabajo, se emplearon los siguientes reactivos: bisfenol A (>97%, Sigma Aldrich), anilina (>99.5%, Merck), diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA epoxi, Sigma Aldrich), salicilaldehído (2-hidroxibenzaldehído, Sigma Aldrich), NaBH_4 , 3-(trimetoxisilil)propilamina (95%, Sigma Aldrich), paraformaldehído (>85%, Cicarelli), 1,4-dioxano (>99%, Cicarelli), NaOH (Cicarelli), diclorometano (>99.5%, Cicarelli), etanol (>99%, Cicarelli) y CaH_2 (Sigma Aldrich). Todos los solventes se utilizaron según se recibieron. Por otra parte, se utilizó una diamina basada en furano (DFDA, provista por la Universidad de Drexel, USA) obtenida mediante procedimientos previamente reportados²²⁵, cuya síntesis se describe a continuación.

5.3.2. Síntesis de metilenbis(furan-5,2-diil)dimetanamina (DFDA)

La DFDA se obtuvo a partir de furfurilamina y formaldehído. Para ello, se adicionaron 22,5 g de furfurilamina a un matraz de fondo redondo de 500 ml sumergido en un baño termoestabilizado a temperatura ambiente. Se agregaron lentamente 165 ml de ácido clorhídrico 6M, controlando que la temperatura se mantenga constante. Luego, se incorporaron 9,2 ml de una solución de formaldehído al 35% en peso y la mezcla se dejó reaccionar durante 70 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, se neutralizó el medio de reacción con 166 ml de solución de hidróxido de sodio 6M. Luego, se extrajo el producto con cloroformo. Finalmente, se lavó la fase orgánica con agua destilada obteniendo un 99% de rendimiento de DFDA.

5.3.3. Síntesis de los monómeros de benzoxazina

Se prepararon 3 benzoxazinas diferentes: i) una benzoxazina conteniendo anillos de furano (SA-dfda); ii) la benzoxazina híbrida basada en alcóxidos (BA-3aptms) y su

precursor basado en polisilsesquioxanos (Pr(BA-3aptms)), siguiendo los protocolos experimentales explicados en el Capítulo 2, Secciones 2.3.2 y 2.3.3, respectivamente; y iii) la benzoxazina convencional basada en anilina y bisfenol A (BA-a). La síntesis de esta última se llevó a cabo siguiendo un procedimiento en dos etapas presente en literatura^{81,226} y previamente detallado en el Capítulo 3 (Sección 3.3.3).

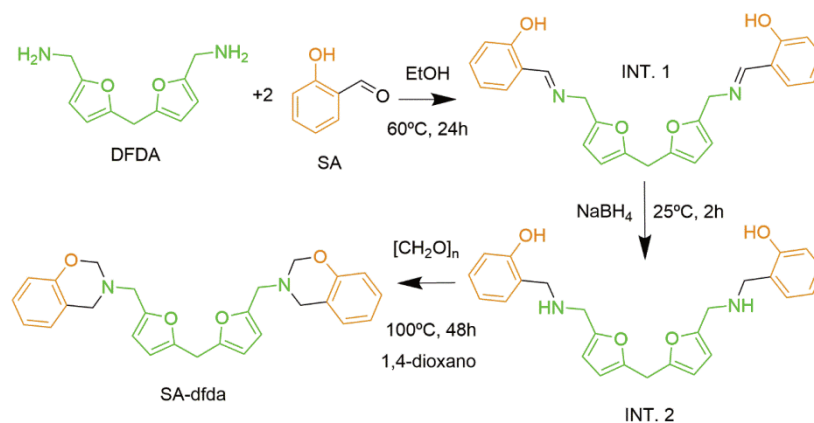
Síntesis de bis(5-((2H-benzo[e][1,3]oxazin-3(4H)-il)metil)furan-2-il)metano (SA-dfda)

Para esta síntesis se llevó a cabo un procedimiento experimental en tres etapas, obteniendo así los compuestos intermedios (INT. 1 y INT. 2) y la benzoxazina deseada SA-dfda (Esquema 5.3).

En un reactor de 3 bocas equipado con agitación magnética se adicionaron DFDA (5 mmol), 2-hidroxibenzaldehído (10 mmol) y etanol (15 ml) y se agitó la mezcla de reacción durante 24 horas a 60°C. Luego, la misma se enfrió a temperatura ambiente y en agitación se añadió lentamente NaBH₄ (4 mmol). La reacción se dio por finalizada a las 2 horas. En una etapa posterior, se eliminó el solvente a vacío, se disolvió el sólido obtenido en diclorometano y se extrajo con agua para remover el reductor, y finalmente se eliminó el solvente a presión reducida. En una etapa final, se adicionó paraformaldehído (23,7 mmol) disuelto en 10 ml de 1,4-dioxano y se agitó la mezcla durante 48 horas a 100°C. Luego de evaporar el solvente del producto resultante, éste se disolvió en diclorometano y se llevaron a cabo tres extracciones con una solución de NaOH 2M. Se recolectó la fase orgánica, se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró a presión reducida hasta la obtención de un sólido marrón.

¹H-NMR, CDCl₃, δ (ppm): 7,10 (1H), 6,98 (1H), 6,84 (1H), 6,74 (1H), 6,23 (1H), 6,10 (1H), 4,81 (2H), 3,99 (1H), 3,90 (2H), 3,78 (2H).

¹³C-NMR, CDCl₃, δ (ppm): 153,67 (s), 151,01 (s), 150,65 (s), 127,75 (s), 127,47 (s), 120,38 (s), 119,93 (s), 115,90 (s), 109,57 (s), 107,18 (s), 81,38 (s), 48,58 (s), 47,50 (s), 26,89 (s).



Esquema 5.3. Síntesis de una benzoxazina basada en DFDA (SA-dfda)

5.3.4. Reacción de entrecruzamiento de las mezclas preparadas

Los copolímeros parcialmente renovables se prepararon a partir de mezclas de SA-dfda con la benzoxazina convencional (SA-dfda/BA-a); SA-dfda con la resina epoxi (SA-dfda/DGEBA); y SA-dfda con el precursor híbrido [SA-dfda/Pr(BA-3aptms)]. Se modificó la composición de las mezclas (Tabla 5.1) a fin de evaluar su efecto sobre las principales propiedades de los materiales finales. Las mismas se disolvieron en diclorometano, seguido de la evaporación del solvente a temperatura ambiente y a presión reducida. Se investigó el proceso de curado de las mezclas por DSC a fin de predecir los perfiles de temperatura de polimerización para obtener buenas conversiones de entrecruzamiento.

Tabla 5.1. Composiciones de los diferentes sistemas preparados (% p/p)

		SA-dfda	DGEBA	BA-a	Pr(BA-3aptms)
Resinas puras	#1	100	-	-	-
	#2	-	-	100	-
	#3	-	-	-	100
Sistema SA-dfda/DGEBA	#4	66	34	-	-
	#5	44	56	-	-
	#6	22	78	-	-
	#7	11	89	-	-
Sistema SA-dfda/BA-a	#8	66	-	34	-
	#9	44	-	56	-
	#10	22	-	78	-
	#11	11	-	89	-
Sistema SA-dfda/Pr(BA-3aptms)	#12	95	-	-	5
	#13	90	-	-	10
	#14	70	-	-	30
	#15*	95	-	-	5
	#16*	70	-	-	30

5.3.5. Preparación y caracterización de los materiales entrecruzados

Se prepararon los materiales entrecruzados a partir de los sistemas que se muestran en la Tabla 5.1, utilizando una prensa hidráulica provista de platos refrigerados. Las muestras se colocaron en un molde de Teflón de 10 mm de largo x 5 mm de ancho x 1,5 mm de espesor y se curaron a 0,5 ton siguiendo el programa de curado: 180°C (2h), 200°C (2h) y 220°C (2h). Adicionalmente, dos de las mezclas basadas en Pr(BA-

3aptms) (muestras #15 y #16) se curaron a la misma presión, pero con el siguiente programa de temperatura: 180°C (2h), 200°C (2h) y 220°C (4h), con el objetivo de estudiar el efecto del post-curado sobre las propiedades térmicas y mecánicas.

5.3.6. Caracterización mecánica, térmica y morfológica de los materiales

Los monómeros fueron caracterizados por RMN y FTIR. En relación a la caracterización de los materiales, ésta involucró propiedades viscoelásticas mediante DMTA, propiedades térmicas mediante TGA y análisis morfológico mediante TEM. Se estimaron los índices limitantes de oxígeno mediante los resultados de TGA (Ecuación 3.1) y se evaluó la retardancia a la llama a partir de tests UL94.

Los equipos de caracterización empleados en este capítulo y las condiciones experimentales fueron previamente detallados en el Capítulo 2 (Sección 2.3.5) y en el Capítulo 3 (Sección 3.3.7).

5.4. Resultados y Discusión

5.4.1. Síntesis y caracterización de BA-a, SA-dfda y BA-3aptms

Para la síntesis de la SA-dfda, se llevó a cabo un procedimiento experimental en tres etapas (Esquema 5.3), el cual se utilizó para minimizar el contenido de oligómeros generados durante la síntesis que produce el procedimiento convencional. En una primera etapa, se obtuvo el intermediario de reacción de tipo imina (INT. 1) por adición de 2-hidroxibenzaldehído y DFDA con un 95% de rendimiento. Luego, se redujo el compuesto resultante in situ con NaBH₄ a temperatura ambiente para obtener el derivado o-hidroxibenzilamina (INT. 2). En la etapa final, se agregaron paraformaldehído y 1,4-dioxano para obtener la benzoxazina (SA-dfda), la cual pudo ser sintetizada con un 90% de rendimiento.

La síntesis de la benzoxazina convencional BA-a se llevó a cabo en un procedimiento en dos etapas presente en literatura^{81,226}, y que fue detallado en el Capítulo 3. En una primera etapa, se obtuvo la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina y luego se sintetizó la

BA-a. Para obtener dicha benzoxazina, se adicionaron 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina, bisfenol A y paraformaldehido, la reacción se llevó a cabo a 100°C durante 3 horas.

Finalmente, el precursor basado en polisilsesquioxano (Pr(BA-3aptms)) se obtuvo mediante un procedimiento en dos etapas, como se muestra en el Esquema 2.5^{47,121}. Primero, se sintetizó el monómero basado en alcoxisilanos (BA-3aptms) siguiendo los lineamientos presentados en el Capítulo 2 (Sección 2.3.2), a partir de paraformaldehido, 3-(trimetoxisilil)propilamina y bisfenol A. En una segunda etapa, el procedimiento sol-gel de la BA-3aptms permitió obtener el precursor de benzoxazina con polisilsesquioxanos en su estructura (Pr(BA-3aptms), Esquema 2.6a). Este proceso consistió en la hidrólisis y condensación selectiva de los grupos alcoxisilano para formar polisilsesquioxanos bajo condiciones ácidas controladas.

La estructura química y pureza de los productos intermedios y los productos finales (SA-dfda, BA-a y BA-3aptms) fueron verificados por RMN de ¹H y ¹³C.

5.4.2. Estudios sobre el curado térmico de los sistemas

Los termogramas de DSC de los diferentes sistemas, y sus principales parámetros se presentan en la Figura 5.1 y en la Tabla 5.2.

El curado por apertura térmica del anillo oxazina de la BA-a ha sido estudiado en trabajos previos⁸¹. Para esta benzoxazina, se puede observar que la apertura del anillo de oxazina comienza alrededor de 200°C (T_{onset}) y una típica exoterma de curado para benzoxazinas difuncionales centrada en 233°C (Figura 5.1a). La reacción de curado de la BA-a a partir de la apertura del anillo inducida térmicamente genera un zwitterión de oxazina, el cual se inserta en la posición *orto* libre, dando lugar a la formación de una red tridimensional basada en puentes de Mannich fenólicos¹³. De manera similar, el mecanismo de curado para la SA-dfda sigue los mismos principios. Adicionalmente en este caso, la posición *para* libre presente en dicha resina podría generar una red basada en puentes de Mannich de tipo arilamina²²⁷. El curado térmico de la SA-dfda es complejo y pueden existir otras reacciones adicionales, asociadas principalmente

con la presencia de la estructura de anillos de furano. En lo que respecta al precursor Pr(BA-3aptms), la reacción de apertura de anillo comienza a 235°C, con un máximo centrado a 270°C (Figura 5.1b). En diversas investigaciones previas^{47,121}, así como también en el Capítulo 2 de este trabajo, se ha podido ver que a elevadas temperaturas ocurren tanto la apertura del anillo de oxazina como así también el proceso sol-gel, generando una estructura química basada en enlaces siloxanos y puentes de Mannich fenólicos.

Tabla 5.2. Parámetros de DSC de los sistemas estudiados

		T _{onset} ^a	T _{max} ^b
SA-dfda	#1	175	206
BA-a	#2	201	233
Pr(BA-3aptms)	#3	235	270
SA-dfda/DGEBA	#4	156	213
	#5	168	223
	#6	170	228
	#7	185	233
SA-dfda/BA-a	#8	180	219
	#9	178	220
	#10	173	227
	#11	187	228
SA-dfda/Pr(BA-3aptms)	#12	-	-
	#13	186	217
	#14	195	221

^aTemperatura inicial de curado a 10 °C/min (°C).

^bTemperatura de máximo de la exoterma de curado a 10 °C/min (°C).

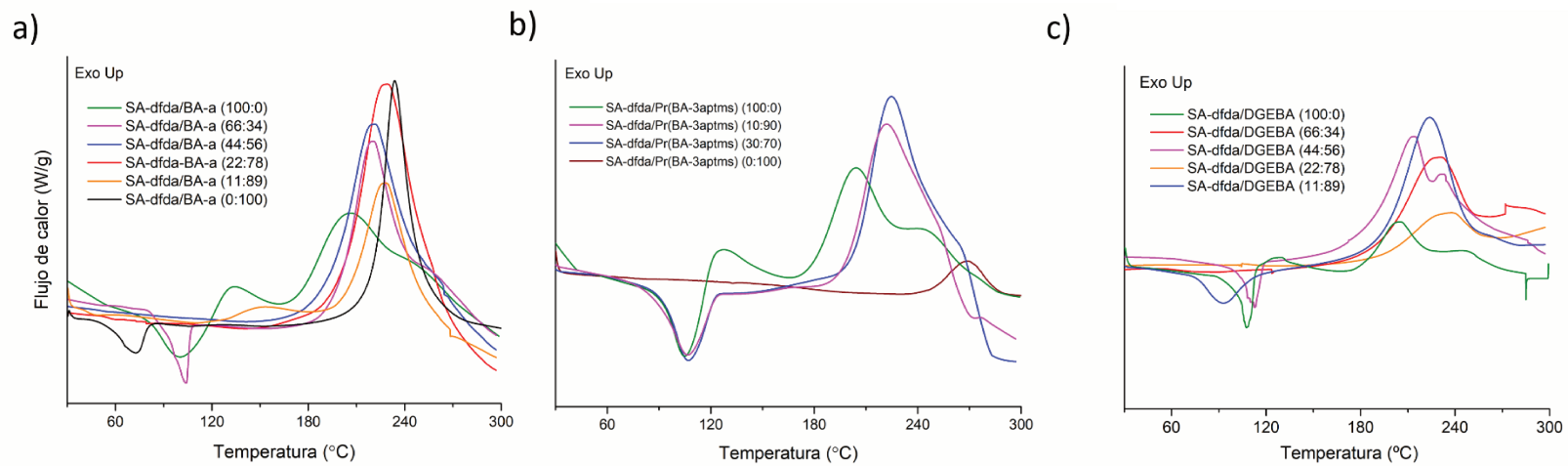
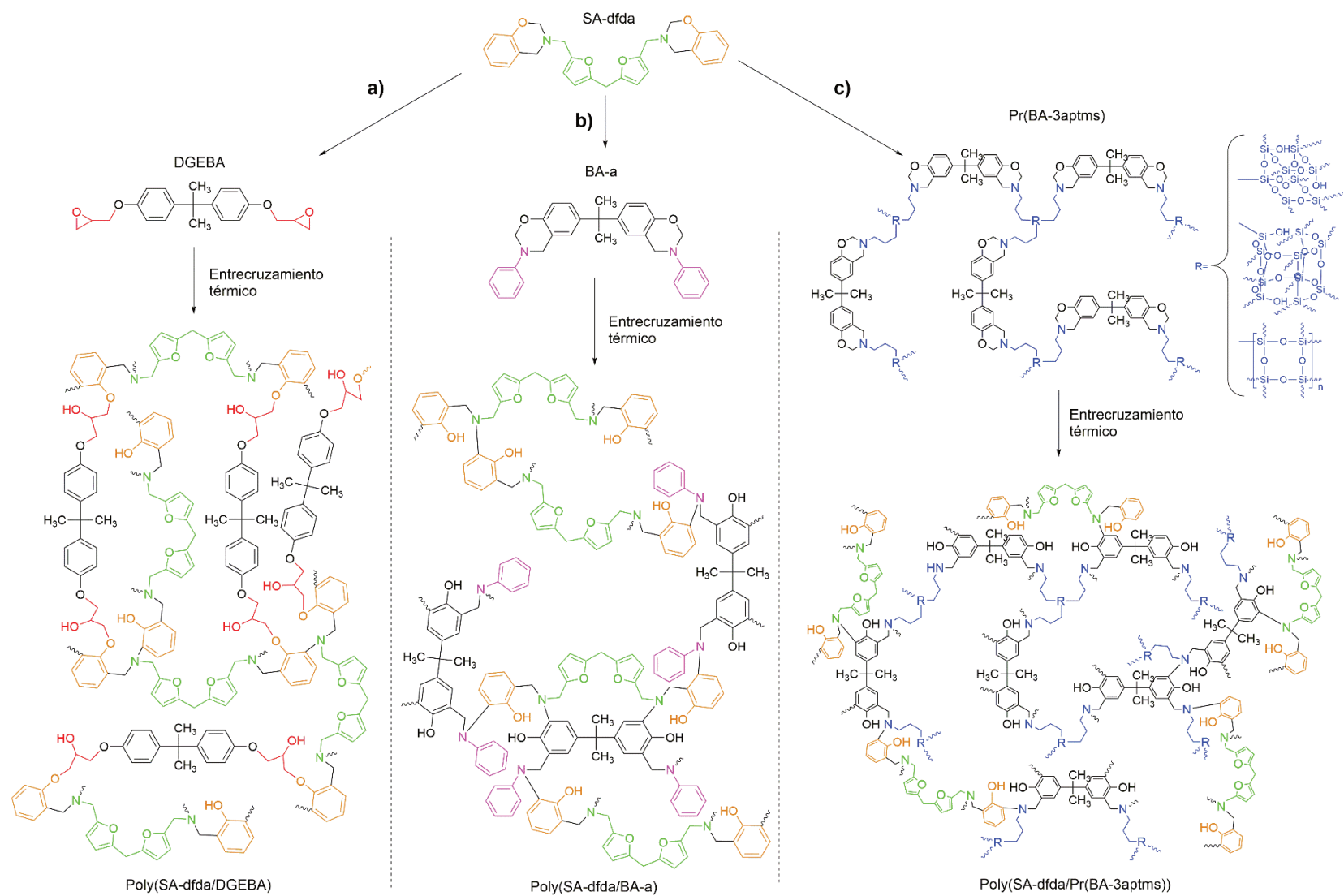


Figura 5.1. DSC de los sistemas: SA-dfda/BA-a (a); SA-dfda/Pr(BA-3aptms) (b); y SA-dfda/DGEBA (c)

Para los sistemas SA-dfda/DGEBA, la temperatura de comienzo de la polimerización (T_{onset}) tiende a incrementar al aumentar el contenido de DGEBA. Este efecto puede ser explicado dado que la apertura del anillo epoxi es promovida por la apertura del anillo de oxazina. Por esta razón, una baja concentración de benzoxazina requiere de mayores temperaturas para que la inserción del zwitterión de oxazina en la posición *orto* libre de la benzoxazina pueda ocurrir, generando posteriormente la apertura de los grupos epoxi y formando de esta manera una estructura entrecruzada basada en puentes de Mannich y puentes éter, respectivamente. De esta forma, la benzoxazina actúa como agente externo de curado para la resina epoxi¹⁸⁶. La presencia de SA-dfda promueve la generación de una matriz polimérica entrecruzada y la apertura de los grupos epoxi presentes del DGEBA.

Para el caso de los sistemas SA-dfda/BA-a, el comportamiento de curado es similar al que se ve para las resinas puras. En este sentido, la reacción de apertura del anillo comienza entre 180 y 200°C, con temperaturas de máxima liberación de calor alrededor de 220°C.

Finalmente, para los copolímeros SA-dfda/Pr(BA-3aptms), una diferencia notoria puede observarse entre las temperaturas del comienzo de la polimerización de cada homopolímero. La elevada T_{onset} en el caso del Pr(BA-3aptms) puede explicarse debido al rol de los grupos siloxano presentes en la estructura, los cuales reducen la movilidad segmental de las cadenas, y consecuentemente mayores temperaturas son necesarias para lograr la apertura del anillo de oxazina. La incorporación de este precursor resulta en un incremento en la temperatura de polimerización comparado con la SA-dfda pura. De los resultados presentados en la Tabla 5.2 es posible notar que la temperatura de máxima liberación de calor (relativa al máximo del pico exotérmico) es mayor a medida que se incrementa la cantidad de precursor utilizado. Este resultado está en concordancia con la caracterización por DSC de los homopolímeros descrita en el primer párrafo de esta sección. En el Esquema 5.4 se ilustran las posibles estructuras químicas formadas de los diferentes copolímeros.



Esquema 5.4. Entrecruzamiento térmico de los sistemas: SA-dfda/DGEBA (a); SA-dfda/BA-a (b); y SA-dfda/Pr(BA-3aptms) (c)

5.4.3. Caracterización termomecánica de los materiales entrecruzados

Los materiales curados presentaron homogeneidad óptica y su color fue marrón claro. Los sistemas SA-dfda/DGEBA exhibieron buena procesabilidad debido a que el contenido de resina epoxi tiende a disminuir la viscosidad de las mezclas. Para el caso de los sistemas conteniendo siloxanos [SA-dfda/Pr(BA-3aptms)], el post-curado se vuelve importante dado que mejora las propiedades mecánicas de los materiales finales.

El comportamiento viscoelástico de las mezclas estudiadas se presenta en la Figura 5.2 y los parámetros más importantes en la Tabla 5.3. Para las mezclas basadas en SA-dfda y DGEBA (Figuras 5.2a y 5.2b), el módulo de almacenamiento (E') aumenta con el incremento de la cantidad de SA-dfda. Este fenómeno está relacionado a los grupos fenólicos que se generan durante la reacción de apertura del anillo de oxazina. En lo que respecta a la T_g , menores valores pudieron observarse con el aumento en la cantidad de DGEBA. Este resultado puede asociarse con el exceso de DGEBA de los sistemas. Dado que el DGEBA no entrecruzado actúa como plastificante, según Chong et al. (2021), la presencia del mismo permite la obtención de materiales con elevada tenacidad¹⁷⁷. Los DMTA de las mezclas SA-dfda/DGEBA #4 (relación en peso 66:34) y #5 (relación 44:56) con elevado contenido de DGEBA no se muestran en el esquema debido a las pobres propiedades mecánicas de los mismos.

Como puede verse para los sistemas SA-dfda/BA-a (Figuras 5.2c y 5.2d), los valores de E' son similares para todos los materiales. La incorporación de la SA-dfda resulta en un incremento en la T_g de los materiales finales, como puede observarse debido al corrimiento de los valores de $\tan \delta_{\text{más}}$ a mayores temperaturas al elevar el contenido de la misma. Este resultado reviste un gran interés dado que los valores de temperaturas de transición vítrea pueden ser prefijados y predichos simplemente variando la composición de las resinas durante la preparación.

Para los copolímeros SA-dfda/Pr(BA-3aptms) (Figuras 5.2e y 5.2f), debe resaltarse que todas las mezclas estudiadas no presentaron cambio en el módulo E' al incrementar la

temperatura, indicando que los sistemas mantienen sus propiedades mecánicas incluso a altas temperaturas. Esto puede atribuirse a la buena resistencia mecánica de los homopolímeros. Para este caso, todos los sistemas de materiales exhibieron valores de T_g superiores a 250°C , en concordancia con los resultados presentados en bibliografía¹²¹. En este aspecto, las *blends* biobasadas adicionadas con el precursor basado en silsesquioxanos en su estructura pueden ser consideradas útiles y de interés para aplicaciones de alto desempeño desde el punto de vista mecánico.

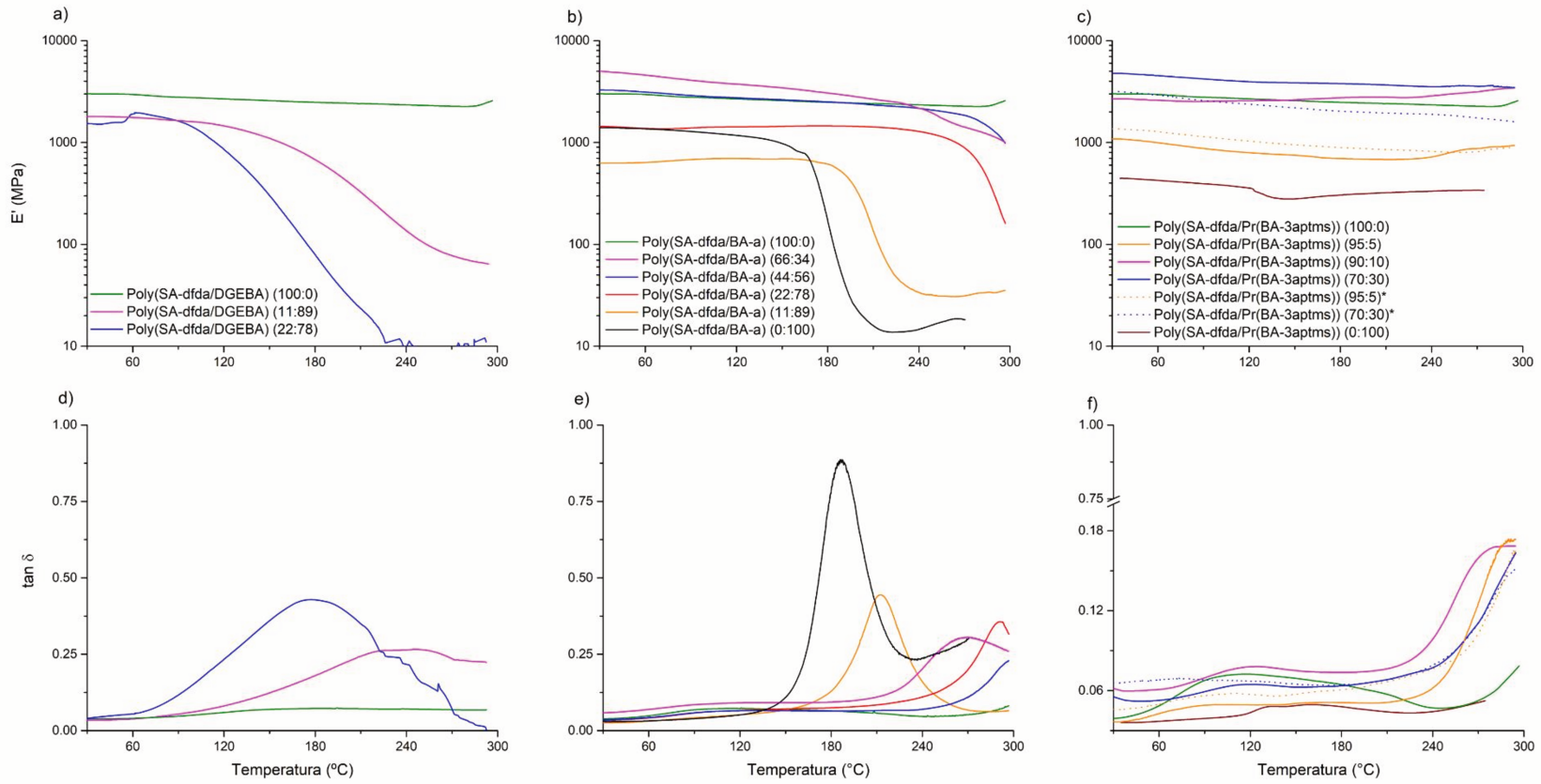


Figura 5.2. DMTA (E' y $\tan \delta$) de los sistemas: SA-dfda/DGEBA (a, d); SA-dfda/BA-a (b, e) y SA-dfda/Pr(BA-3aptms) (c, f)

Tabla 5.3. Propiedades termomecánicas, térmicas y de retardancia a la llama de los sistemas estudiados (las composiciones se detallan en la Tabla 5.1.)

Sistema	TGA					Inflamabilidad		DMTA
	Nitrógeno			Aire				
	T _{10%} ^a	T _{max} ^b	CY ^c	T _{10%} ^a	CY ^b	LOI ^d	UL94	tan δ
#1	344	422	55	375	4	40	V-0	>300
#2	300	316, 455	26	305	0	28	V-0	180
#3	420	510	59	410	22	41	V-0	>300
#4	318	310	40	329	0	33	V-0	240
#5	291	385	27	290	0	28	V-1	180
#6	349	390	21	341	0	26	V-1	-
#7	363	407	16	340	0	24	V-1	-
#8	341	416	50	365	4	37	V-0	>300
#9	357	392	46	345	4	36	V-0	>300
#10	365	352	38	375	4	33	V-0	290
#11	341	365, 452	36	358	4	32	V-0	210
#12	348	433	54	330	2	39	V-0	290
#13	362	409	54	326	7	39	V-0	280
#14	339	410	52	392	6	38	V-0	>300
#15*	363	490	57	354	2	39	V-0	>300
#16*	312	440	51	343	6	38	V-0	>300

^a Temperatura (°C) de 10% de pérdida de peso.

^b Temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso (°C).

^c CY: *char yield* a 800°C (%). ^d LOI cualitativamente estimados mediante la ecuación de Van Krevelen.

5.4.4. Caracterización térmica de los materiales entrecruzados

Las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5 muestran los TGA bajo nitrógeno y aire de los sistemas SA-dfda/DGEBA, SA-dfda/BA-a y SA-dfda/Pr(BA-3aptms), respectivamente.

De los estudios termogravimétricos de los copolímeros SA-dfda/DGEBA tanto en nitrógeno como en aire (Figura 5.3), se puede observar que las temperaturas de 5% y 10% de pérdida de peso, indicativas del comienzo de la degradación del material, se incrementan al elevar el contenido de resina epoxi (DGEBA). Sin embargo, también se puede ver una pérdida de peso muy abrupta con dicho incremento, lo cual puede estar asociado al exceso de epoxi no reaccionado en los sistemas, dado que la resina de DGEBA muestra una pérdida de peso que ocurre aproximadamente a 400°C²²⁸. Por otro lado, de la Figura 5.3a se aprecia también que bajo condiciones inertes los sistemas presentan curvas similares y un único proceso de degradación. Además, los copolímeros ricos en SA-dfda mostraron un incremento en los valores de *char yield*, a saber: 16%, 21%, 27% y 40%, para las muestras con relaciones en peso SA-dfda/DGEBA de 11:89, 22:78, 44:56 y 66:34, respectivamente. Este fenómeno se debe principalmente al elevado contenido de estructuras aromáticas. Resultados similares fueron obtenidos bajo atmósfera de aire, pero en este caso, se observan dos procesos de degradación.

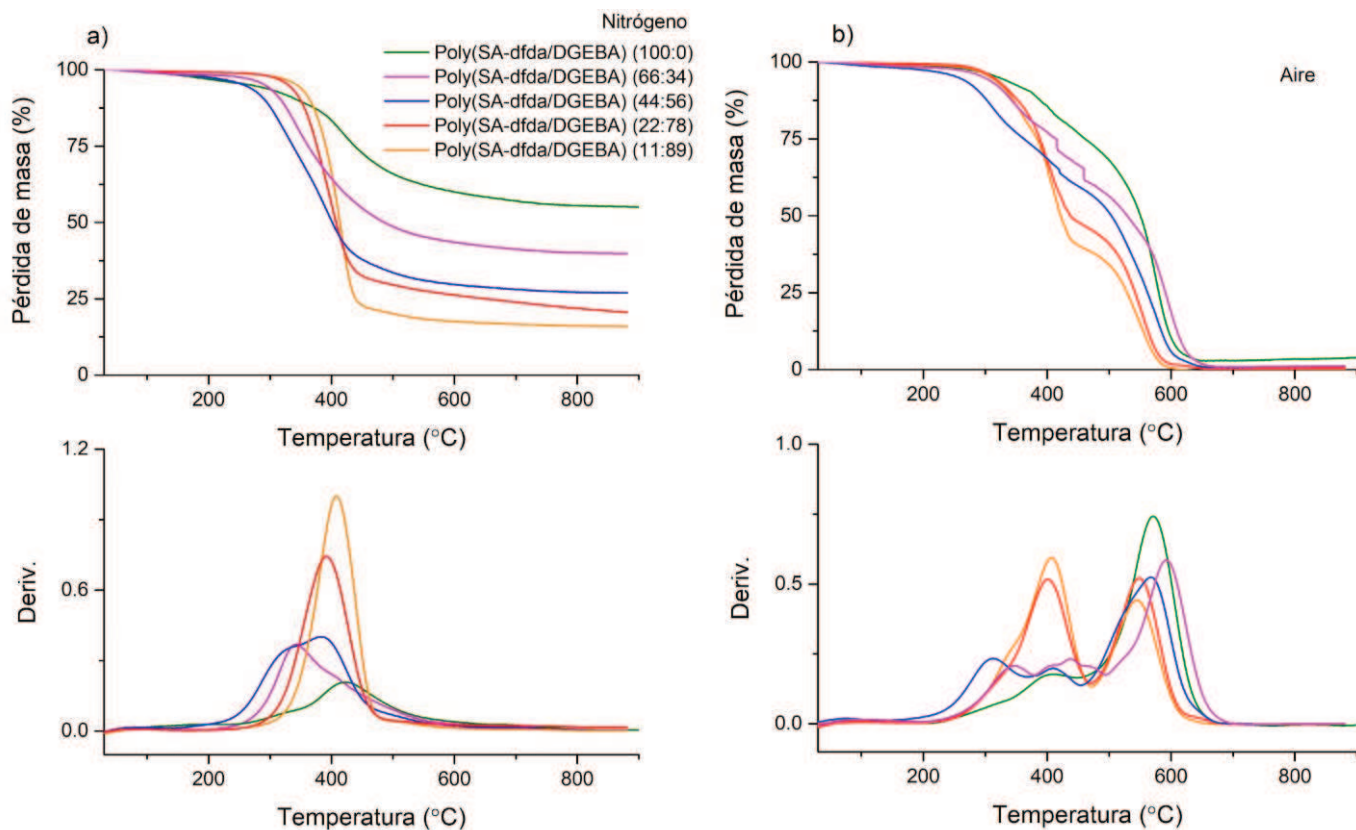


Figura 5.3. TGA en nitrógeno (a) y en aire (b) de los sistemas SA-dfda/DGEBA

Por otra parte, los resultados para los copolímeros de tipo SA-dfda/BA-a se muestran en la Figura 5.4. Para este caso, la estabilidad térmica mejoró al incrementar la cantidad de SA-dfda en los copolímeros. Este efecto puede ser explicado debido a que los anillos de furano en la red tienden a incrementar la densidad de entrecruzamiento de los materiales. En lo que respecta a los valores de *char yield*, los mismos también se vieron incrementados con el contenido de SA-dfda, debido principalmente a la reducción de volátiles y la descomposición del puente $-CH_2-$ presente en la diamina utilizada para preparar la SA-dfda, la cual promueve la formación de una capa protectora de carbón durante la degradación y consecuentemente una disminución en la inflamabilidad del copolímero⁷⁸. En este caso, la mejor estabilidad térmica que se observa con la incorporación de SA-dfda puede atribuirse a las reacciones de post-curado de los anillos de furano, lo que puede traducirse en un aumento en la densidad

de entrecruzamiento de los materiales^{78,223,225}. Estos resultados están en concordancia con los análisis de DMTA y son similares a los observados en atmósfera oxidante.

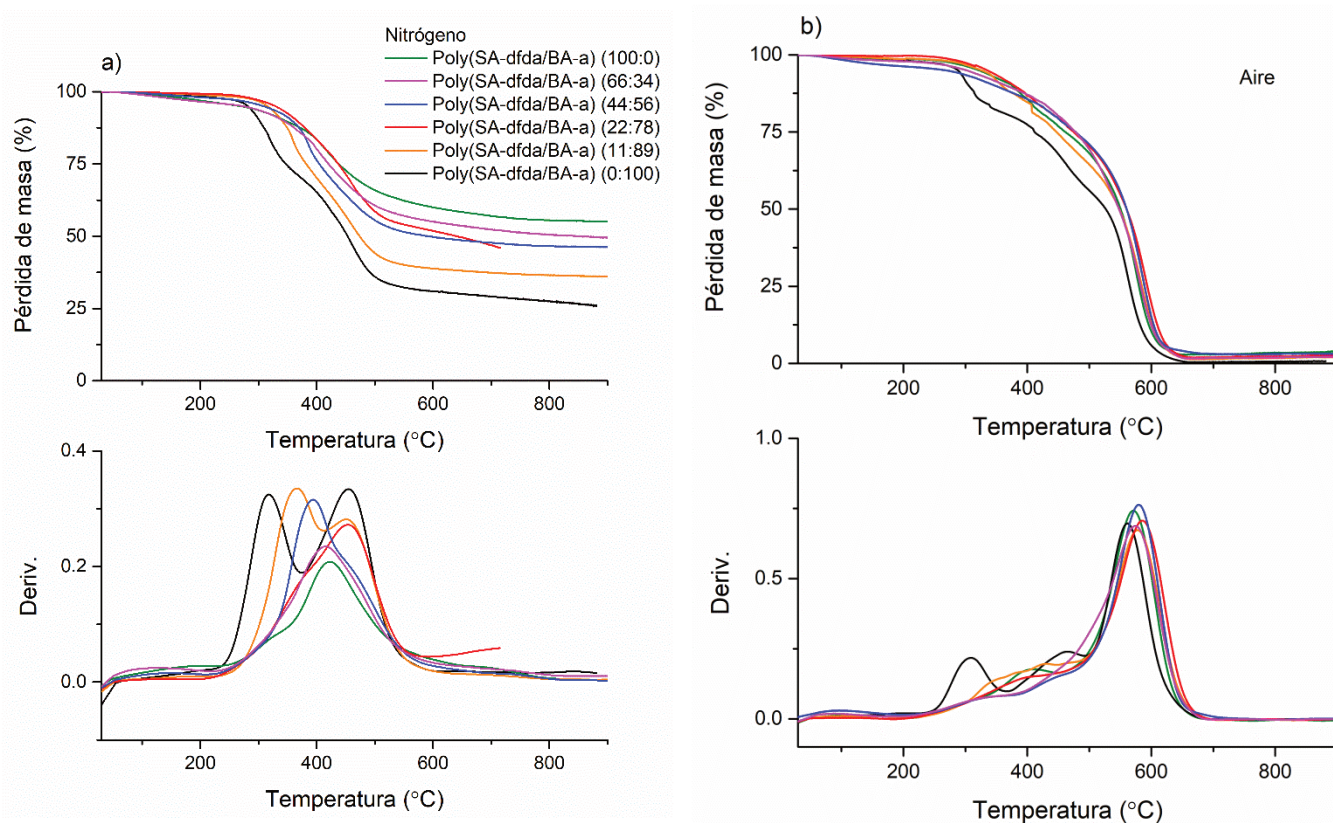


Figura 5.4. TGA en nitrógeno (a) y en aire (b) de los sistemas SA-dfda/BA-a

Para los copolímeros SA-dfda/Pr(BA-3aptms), se puede observar en la Figura 5.5 que todos los sistemas presentan alta estabilidad térmica con pérdidas de peso en nitrógeno por encima de los 270°C. Dentro de todos los sistemas, el material con la mayor resistencia térmica es la Poly(Pr(BA-3aptms)), debido principalmente a la presencia de redes entrecruzadas de polisilsesquioxanos. Sin embargo, para el caso de las mezclas con SA-dfda, la resistencia se ve disminuida al incrementar el contenido de dicho precursor. Este comportamiento atípico puede estar relacionado a un bajo grado de entrecruzamiento del Pr(BA-3aptms) durante el curado, en comparación a la SA-dfda. Esta observación pudo corroborarse mediante las curvas de DSC presentadas anteriormente, que indican que el curado de la SA-dfda comienza antes que el curado del Pr(BA-3aptms). Elevadas temperaturas de curado son necesarias

(encima de 235°C) para curar el precursor híbrido en un grado adecuado. A estas temperaturas, la degradación de la SA-dfda comienza y este fenómeno se traduce directamente en una disminución en la resistencia de los materiales entrecruzados. Este resultado muestra que existe una solución “de compromiso” para curar estos sistemas. Como consecuencia de esta observación, y con el objetivo de mejorar el grado de entrecruzamiento del Pr(BA-3aptms) en los copolímeros, se prepararon dos sistemas iguales al #12 y #13 (5% y 30% p/p del Pr(BA-3aptms), respectivamente), pero con una etapa de post-curado a 220°C de 4hs. Solo el sistema con el menor porcentaje de híbrido (sistema #16) mostró una estabilidad térmica mejorada. Ambos sistemas post-curados (#15 y #16) mostraron dos procesos de degradación similares al precursor Pr(BA-3aptms) puro. Esto puede atribuirse al rol del silicio que se encuentra presente en los copolímeros, el cual puede formar sílice estable que migra hacia la superficie del material, previniendo así la degradación^{47,55}. De los resultados obtenidos puede entonces concluirse que la composición de los *blends* de SA-dfda/Pr(BA-3aptms) debe ser elegida cuidadosamente de manera de preparar materiales estables térmicamente. Es factible obtener buenos grados de curado para el Pr(BA-3aptms) a temperaturas cercanas a la degradación de la SA-dfda. Solo para el caso en el que el Pr(BA-3aptms) es utilizado en baja proporción (5%), las muestras mostraron una buena resistencia térmica. En el caso del desempeño de los materiales bajo atmósfera oxidante, debe notarse que la incorporación del precursor híbrido resulta en una mejora en la estabilidad térmica y en un aumento en el *char yield*, lo que es indicativo de la formación de una capa protectora basada en sílice incluso en aire.

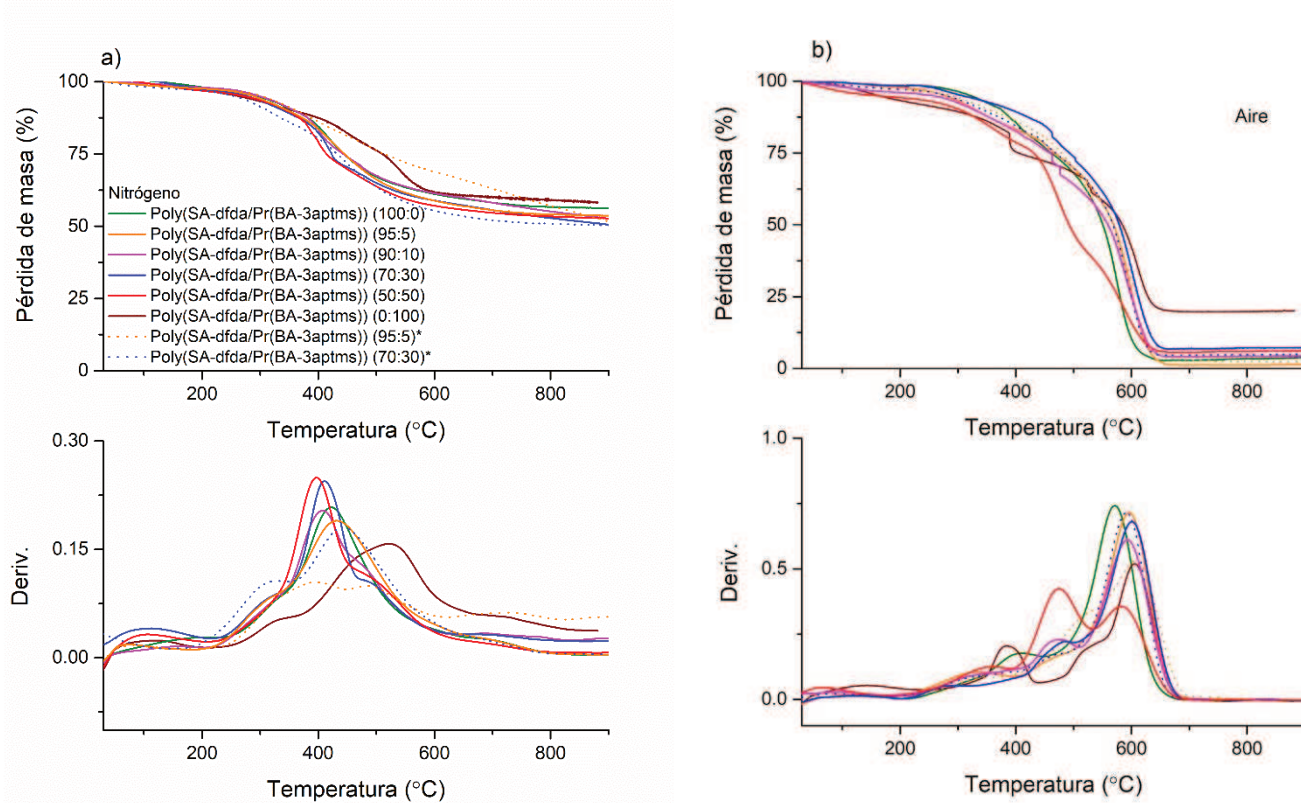


Figura 5.5. TGA en nitrógeno (a) y en aire (b) de los sistemas SA-dfda/Pr(BA-3aptms)

Finalmente, los valores de LOI estimados a partir del TGA y los resultados del test UL94 (Tabla 5.3) mostraron que los materiales presentan un buen comportamiento retardante a la llama con buenas características de auto-extinción (V-0 y V-1).

5.4.5. Caracterización morfológica por TEM de los copolímeros SA-dfda/Pr(BA-3aptms)

Con el objetivo de comprender mejor el rol del precursor basado en polisilsesquioxanos sobre la morfología de los copolímeros SA-dfda/Pr(BA-3aptms), se tomaron micrografías de TEM a 10000x para las muestras #1 (SA-dfda pura) y #12 (SA-dfda/Pr(BA-3aptms), 5% p/p del precursor híbrido, post-curada a 220°C durante 2hs), y los resultados se muestran en las Figuras 5.6a y 5.6b, respectivamente.

Para el caso del homopolímero parcialmente renovable, se pudo observar una morfología homogénea, lo cual está en concordancia con una típica red de

benzoxazina entrecruzada. Sin embargo, se puede ver que la presencia del Pr(BA-3aptms) ocasiona una modificación morfológica, que se observa por la presencia de dos fases con morfología diferenciada en las micrografías (Figura 5.6b). Dichas fases están relacionadas a la falta de miscibilidad entre el Pr(BA-3aptms) y la SA-dfda, es decir la Fase 1 presenta una morfología de tamaño nanométrico laminar, como fue reportado en los previos capítulos; mientras que la Fase 2 exhibe una morfología con *nanoclusters* inorgánicos de silsesquioxanos.

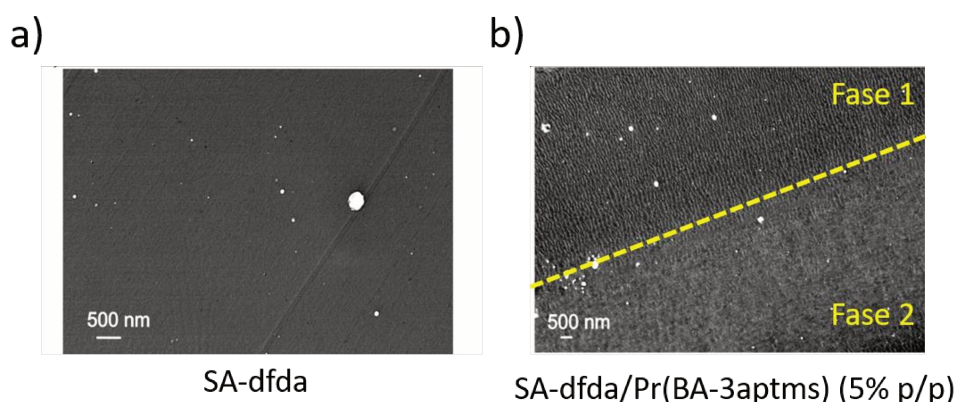


Figura 5.6. Micrografías de TEM de los sistemas SA-dfda (a) y SA-dfda/Pr(BA-3aptms), 5% p/p (b)

Adicionalmente, se estudió la influencia de la composición de los sistemas y su post-curado mediante el análisis microscópico de las muestras #14 (SA-dfda/Pr(BA-3aptms), 30% p/p de precursor, post-curada 2hs), #12 (SA-dfda/Pr(BA-3aptms), 5% p/p de precursor, post-curada 2hs) y #15 (SA-dfda/Pr(BA-3aptms), 5% p/p de precursor, post-curada 4hs). En este caso, las micrografías correspondientes a la fase rica en polisilsesquioxanos se obtuvieron a 20000x y se muestran en la Figura 5.7a, 5.7b y 5.7c, respectivamente.

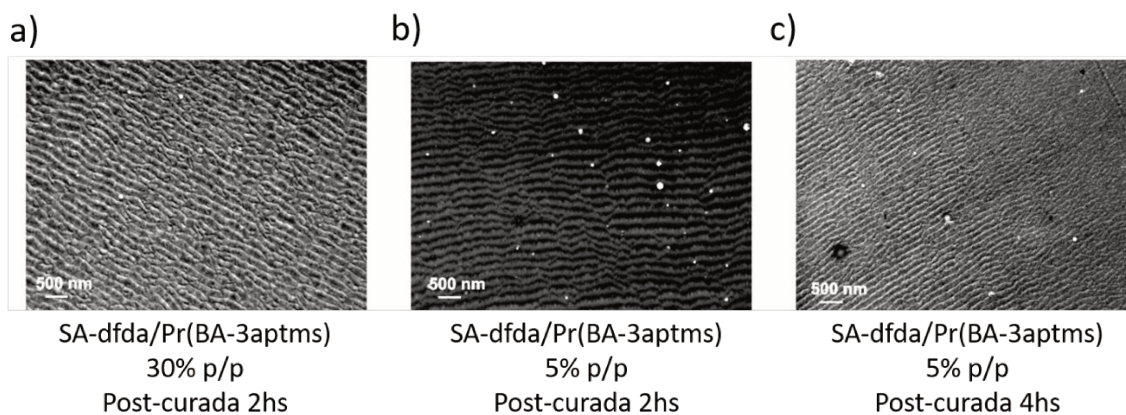


Figura 5.7. Micrografías de TEM de los sistemas #14 (a) y #12 (b) y #15 (c)

En lo que respecta a la influencia de la composición sobre la morfología de los materiales entrecruzados, se observó una modificación en el tamaño de la estructura laminar presente. Particularmente, el tamaño más grande está presente en la muestra #14, debido al elevado contenido de Pr(BA-3aptms) en comparación con el sistema #12 (Figuras 5.7a y 5.7b, respectivamente). Además, la etapa de post-curado modifica la morfología como puede verse al comparar las Figuras 5.7b y 5.7c. Como se mencionó previamente, a elevadas temperaturas, el proceso sol-gel continúa, generando un incremento en la densidad de las estructuras de polisilsesquioxanos. Estos resultados se traducen en un cambio de morfología y están en concordancia con las propiedades térmicas y termomecánicas de los materiales, las cuales se vieron mejoradas en los materiales post-curados.

Finalmente, la Figura 5.8 tiene por objeto resumir las principales propiedades de interés de todos los sistemas para visualizar sus características en función del contenido de la bioresina SA-dfda.

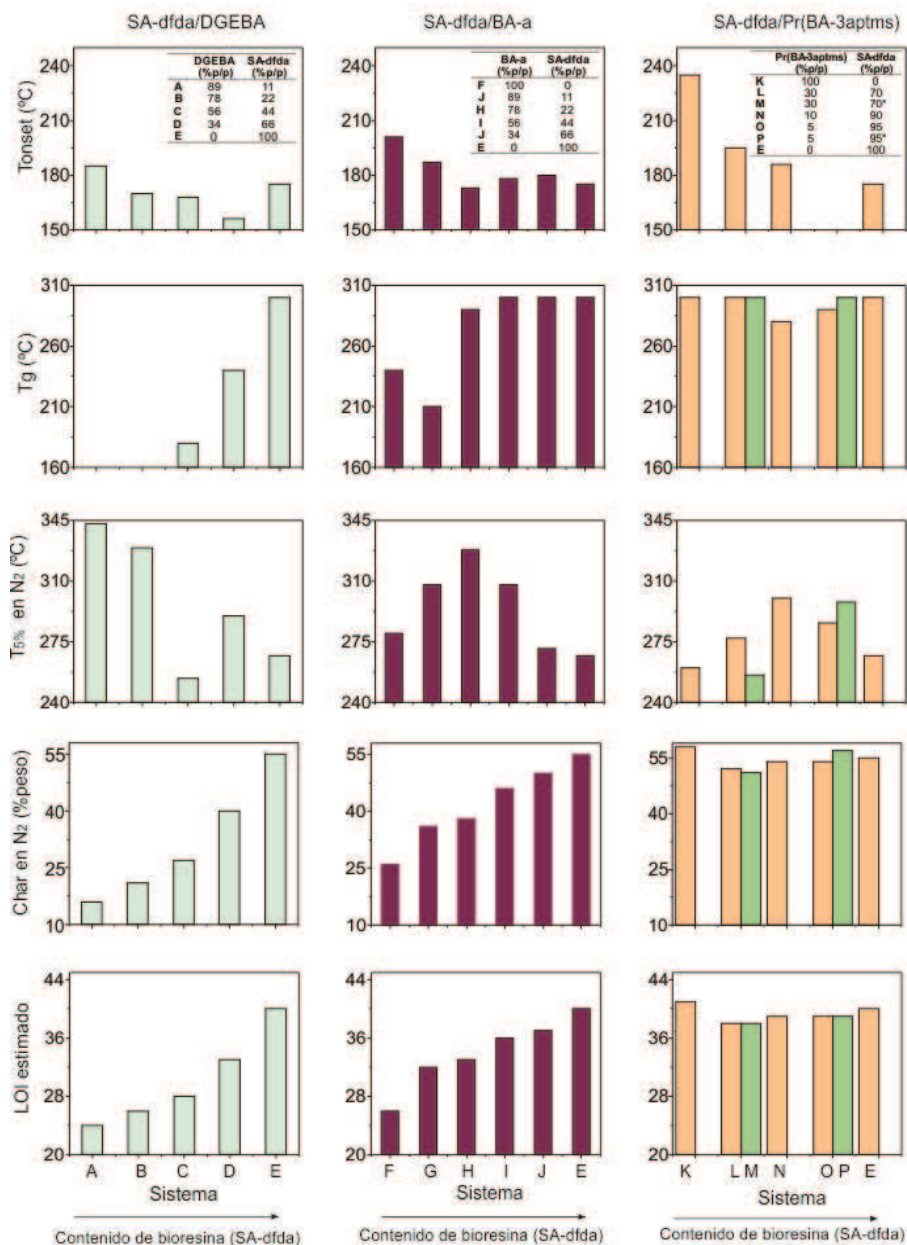


Figura 5.8. Principales propiedades de los copolímeros estudiados en función del contenido de SA-dfda

Respecto a los sistemas SA-dfda/DGEBA, la T_g se incrementa mediante la incorporación de la benzoxazina biobasada. Adicionalmente, la presencia del DGEBA ocasiona una mejora en la resistencia térmica de los polímeros entrecruzados.

Para el caso de los copolímeros benzoxazina/benzoxazina, particularmente SA-dfda/BA-a, a nivel general todas las propiedades estudiadas presentan una mejora con

la presencia de la bioresina. En este aspecto, se requieren bajas temperaturas de curado para generar redes entrecruzadas al incrementar el contenido de la misma. Sin embargo, desde el punto de vista tecnológico, la mejor estabilidad térmica, descrita por los valores de $T_{5\%}$ en nitrógeno, se obtiene con un contenido de SA-dfda de 20% p/p aproximadamente. Esto muestra un buen efecto sinérgico de ambas resinas al preparar mezclas para obtener copolímeros de tipo benzoxazina/benzoxazina parcialmente renovables con buen desempeño térmico.

Resultados similares a los descritos en el párrafo anterior se observan para los sistemas híbridos SA-dfda/Pr(BA-3aptms), en los cuales un incremento en el contenido de la resina biobasada resulta en menores temperaturas de polimerización. Desde el punto de vista termomecánico, todos los materiales mostraron buen desempeño, debido a las elevadas T_g de las resinas puras. En cuanto a estabilidad térmica refiere, las mezclas mostraron mejor desempeño al ser comparadas con las resinas puras, indicando un mayor grado de curado en los materiales finales. Sin embargo, la presencia de los dominios inorgánicos de polisilsesquioxanos tiende a generar una separación de fases a escala nanométrica, la cual tiene una influencia directa en las propiedades estudiadas. En consecuencia, para obtener materiales con buen desempeño, bajos contenidos de polisilsesquioxanos son preferidos. Por otro lado, las condiciones del proceso sol-gel pueden ser preferencialmente elegidas con el objetivo de mejorar las propiedades finales de este tipo de copolímeros.

5.5. Conclusiones

En este capítulo, se prepararon diferentes copolímeros basados en una benzoxazina parcialmente renovable (SA-dfda), una resina epoxi (DGEBA) y una benzoxazina (BA-a) convencional y el precursor híbrido basado en silicio presentado en el Capítulo 2 (Pr(BA-3aptms)). Se evaluaron tanto el comportamiento de dichos sistemas frente al curado térmico, las propiedades térmicas y viscoelásticas así como también el desempeño frente a la inflamabilidad de los materiales entrecruzados.

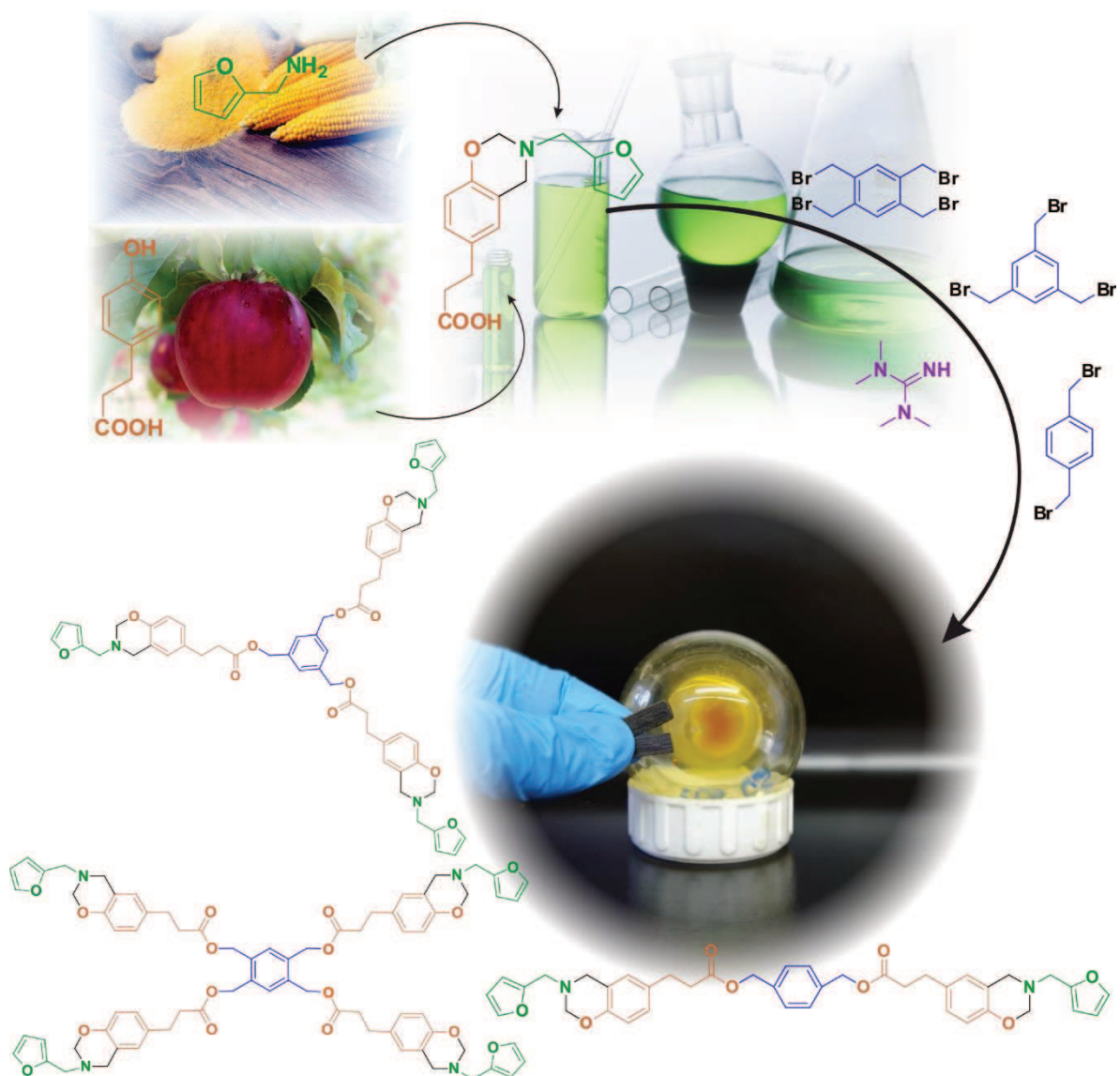
Para los sistemas basados en SA-dfda y DGEBA, se ha podido concluir que la incorporación de esta última resina debe ser elegida cuidadosamente de manera de lograr la apertura el anillo epoxi de la misma. Los sistemas con un elevado contenido de benzoxazina biobasada mostraron un elevado grado de polimerización, sin la necesidad del empleo de un catalizador externo para lograr la polimerización del DGEBA, y a su vez buena procesabilidad.

Los sistemas benzoxazina/benzoxazina (SA-dfda/BA-a) presentaron una mejora en la estabilidad térmica con el incremento de la fracción renovable, dada por el incremento en las temperaturas de descomposición y los valores de *char yield*. Además, las propiedades viscoelásticas (temperatura de transición vítrea y resistencia mecánica) se vieron mejoradas con la incorporación de la SA-dfda en los copolímeros, respecto al homopolímero de benzoxazina convencional.

Por otra parte, los copolímeros híbridos SA-dfda/Pr(BA-3aptms) también mostraron buen comportamiento frente a la llama y una mejora en el desempeño térmico y mecánico, pero solamente al emplear bajos contenidos del precursor Pr(BA-3aptms) (>10%). Además, la morfología de estos copolímeros estudiada por TEM, mostró una dependencia según las condiciones del proceso sol-gel previamente fijadas, la composición de los copolímeros y la etapa de post-curado. En este caso, las condiciones experimentales del proceso sol-gel permitieron la formación de dominios laminares de polisilsesquioxanos.

Finalmente, las mezclas estudiadas en el presente trabajo pueden ser empleadas para aplicaciones de alto desempeño respecto a resistencia térmica y mecánica. Sin embargo, las condiciones de preparación y sobre todo la composición deben ser meticulosamente elegidas de manera de obtener una buena procesabilidad y buenos materiales parcialmente biobasados, con alto valor agregado.

Capítulo 6 – Benzoxazinas multioxazinas renovables y su aplicación como retardantes a la llama



6.1. Introducción

En el aspecto concerniente a los fenoles renovables basados en biomasa para la síntesis de precursores de polibenzoxazinas, el ácido florético (Esquema 5.1d) resulta una alternativa interesante, dado que puede ser extraído mediante el tratamiento de la floretina, tanto química como enzimáticamente. El mismo se encuentra en las hojas de los árboles de manzana. Además, otra vía de obtención consiste en la hidrogenación del ácido *p*-coumárico obtenido de la lignina⁷⁶.

Este compuesto fenólico contiene en su estructura química un grupo ácido carboxílico. La presencia de este grupo funcional es de utilidad para la obtención de nuevas clases de monómeros de benzoxazina bioderivados. A su vez, este grupo también puede actuar como catalizador catiónico ocasionando una disminución en la temperatura de polimerización de las resinas y, a elevadas temperaturas, participa como punto de entrecruzamiento adicional^{140,229,230}. En este aspecto, Comí et al. han sintetizado benzoxazinas monofuncionales a partir de la reacción del ácido florético y la anilina, obteniendo materiales con excelentes propiedades térmicas⁷⁰. A su vez, Kirubakaran et al. han empleado este ácido como reactivo para la síntesis de una benzoxazina basada en furfurilamina, con baja temperatura de polimerización. Al igual que en el estudio anterior, los materiales obtenidos presentaron buenas propiedades térmicas²³¹. La furfurilamina (Esquema 5.2) usualmente se emplea con el objetivo de mejorar ciertas propiedades de los polímeros termoestables ya que el anillo de furano puede actuar como un punto adicional de entrecruzamiento durante el curado, como fue explicado en el Capítulo 5. Este compuesto ha surgido como un reemplazo verde de las aminas primarias derivadas del petróleo, dado que éstas últimas suelen ser usualmente dañinas para la salud^{223,232-234}.

En otro aspecto, según el estudio de Trejo-Machín et al. (2017), el ácido florético ha podido ser utilizado en combinación con polietilenglicol para obtener precursores fenólicos oligoméricos, los cuales se combinaron con furfurilamina para obtener benzoxazinas con cadenas de polietilenglicol en su estructura²²⁹. En este sentido, los

estudios de Adjaoud et al. (2021) han permitido describir el efecto catalítico del empleo de aminas terciarias en la reacción de esterificación durante la síntesis de benzoxazinas²³⁵.

La limitación en la obtención de multifenoles y/o multiaminas biobasados o derivados de fuentes naturales ha restringido el desarrollo de monómeros de benzoxazina multioxazina. En este capítulo, se presenta una estrategia eficiente y novedosa para la síntesis de precursores de polibenzoxazinas multifuncionales biobasados mediante la esterificación de carboxilos con haluros orgánicos, asistida por 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) como promotor. Dado el carácter de súper base ($pK_a = 12,3$) de la TMG, este compuesto ha encontrado numerosas aplicaciones en la transferencia genética y la síntesis orgánica²³⁶⁻²³⁹. En este contexto, la sustitución nucleofílica entre halógenos y ácidos carboxílicos suele llevarse a cabo en condiciones suaves, es decir, a temperatura ambiente^{237,240}. De esta manera, se reducen los gastos energéticos de los procesos al no precisar de fuentes de calor externas para obtener las resinas. Por otro lado, numerosas investigaciones respectivas a esta reacción en particular centraron su atención en el efecto de los solventes, las condiciones de reacción y la estructura química de los compuestos halogenados. Los resultados mostraron que se trata de una ruta de síntesis efectiva y rápida, que permite obtener productos con elevada pureza y las reacciones suelen presentar conversiones altas²⁴¹. Recientemente, esta reacción ha sido aplicada para la obtención de polimetacrilatos, monómeros basados en ácidos grasos y polímeros tanto lineales como hiperramificados^{240,242,243}. La simpleza y eficiencia de esta ruta de síntesis la hace una alternativa interesante para obtener una gran variedad de monómeros con diferente funcionalidad.

Desde el punto de vista de los solventes orgánicos usados en la síntesis de monómeros de benzoxazina, hoy por hoy los esfuerzos se centran en el empleo de solventes derivados de fuentes naturales en un 100%. Dentro de esta área aparecen el polietilenglicol^{213,231}, etanol, acetato de etilo¹⁹⁶ e incluso eutécticos basados en urea²⁴⁴. En particular, el 2-metiltetrahidrofurano (Me-THF) ha surgido como una alternativa

Los resultados obtenidos en este capítulo fueron publicados en una revista científica internacional²⁴⁸: Forchetti et al. 2021, *Tetramethyl guanidine-assisted synthesis and thermal crosslinking of multifunctional benzoxazine monomers based on natural phloretic acid* – Journal of Polymer Science (2021) – DOI: 10.1002/pol.20210533

6.3. Experimental

6.3.1. Materiales

Los siguientes reactivos fueron adquiridos de Sigma Aldrich: ácido 3-(4-Hidroxifenil) propiónico (ácido florético), 1,1,3,3-Tetrametilguanidina (TMG), 1,3,5-Tris(bromometil)benceno (Bn₃Br), α,α' -Dibromo-p-xileno (Bn₂Br), 1,2,4,5-Tetrakis(bromometil)benceno (Bn₄Br), furfurilamina, anilina, paraformaldehído y 2-Metiltetrahidrofurano renovable (MeTHF). Por otra parte, 1,4-dioxano y tolueno fueron provistos por Cicarelli. Se purificaron todos los solventes por métodos standard.

6.3.2. Síntesis de ácido 3-(3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazin-6- il) propiónico (PA-a) (Esquema 6.2a)

La síntesis del primer precursor mono-oxazina se llevó a cabo mediante un proceso en dos etapas, previamente reportado en la literatura^{70,226}. Como primer paso, se sintetizó triazina (1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina) como precursor a partir de anilina y paraformaldehído, explicado en el Capítulo 3, Sección 3.3.3.

Para la síntesis del monómero PA-a (Esquema 6.2a), se adicionaron 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (8 mmol), paraformaldehído (2,6 mmol), ácido florético (2,6 mmol) y 250 ml de 2-metiltetrahidrofurano (MeTHF) en un reactor de fondo redondo de 500 ml equipado con un condensador y agitación magnética. Se calentó gradualmente la mezcla de reacción hasta 75°C durante 16 horas. El producto resultante se filtró, se concentró y purificó por recristalización dos veces usando dietil éter, obteniendo un sólido fino de color amarillo. Finalmente, el mismo se secó bajo vacío, obteniendo un 95% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , tetrametilsilano (TMS), δ ppm): 2,62 (2H, t, $\underline{\text{CH}_2\text{-Ar}}$), 2,85 (2H, t, $\underline{\text{CH}_2\text{-COO}}$), 4,60 (2H, s, $\text{Ar-}\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$), 5,33 (2H, s, $\text{O-}\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$), 7,28–6,73 (8H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 29,8 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 35,8 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 50,4 ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$), 79,4 ($\text{O-CH}_2\text{-N}$), 117,0 (Ar), 118,3 (Ar), 120,8 (Ar), 121,5 (Ar), 126,4 (Ar), 127,7 (Ar), 129,3 (Ar), 132,5 (Ar), 148,4 (Ar), 152,8 (Ar), 178,0 (C=O).

6.3.3. Síntesis de ácido 3-furfuril-3-(3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazin-6-il) propiónico (PA-fa) (Esquema 6.2b)

La síntesis del segundo precursor mono-oxazina se llevó a cabo siguiendo los lineamientos reportados en la literatura²³¹ (Esquema 6.2b). Para ello, se incorporó furfurilamina (2,5 mmol), paraformaldehído (5 mmol), ácido florético (2,5 mmol) y 50 ml de 1,4-dioxano en un reactor de fondo redondo de 100 ml equipado con un condensador y agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó, se subió gradualmente la temperatura hasta 100°C y la reacción de dio por finalizada a las 16 horas. El producto resultante se purificó por recristalización dos veces empleando dietil éter como solvente y luego se secó a presión reducida, obteniendo un polvo anaranjado claro, con un 85% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , tetrametilsilano (TMS), δ ppm): 2,7 ppm (2H, t, $\underline{\text{CH}_2\text{-COOH}}$), 2,9 ppm (2H, t, $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$), 3,9 ppm (2H, s, $\text{N-}\underline{\text{CH}_2\text{-Ar}}$), 4,1 ppm (2H, s, $\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$), 4,9 ppm (2H, s, $\text{O-}\underline{\text{CH}_2\text{-N}}$), 6,3–7,5 ppm (6H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 30,4 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 34,8 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 53,0 ($\text{N-CH}_2\text{-furano}$), 56,4 ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$), 80,4 ($\text{O-CH}_2\text{-N}$), 110,4 (furanos aromático), 110,6 (furanos aromático), 121,0 (Ar), 128,3 (Ar), 130,8 (Ar), 131,5 (Ar), 142,2 (furanos aromático), 147,7 (furanos aromático), 155,5 (Ar), 174,4 (C=O).

6.3.4. Síntesis de Benzoxazinas Multifuncionales (Esquema 6.3)

La Tabla 6.1 presenta las concentraciones de reactivos utilizadas para la síntesis de monómeros de benzoxazinas multioxazinas, y el Esquema 6.3 describe el mecanismo general de síntesis. Para obtener las benzoxazinas multifuncionales se disolvió el

precursor de benzoxazina (PA-a o PA-fa) en 2,5 ml de solvente respectivo y se incorporó en un reactor de fondo redondo de 100ml, provisto de agitación magnética, a temperatura ambiente (25°C). Luego, se adicionó TMG y la mezcla se dejó reaccionar durante 2 minutos, para posteriormente adicionar el reactivo orgánico halogenado respectivo según el caso, previamente disuelto en 2,5 ml del solvente de reacción. La reacción se llevó a cabo a 25°C hasta observar la formación de una sal de color blanco. La mezcla resultante se disolvió en acetato de etilo y esta solución orgánica se lavó una vez con solución acuosa de NaOH (5% p/p) y dos veces con agua destilada. Finalmente, la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y el solvente se eliminó a presión reducida. Las estructuras de los monómeros se verificaron por RMN y FTIR y las señales características se muestran a continuación.

Tabla 6.1. Condiciones de reacción empleadas en la obtención de benzoxazinas multifuncionales

	Bn(PA-a) ₂	Bn(PA-fa) ₂	Bn(PA-fa) ₃	Bn(PA-fa) ₄
PA-a	2 mmol	-	-	-
PA-fa	-	2 mmol	3 mmol	4 mmol
TMG	2 mmol	2 mmol	3 mmol	4 mmol
Bn ₂ Br	1 mmol	1 mmol	-	-
Bn ₃ Br	-	-	1 mmol	-
Bn ₄ Br	-	-	-	1 mmol
Solvente	Me-THF	1,4-dioxano	1,4-dioxano	1,4-dioxano
Tiempo de reacción	3 hs	4 hs	4 hs	4 hs

Bn(PA-a)₂ (1,4-fenilenbis(metilen)bis(3-(3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)

Rendimiento: 96%; FTIR (cm⁻¹): 1750 (C=O, stretching (v_s)), 1510 v(C=C_{Ar}, v_s), 1305 (CH₂, oxazina), 1228 (C-O-C, v_{as}, oxazina), 1150 (C-N-C, v_{as}, anillo oxazina) y 930 (N-CH₂-O, oxazina).

¹H-NMR (CDCl₃, tetrametilsilano (TMS), δ ppm): 2,62 (4H, t, CH₂-CH₂-C=O), 2,85 (4H, t, Ar-CH₂-CH₂), 4,56 (4H, s, N-CH₂-Ar), 5,08 (4H, s, N-CH₂-Ar), 5,32 (4H, s, N-CH₂-O), 6,69-7,30 (20H, m, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 30,5 (CH₂-Ar), 34,2 (CH₂-CO), 59,4 (Ar-CH₂-N), 66,2 (Ar-CH₂-O), 92,5 (O-CH₂-N), 111,5 (Ar), 114,3 (Ar), 120,4 (Ar), 121,8 (Ar), 127,3 (Ar), 128,1 (Ar), 129,5 (Ar), 131,4 (Ar), 140,4 (Ar), 149,8 (Ar), 154,5 (Ar), 173,1 (C=O).

Bn(PA-fa)₂ (1,4-fenilenbis(metilen)bis(3-(3-(furan-2-ilmetil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)

Rendimiento: 94%, FTIR (cm⁻¹): 1750 (C=O, v_s); 1617 (C-O, v_s, anillo furano); 1510 (C=C_{Ar}, v_s, anillo oxazina); 1440 (C-H, v_s, anillo furano); 1228 (C-O-C, v_{as}, anillo oxazina); 1150 (C-N-C, v_{as}, anillo oxazina); 1010 (C-O, v_s, anillo furano); 930 (N-CH₂-O, anillo oxazina); y 763 (C-H, anillo furano).

¹H-NMR (CDCl₃, tetrametilsilano (TMS), δ ppm): 2,60 (4H, t, CH₂-CH₂-C=O), 2,83 (4H, t, Ar-CH₂-CH₂), 3,87 (4H, s, N-CH₂-Ar), 3,93 (4H, s, Ar-CH₂-N), 4,82 (4H, s, N-CH₂-O), 5,06 (4H, s, O-CH₂-Ar), 6,19 (2H, d, CH-CH-C), 6,30 (2H, m, CH-CH-CH), 6,67-7,22 (10H, m, Ar-H), 7,37 (2H, m, O-CH-CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 30,2 (CH₂-Ar), 36,1 (CH₂-CO), 48,2 (furan-CH₂-N), 49,5 (Ar-CH₂-N), 65,8 (Ar-CH₂-O), 81,7 (O-CH₂-N), 108,9 (furan), 110,2 (Ar), 116,5 (Ar), 119,5 (Ar), 127,3 (Ar), 127,7 (Ar), 128,3 (Ar), 132,6 (Ar), 136,0 (Ar), 142,6 (furan), 151,6 (furan), 152,4 (Ar), 172,7 (C=O).

Bn(PA-fa)₃ (bencen-1,3,5-triiltris(metilen)tris(3-(3-(furan-2-ilmetil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)

Rendimiento: 92%, FTIR (cm⁻¹): 1750 (C=O, v_s); 1617 (C-O, v_s, anillo furano); 1510 (C=C_{Ar}, v_s, anillo oxazina); 1440 (C-H, v_s, anillo furano); 1228 (C-O-C, v_{as}, anillo oxazina); 1150 (C-N-C, v_{as}, anillo furano); 1010 (C-O, v_s, anillo furano); 930 (N-CH₂-O, anillo oxazina); y 763 (C-H, anillo furano).

¹H-NMR (CDCl₃, tetrametilsilano (TMS), δ ppm): 2,64 (4H, t, CH₂-CH₂-C=O), 2,86 (4H, t, Ar-CH₂-CH₂), 3,89 (4H, s, N-CH₂-Ar), 3,95 (4H, s, Ar-CH₂-N), 4,84 (4H, s, N-CH₂-O), 5,10 (4H, s, O-CH₂-Ar), 6,23 (2H, d, CH-CH-C), 6,32 (2H, m, CH-CH-CH), 6,70-7,24 (10H, m, Ar-H), 7,40 (2H, m, O-CH-CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 30,2 (CH₂-Ar), 36,0 (CH₂-CO), 48,2 (furan-CH₂-N), 49,5 (Ar-CH₂-N), 65,7 (Ar-CH₂-O), 81,7 (O-CH₂-N), 108,9 (furan), 110,2 (Ar), 116,5 (Ar),

119,5 (Ar), 127,3 (Ar), 127,6 (Ar), 128,3 (Ar), 132,6 (Ar), 136,8 (Ar), 142,6 (furano), 151,5 (furano), 152,3 (Ar), 172,6 (C=O).

Bn(PA-fa)₄ (bencen-1,2,4,5-tetrailtetrakis(metilen)tetrakis(3-(3-(furan-2-ilmetil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-6-il)propanoato)

Rendimiento: 93%, FTIR (cm⁻¹): 1750 (C=O, v_s); 1617 (C-O, v_s, anillo furano); 1510 (C=C_{Ar}, v_s, anillo oxazina); 1440 (C-H, v_s, anillo furano); 1228 (C-O-C, v_{as}, anillo oxazina); 1150 (C-N-C, v_{as}, anillo oxazina); 1010 (C-O, v_s, anillo furano); 930 (N-CH₂-O, anillo oxazina); y 763 (C-H, anillo furano).

¹H-NMR (CDCl₃, tetrametilsilano (TMS), δ ppm): 2,53 (4H, t, CH₂-CH₂-C=O), 2,91 (4H, t, Ar-CH₂-CH₂), 3,70 (4H, s, N-CH₂-Ar), 3,76 (4H, s, Ar-CH₂-N), 5,01 (4H, s, N-CH₂-O), 5,09 (4H, s, O-CH₂-Ar), 6,26 (2H, d, CH-CH-C), 6,46 (2H, m, CH-CH-CH), 6,82-7,22 (10H, m, Ar-H), 7,65 (2H, m, O-CH-CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 30,8 (CH₂-Ar), 34,1 (CH₂-CO), 53,0 (furano-CH₂-N), 56,3 (Ar-CH₂-N), 66,0 (Ar-CH₂-O), 82,4 (O-CH₂-N), 110,0 (furano), 111,2 (Ar), 121,1 (Ar), 127,5 (Ar), 128,3 (Ar), 130,4 (Ar), 131,3 (Ar), 139,6 (Ar), 142,1 (furano), 148,6 (furano), 155,5 (furano), 173,6 (C=O).

6.3.5. Reacciones de Entrecruzamiento

Las benzoxazinas multifuncionales se curaron en una prensa hidráulica equipada con platos calefaccionados. Las resinas se incorporaron en moldes de Teflon de 15 mm de longitud x 5,5 mm de ancho x 1,5 mm de espesor y se curaron bajo presión (0,25 ton) según el siguiente programa de curado: 140°C durante 10 minutos, 180°C durante 1 hora, 200°C durante 1 hora y 220°C durante 2 horas.

6.3.6. Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos

El análisis de la estructura molecular de las resinas se realizó mediante RMN y FTIR. Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Varian 400 con una frecuencia de 400MHz. Se disolvieron 10 mg de cada muestra en 0,6 ml de CDCl₃ y se

utilizó tetrametilsilano (TMS) como standard interno. En lo que respecta al FTIR, las medidas se tomaron en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, equipado con accesorios de reflectancia difusa (rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} con resolución de 2 cm^{-1}). En este caso, se mezclaron 5 mg de muestra sólida con KBr (100 mg) y se prepararon pellets mediante presión. En lo que concierne a las muestras líquidas, las mismas se disolvieron en diclorometano y se suspendieron en ventanas de KBr.

Los análisis dinámicos calorimétricos (DSC) se llevaron a cabo en un DSC Mettler Toledo 821e. Las muestras se sometieron a una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un rango de 30 a 300°C , bajo un flujo de N_2 de 20 ml/min.

El comportamiento viscoelástico de los materiales se evaluó a partir de un DMTA TA Instruments RSA G2. Se testearon probetas de 5 mm x 4 mm x 1 mm en modo de flexión en 3 puntos en un rango de temperatura de 30 a 300°C , con una rampa de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, una frecuencia fija de 1 Hz y una deformación de 0,043%.

Para los estudios termogravimétricos (TGA), se utilizó un equipo de análisis térmico Mettler Toledo TGA/SDTA 815e. El análisis se realizó en atmósfera inerte (N_2 , 50 ml/min) en un rango de temperatura de 30 a 900°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A partir de la Ecuación 3.1 y los resultados de *char yield* a 800°C , se estimaron valores del índice limitante de oxígeno para cada uno de los materiales (LOI).

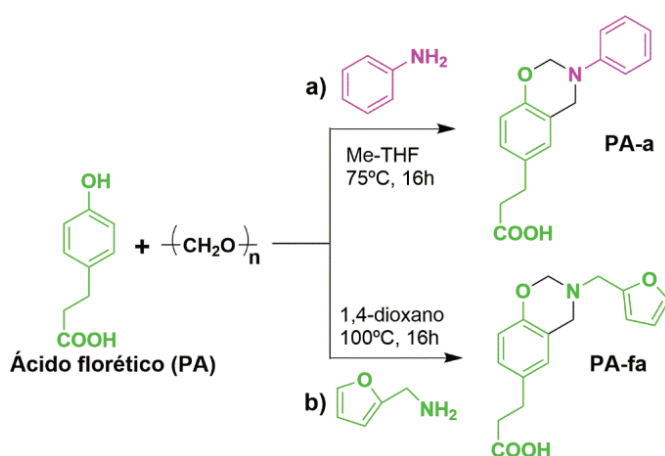
Adicionalmente, se llevó a cabo un test de ignición UL94 para los materiales. En este método, el material se colocó en posición vertical y se lo sometió a una llama. Los mismos se clasificaron en V-0, V-1, V-2 o sin clasificación dependiendo su comportamiento. El método se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D3801.

El equipamiento utilizado en este capítulo fue provisto por la Universitat Rovira i Virgili, de la ciudad de Tarragona, España. Las determinaciones se llevaron a cabo en el marco de una Estancia de Investigación en el Grupo SusPol de dicha institución.

6.4. Resultados y Discusión

6.4.1. Síntesis y caracterización de benzoxazinas multifuncionales

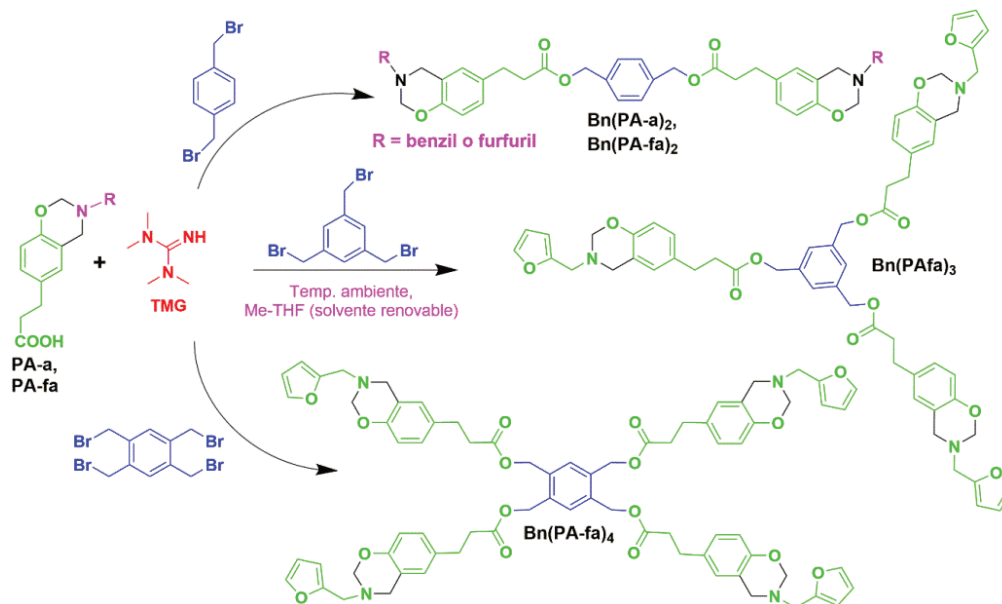
Se obtuvieron cuatro benzoxazinas multifuncionales en un método en dos etapas. Primero, se prepararon dos precursores de benzoxazina a partir de ácido florético y anilina (Esquema 6.2a); y ácido florético y furfurilamina (Esquema 6.2b), de acuerdo a los procedimientos experimentales descritos previamente por Comí et al. (2013)⁷⁰ y Kirubakaran et al. (2020)²³¹, respectivamente.



Esquema 6.2. Síntesis del precursor PA-a (a); y síntesis del precursor PA-fa (b)

En una etapa posterior, se hicieron reaccionar los grupos carboxilo de los precursores de benzoxazina con di-, tri- y tetra-bromuros (Bn₂Br, Bn₃Br y Bn₄Br, respectivamente) mediante la reacción de esterificación promovida por TMG, obteniendo di-, tri- y tetra-benzoxazinas (Esquema 6.3). Para llevar a cabo dicha reacción y, considerando la solubilidad y reactividad de los reactivos (precursores, TMG y bromuros), se seleccionaron solventes de bajo impacto ambiental, tales como metiltetrahidrofurano, y condiciones ambientales de reacción, obteniendo rendimientos de producto final superiores al 90%. Se verificaron las estructuras de los mismos mediante FTIR y RMN. En el caso de los espectros de IR de las cuatro benzoxazinas multifuncionales, se pudieron observar las señales de absorción características del anillo de oxazina a 1510, 1228 y 930 cm⁻¹, así como también las señales

de los enlaces éster a 1750 cm^{-1} . Adicionalmente, para las benzoxazinas con sustituyentes furano, los espectros mostraron las siguientes bandas: 1617 , 1440 , 1010 y 763 cm^{-1} , asignadas a los grupos C-O, C-H, C-O y C-H, respectivamente.



Esquema 6.3. Síntesis de benzoxazinas multifuncionales a partir de la esterificación promovida por TMG

En lo que concierne a los resultados de RMN, tanto de protón como de carbono, se pudo observar las señales características de las benzoxazinas y su elevada pureza. Como ejemplo representativo, la Figura 6.1 muestra el espectro de $^1\text{H-NMR}$ de los monómeros Bn(PA-a)₂ (a) y Bn(PA-fa)₂ (b) y las señales se pueden identificar como sigue: i) desde 2,5 a 3 ppm corresponden al hidrógeno metileno, ii) entre 5,1 y 4 ppm a los hidrógenos O-CH₂-N y Ar-CH₂-N, respectivamente, iii) a 5,2 ppm al hidrógeno metileno entre los grupos éster y aromáticos, y iv) desde 6 a 7,5 ppm a los grupos aromáticos del furano y el benceno.

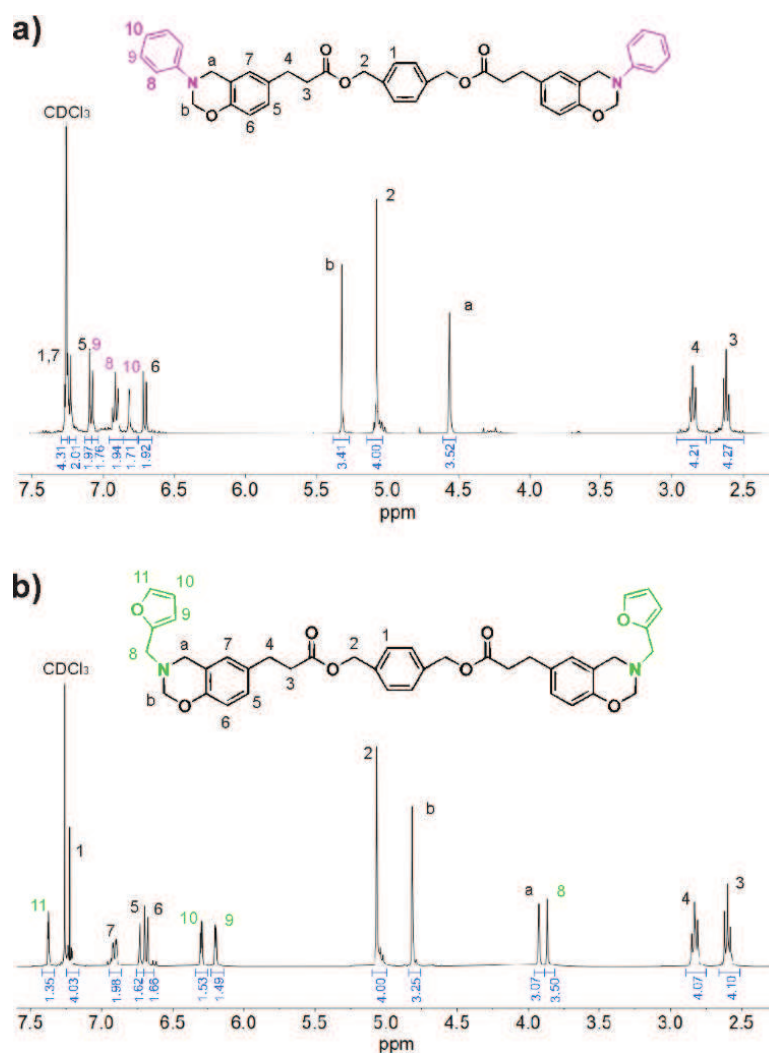


Figura 6.1. ^1H -RMN de las benzoxazinas difuncionales: $\text{Bn}(\text{PA-a})_2$ (a) y $\text{Bn}(\text{PA-fa})_2$ (b)

6.4.2. Curado térmico de los monómeros multioxazina

Luego de la síntesis, se investigó el curado térmico de los monómeros mediante DSC y FTIR. La Figura 6.2 muestra el análisis calorimétrico por DSC de las cuatro nuevas benzoxazinas y los parámetros más importantes se muestran en la Tabla 6.2. El análisis de la benzoxazina difuncional derivada de anilina ($\text{Bn}(\text{PA-a})_2$) presenta una exoterma de curado centrada a 235°C , la cual es característica del curado autocatalítico de los monómeros de benzoxazina¹⁶⁰. Para el caso de las benzoxazinas basadas en furfurilamina ($\text{Bn}(\text{PA-fa})_2$, $\text{Bn}(\text{PA-fa})_3$, $\text{Bn}(\text{PA-fa})_4$), se pudo detectar dos picos exotérmicos. Este comportamiento no solamente está asociado a los sitios reactivos

del oxígeno y del nitrógeno (dado su carácter de base de Lewis) y la posición *orto*- del anillo oxazina, sino también a la reactividad de la posición C5 del anillo de furano, debido al efecto electronegativo del átomo de oxígeno^{79,230,249}. Estos resultados están en concordancia con estudios previos realizados recientemente²⁰⁷. De acuerdo a los mecanismos de polimerización por apertura del anillo propuestos en literatura^{190,193,250}, se puede asumir que a elevadas temperaturas el enlace -O-CH₂-N- de la 1,3-benzoxazina sufre una ruptura que genera zwitteriones intermediarios de oxazina. Luego, estas especies se unen preferentemente a la posición *orto*- libre del ión fenóxido, así como también al carbono C5 del anillo de furano, mediante una sustitución electrofílica aromática, para formar una estructura entrecruzada con enlaces de Mannich y furfuril. A su vez, una estructura del tipo fenoxi puede formarse a bajas temperaturas, la cual sufre un re-arreglo a temperaturas mayores de 160°C hacia una estructura fenólica más estable, tal como se describió en el Capítulo 1 (Sección 1.2.4). El mecanismo de entrecruzamiento se ilustra en el Esquema 6.4. Adicionalmente, la Figura 6.2 muestra que la temperatura a la cual comienza el curado (T_{onset}) es más baja para las benzoxazinas basadas en furfurilamina en comparación al monómero obtenido a partir de anilina, exhibiendo una diferencia de temperaturas de *onset* de 60°C. Dado que el curado de una benzoxazina es de carácter autocatalítico, la basicidad y los efectos electrónicos y estéricos de los sustituyentes amino afectan de manera significativa la estabilidad de las especies intermediarias protonadas. La menor estabilidad térmica de las especies basadas en furano en comparación con las basadas en anilina puede deberse a la presencia del átomo de oxígeno electronegativo²⁵⁰. Por otra parte, es importante destacar que la T_{onset} disminuye al incrementar el número de anillos de oxazina unidos a la estructura aromática central de las moléculas, es decir, la Bn(PA-fa)₂, Bn(PA-fa)₃ y Bn(PA-fa)₄ presentan T_{onset} de 140, 135 y 120°C, respectivamente (Tabla 6.2). La disminución en la temperatura de comienzo de la polimerización para el caso de la Bn(PA-fa)₄ no solamente está relacionada a la mayor concentración de grupos de benzoxazina por molécula sino

también a la proximidad espacial de dichos grupos, permitiendo una mejor interacción entre anillos cercanos^{190,193}.

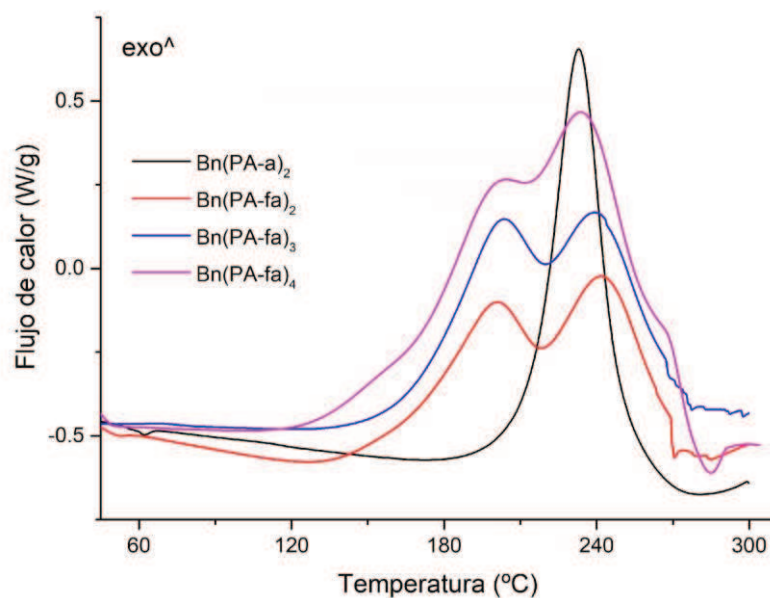


Figura 6.2. Termogramas de DSC de las benzoxazinas multifuncionales sintetizadas

Tabla 6.2. Parámetros de DSC de las benzoxazinas multifuncionales sintetizadas y T_g de sus respectivos polímeros entrecruzados

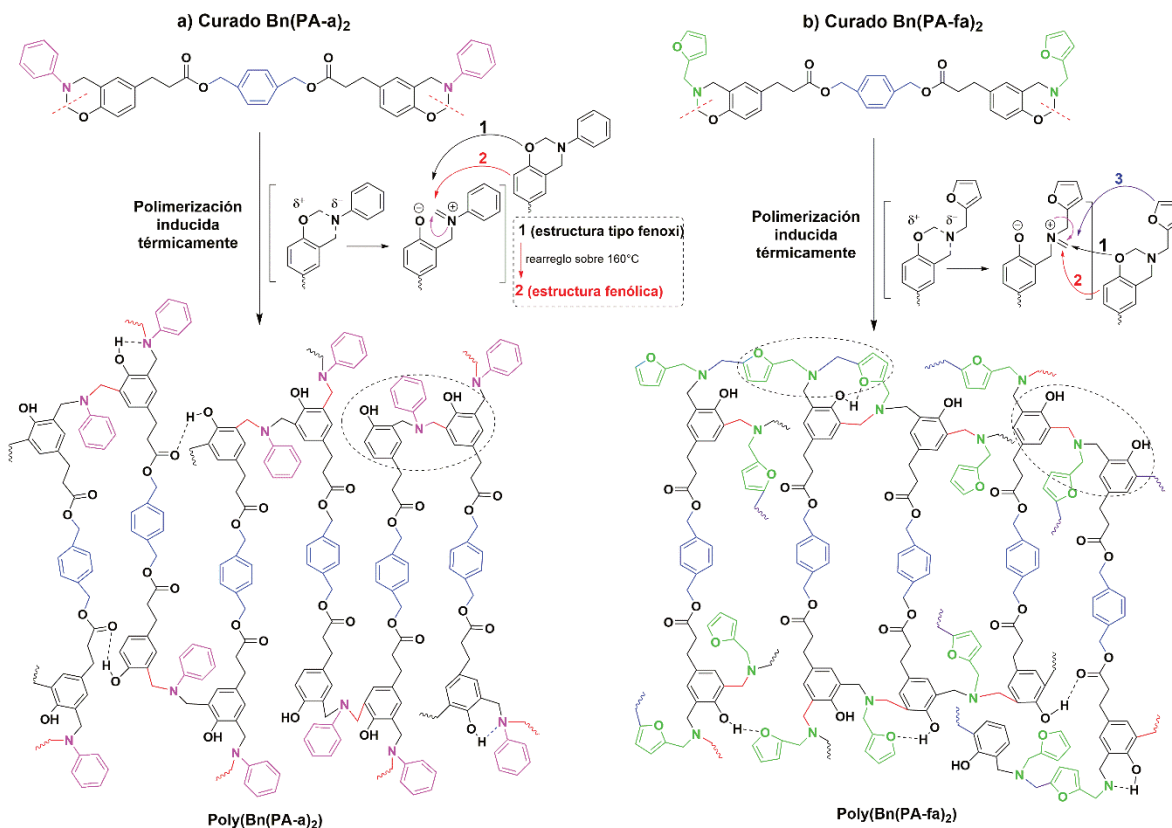
Benzoxazina	Parámetros de DSC				T_g (°C)
	T_{onset}^a (°C)	T_{max1}^b (°C)	T_{max2}^b (°C)	ΔH^{oc} (kJ/mol)	$\tan \delta_{max}^d$
Bn(PA-a) ₂	195	-	233	135,1	245
Bn(PA-fa) ₂	140	203	242	159,1	250
Bn(PA-fa) ₃	135	203	239	260,3	260
Bn(PA-fa) ₄	120	190	230	345,6	240

^a Temperatura inicial de entrecruzamiento (10°C/min).

^b Temperatura de máxima liberación de calor (10°C/min).

^c Entalpía de reacción por mol de benzoxazina.

^d Factor de pérdida obtenido por DMTA de las resinas entrecruzadas.



Esquema 6.4. Polimerización térmica de Bn(PA-a)₂(a) y Bn(PA-fa)₂ (b)

Por otro lado, se monitoreó el curado de las resinas Bn(PA-a)₂ y Bn(PA-fa)₂ mediante FTIR (Figuras 6.3a y 6.3b, respectivamente). Los espectros se tomaron durante el programa de curado descrito en la Sección 6.3.5. Para la Bn(PA-a)₂, los espectros *a* hasta *j* muestran una disminución de las absorbancias características a 930 cm⁻¹, indicando la apertura del anillo de oxazina. Como consecuencia de dicha apertura, puede observarse también una disminución progresiva de la banda a 1510 cm⁻¹, atribuida al esqueleto aromático 1,2,3-trisustituido y la aparición de una nueva banda a 1490 cm⁻¹, correspondiente al esqueleto aromático 1,2,3,5-tetrasustituido⁸¹. Esto es indicativo de la formación de puentes de Mannich de tipo fenólico. Por otro lado, también las bandas presentes a 1650 y 3380 cm⁻¹ muestran la formación de una red entrecruzada.

Para la resina basada en furfurilamina (Bn(PA-fa)₂), las bandas características de los anillos oxazina y furano presentan una disminución progresiva con el tiempo y la

temperatura (espectros *a* a *j*). En lo que respecta al espectro *c*, las bandas características del anillo de oxazina a 930 y 1510 cm^{-1} disminuyen, y las bandas a 1440 y 763 cm^{-1} correspondientes a los grupos C-O y C-H del anillo de furano también decrecen. Esto puede deberse a la apertura del anillo de oxazina y la posterior unión en la posición C5 del sustituyente furano. Además, la banda centrada a 1010 cm^{-1} muestra un corrimiento, debido a la formación de enlaces de tipo puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno del furano y los grupos hidroxilo, tal como se ilustra en el Esquema 6.4. En el espectro *d*, nuevas bandas superpuestas a 1620 y 1490 cm^{-1} aparecen, asociadas a la formación de puentes de Mannich fenólicos y de anillos bencénicos 1,2,3,5-tetrasustituidos, respectivamente. Estos resultados confirman la formación de una red entrecruzada mediante puentes de Mannich fenólicos y puentes de furfurilamina, confirmando así las observaciones del DSC.

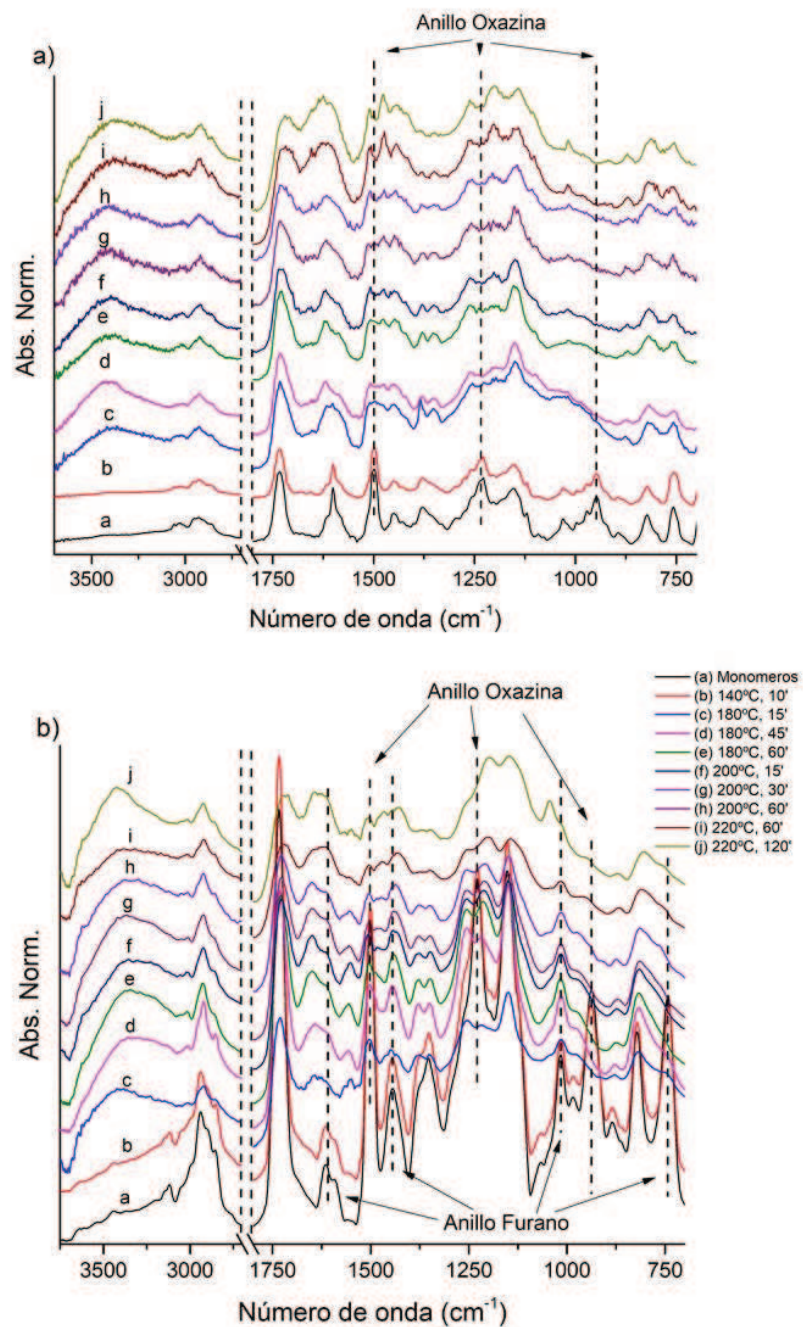


Figura 6.3. Espectro de FTIR de Bn(PA-a)₂ (a) y Bn(PA-fa)₂ (b)

6.4.3. Entrecruzamiento y caracterización termomecánica de las benzoxazinas obtenidas

Tomando ventaja de estos resultados, se curaron las cuatro nuevas benzoxazinas a presión (0,25 ton), empleando una prensa hidráulica y el programa de temperatura

descrito en la Sección 6.3.5. A partir de este proceso, se obtuvieron probetas de 15 x 5,5 x 1,5 mm³. La respuesta viscoelástica de las polibenzoxazinas multifuncionales entrecruzadas se estudió mediante DMTA y la Figura 6.4 muestra los resultados obtenidos. A partir de los valores de módulo de almacenamiento en la región del *plateau* gomoso es factible estimar de manera cualitativa la densidad de entrecruzamiento de un polímero entrecruzado. En este caso, la polibenzoxazina basada en anilina [Poly(Bn(PA-a)₂)] presenta el menor módulo de almacenamiento, debido posiblemente a la ausencia de puntos de entrecruzamiento adicionales de tipo furfuril. Como también se puede ver, la Poly(Bn(PA-a)₂) exhibe un pequeño incremento en el valor del módulo a temperaturas mayores a 260°C, lo cual puede estar relacionado con reacciones secundarias que usualmente se producen a altas temperaturas en benzoxazinas¹⁹⁰. Para las Poly(Bn(PA-fa)₂), Poly(Bn(PA-fa)₃) y Poly(Bn(PA-fa)₄), el incremento en la densidad de entrecruzamiento podría estar directamente relacionado a la cantidad de grupos oxazina y furfuril presentes en los precursores. Sin embargo, la Poly(Bn(PA-fa)₃) presenta mayor módulo de almacenamiento en la región gomosa a comparación de la Poly(Bn(PA-fa)₄). La respuesta viscoelástica anormal para este último material puede estar asociada con el efecto del programa de curado empleado. La Figura 6.4 también muestra los valores del factor de pérdida ($\tan \delta$) en función de la temperatura, lo cual refleja la movilidad segmental de las cadenas poliméricas. Las T_g de los materiales se estiman usualmente a partir de los máximos en los picos de relajación del factor de pérdida y los valores se muestran en la Tabla 6.2. En este caso, los valores de T_g siguen la misma tendencia observada para el caso de los módulos de almacenamiento. Particularmente, el ancho de la curva de $\tan \delta$ es un reflejo de la heterogeneidad de los polímeros, dado que provee información sobre la distribución de los tiempos de relajación de los mismos. Así, las curvas de $\tan \delta$ presentadas en la Figura 6.4 muestran redes entrecruzadas con tiempos de relajación que ocurren en un amplio rango de temperatura. Este comportamiento se debe a la elevada funcionalidad de los precursores de polibenzoxazina y al programa de curado empleado, generando redes con regiones

altamente y pobremente entrecruzadas. Por ejemplo, el ancho de la curva del factor de pérdida para la Poly(Bn(PA-fa)₄) se debe a la presencia de cuatro anillos de oxazina y a los anillos de furano presentes en el precursor.

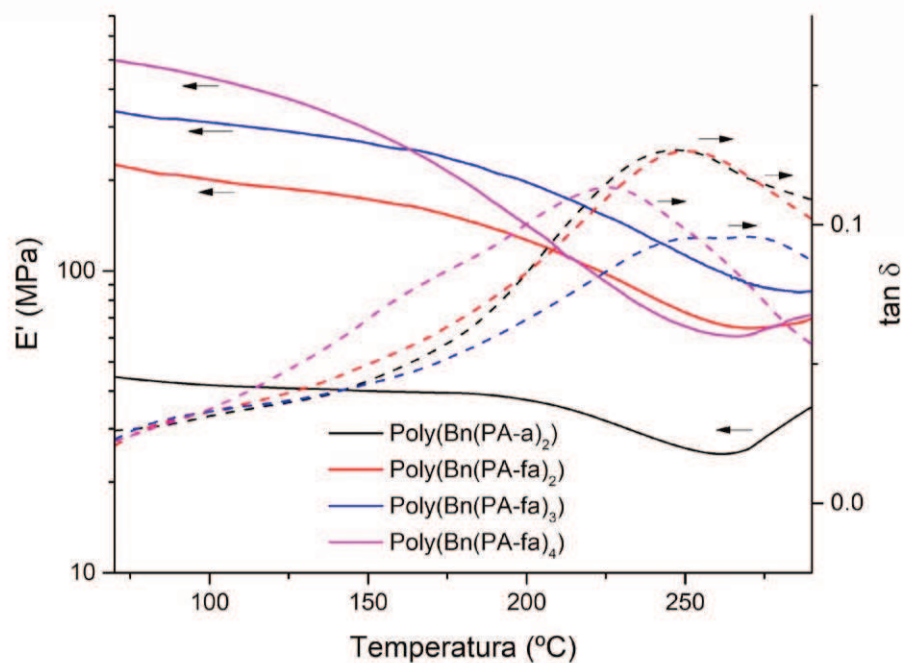


Figura 6.4. DMTA de los polímeros obtenidos a partir del curado de las benzoxazinas multifuncionales sintetizadas

6.4.4. Caracterización térmica de los materiales entrecruzados

Posteriormente, para evaluar la estabilidad térmica y estudiar el comportamiento de degradación de los materiales, se realizaron análisis de TGA en atmósfera de nitrógeno. La Figura 6.5 muestra las curvas de TGA y la Tabla 6.3, los parámetros más importantes. Como se puede observar, todas las polibenzoxazinas presentan estabilidad térmica a temperaturas superiores de 300°C y muestran similares mecanismos de degradación, exhibiendo un único proceso de degradación. Interesantemente, la Poly(Bn(PA-a)₂) exhibe una ligera mejora en la estabilidad térmica respecto de las Poly(Bn(PA-fa)₂), Poly(Bn(PA-fa)₃) y Poly(Bn(PA-fa)₄), lo cual es debido a la presencia del enlace -CH₂- del grupo furfuril en polibenzoxazinas basadas en furfurilamina. Adicionalmente, puede observarse que la pérdida de peso

ocurre a una velocidad menor para las resinas basadas en furano, respecto a la polibenzoxazina basada en anilina, exhibiendo valores de *char yield* de aproximadamente 58% a 800°C. Estos resultados están directamente asociados con la funcionalidad y el contenido aromático en los polímeros. De todas maneras, es importante destacar que la baja estabilidad térmica observada para la Poly(Bn(PA-fa)₄) se correlaciona con su análisis de DMTA.

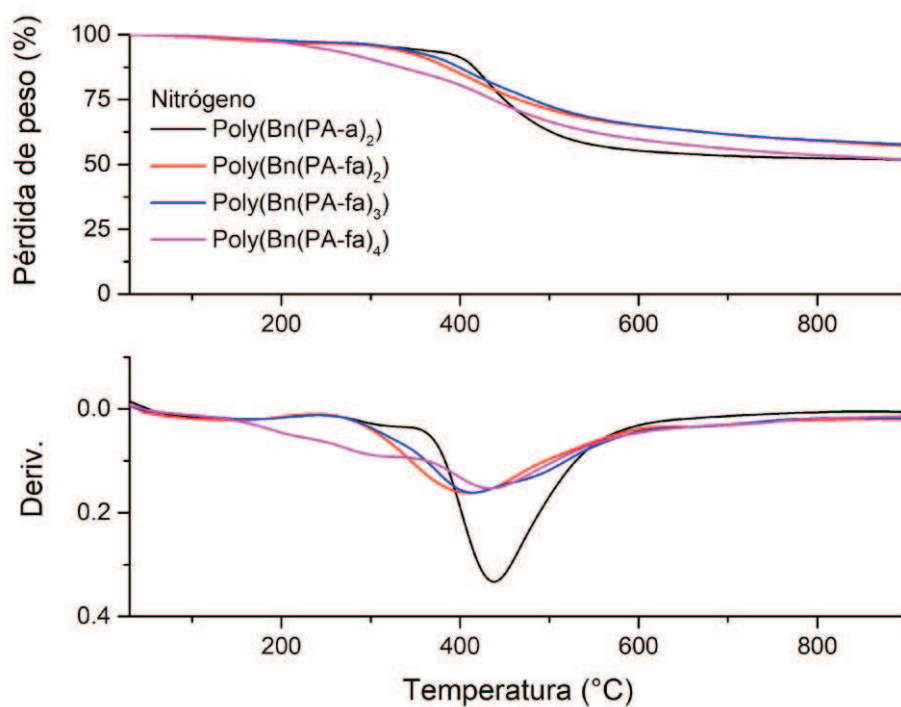


Figura 6.5. TGA en nitrógeno de los polímeros obtenidos a partir del curado de las benzoxazinas multifuncionales

Tabla 6.3. Parámetros de TGA, LOI y UL94 de las benzoxazinas entrecruzadas

Polibenzoxazina	TGA Nitrógeno				LOI ^e	UL94
	T _{5%} ^a	T _{10%} ^b	T _{max} ^c	Char Yield ^d		
Poly(Bn(PA-a) ₂)	330	407	437	52	38,3	V-o
Poly(Bn(PA-fa) ₂)	315	369	400	58	40,7	V-o
Poly(Bn(PA-fa) ₃)	326	383	471	58	40,7	V-o
Poly(Bn(PA-fa) ₄)	227	293	439	52	38,3	V-o

^a Temperatura (°C) de 5% de pérdida de peso.

^b Temperatura (°C) de 10% de pérdida de peso.

^c Temperatura (°C) de máxima pérdida de peso.

^d Char yield a 800 °C (%).

^eValores LOI estimados cualitativamente a partir de la ecuación de Van Krevelen (Ec. 3.1).

Finalmente, se realizó el test UL94 y se estimó el LOI para cada uno de los materiales; y los resultados se muestran en la Tabla 6.3. Los valores de LOI se calcularon a partir de la ecuación 3.1 con los valores de los *char yield* a 800°C (análisis de TGA), obteniendo valores de 38 y de 40 para la polibenzoxazina basada en anilina y las polibenzoxazinas basadas en furfurilamina, respectivamente. En lo que respecta al test UL94, los cuatro materiales exhibieron un comportamiento de auto-extinción frente a la llama, lo cual permitió clasificarlos en grado V-o. Los resultados de inflamabilidad indicaron entonces un buen comportamiento de retardancia a la llama para todas las benzoxazinas.

6.5. Conclusiones

Se prepararon cuatro precursores de polibenzoxazinas renovables con elevada funcionalidad de anillos oxazina y furano a partir de la esterificación asistida por tetrametilguanidina (TMG) entre benzoxazinas derivadas de ácido florético basadas en anilina o furfurilamina y di-, tri-, tetra-bencil bromuros. Los monómeros se sintetizaron con elevada pureza y rendimientos mayores al 90%. La reacción de esterificación asistida por TMG es una ruta eficiente y simple que puede ser empleada

no solamente para preparar monómeros de benzoxazinas con elevada funcionalidad, sino también para incorporar otros grupos funcionales en la estructura de las mismas. El análisis del curado de los precursores basados en furano confirmó la apertura térmica del anillo de oxazina y su enlace al carbono C5 libre del anillo furánico como así también a la posición *orto*- libre de los iones fenóxido, generando así una estructura altamente entrecruzada unida por puentes furfúril y de Mannich difenólicos. De estos resultados pudo observarse que la posición C5 libre del sustituyente furano no solo juega un rol importante en el proceso de curado sino también en las propiedades de los materiales entrecruzados. Adicionalmente, la reactividad durante la polimerización inducida térmicamente tiende a aumentar con el número de grupos furano y oxazina en la molécula. Los materiales entrecruzados resultantes mostraron una buena correlación entre el número de anillos de oxazina y las propiedades de los polímeros. Todos los materiales mostraron elevadas T_g , buena degradación y estabilidad térmica y baja inflamabilidad. Estas propiedades son interesantes y útiles desde el punto de vista del empleo de estas resinas en aplicaciones de retardancia a la llama y de alto desempeño.

Capítulo 7 - Conclusiones finales y perspectivas futuras

7.1. Conclusiones finales

En el presente trabajo se exploró el diseño, síntesis y caracterización de diferentes benzoxazinas con el objetivo de lograr materiales que combinen buena resistencia mecánica, térmica y de retardancia a la llama, pensando en aplicaciones para las industrias, tales como: electrónica, eléctrica, automotriz, aeronáutica y aeroespacial. Para lograr esto, se comenzó el estudio con una benzoxazina basada en silicio (BA-3aptms), dada su capacidad de resistencia a altas temperaturas. En una segunda etapa, se exploraron diversas estrategias en busca de mejorar aún más el desempeño térmico de la resina protagonista. Finalmente, se evaluó la posibilidad de llevar a cabo la transición hacia reactivos y condiciones medioambientales más eficientes, con el objeto de optimizar las condiciones experimentales de preparación de los materiales, respetando algunos principios de la química verde sin generar un detrimento en su desempeño.

Para evaluar la pureza de las resinas obtenidas, se llevaron a cabo análisis de Resonancia Magnética Nuclear, tanto de Protón como de Carbono, así como también análisis por Espectroscopia de Infrarrojo, con ánimos de verificar la estructura y la pureza de los monómeros obtenidos a lo largo del trabajo. Luego, para entender el comportamiento de curado inducido térmicamente, se llevaron a cabo análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido, de manera de comprender aspectos relacionados a la polimerización de los sistemas estudiados, y prefijar por etapas los programas de curado térmico para cada sistema. Por otra parte, se investigó la cinética de curado mediante Espectroscopía de Infrarrojo, y también en algunos de los sistemas se aplicó una herramienta quimiométrica para comprender mejor el tipo de estructura entrecruzada que se va formando durante la polimerización. Esta etapa permitió luego preparar materiales entrecruzados en una prensa hidráulica y evaluar sus propiedades. Los mismos se estudiaron desde el punto de vista de su desempeño mecánico, térmico e ignífugo mediante análisis Dinámico-Mecánico Térmico, Análisis

Termogravimétrico, Índice Limitante de Oxígeno y test de inflamabilidad UL94. En la mayoría de los casos, también se estudió la morfología interna, a fin dilucidar la relación estructura-propiedades de cada material obtenido. En ciertos casos, se estudiaron otras propiedades como la capacidad hidrofóbica de los materiales en cuestión, pensando en su uso como materiales *self-cleaning*.

En los siguientes párrafos se detallan las conclusiones principales de cada capítulo.

En el Capítulo 2 se sintetizó una novedosa benzoxazina basada en bisfenol A como compuesto fenólico, y en 3-aminopropil trimetoxisilano como amina primaria (BA-3aptms) ya que posee silicio en su estructura química. Una vez obtenido el monómero y verificada su estructura y alta pureza, se aprovechó la capacidad de los grupos alcoxisilanos para obtener el precursor híbrido con redes entrecruzadas de polisilsesquioxanos [Pr(BA-3aptms)]. Se estudiaron cuatro diferentes condiciones experimentales del proceso sol-gel y curado por apertura del anillo oxazina, modificando tiempos de hidrólisis / condensación y temperatura. El material entrecruzado fue evaluado térmica- y mecánicamente, observándose un buen desempeño térmico y mecánico debido a la presencia de los enlaces de siloxanos en la matriz. Dada las excepcionales propiedades del material, se evaluó su morfología estructural observándose arreglos laminares a escala nanométrica. Las propiedades y morfología del mismo resultaron fuertemente dependientes del proceso sol-gel y del curado. Por lo tanto, se pudo tener una primera aproximación para poder “prefijar” la morfología de los materiales, variando parámetros en las primeras etapas de su elaboración, y consecuentemente afectando las propiedades finales.

En el Capítulo 3 se sintetizaron y adicionaron a las matrices de benzoxazinas, nanopartículas de sílice de orden nanométrico (50 nm), dado que a la sílice se la considera como un aditivo económico y retardante a la llama. Se prepararon nanocompuestos basados en la benzoxazina convencional (BA-a), y se observó que con bajos porcentajes de nanopartículas mejora notablemente su desempeño mecánico y térmico. Como contrapartida, mediante los análisis de TEM se observaron

grandes aglomeraciones, existiendo una tendencia a la separación de fases entre las nanopartículas y la matriz. Con el objeto de subsanar esta problemática, se aprovechó la funcionalidad de los grupos siloxanos del monómero estudiado en el Capítulo 2 para unirlos químicamente a las nanopartículas y por micrografías de TEM se observó una buena dispersión de las mismas. Además, mediante la evaluación de propiedades térmicas, mecánicas, ignífugas e hidrofóbicas se observó una notable mejora en el desempeño de los materiales. En este sentido, se abordaron estrategias de innovación para mejorar aún más la resistencia térmica y al fuego del material estudiado del Capítulo 2, y el de la benzoxazina convencional con nanopartículas.

El Capítulo 4 presentó una segunda estrategia de mejora en las propiedades, ya que consistió en el diseño y desarrollo de copolímeros de benzoxazina/benzoxazina y benzoxazina/epoxi. En este caso, el precursor híbrido basado en polisilsesquioxanos [Pr(BA-3aptms)] fue copolimerizado con la benzoxazina convencional basada en anilina (BA-a), y con el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Con el primer sistema se buscó presentar nuevos copolímeros retardantes del tipo benzoxazina/benzoxazina conteniendo polisilsesquioxanos, ya que la disponibilidad de este tipo de estructuras en el ámbito académico e industrial es baja. El segundo caso fue concebido bajo la idea de aportar un compuesto entrecruzante para la resina epoxi convencional que aporte además silicio en la estructura final, siempre con el foco puesto en la resistencia térmica y a la llama. Se estudiaron diferentes composiciones y diferentes temperaturas de curado de los materiales con ánimos de comprender mejor el rol del precursor sobre el curado de los copolímeros, y en consecuencia las propiedades de los materiales finales. Pudo observarse una buena compatibilidad en los sistemas preparados, y a nivel general se vio que la adición de dicho precursor, además de incorporar silicio en la estructura, otorga una mejora de todas las propiedades que se estudiaron.

Debido a la efectividad de la copolimerización en los materiales estudiados hasta el momento y considerando que los mismos derivaron de materias primas no renovables, en el Capítulo 5 se utilizó esta estrategia, mediante el desarrollo de un

monómero de benzoxazina parcialmente renovable (SA-dfda) basado en furfurilamina. Se preparó dicho compuesto y después de estudiar su comportamiento como homopolímero, se prepararon diferentes copolímeros con BA-a, DGEBA, y el precursor híbrido [Pr(BA-3aptms)]. Cada caso particular ameritó el estudio de diferentes fracciones de parte renovable en los sistemas, y cada sistema, como era de esperar, se comportó de manera particular. Para el caso del sistema benzoxazina renovable/epoxi, la adición de la nueva benzoxazina a la resina epoxi resultó en un aumento de la T_g y la resistencia térmica. Lo mismo se observó para el caso del sistema benzoxazina renovable/benzoxazina convencional, mostrando así nuevas opciones en el ámbito de este tipo de copolímeros. La mejora de las propiedades se debió a la incorporación de anillos de tipo de furano en la estructura polimérica. Para el caso de los sistemas copolimerizados con SA-dfda y el Pr(BA-3aptms), la diferencia de estructura química de ambos monómeros obligó a preparar copolímeros con bajas concentraciones de precursor. En muy bajas proporciones (5%), este último provoca una mejora notable en la retardancia a la llama de los materiales, con lo cual la preparación de este tipo de copolímeros tiene como parámetro más relevante la composición.

Finalmente, en el Capítulo 6 se exploró una nueva ruta de síntesis (más amigable con el medio ambiente) de benzoxazinas totalmente renovables derivadas de ácido florético y furfurilamina. Se buscó acelerar la transición hacia retardantes a la llama totalmente biobasados y para ello, se priorizó la obtención de nuevas resinas con elevado contenido aromático, elevada cantidad de anillos de furano y elevada funcionalidad de anillos de oxazina. Se propusieron métodos de síntesis a temperatura ambiente, asistidos por tetrametilguanidina (TMG), con solventes renovables y con bajos tiempos de reacción. Las resinas obtenidas, con rendimientos elevados, se estudiaron desde el punto de vista de la relación que existe entre las temperaturas necesarias para ser curadas adecuadamente, las cuales están relacionadas directamente con un gasto de energía a nivel proceso, y las propiedades de los materiales entrecruzados. Pudo notarse que una elevada funcionalidad de los anillos

de oxazina y la presencia de anillos de furano generó una disminución en las temperaturas de comienzo de la polimerización, lo cual es interesante desde el punto de vista de la optimización energética del proceso, pero que también se requerirán temperaturas más elevadas en las últimas etapas del proceso de curado, para subsanar problemas de vitrificación por la elevada viscosidad del sistema.

7.2. Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras del trabajo se pretende que el mismo sienta las bases en el campo de los retardantes a la llama basados en benzoxazinas. A partir de las conclusiones del mismo pudo verificarse que la presencia de enlaces de siloxano en la estructura de los polímeros estudiados es clave para mejorar resistencia térmica, las propiedades ignífugas e hidrofóbicas, con lo cual este aspecto debe considerarse a la hora de preparar materiales con requerimientos térmicos y superficies *self-cleaning*. Dentro de este eje, si se añaden nanopartículas, su diámetro debe ser preferentemente menor a 100 nm y si las mismas pueden unirse químicamente, mejor. En este sentido, la funcionalización de monómeros con grupos químicos que puedan ser sometidos a un proceso sol-gel es una vía interesante, ya sea para lograr la unión química matriz/nanopartícula deseada, o bien para generar *in-situ* morfologías específicas que luego se traducirán en variaciones de las propiedades de los materiales.

Como trabajos futuros, el interés es el desarrollo de materiales compuestos a partir de los homopolímeros y los *blends* de dicha tesis con fibras de carbono. Así como también, la síntesis de nanocompuestos mediante su combinación con nanotubos de carbono, grafeno, sílice mesoporosa, *halloysita*, entre otras; dadas las características únicas de este tipo de estructuras. En este sentido, se investigará la interacción de la interface entre la fibra o nanopartícula y las matrices de los materiales compuestos. También, se realizará un estudio exhaustivo de los procesos de degradación térmica y las propiedades ignífugas (calorimetría de cono, Índice Limitante de Oxígeno y test de inflamabilidad UL94) y mecánicas de estos materiales.

En este contexto, también el interés es lograr escalar los procesos de producción de estas resinas, lo que conlleva a optimizar las condiciones de obtención, tales como tiempos y condiciones de reacción, incorporación de etapas de purificación y procesamiento, entre otros parámetros. A razón de esto, es necesario desarrollar un proceso a nivel planta piloto que permita generar dichas matrices en dimensiones adecuadas.

Por otro lado, debido a las preocupaciones del medioambiente, se hace estrictamente necesaria una transición hacia condiciones de obtención de polímeros más amigables, así como también un reemplazo de los reactivos y materias primas normalmente derivadas de fuentes no renovables por reemplazos más verdes. Para ello, se continuará trabajando en la síntesis de retardantes a la llama biobasados, es decir, trabajar sobre la obtención de monómeros nuevos de benzoxazinas basados en fuentes renovables, incorporando silicio en su estructura química para aprovechar el proceso sol-gel. Para ello, se precisa una adecuada elección de las materias primas y una concepción de los métodos de síntesis más eficiente desde el punto de vista energético y de rendimientos de reacción. Luego es necesario un estudio en el comportamiento de curado de dichas resinas novedosas y finalmente estudios en su desempeño pensando siempre en la aplicación de alto desempeño que se precise.

Referencias

- (1) Ebewele, R. O. *Polymer Science and Technology*; **2000**.
[https://doi.org/10.1016/0261-3069\(95\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)90127-2).
- (2) Bhadra, S.; Nair, S. Tailor-Made One-Part Epoxy Resin for Tire Compound to Improve Ride and Handling and Reduce Rolling Resistance. *Mater. Today Proc.* **2022**, No. xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.544>.
- (3) Seetha Lakshmi, K. C.; Ji, X.; Shao, L. D.; Vedhanarayanan, B.; Lin, T. W. Tailor-Made Organic Polymers towards High Voltage Aqueous Ammonium/Potassium-Ion Asymmetric Supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, 577 (August 2021), 151918. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151918>.
- (4) Quirino, R. L.; Monroe, K.; Fleischer, C. H.; Biswas, E.; Kessler, M. R. Thermosetting Polymers from Renewable Sources. *Polym. Int.* **2021**, 70 (2), 167–180. <https://doi.org/10.1002/pi.6132>.
- (5) Baekeland, L. H. The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite. *Ind. Eng. Chem.* **1909**, 1 (3), 149–161.
- (6) Ratna, D. *Handbook of Thermoset Resins*; **2009**.
<https://doi.org/10.1002/0471743984.vse3011.pub2>.
- (7) Younesi-Kordkheili, H. Maleated Lignin Coreaction with Phenol-Formaldehyde Resins for Improved Wood Adhesives Performance. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2022**, 113, 103080. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.103080>.
- (8) Farajollah Pour, M.; Khanjanzadeh, H.; Dorieh, A.; Valizadeh Kiamahalleh, M.; Doost Hoseini, K. Utilization of Phenol Formaldehyde/Fe₃O₄ Nanocomposite as Microwave Preheating Amplifier in Laminated Veneer Lumber (LVL) Structure. *J. Build. Eng.* **2022**, 46 (November 2021), 103809. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103809>.
- (9) Chanda, M.; Roy, S. K. *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their*

Applications; CRC Press, **2008**. <https://doi.org/10.1201/9781420080599>.

- (10) Ishida, H.; Ning, X. Phenolic Materials via Ring-Opening Polymerization: Synthesis and Characterization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, *32* (6), 1121–1129. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320614>.
- (11) Yagci, Y.; Kiskan, B.; Ghosh, N. N. Recent Advancement on Polybenzoxazine-A Newly Developed High Performance Thermoset. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, *47* (21), 5565–5576. <https://doi.org/10.1002/pola.23597>.
- (12) Holly, B. F. W.; Cope, A. C.; Holly, F. W. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with O-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine. **1944**, 2987. <https://doi.org/10.1021/ja01239a022>.
- (13) Ishida, H. *Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research*; **2011**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53790-4.00046-1>.
- (14) Burke, W. J. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of p -Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71* (2), 609–612. <https://doi.org/10.1021/ja01170a063>.
- (15) Ishida, H.; Froimowicz, P. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*; **2017**.
- (16) Ishida, H.; Sanders, D. P. Improved Thermal and Mechanical Properties of Polybenzoxazines Based on Alkyl-Substituted Aromatic Amines. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, *38* (24), 3289–3301. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20001215\)38:24<3289::aid-polb110>3.0.co;2-x](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20001215)38:24<3289::aid-polb110>3.0.co;2-x).
- (17) Jubsilp, C.; Punson, K.; Takeichi, T.; Rimdusit, S. Curing Kinetics of Benzoxazine-Epoxy Copolymer Investigated by Non-Isothermal Differential Scanning Calorimetry. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (6), 918–924. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.029>.
- (18) 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. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (32), 13514–13520. <https://doi.org/10.1021/jp961293e>.

- (19) Wang, Y. X.; Ishida, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40* (16), 4563–4570. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00074-9).
- (20) Soto, M.; Hiller, M.; Oschkinat, H.; Koschek, K. Multifunctional Benzoxazines Feature Low Polymerization Temperature and Diverse Polymer Structures. *Polymers (Basel)*. **2016**, *8* (8), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym8080278>.
- (21) Ishida, H.; Allen, D. J. Physical and Mechanical Characterization of Near-Zero Shrinkage Polybenzoxazines. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34* (6), 1019–1030. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960430\)34:6<1019::AID-POLB1>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19960430)34:6<1019::AID-POLB1>3.0.CO;2-T).
- (22) Wirasate, S.; Dhumrongvaraporn, S.; Allen, D. J.; Ishida, H. Molecular Origin of Unusual Physical and Mechanical Properties in Novel Phenolic Materials Based on Benzoxazine Chemistry. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70* (7), 1299–1306. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19981114\)70:7<1299::aid-app6>3.3.co;2-b](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19981114)70:7<1299::aid-app6>3.3.co;2-b).
- (23) Reilly, T.; Beard, a. Additives Used in Flame Retardant Polymer Formulations: Current Practice & Trends. **2009**.
- (24) Morgan, A. B. The Future of Flame Retardant Polymers—Unmet Needs and Likely New Approaches. *Polym. Rev.* **2019**, *59* (1), 25–54. <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1454948>.
- (25) Sonnier, R.; Taguet, A.; Ferry, L.; Lopez-Cuesta, J.-M. *Towards Bio-Based Flame Retardant Polymers*; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, **2018**. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67083-6>.
- (26) Ahmed, L.; Zhang, B.; Hatanaka, L. C.; Mannan, M. S. Application of Polymer

- Nanocomposites in the Flame Retardancy Study. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2018**, *55*, 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.07.005>.
- (27) Levchik, S. V.; Camino, G.; Luda, M. P.; Costa, L.; Muller, G.; Costes, B. Epoxy Resins Cured with Aminophenylmethylphosphine Oxide - II. Mechanism of Thermal Decomposition. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *60* (1), 169–183. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00064-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00064-5).
- (28) Luda, M. P.; Balabanovich, I.; Zanetti, M.; Guaratto, D. Thermal Decomposition of Fire Retardant Brominated Epoxy Resins Cured with Different Nitrogen Containing Hardeners. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1088–1100. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.004>.
- (29) Lu, S.; Hamerton, I. Recent Developments in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27* (8), 1661–1712. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7).
- (30) Chen, D. Q.; Wang, Y. Z.; Hu, X. P.; Wang, D. Y.; Qu, M. H.; Yang, B. Flame-Retardant and Anti-Dripping Effects of a Novel Char-Forming Flame Retardant for the Treatment of Poly(Ethylene Terephthalate) Fabrics. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.010>.
- (31) Aroguz, A. Z.; Kismir, Y. Viscometric Study on the Miscibility of Polystyrene / Brominated Polystyrene Blends. **2007**, *43*, 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.10.022>.
- (32) Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D. Polymer/Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (7), 902–958. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>.
- (33) Akram, D.; Sharmin, E.; Ahmad, S. Synthesis, Characterization and Corrosion Protective Properties of Boron-Modified Polyurethane from Natural Polyol. *Prog. Org. Coatings* **2008**, *63* (1), 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.04.003>.

- (34) Blum, A.; Ames, B. N. Flame-Retardant Additives as Possible Cancer Hazards. *Science* (80-.). **1977**, *195* (4273), 17–23. <https://doi.org/10.1126/science.831254>.
- (35) Vahabi, H.; Laoutid, F.; Mehrpouya, M.; Saeb, M. R.; Dubois, P. Flame Retardant Polymer Materials: An Update and the Future for 3D Printing Developments. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2021**, *144* (November 2020), 100604. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100604>.
- (36) Levchik, S. V.; Weil, E. D. Thermal Decomposition, Combustion and Flame-Retardancy of Epoxy Resins - A Review of the Recent Literature. *Polym. Int.* **2004**, *53* (12), 1901–1929. <https://doi.org/10.1002/pi.1473>.
- (37) Huo, S.; Song, P.; Yu, B.; Ran, S.; Chevali, V. S.; Liu, L.; Fang, Z.; Wang, H. Phosphorus-Containing Flame Retardant Epoxy Thermosets: Recent Advances and Future Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *114*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101366>.
- (38) Kandola, B. K.; Magnoni, F.; Ebdon, J. R. Flame Retardants for Epoxy Resins: Application-Related Challenges and Solutions. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2022**, *28* (1), 17–49. <https://doi.org/10.1002/vnl.21890>.
- (39) Xu, W.; Pan, Y.; Deng, J.; Yin, L.; Zheng, Z.; Ding, X. Reprocessable and Self-Healing Shape Memory Epoxy Resin Based on Biphenyl Mesogen and Siloxane. *Macromol. Chem. Phys.* **2021**, *222* (23), 1–13. <https://doi.org/10.1002/macp.202100290>.
- (40) Zhang, P.; Yao, T.; Xue, K.; Meng, X.; Zhang, J.; Liu, L. Low-Dielectric Constant and Viscosity Tetrafunctional Bio-Based Epoxy Resin Containing Cyclic Siloxane Blocks. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (20), 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.52176>.
- (41) Janeta, M.; Szafert, S. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of T8 Type Amido-POSS with p-Halophenyl End-Group. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.05.044>.

- (42) Wendels, S.; Chavez, T.; Bonnet, M.; Salmeia, K. A.; Gaan, S. Recent Developments in Organophosphorus Flame Retardants Containing P-C Bond and Their Applications. *Materials (Basel)*. **2017**, *10* (7). <https://doi.org/10.3390/ma10070784>.
- (43) Hu, X.; Sun, Z.; Sun, Z. Synthesis of a Novel Macromolecular Carbon-Nitrogen-Phosphorous Intumescent Flame Retardant. *Adv. Powder Technol.* **2021**, *32* (5), 1341-1349. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.02.033>.
- (44) Yan, B. R.; Hu, X. M.; Cheng, W. M.; Zhao, Y. Y.; Wang, W.; Liang, Y. T.; Liu, T. Y.; Feng, Y.; Xue, D. A Novel Intumescent Flame-Retardant to Inhibit the Spontaneous Combustion of Coal. *Fuel* **2021**, *297* (November 2020), 120768. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120768>.
- (45) Voronkov, M. C. A Third Route to the Formation and Decomposition of Siloxane Structures. To Siloxanes through Silanones. *Main Gr. Chem.* **1998**, *2* (4), 235-241. <https://doi.org/10.1080/10241229812331341419>.
- (46) Saam, J. C. Silicon-Based Polymer Science. *Anal. Chem.* **1990**, *62* (14), 793A-793A. <https://doi.org/10.1021/ac00213a729>.
- (47) 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. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126* (4), 1369-1376. <https://doi.org/10.1002/app.36766>.
- (48) Zhu, C.; Wei, Y.; Zhang, J.; Geng, P.; Lu, Z. Preparation of Polysiloxane Oligomers Bearing Benzoxazine Side Groups and Tunable Properties of Their Thermosets. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (21), 1-8. <https://doi.org/10.1002/app.40960>.
- (49) Sodkhomkhum, R.; Ervithayasuporn, V. Synthesis of Poly(Siloxane/Double-Decker Silsesquioxane) via Dehydrocarbonative Condensation Reaction and Its Functionalization. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *86*, 113-119.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.044>.

- (50) Xu, J.; Li, H.; Zeng, K.; Li, G.; Zhao, X.; Zhao, C. Curing Kinetics and Thermal Stability of Novel Siloxane-Containing Benzoxazines. *Thermochim. Acta* **2019**, *671* (August 2018), 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.016>.
- (51) Gao, S.; Liu, Y.; Feng, S.; Lu, Z. Synthesis of Borosiloxane/Polybenzoxazine Hybrids as Highly Efficient and Environmentally Friendly Flame Retardant Materials. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55* (14), 2390–2396. <https://doi.org/10.1002/pola.28628>.
- (52) Li, C.; Wilkes, G. L. Silicone/Amine Resin Hybrid Materials as Abrasion Resistant Coatings. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3663–3668. <https://doi.org/10.1021/cm0101024>.
- (53) Plueddemann, E. P. *Silane Coupling Agents*; **1991**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2070-6>.
- (54) Deng, Y.; Xia, L.; Song, G. L.; Zhao, Y.; Zhang, Y.; Xu, Y.; Zheng, D. Development of a Curcumin-Based Antifouling and Anticorrosion Sustainable Polybenzoxazine Resin Composite Coating. *Compos. Part B Eng.* **2021**, *225* (September), 109263. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109263>.
- (55) Lu, Z.; Feng, W.; Kang, X.; Wang, J.; Xu, H.; Wang, Y.; Liu, B.; Fang, X.; Ding, T. Synthesis of Siloxane-Containing Benzoxazine and Its Synergistic Effect on Flame Retardancy of Polyoxymethylene. *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30* (11), 2686–2694. <https://doi.org/10.1002/pat.4698>.
- (56) Wenkai Zhang, Xiuxiu Gao, Lili Yu, Yanrong Ren, Hao Xu, Baoying Liu, Yanpeng Wang, Xiaomin Fang*, Yuanqing Xu, T. D. Silane-Functional Benzoxazine: Synthesis, Polymerization Kinetics and Thermal Stability. **2017**.
- (57) Li, H.; Xu, J.; Zeng, K.; Li, Y.; Li, C. Z. G. Synthesis and Characterization of Siloxane-Containing Benzoxazines with High Thermal Stability. *High Perform. Polym.* **2020**, *32* (3), 268–275. <https://doi.org/10.1177/0954008319858130>.

- (58) Zeng, K.; Li, H.; Shi, H.; Wu, J.; Xu, J.; Li, Y.; Zhao, C. Synthesis and Thermal Properties of Silicon-Containing Benzoxazine. *High Perform. Polym.* **2020**, *32* (1), 59–64. <https://doi.org/10.1177/0954008319850615>.
- (59) Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J. M.; Dubois, P. New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2009**, *63* (3), 100–125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>.
- (60) Mallakpour, S.; Khadem, E. Recent Development in the Synthesis of Polymer Nanocomposites Based on Nano-Alumina. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *51*, 74–93. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.004>.
- (61) Wang, X.; Kalali, E. N.; Wan, J. T.; Wang, D. Y. Carbon-Family Materials for Flame Retardant Polymeric Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *69*, 22–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.001>.
- (62) Wang, X.; Guo, W.; Cai, W.; Wang, J.; Song, L.; Hu, Y. Recent Advances in Construction of Hybrid Nano-Structures for Flame Retardant Polymers Application. *Appl. Mater. Today* **2020**, *20*, 100762. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100762>.
- (63) Wang, J.; Liu, W.; Feng, T. *Furan-Based Benzoxazines*; Elsevier Inc., **2017**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00028-7>.
- (64) Liu, S. P. Flame Retardant and Mechanical Properties of Polyethylene/Magnesium Hydroxide/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (4), 2401–2408. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.020>.
- (65) Tang, H.; Zhou, X. B.; Liu, X. L. Effect of Magnesium Hydroxide on the Flame Retardant Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Procedia Eng.* **2013**, *52*, 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.02.150>.
- (66) Das, G.; Karak, N. Vegetable Oil-Based Flame Retardant Epoxy/Clay Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (11), 1948–1954.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.028>.

- (67) Belgacem, M.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; **2008**.
- (68) Tarafdar, A.; Sirohi, R.; Balakumaran, P. A.; Reshmy, R.; Madhavan, A.; Sindhu, R.; Binod, P.; Kumar, Y.; Kumar, D.; Sim, S. J. The Hazardous Threat of Bisphenol A: Toxicity, Detection and Remediation. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *423* (PA), 127097. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127097>.
- (69) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- (70) Comí, M.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Renewable Benzoxazine Monomers from “Lignin-like” Naturally Occurring Phenolic Derivatives. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (22), 4894–4903. <https://doi.org/10.1002/pola.26918>.
- (71) Lligadas, G.; Tüzün, A.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Polybenzoxazines: New Players in the Bio-Based Polymer Arena. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (23), 6636–6644. <https://doi.org/10.1039/C4PY00914B>.
- (72) Pant, H. R.; Kim, H. J.; Joshi, M. K.; Pant, B.; Park, C. H.; Kim, J. I.; Hui, K. S.; Kim, C. S. One-Step Fabrication of Multifunctional Composite Polyurethane Spider-Web-like Nanofibrous Membrane for Water Purification. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *264*, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.066>.
- (73) Wang, X.; Naderi, E.; Wan, J.; Wang, D. Progress in Polymer Science Carbon-Family Materials for Flame Retardant Polymeric Materials Testing Parameter. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *69*, 22–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.001>.
- (74) Lyu, Y.; Ishida, H. Natural-Sourced Benzoxazine Resins, Homopolymers, Blends and Composites: A Review of Their Synthesis, Manufacturing and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *99*, 101168.

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101168>.

- (75) Oliveira, J. R.; de Freitas, D. B.; de Oliveira, J. F. R.; Mele, G.; Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D. New Opportunity for Sustainable Benzoxazine Synthesis: A Straight and Convenient One-Pot Protocol for Formaldehyde-Free Bio-Based Polymers. *Eur. Polym. J.* **2021**, *156* (April). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110596>.
- (76) Picinelli, A.; Dapena, E.; Mangas, J. J. Polyphenolic Pattern in Apple Tree Leaves in Relation to Scab Resistance. A Preliminary Study. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43* (8), 2273–2278. <https://doi.org/10.1021/jf00056a057>.
- (77) Zhang, K.; Han, M.; Liu, Y.; Froimowicz, P. Design and Synthesis of Bio-Based High-Performance Trioxazine Benzoxazine Resin via Natural Renewable Resources. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (10), 9399–9407. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00603>.
- (78) Liu, Y. L.; Chou, C. I. High Performance Benzoxazine Monomers and Polymers Containing Furan Groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (21), 5267–5282. <https://doi.org/10.1002/pola.21023>.
- (79) Ohashi, S.; Cassidy, F.; Huang, S.; Chiou, K.; Ishida, H. Synthesis and Ring-Opening Polymerization of 2-Substituted 1,3-Benzoxazine: The First Observation of the Polymerization of Oxazine Ring-Substituted Benzoxazines. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (46), 7177–7184. <https://doi.org/10.1039/c6py01686c>.
- (80) Costes, L.; Laoutid, F.; Brohez, S.; Dubois, P. Bio-Based Flame Retardants: When Nature Meets Fire Protection. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2017**, *117*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.04.001>.
- (81) Gilbert, E.; Forchetti, A.; Poeso, J. I.; Berkenwald, E.; Spontón, M.; Estenoz, D. Curing Process of Benzoxazine Systems. An Experimental and Theoretical Study. *Lat. Am. Appl. Res.* **2019**, *49* (4), 283–288.
- (82) Li, H.; Gu, J.; Wang, D.; Qu, C.; Zhang, Y. Study on Benzoxazine-Based Film

- Adhesive and Its Adhesion Properties with CFPR Composites. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2017**, *31* (16), 1796–1806. <https://doi.org/10.1080/01694243.2017.1283889>.
- (83) Mohamed, M. G.; Kuo, S. W.; Mahdy, A.; Ghayd, I. M.; Aly, K. I. Bisbenzylidene Cyclopentanone and Cyclohexanone-Functionalized Polybenzoxazine Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Use for Corrosion Protection on Mild Steel. *Mater. Today Commun.* **2020**, No. April, 101418. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101418>.
- (84) Zhang, K.; Liu, Y.; Han, M.; Froimowicz, P. Smart and Sustainable Design of Latent Catalyst-Containing Benzoxazine-Bio-Resins and Application Studies. *Green Chem.* **2020**. <https://doi.org/10.1039/c9gc03504d>.
- (85) Ellis, B. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; **1993**. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9>.
- (86) Goodman S., Dodiuk, H. *Handbook of Thermoset Plastics*, 3rd ed.; **2014**.
- (87) Kimura, H.; Matsumoto, A.; Hasegawa, K.; Ohtsuka, K.; Fukuda, A. Epoxy Resin Cured by Bisphenol A Based Benzoxazine. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68* (12), 1903–1910. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980620\)68:12<1903::AID-APP2>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12<1903::AID-APP2>3.0.CO;2-P).
- (88) Weinhold, F.; West, R. The Nature of the Silicon - Oxygen Bond. **2011**, 5815–5824.
- (89) Zhang, S.; Yan, Y.; Li, X.; Fan, H.; Ran, Q.; Fu, Q.; Gu, Y. A Novel Ultra Low-k Nanocomposites of Benzoxazinyl Modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Cyanate Ester. *Eur. Polym. J.* **2018**, *103*, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.013>.
- (90) Hao, B.; Han, L.; Liu, Y.; Zhang, K. An Apigenin-Based Bio-Benzoxazine with Three Polymerizable Functionalities: Sustainable Synthesis, Thermal Latent Polymerization, and Excellent Thermal Properties of Its Thermosets. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (36), 5800–5809. <https://doi.org/10.1039/DoPY00983K>.

- (91) 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.* **2009**, *94* (10), 1693–1699. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.020>.
- (92) Liu, Y.-L.; Hsu, C.-W.; Chou, C.-I. Silicon-Containing Benzoxazines and Their Polymers: Copolymerization and Copolymer Properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (6), 1007–1015. <https://doi.org/10.1002/pola.21853>.
- (93) Schmitt, M. Analysis of Silanes and of Siloxanes Formation by Raman Spectroscopy. *RSC Adv.* **2014**, *4* (4), 1907–1917. <https://doi.org/10.1039/c3ra45306e>.
- (94) Riegel, B.; Blittersdorf, S.; Kiefer, W.; Hofacker, S.; Müller, M.; Schottner, G. Kinetic Investigations of Hydrolysis and Condensation of the Glycidoxypropyltrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxy-Silane System by Means of FT-Raman Spectroscopy I. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *226* (1–2), 76–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00487-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00487-0).
- (95) Peña-Alonso, R.; Rubio, F.; Rubio, J.; Oteo, J. L. Study of the Hydrolysis and Condensation of γ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR Spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (2), 595–603. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1138-9>.
- (96) Darmawan, A.; Utari, R.; Saputra, R. E.; Suhartana; Astuti, Y. Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Thin Layer Derived from Methyltrimethoxysilane (MTMS). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *299* (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/299/1/012041>.
- (97) Piscitelli, F.; Lavorgna, M.; Buonocore, G. G.; Verdolotti, L.; Galy, J.; Mascia, L. Plasticizing and Reinforcing Features of Siloxane Domains in Amine-Cured Epoxy/Silica Hybrids. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298* (8), 896–909. <https://doi.org/10.1002/mame.201200222>.
- (98) Hsiue, G. H.; Liu, Y. L.; Liao, H. H. Flame-Retardant Epoxy Resins: An Approach

- from Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (7), 986–996. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010401\)39:7<986::AID-POLA1074>3.o.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010401)39:7<986::AID-POLA1074>3.o.CO;2-W).
- (99) Peng, C.; Li, J.; Li, Z.; Wu, Z.; Zhou, D. Synthesis of SiO₂/Epoxy–Benzoxazine Ternary Copolymer via Sol–Gel Method: Thermal and Mechanical Behavior. *Mater. Des.* **2016**, *111*, 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.095>.
- (100) Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Yoko, T. Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *35* (3), 225–235. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-2290-4>.
- (101) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of “sol-Gel” Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horizons* **2016**, *3* (2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- (102) Agag, T.; Takeichi, T. Synthesis and Characterization of Benzoxazine Resin-SiO₂ Hybrids by Sol-Gel Process: The Role of Benzoxazine-Functional Silane Coupling Agent. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52* (13), 2757–2763. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.044>.
- (103) Hsieh, C. Y.; Su, W. C.; Wu, C. S.; Lin, L. K.; Hsu, K. Y.; Liu, Y. L. Benzoxazine-Containing Branched Polysiloxanes: Highly Efficient Reactive-Type Flame Retardants and Property Enhancement Agents for Polymers. *Polym. (United Kingdom)* **2013**, *54* (12), 2945–2951. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.060>.
- (104) Mohamed, M. G.; Kuo, S. W. Polybenzoxazine/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites. *Polymers (Basel)*. **2016**, *8* (6). <https://doi.org/10.3390/polym8060225>.
- (105) Osterholtz, F. D.; Pohl, E. R. Kinetics of the Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxysilanes: A Review. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6* (1), 127–149. <https://doi.org/10.1163/156856192X00106>.

- (106) Capeletti, L. B.; Baibich, I. M.; Butler, I. S.; Dos Santos, J. H. Z. Infrared and Raman Spectroscopic Characterization of Some Organic Substituted Hybrid Silicas. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *133*, 619–625. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.072>.
- (107) Kaneko, Y. Ionic Silsesquioxanes: Preparation, Structure Control, Characterization, and Applications. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *144*, 205–224. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.059>.
- (108) Brinker, C. J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31–50.
- (109) Innocenzi, P.; Sassi, A.; Brusatin, G.; Guglielmi, M.; Favretto, D.; Bertani, R.; Venzo, A.; Babonneau, F. A Novel Synthesis of Sol-Gel Hybrid Materials by a Nonhydrolytic/Hydrolytic Reaction of (3-Glycidoxypropyl)Trimethoxysilane with TiCl₄. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3635–3643. <https://doi.org/10.1021/cm0110340>.
- (110) Zhou, H.; Chua, M. H.; Xu, J. *Functionalized POSS-Based Hybrid Composites*; Elsevier Inc., **2019**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814064-2.00006-8>.
- (111) Tseng, M. C.; Liu, Y. L. Preparation, Morphology, and Ultra-Low Dielectric Constants of Benzoxazine-Based Polymers/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51* (23), 5567–5575. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.09.040>.
- (112) Karikal Chozhan, C.; Chandramohan, A.; Alagar, M. Benzoxazine Modified Diglycidyl Ether of Bisphenol-a/Silicon/Siliconized Epoxy Hybrid Polymer Matrices: Mechanical, Thermal, Electrical and Morphological Properties. *J. Macromol. Sci. Part A* **2018**, *0* (0), 1–16. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1470469>.
- (113) Zhang, S.; Li, X.; Fan, H.; Fu, Q.; Gu, Y. Epoxy Nanocomposites: Improved Thermal and Dielectric Properties by Benzoxazinyl Modified Polyhedral

Oligomeric Silsesquioxane. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, 223 (July 2018), 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.048>.

- (114) Ishida, H.; Low, H. Y. Synthesis of Benzoxazine Functional Silane and Adhesion Properties of Glass-Fiber-Reinforced Polybenzoxazine Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69 (13), 2559–2567. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980926\)69:13<2559::AID-APP5>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980926)69:13<2559::AID-APP5>3.0.CO;2-9).
- (115) Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. Silsesquioxanes. **1995**, 1409–1430.
- (116) Zhang, K.; Tan, X.; Wang, Y.; Ishida, H. Unique Self-Catalyzed Cationic Ring-Opening Polymerization of a High Performance Deoxybenzoin-Based 1,3-Benzoxazine Monomer. *Polymer (Guildf)*. **2019**, 168 (November 2018), 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.089>.
- (117) Cao, J.; Fan, H.; Li, B. G.; Zhu, S. Synthesis and Evaluation of Double-Decker Silsesquioxanes as Modifying Agent for Epoxy Resin. *Polymer (Guildf)*. **2017**, 124, 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.056>.
- (118) Ayandele, E.; Sarkar, B.; Alexandridis, P. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials* **2012**, 2 (4), 445–475. <https://doi.org/10.3390/nano2040445>.
- (119) Zhai, C. Flame Retardancy and Pyrolysis Behavior of an Epoxy Resin Composite Flame-Retarded by Diphenylphosphinyl-POSS. **2020**, No. July, 1–12. <https://doi.org/10.1002/pen.25533>.
- (120) Prabunathan, P.; Alagar, M. Polybenzoxazine-Based Organic-Inorganic Nanohybrid Materials for High Performance Engineering Applications; Elsevier Inc., **2017**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00039-1>.
- (121) Forchetti Casarino, A.; Bortolato, S. A.; Estenoz, D. A.; Spontón, M. E. Tuning Morphology of Siloxane Bond-based Polybenzoxazines by Controlling the Sol-Gel and Curing Processes. *Polym. Eng. Sci.* **2021**, No. November 2020, pen.25684.

<https://doi.org/10.1002/pen.25684>.

- (122) Su, W.-F. Characterization of Polymer. In *Extracts*; **2013**; pp 89–110. https://doi.org/10.1007/978-3-642-38730-2_5.
- (123) Bair, H. E.; Gallagher, P. K.; Jaffe, M.; Raucher, D. Thermal Characterization of Polymeric Materials. *Therm. Charact. Polym. Mater.* **1981**. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-703780-6.x5001-9>.
- (124) Abhilash, V.; Rajender, N.; Suresh, K. *X-Ray Diffraction Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*; Elsevier Inc., **2016**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40183-8.00014-8>.
- (125) Jaumot, J.; Gargallo, R.; De Juan, A.; Tauler, R. A Graphical User-Friendly Interface for MCR-ALS: A New Tool for Multivariate Curve Resolution in MATLAB. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2005**, *76* (1), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.007>.
- (126) Maeder, M.; Zilian, A. Evolving Factor Analysis, a New Multivariate Technique in Chromatography. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1988**, *3* (3), 205–213. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(88\)80051-0](https://doi.org/10.1016/0169-7439(88)80051-0).
- (127) Windig, W.; Guilment, J. Interactive Self-Modeling Mixture Analysis. *Anal. Chem.* **1991**, *63* (14), 1425–1432. <https://doi.org/10.1021/ac00014a016>.
- (128) Parveen, A. S.; Thirukumaran, P.; Sarojadevi, M. Fabrication of Highly Durable Hydrophobic PBZ/SiO₂ Surfaces. *RSC Adv.* **2015**, *5* (54), 43601–43610. <https://doi.org/10.1039/c5ra06413a>.
- (129) Zhang, J.; Xu, R.; Yu, D. A Novel Poly-Benzoxazinyl Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Its Nanocomposite with Polybenzoxazine. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (3), 743–752. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.11.012>.
- (130) Hariharan, A.; Prabunathan, P.; Kumaravel, A.; Manoj, M. Bio-Based Polybenzoxazine Composites for Oil-Water Separation, Sound Absorption and

Corrosion Resistance Applications. *Polym. Test.* **2020**, *86* (February), 106443. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106443>.

- (131) Kowalewska, A. Self-Assembly of POSS-Containing Materials. In *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials Preparation, Properties, Applications*; Springer International Publishing, **2018**; pp 45–128. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_3.
- (132) Kleebe, H. J.; Braue, W.; Schmidt, H.; Pezzotti, G.; Ziegler, G. Transmission Electron Microscopy of Microstructures in Ceramic Materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, *16* (3), 339–351. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00174-3](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00174-3).
- (133) Liu, H.; Fu, Z. en; Song, F.; Liu, Q.; Chen, L. The Controllable Construction and Properties Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Benzoxazine-Bridged Polysilsesquioxanes. *RSC Adv.* **2017**, *7* (6), 3136–3144. <https://doi.org/10.1039/C6RA26150G>.
- (134) Suzanne, M.; Ukleja, S.; Delichatsios, M.; Zhang, J.; Karlsson, B. Fundamental Flame Spread and Toxicity Evaluation of Fire Retarded Polymers. *Fire Saf. Sci.* **2014**, *11*, 846–859. <https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.11-846>.
- (135) Andrady, A. *Plastics and the Environment*; Andrady, A. L., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2003**. <https://doi.org/10.1002/0471721557>.
- (136) He, W.; Song, P.; Yu, B.; Fang, Z.; Wang, H. Flame Retardant Polymeric Nanocomposites through the Combination of Nanomaterials and Conventional Flame Retardants. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *114*, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>.
- (137) Ghosh, N. N.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Polybenzoxazines-New High Performance Thermosetting Resins: Synthesis and Properties. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (11), 1344–1391. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.002>.
- (138) Schäfer, H.; Hartwig, A.; Koschek, K. The Nature of Bonding Matters: Benzoxazine Based Shape Memory Polymers. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *135*, 285–

294. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.029>.

- (139) Gilbert, E. Tesis: Síntesis de Nuevas Especialidades Poliméricas. Polímeros Termoestables Basados En Polibenzoxazinas. **2018**, 200.
- (140) Gilbert, E.; Morales, G.; Spontón, M.; Estenoz, D. Design of Thermosetting Polymeric Systems Based on Benzoxazines Modified with Maleic Anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135 (17), 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.46183>.
- (141) Spontón, M. E. Tesis: Resina Epoxi y Benzoxazinas Fosforadas Sililadas Retardantes a La Llama, Universitat Rovira i Virgili, **2008**. <https://doi.org/10.1002/978-84-691-9480-5/DL:T-22-2009>.
- (142) 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.* **2009**, 94 (10), 1693–1699. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.020>.
- (143) Spontón, M.; Larrechi, M. S.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Synthesis and Study of the Thermal Crosslinking of Bis(m-Aminophenyl) Methylphosphine Oxide Based Benzoxazine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, 46 (21), 7162–7172. <https://doi.org/10.1002/pola.23022>.
- (144) 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.* **2009**, 94 (1), 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.005>.
- (145) van Krevelen, D. W. Some Basic Aspects of Flame Resistance of Polymeric Materials. *Polymer (Guildf)*. **1975**, 16 (8), 615–620. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90157-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90157-3).
- (146) Lai, S.-M.; Liu, S.-D. Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol–Gel Process. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 47 (2), 77–86. <https://doi.org/10.1002/pen.20669>.

- (147) Siramanont, J.; Tangpasuthadol, V.; Intasiri, A.; Na-Ranong, N.; Kiatkamjornwong, S. Sol-Gel Process of Alkyltriethoxysilane in Latex for Alkylated Silica Formation in Natural Rubber. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49* (6), 1099–1106. <https://doi.org/10.1002/pen.21363>.
- (148) Kashiwagi, T. Flammability of Nanocomposites – Effects of the Shape of Nanoparticles. *Technology* **2014**, No. 301, 1–20.
- (149) Sharma, P.; Dutta, P.; Nebhani, L. Integration of Silica with Benzoxazine to Improve Particle Dispersion and Thermal Performance of Composites. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *592* (January), 124515. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124515>.
- (150) Gu, H.; Guo, J.; He, Q.; Tadakamalla, S.; Zhang, X.; Yan, X.; Huang, Y.; Colorado, H. A.; Wei, S.; Guo, Z. Flame-Retardant Epoxy Resin Nanocomposites Reinforced with Polyaniline-Stabilized Silica Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (23), 7718–7728. <https://doi.org/10.1021/ie400275n>.
- (151) Norouzi, M.; Zare, Y.; Kiany, P. Nanoparticles as Effective Flame Retardants for Natural and Synthetic Textile Polymers: Application, Mechanism, and Optimization. *Polym. Rev.* **2015**, *55* (3), 531–560. <https://doi.org/10.1080/15583724.2014.980427>.
- (152) Yang, Y.; Niu, M.; Li, J.; Xue, B.; Dai, J. Preparation of Carbon Microspheres Coated Magnesium Hydroxide and Its Application in Polyethylene Terephthalate as Flame Retardant. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *134*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.019>.
- (153) Walter, M. D.; Wajer, M. T. Overview of Flame Retardants Including Magnesium Hydroxide. **1998**, 7.
- (154) Aschberger, K.; Campia, I.; Pesudo, L. Q.; Radovnikovic, A.; Reina, V. Chemical Alternatives Assessment of Different Flame Retardants – A Case Study Including Multi-Walled Carbon Nanotubes as Synergist. *Environ. Int.* **2017**, *101*, 27–45.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.017>.

- (155) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- (156) Bifulco, A.; Tescione, F.; Capasso, A.; Mazzei, P.; Piccolo, A.; Durante, M.; Lavorgna, M.; Malucelli, G.; Branda, F. Effects of Post Cure Treatment in the Glass Transformation Range on the Structure and Fire Behavior of in Situ Generated Silica/Epoxy Hybrids. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2018**, *87* (1), 156–169. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4710-2>.
- (157) Forchetti Casarino, A.; Casis, N.; Estenoz, D. A.; Spontón, M. E. Synthesis and Characterization of Polybenzoxazine/Silica-based Hybrid Nanostructures for Flame Retardancy Applications. *Polym. Eng. Sci.* **2022**, No. February, 1–13. <https://doi.org/10.1002/pen.25929>.
- (158) Ibrahim, I. a. M.; Zikry, F.; Sharaf, M. a. Preparation of Spherical Silica Nanoparticles: Stober Silica. *J. Am. Sci.* **2010**, *6* (11), 985–989.
- (159) John, M. J. Flammability Performance of Biocomposites. *Green Compos. Automot. Appl.* **2018**, 43–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00002-1>.
- (160) Jubsilp, C.; Damrongsakkul, S.; Takeichi, T.; Rimdusit, S. Curing Kinetics of Arylamine-Based Polyfunctional Benzoxazine Resins by Dynamic Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta* **2006**, *447* (2), 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.05.008>.
- (161) Li, J.; Shen, Z.; Li, H.; Xu, L.; Song, H.; Guan, G.; Liu, G. Reinforced Properties of Polybenzoxazine-Based Nanocomposites with Siloxane Benzoxazine-Modified Halloysite Nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136* (35), 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.47882>.
- (162) Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. Surface

Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-Inorganic Nanocomposites - A Review. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (8), 1232–1261. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>.

- (163) Shafqat, S. S.; Khan, A. A.; Zafar, M. N.; Alhaji, M. H.; Sanaullah, K.; Shafqat, S. R.; Murtaza, S.; Pang, S. C. Development of Amino-Functionalized Silica Nanoparticles for Efficient and Rapid Removal of COD from Pre-Treated Palm Oil Effluent. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8* (1), 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.03.002>.
- (164) Lu, H. T. Synthesis and Characterization of Amino-Functionalized Silica Nanoparticles. *Colloid J.* **2013**, *75* (3), 311–318. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13030125>.
- (165) Zhang, S.; Ran, Q.; Zhang, X.; Gu, Y. Effects of the Curing Atmosphere on the Structures and Properties of Polybenzoxazine Films. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56* (3), 2748–2762. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05425-5>.
- (166) Sharma, P.; Nebhani, L. Hybrid Polymers Based on Bio-Based Benzoxazines with Inorganic Siloxane Linkage to Confer Impressive Thermal Performance. *Polymer (Guildf)*. **2020**, *199*, 122549. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122549>.
- (167) Kumar, S.; Hariharan, A.; Alagar, M.; Dinakaran, K. Low-k and UV Shielding Polybenzoxazine Nanocomposites Synthesised from Quinoline Amine and Bio-Silica. *Compos. Interfaces* **2021**, *28* (9), 905–923. <https://doi.org/10.1080/09276440.2020.1833594>.
- (168) Yan, H.; Sun, C.; Fang, Z.; Liu, X.; Zhu, J.; Wang, H. Synthesis of an Intrinsically Flame Retardant Bio-Based Benzoxazine Resin. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *97*, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.053>.
- (169) Zhao, S.; Pei, L.; He, J.; Zhang, X.; Hu, W.; Yan, H.; Zhao, G.; Zhang, C.; Wang, Z. Curing Mechanism, Thermal and Ablative Properties of Hexa-(4-Amino-

- Phenoxy) Cyclotriphosphazene/Benzoxazine Blends. *Compos. Part B Eng.* **2021**, 216 (January), 108838. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108838>.
- (170) Spontón, M.; Mercado, L. A.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Preparation, Thermal Properties and Flame Retardancy of Phosphorus- and Silicon-Containing Epoxy Resins. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (11), 2025–2031. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.014>.
- (171) Peng, C.; Gao, C.; Yuan, Y.; Wu, Z.; Zhou, D. Synthesis and Application of a Benzoxazine-Type Phosphorus-Containing Monomer on Epoxy/Benzoxazine Copolymer: Thermal Stability and Compatibility with Liquid Oxygen. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 157, 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.002>.
- (172) Levchik, S.; Piotrowski, A.; Weil, E.; Yao, Q. New Developments in Flame Retardancy of Epoxy Resins. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 88 (1), 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.019>.
- (173) Mark, H. F.; Atlas, S. M.; Shalaby, S. W.; Pearce, E. M. Combustion of Polymers and Its Retardation. In *Flame-Retardant Polymeric Materials*; Springer US: Boston, MA, **1975**; pp 1–17. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2148-4_1.
- (174) Tsipis, A. C. Exploring the Forces That Control the P-C Bond Length in Phosphamides and Their Complexes: The Key Role of Hyperconjugation. *Organometallics* **2006**, 25 (11), 2774–2781. <https://doi.org/10.1021/om0600137>.
- (175) Tannenbaum, S. The Si-C Bond Energy in Alkylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (4), 1027. <https://doi.org/10.1021/ja01633a029>.
- (176) Cai, W.; Yuan, Z.; Wang, Z.; Guo, Z.; Zhang, L.; Wang, J.; Liu, W.; Tang, T. Enhancing the Toughness of Epoxy Resin by Using a Novel Hyperbranched Benzoxazine. *React. Funct. Polym.* **2021**, 164 (April), 104920. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104920>.
- (177) Chong, A. M.; Salazar, S. A.; Stanzione III, J. F. Multifunctional Biobased

- Benzoxazines Blended with an Epoxy Resin for Tunable High-Performance Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, acssuschemeng.1c01338. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01338>.
- (178) Zhou, C.; Fu, M.; Xie, H.; Gong, Y.; Chen, J.; Liu, J.; Xin, Z. Polybenzoxazine/Epoxy Composite Coatings: Effect of Crosslinking on Corrosion Resistance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (4), 1675–1683. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05903>.
- (179) Ishida, H.; Allen, D. J. Mechanical Characterization of Copolymers Based on Benzoxazine and Epoxy. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37* (20), 4487–4495. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00303-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00303-5).
- (180) Zarganes-Tzitzikas, T.; Chandgude, A. L.; D??mmling, A. Multicomponent Reactions, Union of MCRs and Beyond. *Chem. Rec.* **2015**, *15* (5), 981–996. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500201>.
- (181) Lee, S. H.; Kim, K. S.; Shim, J. H.; Ahn, C.-H. High-Performance Printed Circuit Board Materials Based on Benzoxazine and Epoxy Blend System. *Macromol. Res.* **2018**, *26* (4), 388–393. <https://doi.org/10.1007/s13233-018-6046-7>.
- (182) Liu, Y.; Chen, J.; Zhang, Y.; Gao, S.; Lu, Z.; Xue, Q. Highly Thermal Conductive Benzoxazine-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks Containing Liquid Crystalline Structures. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2017**, *55* (24), 1813–1821. <https://doi.org/10.1002/polb.24414>.
- (183) Puchot, L.; Verge, P.; Peralta, S.; Habibi, Y.; Vancaeyzeele, C.; Vidal, F. Elaboration of Bio-Epoxy/Benzoxazine Interpenetrating Polymer Networks: A Composition-to-Morphology Mapping. *Polym. Chem.* **2017**. <https://doi.org/10.1039/C7PY01755C>.
- (184) Liu, C.; Sun, M.; Zhang, B.; Zhang, X.; Li, J.; Wang, L.; Xue, G.; Zhao, M.; Song, C.; Li, Q. Preparation and Properties of Acetylene-Terminated Benzoxazine/Epoxy Copolymers. *React. Funct. Polym.* **2017**, *120* (164), 98–103.

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.09.012>.

- (185) Patil, D. M.; Phalak, G. A.; Mhaske, S. T. Enhancement of Anti-Corrosive Performances of Cardanol Based Amine Functional Benzoxazine Resin by Copolymerizing with Epoxy Resins. *Prog. Org. Coatings* **2017**, *105*, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.027>.
- (186) Selvaraj, V.; Jayanthi, K. P.; Alagar, M. Livestock Chicken Feather Fiber Reinforced Cardanol Benzoxazine-Epoxy Composites for Low Dielectric and Microbial Corrosion Resistant Applications. *Polym. Compos.* **2019**, *40* (10), 4142–4153. <https://doi.org/10.1002/pc.25275>.
- (187) Spontón, M.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Development of Flame Retardant Phosphorus- and Silicon-Containing Polybenzoxazines. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (2), 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.017>.
- (188) Ran, Q.; Gu, Y.; Ishida, H. *Thermal Degradation Mechanism of Polybenzoxazines*; **2017**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00011-1>.
- (189) Lin, S. T.; Huang, S. K. Thermal Degradation Study of Siloxane-DGEBA Epoxy Copolymers. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33* (3), 365–373. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00175-9).
- (190) Lochab, B.; Monisha, M.; Amarnath, N.; Sharma, P.; Mukherjee, S.; Ishida, H. Review on the Accelerated and Low-Temperature Polymerization of Benzoxazine Resins: Addition Polymerizable Sustainable Polymers. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13* (8), 1260. <https://doi.org/10.3390/polym13081260>.
- (191) Ambrožič, R.; Šebenik, U.; Krajnc, M. Synthesis, Curing Kinetics, Thermal and Mechanical Behavior of Novel Cardanol-Based Benzoxazines. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *76*, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.065>.
- (192) Zhang, W.; Jiang, N.; Zhang, T.; Zhang, T. Preparation and Properties of Silane-Modified Cardanol-Benzoxazine for Hydrophobic Coating. *J. Elastomers Plast.* **2021**, *53* (4), 296–310. <https://doi.org/10.1177/0095244320933988>.

- (193) Shukla, S.; Mahata, A.; Pathak, B.; Lochab, B. Cardanol Benzoxazines-Interplay of Oxazine Functionality (Mono to Tetra) and Properties. *RSC Adv.* **2015**, *5* (95), 78071–78080. <https://doi.org/10.1039/c5ra14214h>.
- (194) Sharma, P.; Dutta, P.; Nebhani, L. Integration of Silica with Benzoxazine to Improve Particle Dispersion and Thermal Performance of Composites. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *592* (January), 124515. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124515>.
- (195) Dumas, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. Arbutin-Based Benzoxazine: En Route to an Intrinsic Water Soluble Biobased Resin. *Green Chem.* **2016**, *18* (18), 4954–4960. <https://doi.org/10.1039/c6gc01229a>.
- (196) Salum, M. L.; Iguchi, D.; Arza, C. R.; Han, L.; Ishida, H.; Froimowicz, P. Making Benzoxazines Greener: Design, Synthesis, and Polymerization of a Biobased Benzoxazine Fulfilling Two Principles of Green Chemistry. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (10), 13096–13106. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8bo2641>.
- (197) Periyasamy, T.; Asrafali, S. P.; Muthusamy, S.; Kim, S.-C. Replacing Bisphenol-A with Bisguaiacol-F to Synthesize Polybenzoxazines for a Pollution-Free Environment. *New J. Chem.* **2016**, *40* (11), 9313–9319. <https://doi.org/10.1039/C6NJ02242A>.
- (198) Froimowicz, P.; R. Arza, C.; Han, L.; Ishida, H. Smart, Sustainable, and Ecofriendly Chemical Design of Fully Bio-Based Thermally Stable Thermosets Based on Benzoxazine Chemistry. *ChemSusChem* **2016**, *9* (15), 1921–1928. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600577>.
- (199) Dumas, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. Eugenol-Based Benzoxazine: From Straight Synthesis to Taming of the Network Properties. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (11), 6012–6018. <https://doi.org/10.1039/c4ta06636g>.
- (200) Amarnath, N.; Shukla, S.; Lochab, B. Harvesting the Benefits of Inherent Reactive Functionalities in Fully Biosourced Isomeric Benzoxazines. *ACS*

Sustain. Chem. Eng. **2018**, *6* (11), 15151–15161.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03631>.

- (201) Chen, C.; Cao, Y.; Lu, X.; Li, X.; Yao, H.; Xin, Z. Copolymer of Eugenol-Based and Pyrogallol-Based Benzoxazines: Low Curing Temperature and Enhanced Corrosion Resistance. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *609*, 125605. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125605>.
- (202) Machado, I.; Hsieh, I.; Rachita, E.; Salum, M. L.; Iguchi, D.; Pogharian, N.; Pellot, A.; Froimowicz, P.; Calado, V.; Ishida, H. A Truly Bio-Based Benzoxazine Derived from Three Natural Reactants Obtained under Environmentally Friendly Conditions and Its Polymer Properties. *Green Chem.* **2021**, No. 23, 4051–4064. <https://doi.org/10.1039/D1GC00951F>.
- (203) Wang, X.; Niu, H.; Huang, J.; Song, L.; Hu, Y. A Desoxyanisoin- and Furfurylamine-Derived High-Performance Benzoxazine Thermoset with High Glass Transition Temperature and Excellent Anti-Flammability. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *189*, 109604. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109604>.
- (204) Bonnaud, L.; Chollet, B.; Dumas, L.; Peru, A. A. M.; Flourat, A. L.; Allais, F.; Dubois, P. High-Performance Bio-Based Benzoxazines from Enzymatic Synthesis of Diphenols. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1002/macp.201800312>.
- (205) Amarnath, N.; Mukherjee, S.; Lochab, B. Understanding the Stereochemical Effect on the Properties of Emerging Thermosets: Sustainable Polybenzoxazines. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (22), 7550–7560. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01266>.
- (206) Amarnath, N.; Shukla, S.; Lochab, B. Isomannide-Derived Chiral Rigid Fully Biobased Polybenzoxazines. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (22), 18700–18710. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05305>.
- (207) Qian, Z.; Zheng, Y.; Li, Q.; Wang, L.; Fu, F.; Liu, X. Amidation Way of Diphenolic

- Acid for Preparing Biopolybenzoxazine Resin with Outstanding Thermal Performance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (12), 4668–4680. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00554>.
- (208) Qian, Z.; Li, Q.; Wang, L.; Fu, F.; Liu, X. The Chemical Effect of Furfuryl Amide on the Enhanced Performance of the Diphenolic Acid Derived Bio-Polybenzoxazine Resin. *J. Polym. Sci.* **2021**, No. May, 1–12. <https://doi.org/10.1002/pol.20210399>.
- (209) Mukherjee, S.; Amarnath, N.; Ramkumar, M.; Lochab, B. Catechin and Furfurylamine Derived Biobased Benzoxazine with Latent-Catalyst Effect. *Macromol. Chem. Phys.* **2022**, *2100458*, 2100458. <https://doi.org/10.1002/macp.202100458>.
- (210) Ng, F.; Couture, G.; Philippe, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials. *Molecules* **2017**, *22* (1). <https://doi.org/10.3390/molecules22010149>.
- (211) Chen, J.; Jian, R.; Yang, K.; Bai, W.; Huang, C.; Lin, Y.; Zheng, B.; Wei, F.; Lin, Q.; Xu, Y. Urushiol-Based Benzoxazine Copper Polymer with Low Surface Energy, Strong Substrate Adhesion and Antibacterial for Marine Antifouling Application. *J. Clean. Prod.* **2021**, *318* (August), 128527. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128527>.
- (212) Raquez, J.-M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P. Thermosetting (Bio)Materials Derived from Renewable Resources: A Critical Review. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (4), 487–509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>.
- (213) Hu, F.; La Scala, J. J.; Sadler, J. M.; Palmese, G. R. Synthesis and Characterization of Thermosetting Furan-Based Epoxy Systems. *Macromolecules* **2014**, *47* (10), 3332–3342. <https://doi.org/10.1021/ma500687t>.
- (214) Chong, A. M.; Salazar, S. A.; Stanzione, J. F. Multifunctional Biobased

- Benzoxazines Blended with an Epoxy Resin for Tunable High-Performance Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (17), 5768–5775. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01338>.
- (215) Wang, C.; Sun, J.; Liu, X.; Sudo, A.; Endo, T. Synthesis and Copolymerization of Fully Bio-Based Benzoxazines from Guaiacol, Furfurylamine and Stearylamine. *Green Chem.* **2012**, *14* (10), 2799. <https://doi.org/10.1039/c2gc35796h>.
- (216) Dai, J.; Teng, N.; Peng, Y.; Liu, Y.; Cao, L.; Zhu, J.; Liu, X. Biobased Benzoxazine Derived from Daidzein and Furfurylamine: Microwave-Assisted Synthesis and Thermal Properties Investigation. *ChemSusChem* **2018**, *11* (18), 3175–3183. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801404>.
- (217) Lin, C. M.; Chen, C. H.; Lin, C. H.; Juang, T. Y. High-Performance Bio-Based Benzoxazines Derived from Phosphinated Biphenols and Furfurylamine. *Eur. Polym. J.* **2018**, *108* (August), 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.024>.
- (218) Palmese, G. R. New Furan-Based Thermosetting Polymer Systems. *Compos. Lake Louise 2019* **2019**.
- (219) Yang, R.; Han, M.; Hao, B.; Zhang, K. Biobased High-Performance Tri-Furan Functional Bis-Benzoxazine Resin Derived from Renewable Guaiacol, Furfural and Furfurylamine. *Eur. Polym. J.* **2020**, *131*, 109706. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109706>.
- (220) Zhao, J. Q.; Liu, Y.; Zhang, S. M.; Qiu, J. J.; Liu, C. M. Bio-Based, Main-Chain Type Polybenzoxazine Precursor Derived from Sustainable Furfurylamine and Salicylaldehyde: Synthesis, Characterization and Properties. *React. Funct. Polym.* **2020**, *149* (February), 104516. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104516>.
- (221) Liu, J.; Wang, S.; Peng, Y.; Zhu, J.; Zhao, W.; Liu, X. Advances in Sustainable Thermosetting Resins: From Renewable Feedstock to High Performance and

Recyclability. *Progress in Polymer Science*. Elsevier Ltd February 2021, p 101353. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101353>.

- (222) Froimowicz, P.; Zhang, K.; Ishida, H. Intramolecular Hydrogen Bonding in Benzoxazines: When Structural Design Becomes Functional. *Chem. - A Eur. J.* 2016, 22 (8), 2691–2707. <https://doi.org/10.1002/chem.201503477>.
- (223) Shen, X.; Dai, J.; Liu, Y.; Liu, X.; Zhu, J. Synthesis of High Performance Polybenzoxazine Networks from Bio-Based Furfurylamine: Furan vs Benzene Ring. *Polymer (Guildf)*. 2017, 122, 258–269. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.075>.
- (224) Thirukumaran, P.; Shakila Parveen, A.; Atchudan, R.; Kim, S. C. Sustainability and Antimicrobial Assessments of Bio Based Polybenzoxazine Film. *Eur. Polym. J.* 2018, 109 (July), 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.031>.
- (225) Hu, F.; Yadav, S. K.; La Scala, J. J.; Sadler, J. M.; Palmese, G. R. Preparation and Characterization of Fully Furan-Based Renewable Thermosetting Epoxy-Amine Systems. *Macromol. Chem. Phys.* 2015, 216 (13), 1441–1446. <https://doi.org/10.1002/macp.201500142>.
- (226) 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.* 1999, 200 (7), 1745–1752. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990701\)200:7<1745::AID-MACP1745>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990701)200:7<1745::AID-MACP1745>3.0.CO;2-D).
- (227) Spontón, M.; Larrechi, M. S.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Synthesis and Study of the Thermal Crosslinking of Bis(m -aminophenyl) Methylphosphine Oxide Based Benzoxazine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2008, 46 (21), 7162–7172. <https://doi.org/10.1002/pola.23022>.
- (228) Wang, R.; Schuman, T. P. Vegetable Oil-Derived Epoxy Monomers and Polymer Blends: A Comparative Study with Review. *Express Polym. Lett.* 2012, 7 (3), 272–

292. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.25>.

- (229) Trejo-Machin, A.; Verge, P.; Puchot, L.; Quintana, R. Phloretic Acid as an Alternative to the Phenolation of Aliphatic Hydroxyls for the Elaboration of Polybenzoxazine. *Green Chem.* **2017**, *19* (21), 5065–5073. <https://doi.org/10.1039/c7gc02348k>.
- (230) Andreu, R.; Reina, J. A.; Ronda, J. C. Carboxylic Acid-Containing Benzoxazines as Efficient Catalysts in the Thermal Polymerization of Benzoxazines. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (18), 6091–6101. <https://doi.org/10.1002/pola.22921>.
- (231) Kirubakaran, R.; Sharma, P.; Manisekaran, A.; Bijwe, J.; Nebhani, L. Phloretic Acid: A Smart Choice to Develop Low-Temperature Polymerizable Bio-Based Benzoxazine Thermosets. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *142* (3), 1233–1242. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09228-y>.
- (232) Cawse, J. L.; Stanford, J. L.; Still, R. H. Polymers from Renewable Sources, 1. Diamines and Diisocyanates Containing Difurylalkane Moieties. *Die Makromol. Chemie* **1984**, *185* (4), 697–707. <https://doi.org/10.1002/macp.1984.021850408>.
- (233) Mauck, J. R.; Yadav, S. K.; Sadler, J. M.; La Scala, J. J.; Palmese, G. R.; Schmalbach, K. M.; Stanzione, J. F. Preparation and Characterization of Highly Bio-Based Epoxy Amine Thermosets Derived from Lignocellulosics. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218* (14), 1–10. <https://doi.org/10.1002/macp.201700013>.
- (234) Holfinger, M. S.; Conner, A. H.; Holm, D. R.; Hill, C. G. Synthesis of Difurfuryl Diamines by the Acidic Condensation of Furfurylamine with Aldehydes and Their Mechanism of Formation. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (6), 1595–1598. <https://doi.org/10.1021/jo00111a017>.
- (235) Adjaoud, A.; Trejo-Machin, A.; Puchot, L.; Verge, P. Polybenzoxazines: A Sustainable Platform for the Design of Fast Responsive and Catalyst-Free Vitrimers Based on Trans-Esterification Exchanges. *Polym. Chem.* **2021**, *12* (22),

3276–3289. <https://doi.org/10.1039/d1py00324k>.

- (236) Gao, J.; Song, Q. W.; He, L. N.; Yang, Z. Z.; Dou, X. Y. Efficient Iron(III)-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Alkynes, CH_2Cl_2 and Amines to Propargylamines. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (14), 2024–2026. <https://doi.org/10.1039/c2cc17616e>.
- (237) Li, F.; Wang, C.; Xu, Y.; Zhao, Z.; Su, J.; Luo, C.; Ning, Y.; Li, Z.; Li, C.; Wang, L. Efficient Synthesis of Unsymmetrical Trisubstituted 1,3,5-Triazines Catalyzed by Hemoglobin. *Mol. Catal.* **2021**, 505 (September 2020), 111519. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111519>.
- (238) Xu, F.; Xue, R.; Yang, F.; Liu, H.; Zhang, X.; Luan, S.; Tang, H. Preparation and Solution Properties of Helical Sulfonium-Based Polypeptides and Their Polyelectrolyte Complexes. *Eur. Polym. J.* **2021**, 149 (February), 110390. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110390>.
- (239) Wang, T.; Gong, X.; Shen, C.; Yu, G.; Chen, X. Formation of Bis(Hydroxyethyl) Terephthalate from Waste Plastic Using Ionic Liquid as Catalyst. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, 109601. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109601>.
- (240) Saliu, F.; Anzano, M.; Franzetti, A. Application of a 1,1,3,3-Tetramethylguanidine (TMG)/MeOH- CO_2 in Situ Derivatization Procedure for the Gas Chromatographic Characterization of the Fatty Acid Profile in Olive Oil. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, 407 (7), 1801–1806. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8457-0>.
- (241) Xu, J.; Zhang, H.; Wang, L.; Chen, M.; Luo, D. Postpolymerization Modification of Polynorbornene Side Chains via Tetramethyl Guanidine Promoted Esterification. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, 54 (23), 3733–3740. <https://doi.org/10.1002/pola.28269>.
- (242) Li, Q.; Bao, Y.; Wang, H.; Du, F.; Li, Q.; Jin, B.; Bai, R. A Facile and Highly Efficient Strategy for Esterification of Poly(Meth)Acrylic Acid with Halogenated

Compounds at Room Temperature Promoted by 1,1,3,3-Tetramethylguanidine. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (9), 2891–2897. <https://doi.org/10.1039/c3py00155e>.

- (243) Li, Q.; Wang, T.; Ma, C.; Bai, W.; Bai, R. Facile and Highly Efficient Strategy for Synthesis of Functional Polyesters via Tetramethyl Guanidine Promoted Polyesterification at Room Temperature. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (11), 1161–1164. <https://doi.org/10.1021/mz5005184>.
- (244) Behalo, M. S.; Bloise, E.; Mele, G.; Salomone, A.; Messa, F.; Carbone, L.; Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D. Bio-Based Benzoxazines Synthesized in a Deep Eutectic Solvent: A Greener Approach toward Vesicular Nanosystems. *J. Heterocycl. Chem.* **2020**, *57* (2), 768–773. <https://doi.org/10.1002/jhet.3818>.
- (245) Pace, V.; Hoyos, P.; Fernández, M.; Sinisterra, J. V.; Alcántara, A. R. 2-Methyltetrahydrofuran as a Suitable Green Solvent for Phthalimide Functionalization Promoted by Supported KF. *Green Chem.* **2010**, *12* (8), 1380–1382. <https://doi.org/10.1039/c0gc00113a>.
- (246) Jad, Y. E.; Acosta, G. A.; Khattab, S. N.; De La Torre, B. G.; Govender, T.; Kruger, H. G.; El-Faham, A.; Albericio, F. 2-Methyltetrahydrofuran and Cyclopentyl Methyl Ether for Green Solid-Phase Peptide Synthesis. *Amino Acids* **2016**, *48* (2), 419–426. <https://doi.org/10.1007/s00726-015-2095-x>.
- (247) Tenne, S. J.; Kinzel, J.; Arlt, M.; Sibilla, F.; Bocola, M.; Schwaneberg, U. 2-Methyltetrahydrofuran and Cyclopentylmethylether: Two Green Solvents for Efficient Purification of Membrane Proteins like FhuA. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2013**, *937*, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.07.021>.
- (248) Forchetti Casarino, A.; Moreno, A.; Galià, M.; Estenoz, D. A.; Lligadas, G.; Spontón, M. E. Tetramethyl Guanidine-assisted Synthesis and Thermal Crosslinking of Multifunctional Benzoxazine Monomers Based on Natural Phloretic Acid. *J. Polym. Sci.* **2021**, No. September, 1–11.

<https://doi.org/10.1002/pol.20210533>.

- (249) Gnanapragasam, S.; Krishnan, S.; Arumugam, H.; Chavali, M.; Alagar, M. Synthesis and Characterization of a Novel High-Performance Benzoxazine from Benzaldehyde-Based Bisphenol. *Adv. Polym. Technol.* **2018**, *37* (8), 3056–3065. <https://doi.org/10.1002/adv.21976>.
- (250) Chutayothin, P.; Ishida, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines: Mechanistic Study Using Model Compounds. *Macromolecules* **2010**, *43* (10), 4562–4572. <https://doi.org/10.1021/ma901743h>.