



Universitat Autònoma de Barcelona

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** The access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



**Universitat Autònoma  
de Barcelona**

## **Capítulo 1**

Preparación de poliuretanos polifluorados (FPU) con alto contenido en flúor catalizada por DABCO a temperatura ambiente

## **Capítulo 2**

Polimerización de monobenzoxazinas. Efectos de los sustituyentes en los mecanismos de reacción y en la estructura de los materiales finales

**Alba Martos Camí**

Tesis Doctoral

Estudios de Doctorado en Química

Departamento de Química

Facultad de Ciencias

2020

Supervisores:

Rosa María Sebastián Pérez

Jordi Marquet Cortés





**Universitat Autònoma  
de Barcelona**

**Departament de Química**

**Facultat de Ciències**

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per Alba Martos Camí.

Vist i plau

Dra. Rosa María Sebastián Pérez

Dr. Jordi Marquet Cortés

Alba Martos Camí

Bellaterra, 12 de maig de 2020.



# Agradecimientos

La presente tesis doctoral ha sido realizada en los laboratorios de Química Orgánica del departamento de Química de la UAB bajo la dirección de la Dra. Rosa María Sebastián y el Dr. Jordi Marquet Cortés, muchas gracias por darme la oportunidad de formar parte de vuestro grupo de investigación. Agradeceros vuestra paciencia, dedicación y motivación durante estos años, por vuestros buenos consejos y nuevos enfoques que han permitido desarrollarla.

Agradecer a la Dra. Katharina Koschek por darme la oportunidad de realizar una estancia en *Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials (IFAM)* en Bremen, y a todo el equipo que forman parte de él, en especial a Marc, Hannes y Vanessa, por facilitarme la estancia y enseñarme una pequeña parte de vuestras costumbres.

Debo agradecer de manera especial y sincera a todas las personas que de una u otra forma han hecho posible esta investigación, Ramon, Oscar, Irene y Sergi que aportaron su granito de arena en esta tesis, y en especial a Kevin. A todos los compañeros que han formado parte durante estos años del grupo Moreno: Roser, Laura, Joseju, Jia, Meri, Marc, Rubén y, especialmente a Padilla.

También dar las gracias a todo el grupo de analítica GTS, y en especial a Mangi, mi compañera de los mil y un conciertos. A José de inorgánica por sus charlas de desconexión. A todo el equipo del bar de ciencias por ser mi segunda familia durante todos estos años.

A Mercury y Jana por estar ahí siempre, pueden pasar meses que estemos sin hablarnos, sin vernos porque nos separe la distancia, pero siempre puedo contar con vosotras tanto en los buenos momentos como en los malos.

A todos los que forman parte del laboratorio de mi actual trabajo, en especial a mi turno, Asu, Guillem, Albert y Ricard por vuestro espíritu, por contagiar tanto positivismo y hacer más llevadero el día a día.

A mi pequeña y gran familia Marc, Roc y Draco gracias por ser mis compañeros de viaje. Pero sobre todo se lo dedico a mi madre por el apoyo incondicional, por estar ahí en cada momento, sin ella no sería quien soy hoy.



## Tabla de Contenidos

<b>Lista de acrónimos.....</b>	<b>v</b>
<b>Publicaciones.....</b>	<b>vii</b>
<b>Comunicaciones orales y pósteres.....</b>	<b>vii</b>
<b>Capítulo 1: Preparación de poliuretanos polifluorados (FPUs) con alto contenido en flúor catalizada por DABCO a temperatura ambiente.....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Introducción.....</b>	<b>9</b>
1.1.1. Introducción a los poliuretanos.....	9
1.1.2. Estructura química de los poliuretanos.....	12
1.1.3. Materias primas de los poliuretanos.....	13
1.1.3.1. Poliisocianatos.....	13
1.1.3.2. Polioles.....	21
1.1.3.3. Aditivos.....	22
1.1.4. Mecanismos de la reacción de isocianatos con alcoholes.....	26
1.1.4.1. Reacciones en ausencia de catalizador.....	26
1.1.4.2. Reacciones en presencia de catalizador.....	28
1.1.4.3. Importancia de los estados de agregación.....	30
1.1.5. Introducción a los compuestos y materiales polifluorados.....	32
1.1.5.1. Propiedades generales de los compuestos polifluorados.....	32
1.1.5.2. Polímeros polifluorados.....	33
1.1.5.3. Poliuretanos fluorados (FPUs).....	35
1.1.5.4. Baja nucleofilia de los alcoholes polifluorados.....	39
1.1.6. Precedentes relevantes en el grupo de investigación en la preparación de carbamatos fluorados.....	41
<b>1.2. Objetivos.....</b>	<b>45</b>
<b>1.3. Resultados y discusión.....</b>	<b>47</b>

1.3.1. Obtención de <i>FPU</i> s a partir de fotopolimerización .....	47
1.3.1.1. Fundamentos de fotoquímica .....	47
1.3.1.2. Síntesis de poliuretanos fluorados por activación fotoquímica .....	52
1.3.2. Obtención de <i>FPU</i> s utilizando DABCO.....	55
1.3.2.1. Selección de isocianatos y dioles fluorados .....	56
1.3.2.2 Preparación de los <i>FPU</i> s.....	57
1.3.2.3. Análisis estructural de <i>FPU</i> s a partir de las técnicas de FTIR y RMN ....	58
1.3.2.3. Determinación del peso molecular.....	64
1.3.2.4. Propiedades térmicas de los <i>FPU</i> s.....	69
1.3.2.5. Propiedades de superficie de los poliuretanos fluorados: Hidrofobicidad y oleofobicidad.....	73
<b>1.4. Resumen y conclusiones.....</b>	<b>79</b>
<b>1.5. General procedures .....</b>	<b>83</b>
1.5.1. Materials .....	83
1.5.2. Methods .....	83
1.5.3. Experimental Description .....	85
1.5.3.1. Synthesis of 1,3,5-triisocyanatebenzene (III) <sup>18</sup> .....	85
1.5.3.2. Synthesis of fluorinated polyurethanes .....	86
<b><u>Caoítulo 2:</u> Polimerización de monobenzoxazinas. Efectos de los sustituyentes en los mecanismos de reacción y en la estructura de los materiales finales .....</b>	<b>89</b>
<b>2.1. Introducción general a las benzoxazinas.....</b>	<b>93</b>
2.1.1. Antecedentes: Resinas fenólicas .....	93
2.1.2. Introducción a las polibenzoxazinas .....	97
2.1.3. Benzoxazinas. Aspectos generales .....	99
2.1.3.1. Estructura química y clasificación de las benzoxazinas .....	99
2.1.3.3. Nomenclatura de las benzoxazinas .....	100
2.1.4. Síntesis de 1,3-benzoxazinas .....	102
2.1.4.1. Métodos alternativos .....	106

2.1.5. Mecanismo de polimerización de las Bzs .....	107
2.1.5.1. Polimerización térmica catiónica .....	108
2.1.6. Estudios sobre la reducción de la temperatura de polimerización .....	113
2.1.6.1. Uso de catalizadores .....	113
2.1.6.2. Autocatálisis .....	117
2.1.7. Propiedades reticulantes .....	119
2.1.8. Propiedades de las polibenzoxazinas .....	122
<b>2.2. Objetivos .....</b>	<b>125</b>
<b>2.3. Resultados y discusión .....</b>	<b>127</b>
2.3.1. Síntesis y caracterización de benzoxazinas .....	127
<b>Parte A: Estudios sobre la polimerización por apertura de anillo de benzoxazinas, prestando principal atención al efecto de los sustituyentes .....</b>	<b>135</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>137</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>137</b>
2.3.A.1. Efecto de los sustituyentes en la temperatura de polimerización .....	139
2.3.A.2. Análisis de Hammett de los efectos de los sustituyentes en las temperaturas de polimerización ( $T_{p(\text{peak})}$ ) de las Bzs obtenidas por DSC .....	141
<b>Parte B: Polibenzoxazinas altamente entrecruzadas a partir de monobenzoxazinas: el efecto de la sustitución en <i>meta</i> en el anillo fenólico .....</b>	<b>149</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>151</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>151</b>
2.3.B.1. Propiedades térmicas de las benzoxazinas: análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	153
2.3.B.2. Polimerización de las monobenzoxazinas .....	156
2.3.B.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de PBzs .....	158
2.3.B.4. Estudios de contenido de gel de PBzs .....	161
2.3.B.5. Análisis mecánico diferencial y densidad de entrecruzamiento de PBz .....	163
<b>2.4. Resumen y conclusiones .....</b>	<b>167</b>
<b>2.5. General procedures .....</b>	<b>171</b>
2.5.1. Materials .....	171

2.5.2. Methods .....	171
2.5.3 Experimental Description .....	173
2.5.3.1. General procedure for the synthesis of benzoxazines .....	173
2.5.3.2. General procedure for the polymerization of benzoxazines .....	183
<b>Annex 1.....</b>	<b>185</b>
NMR and IR collection.....	187
GPC chromatograms of family A .....	201
DSC thermograms.....	203
TGA thermograms .....	204
<b>Annex 2.....</b>	<b>205</b>
NMR, IR and HRMS collection .....	207
DSC thermograms.....	262
<sup>1</sup> H-NMR spectra of polymers .....	272
IR spectra of polymers.....	276
TGA thermograms of polymers.....	280
DMA thermograms of polymers.....	284

## Lista de acrónimos

(Boc) <sub>2</sub> O	Dicarbonato de di- <i>terc</i> -butilo
2,4'-MDI	2,4'-Diisocianato de difenilmetano
2,4-TDI	2,4-Diisocianato de tolueno
2,6-TDI	2,6-Diisocianato de tolueno
4,4'-MDI	4,4'-Diisocianato de difenilmetano
ACN	Acetonitrilo
BTC	Carbonato de bis(triclorometilo)
Bz	Benzoxazina
COSY	<i>Correlation spectroscopy correlation</i>
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano
DBTDL	Dilaurato de dibutilestaño
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-eno
DCE	Dicloroetano
DCM	Diclorometano
DETDA	Dietil tolueno diamina
DMAP	2-Dimetilaminopiridina
DMA	<i>Dynamic mechanical análisis</i> (Análisis mecánico dinámico)
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DN	Donor number
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimetría diferencial de barrido)
EA	Acetato de etilo
EDG	<i>Electron-donating groups</i>
EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i> (Resonancia paramagnética electrónica)
EWG	<i>Electron-Withdrawing Groups</i>
FPU	<i>Fluorinated polyurethane</i> (Poliuretano fluorado)
FRP	<i>Fiber reinforced plastics</i> (Plásticos reforzados con fibras)
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier)
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> (Cromatografía de permeación en gel)
H <sub>2</sub> Bf	Azul de bromofenol
HBA	Moléculas aceptoras de hidrógeno

HDI	Diisocianato de hexametileno
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMPA	Hexametilfosforamida
HMTA	Hexametilentetramina
HNu	Nucleófilo
HRMS	<i>High resolution mass spectrometry</i> (Espectrometría de masas de alta resolución)
HSQC	<i>Heteronuclear simple quantum correlation</i>
IPDI	Diisocianato de isoforona
IR	Espectroscopía infrarroja
MBOCA	4,4'-Metilénbis(2-cloroanilina)
NIPU	<i>Non-isocyanate polyurethane</i>
PBz	Polibenzoxazina
PC	Carbonato de propileno
PCET	<i>Photon coupled electron transfer</i> (Transferencia de electrones acoplados a protones)
PE	Polietileno
PFAE	Perfluoroalquiléter
PFAS	Per- and polyfluoroalkyl substances (Sustancias per- y polifluoroalquiladas)
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
PVF	Fluoruro de polivinilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROP	<i>Ring opening polymerization</i> (Polimerización por apertura del anillo)
SEC	<i>Size exclusion chromatography</i> (Cromatografía de exclusión por tamaño)
t.a.	Temperatura ambiente
TFC	Cloroformiato de triclorometilo
TFE	Trifluoroetanol
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (Análisis termogravimétrico)
THF	Tetrahidrofurano

## Publicaciones

Martos, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design. *Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 20-27.

Martos, A.; Soto, M.; Schäfer, H.; Koschek, K.; Marquet, J.; Sebastián, R. M. Highly Crosslinked Polybenzoxazines from Monobenzoxazines: The Effect of Meta-Substitution in the Phenol Ring. *Polymers* **2020**, *12*, 254.

## Comunicaciones orales y pósteres

Martos, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Temperature variation in the polymerization of benzoxazines. Effect of substituents*. IX Trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans. Perpinyà, Febrero **2016**. Comunicación oral.

Martos, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Temperature variation in the polymerization of benzoxazines. Effect of substituents*. IX International School on Organometallic Chemistry Marcial Moreno Mañas. San Sebastián, Julio **2016**. *Flash presentation* y póster.

Martos, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Benzoxazines: Synthesis and Reactivity. Polybenzoxazines*. VII Jornades Doctorals – Dept. Química. Bellaterra, Mayo **2017**. *Flash presentation* y póster.

Martos, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Low polymerization temperature in curing of new benzoxazines using phenols accelerators*. XXXVI Reunión bienal de la real sociedad española de química. Sitges, Junio **2017**. Póster.

Martos, A.; Schäfer, H.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Effect of traces of phenolic precursors in the polymerization temperature of different substituted 1,3-benzoxazines*. Frontiers in Polymer Science. Sevilla, Mayo **2017**. Póster.

Martos, A.; Soto, M.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Polyfluorinated polyurethanes obtained at room temperature using metal free procedures*. Frontiers in Polymer Science. Sevilla, Mayo **2017**. Póster.

Martos, A.; Salabert, J.; Soto, M.; Koschek, K.; Marquet, J.; Sebastián, R. M. *Three different approaches to reduce the polymerization temperature of benzoxazines*. 255th ACS National Meeting and Exposition. New Orleans (US), Marzo **2018**. Comunicación Oral.



# **Capítulo 1**

**Preparación de poliuretanos polifluorados  
(*FPU*s) con alto contenido en flúor catalizada por  
DABCO a temperatura ambiente**



# Contenido

<b>Abstract</b> .....	<b>5</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1. Introducción</b> .....	<b>9</b>
1.1.1. Introducción a los poliuretanos .....	9
1.1.2. Estructura química de los poliuretanos .....	12
1.1.3. Materias primas de los poliuretanos.....	13
1.1.3.1. Poliisocianatos.....	13
1.1.3.2. Polioles .....	21
1.1.3.3. Aditivos .....	22
1.1.4. Mecanismos de la reacción de isocianatos con alcoholes.....	26
1.1.4.1. Reacciones en ausencia de catalizador .....	26
1.1.4.2. Reacciones en presencia de catalizador.....	28
1.1.4.3. Importancia de los estados de agregación .....	30
1.1.5. Introducción a los compuestos y materiales polifluorados .....	32
1.1.5.1. Propiedades generales de los compuestos polifluorados.....	32
1.1.5.2. Polímeros polifluorados .....	33
1.1.5.3. Poliuretanos fluorados ( <i>FPU</i> s).....	35
1.1.5.4. Baja nucleofilia de los alcoholes polifluorados.....	39
1.1.6. Precedentes relevantes en el grupo de investigación en la preparación de carbamatos fluorados .....	41
<b>1.2. Objetivos</b> .....	<b>45</b>
<b>1.3. Resultados y discusión</b> .....	<b>47</b>
1.3.1. Obtención de <i>FPU</i> s a partir de fotopolimerización .....	47
1.3.1.1. Fundamentos de fotoquímica .....	47
1.3.1.2. Síntesis de poliuretanos fluorados por activación fotoquímica.....	52
1.3.2. Obtención de <i>FPU</i> s utilizando DABCO .....	55

1.3.2.1. Selección de isocianatos y dioles fluorados .....	56
1.3.2.2 Preparación de los <i>FPU</i> s .....	57
1.3.2.3. Análisis estructural de <i>FPU</i> s a partir de las técnicas de FTIR y RMN ....	58
1.3.2.3. Determinación del peso molecular .....	64
1.3.2.4. Propiedades térmicas de los <i>FPU</i> s .....	69
1.3.2.5. Propiedades de superficie de los poliuretanos fluorados: Hidrofobicidad y oleofobicidad.....	73
<b>1.4. Resumen y conclusiones.....</b>	<b>79</b>
<b>1.5. General procedures .....</b>	<b>83</b>
1.5.1. Materials .....	83
1.5.2. Methods .....	83
1.5.3. Experimental Description .....	85
1.5.3.1. Synthesis of 1,3,5-triisocyanatebenzene (III) .....	85
1.5.3.2. Synthesis of fluorinated polyurethanes .....	86
<b>Annex 1.....</b>	<b>185</b>
NMR and IR collection.....	187
GPC chromatograms of family A .....	201
DSC thermograms.....	203
TGA thermograms .....	204

## Abstract

The electron-withdrawing effect of fluorine atoms make polyfluorinated alcohols poor nucleophiles, reacting inefficiently in front of isocyanates. High temperatures or metal catalysts must frequently be used to promote the reaction. In this work, the use of a very high electron donor number (DN) tertiary amine, DABCO, as catalyst to prepare at room temperature and in short reaction times two new families of fluorinated polyurethanes (FPU) is reported. As a hard segment, 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate) (MDI), as example of diisocyanate (functionality 2), and 1,3,5-triisocyanate (monomer with functionality 3 and therefore able to produce crosslinked materials), were chosen. Four commercially available polyfluorinated diols with different fluorine content, length and structure were used as soft segments.

The structures of the FPU were characterized by nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$ ) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The thermal properties were established by differential scanning calorimetry (DSC) and by thermogravimetric analysis (TGA). Finally, the study of the properties was completed analyzing the surface properties (hydrophobicity and oleophobicity) of the new materials.

This method allowed to synthesize polyurethanes with a very high fluorine content (up to about 50 wt %) that showed remarkable thermal and surface properties.



## Resumen

La alta electronegatividad de los átomos de flúor hace que los alcoholes polifluorados sean nucleófilos pobres reaccionando ineficientemente frente a los isocianatos, siendo necesario el uso de temperaturas altas o catalizadores metálicos para promover la reacción. En este trabajo, se muestra el uso de una amina terciaria, DABCO, con un número donador de electrones alto (DN), como catalizador para preparar a temperatura ambiente y en tiempos de reacción cortos, dos nuevas familias de poliuretanos fluorados (*FPU*s). Se escogieron como segmentos duros el 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), como ejemplo de diisocianato (funcionalidad 2), y el 1,3,5-triisocianatobenceno (monómero con funcionalidad 3 y, por lo tanto, capaz de producir materiales entrecruzados). Se utilizaron como segmentos blandos cuatro dioles polifluorados disponibles comercialmente con diferentes contenidos en flúor, longitudes y estructuras.

Las estructuras de los *FPU*s se caracterizaron por resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las propiedades térmicas fueron establecidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Por último, el estudio se completó con el análisis de las propiedades superficiales (hidrofobicidad y oleofobicidad) de los nuevos materiales.

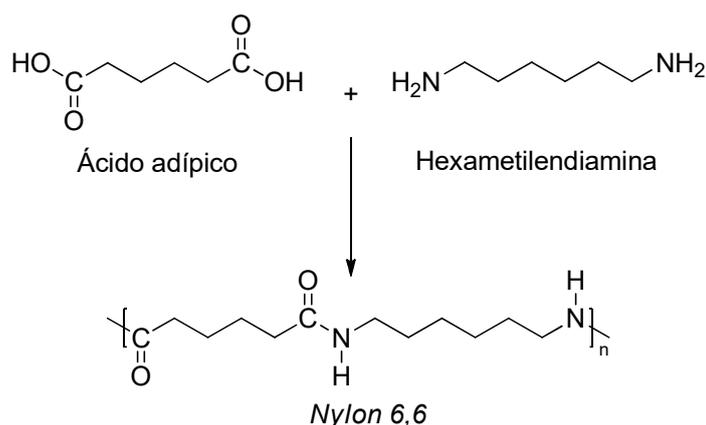
Este método permitió sintetizar poliuretanos con un contenido muy alto en flúor (aproximadamente del 50 % en peso) los cuales mostraron notables propiedades térmicas y superficiales.



# 1.1. Introducción

## 1.1.1. Introducción a los poliuretanos

Hace más de noventa años, en 1938 los laboratorios DuPont comercializaron la primera fibra sintética perteneciente a la familia de las poliamidas, el *nylon*. El descubridor fue el científico W. Carothers (1896-1937) que la desarrolló a partir de la reacción de policondensación del ácido adípico y la hexametildiamina formando el *nylon 6,6* (**Esquema 1**).<sup>1</sup> Se conoce que los primeros usos prácticos del *nylon 6,6* fueron como hilo de tela en paracaídas y medias para las mujeres. Esta fibra sintética, fuerte y elástica, sustituyó en parte a las fibras naturales como la seda y el rayón. Después de tal éxito, otras empresas trataron de desarrollar su propia fibra sintética.



**Esquema 1.** Síntesis de la primera fibra sintética.

En los años 30, Otto Bayer (1902-1982) intentaba descubrir una fibra sintética similar a la poliamida. Su principal idea era obtener poliureas con propiedades similares a las poliamidas por reacción de diisocianatos con diaminas, especialmente a partir del diisocianato de hexametileno con la hexametildiamina. Un día, accidentalmente, un diisocianato se mezcló con un glicol formando el primer polímero de poliuretano (PU).<sup>2</sup> En 1937 se le concedió la patente para este procedimiento, aunque durante años se pensó que

<sup>1</sup> Carothers, W. H. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 39-49.

<sup>2</sup> Bayer, O. *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257-272.

carecía de utilidad.<sup>3</sup> Los PUs se desarrollaron por primera vez como una alternativa al caucho durante la Segunda Guerra Mundial.

Hoy en día, los poliuretanos forman parte de los materiales poliméricos esenciales de nuestra vida cotidiana, ya que exhiben una amplia gama de aplicaciones debido a su gran versatilidad, al seleccionar adecuadamente los reactivos y controlar las reacciones secundarias.<sup>4,5</sup> Las principales aplicaciones de estos polímeros son la fabricación de espumas, revestimientos flexibles y rígidos, adhesivos y elastómeros. La aplicación en la industria médica se encuentra en etapa de desarrollo, siendo prometedora, destacándose su uso en diferentes campos de la medicina como dispositivos cardiovasculares (catéteres, prótesis vasculares, etc.), materiales para cirugía reconstructiva (apósitos para heridas, implantes mamarios, etc.), obstetricia y ginecología (preservativos, esponjas anticonceptivas, etc.), etc.<sup>6</sup>

La simple observación de nuestro entorno nos permite descubrir estos polímeros en múltiples materiales que nos rodean como las espumas flexibles de PU en cojines, colchones y almohadas, y las espumas rígidas como aislantes en edificios. Además, los elastómeros de PU se utilizan en suelas deportivas. Los poliuretanos rígidos se usan también para preparar elementos externos en los vehículos, como por ejemplo parachoques y alerones.

Los poliuretanos ocupan el tercer lugar en el consumo mundial de polímeros. En el año 2012 la producción mundial de poliuretanos fue de 15 millones de toneladas y se espera que para el 2020 sea de 22.5 millones de toneladas. Los PUs contribuyen aproximadamente el 7.5 % de la demanda total de plásticos en Europa con una producción anual de 3.5 millones de toneladas al año en el mercado europeo (**Figura 1**).

---

<sup>3</sup> Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild, H. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen. Germany. Patent DE728981C, November 12, 1942.

<sup>4</sup> Akindoyo, J. O.; Beg M. D. H.; Ghazali S.; Islam M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj A. R. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114453-114482.

<sup>5</sup> Engels, H. W.; Pirkl, H.-G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselman, H.; Dormish, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9422-9441.

<sup>6</sup> Pivec, T.; Smole, M. S.; Gašparič, P.; Kleinschek, K. S. *Tekstilec.* **2017**, *60*, 182-197.

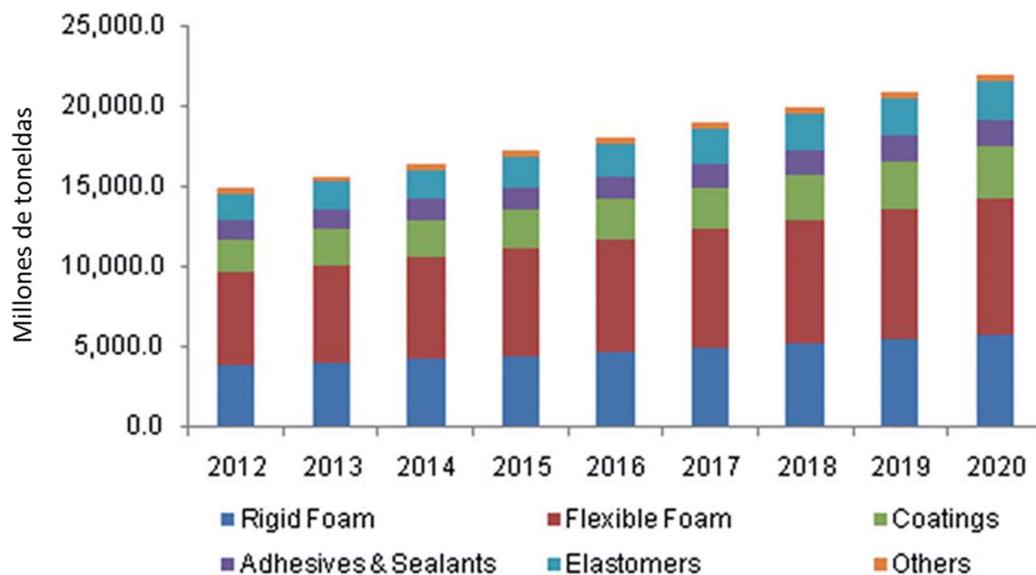
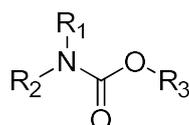


Figura 1. Producción mundial de PUs y previsión estimada hasta el 2020.<sup>4</sup>

### 1.1.2. Estructura química de los poliuretanos

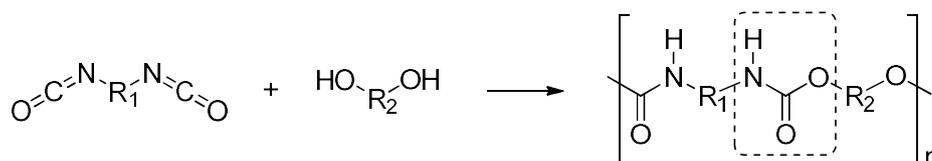
La estructura química de los poliuretanos se caracteriza principalmente por la repetición de grupos carbamatos. Esta unidad también es conocida como uretano, no obstante, en su origen este término sólo se aplicó a los derivados etílicos. Mientras que en química *carbamato* es más común, el término *uretano* es predominante en el campo de los polímeros (**Figura 2**).<sup>7</sup>



**Figura 2.** Grupo funcional uretano (carbamato).

En general, los poliuretanos son sintetizados a partir de la reacción de poliadición entre un poliisocianato y un polioliol, normalmente, en presencia de extensores de cadena, catalizadores, y/u otros aditivos que permiten modular sus propiedades y con ellas sus aplicaciones. Además, pueden contener otros grupos, tales como éteres, ésteres, ureas y/o partes aromáticas en su estructura, pudiéndose obtener una amplia gama de materiales.<sup>8</sup>

Las moléculas de poliisocianato y polioliol deben contener necesariamente dos o más grupos isocianato [ $R_1-(N=C=O)_{n \geq 2}$ ] e hidroxilo [ $R_2-(OH)_{n \geq 2}$ ], respectivamente. Si se utilizan reactivos bifuncionales se obtienen poliuretanos lineales, y en el caso de incrementar la funcionalidad de los reactivos se obtienen poliuretanos con estructuras ramificadas o entrecruzadas (**Esquema 2**).



**Esquema 2.** Formación de PU lineal por reacción de diisocianatos con dioles.

<sup>7</sup> IUPAC Gold Book. Compendium of Chemical Terminology. <http://goldbook.iupac.org> (acceso 12 de enero de 2020).

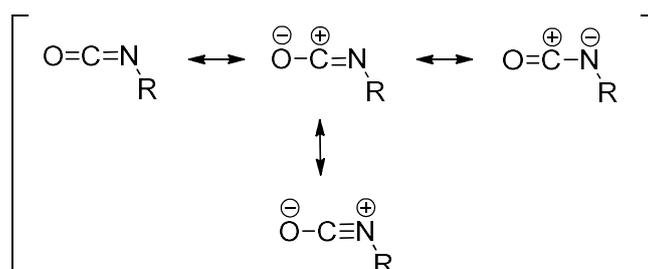
<sup>8</sup> Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1068-1133.

### 1.1.3. Materias primas de los poliuretanos

Como se ha comentado, para obtener poliuretanos se necesitan poliisocianatos, polioles y/u otros aditivos que les pueden otorgar propiedades específicas. En la siguiente sección, trataremos las materias primas más comunes para tener mejor conocimiento de la síntesis de estos materiales.

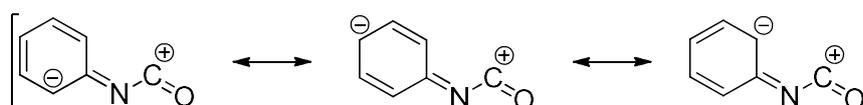
#### 1.1.3.1. Poliisocianatos

Los isocianatos son cumulenos con dos dobles enlaces consecutivos, N=C y C=O. La reactividad de los isocianatos se basa en la mayor electronegatividad de los átomos de nitrógeno y oxígeno, lo que induce un carácter positivo del átomo de carbono central siendo susceptible al ataque de nucleófilos (**Esquema 3**).<sup>9</sup>



**Esquema 3.** Estructuras resonantes del grupo isocianato.

Se puede trabajar tanto con isocianatos aromáticos como alifáticos. En el caso de utilizar compuestos aromáticos, la densidad de carga negativa del átomo de nitrógeno se deslocaliza en el anillo, siendo más reactivos que los isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Además, en el caso de los isocianatos aromáticos, la presencia y la naturaleza de los sustituyentes en el anillo también determina su reactividad, es decir, los sustituyentes que atraen electrones (electroatrayentes) en posiciones *orto* o *para* aumentan la reactividad y los sustituyentes donadores de electrones (electrodonadores) disminuyen la reactividad del grupo isocianato (**Esquema 4**).



**Esquema 4.** Estructuras resonantes de isocianatos aromáticos.

<sup>9</sup> Caraculacu, A. A.; Coseri, S. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 799-851.

Los isocianatos aromáticos son los más utilizados al ser más baratos y presentar mayor reactividad y, por lo tanto, muestran velocidades de reacción más rápidas comparadas con los isocianatos alifáticos. Además, confieren al poliuretano mejores propiedades térmicas y mecánicas, tales como mayor deformación y ductilidad. Sin embargo, existe una desventaja debida a su estructura aromática de dobles enlaces conjugados que es inestable a la luz solar (rayos UV) y con el tiempo los materiales amarillean indicando el comienzo de la pérdida de estabilidad térmica y de las propiedades mecánicas de los poliuretanos limitando sus aplicaciones. En cambio, los poliuretanos obtenidos con diisocianatos alifáticos son fotoestables.<sup>10</sup>

Los diisocianatos aromáticos más utilizados en la industria son las mezclas isoméricas de 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI) y 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI), y de 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) y 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI), debido a su alta reactividad y bajo coste. Prácticamente el 90% de los poliuretanos fabricados están constituidos por estos dos isocianatos. Entre los diisocianatos alifáticos más representativos se encuentran el diisocianato de isoforona (IPDI) y el diisocianato de hexametileno (HDI).<sup>5</sup> Estos no suponen ni el 4% del mercado mundial de diisocianatos, sin embargo, tienen la ventaja de que sus respectivos poliuretanos no son degradables tan fácilmente por la luz solar, al no poseer insaturaciones en sus estructuras. Por este motivo, se emplean en formulaciones de recubrimientos, como barnices o pinturas.<sup>11,12</sup> En la **Figura 3** se muestran los isocianatos más consumidos industrialmente.

---

<sup>10</sup> Thomson, T. *Design and applications of hydrophilic polyurethanes: Medical, agricultural and other applications*; CRC Press: United States, 2019.

<sup>11</sup> Schmitt, K.; Disteldorf, J.; Flakus, W. Single component polyurethane varnish of long shelf life. United States. Patent US3989662A, November 15, 1976.

<sup>12</sup> Hecking, A.; Eggert, C.; Werner, U.; Yuva, N.; Behnken, G.; Reyer, R. Polyisocyanate Composition Based on 1,5-Pentamethylene Diisocyanate. Deutschland. Patent WO16146574A1, March 14, 2016.

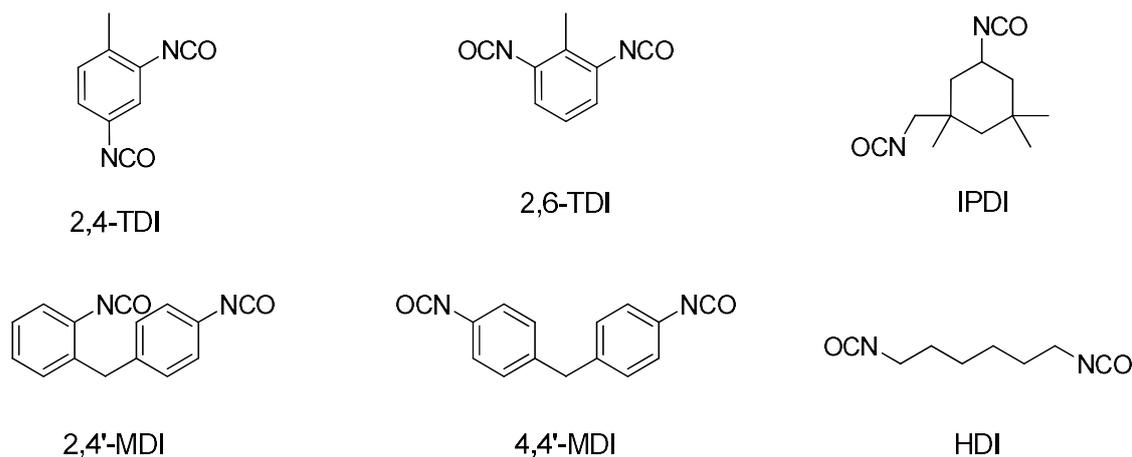
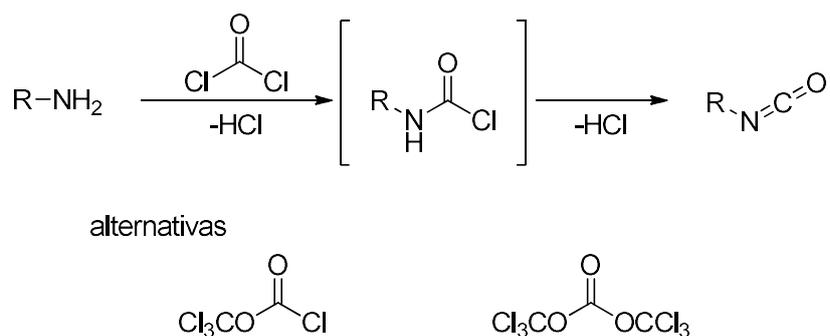


Figura 3. Diisocyanatos relevantes industrialmente.

### SÍNTESIS DE ISOCIANATOS<sup>13</sup>

Existen varias estrategias para sintetizar isocyanatos, el procedimiento más común y aplicado industrialmente es el tratamiento de aminas primarias con fosgeno obteniendo el isocianato deseado.<sup>14</sup> El principal inconveniente es el uso de fosgeno altamente tóxico; para evitar su utilización se pueden emplear derivados similares como el cloroformiato de triclorometilo, TFC, (difosgeno, líquido) y el carbonato de bis(triclorometilo), BTC, (trifosgeno, sólido). Éstos son relativamente fáciles de manipular para la síntesis a escala de laboratorio (**Esquema 5**).<sup>15</sup>



**Esquema 5.** Síntesis de isocyanatos por fosgenación de aminas primarias. Estructuras de TFC y BTC.

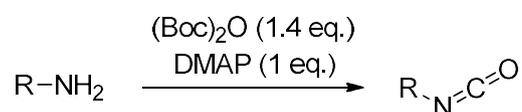
En 1995, Knölker desarrolló un método usando dicarbonato de di-*terc*-butilo, (Boc)<sub>2</sub>O, en presencia de una cantidad estequiométrica de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) para la

<sup>13</sup> Twitchett, H. J. *Chem. Soc. Rev.* **1974**, 3, 209-230.

<sup>14</sup> Slocombe J.; Hardy E. E.; Saunders J. H.; Jenkins R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1888-1891.

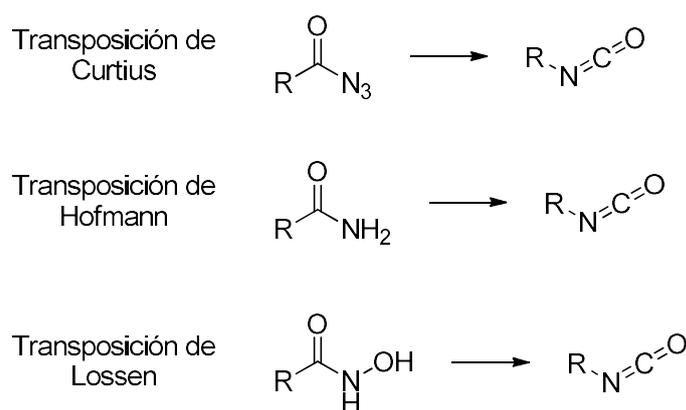
<sup>15</sup> Gosnell, R.; Hollander, J. J. *Macromol. Sci. Phys.* **1967**, 1, 831-850.

síntesis de isocianatos a partir de aminas (**Esquema 6**).<sup>16</sup> Se pueden emplear una amplia gama de alquilaminas y arilaminas sustituidas con rendimientos relativamente buenos pero debido al alto precio del (Boc)<sub>2</sub>O su uso se reduce al laboratorio.



**Esquema 6.** Reacción de aminas primarias con (Boc)<sub>2</sub>O y DMAP para la síntesis de isocianatos.

A escala de laboratorio existen otros métodos distintos a la fosgenación de aminas, el más utilizado es la transposición de Curtius de una azida de acilo,<sup>17,18</sup> otros métodos son la transposición de Hofmann de amidas<sup>19</sup> y la transposición de Lossen de ácidos hidroxámicos<sup>20</sup> (**Esquema 7**). A gran escala la transposición de Curtius es peligrosa por el uso de azidas y las transposiciones de Hofmann y Lossen se limitan a la preparación de isocianatos alifáticos.



**Esquema 7.** Síntesis de isocianatos a partir de reacciones de transposición.

La mayoría de los isocianatos son potencialmente tóxicos. Por ejemplo, la exposición prolongada a vapores de TDI y MDI puede causar irritación en la piel, los ojos y en las vías respiratorias.<sup>21</sup> Asimismo, como se comentó anteriormente industrialmente el procedimiento

<sup>16</sup> Knölker H.-J.; Braxmeier T. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5861-5864.

<sup>17</sup> Buchner, E.; Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 18, 2371.

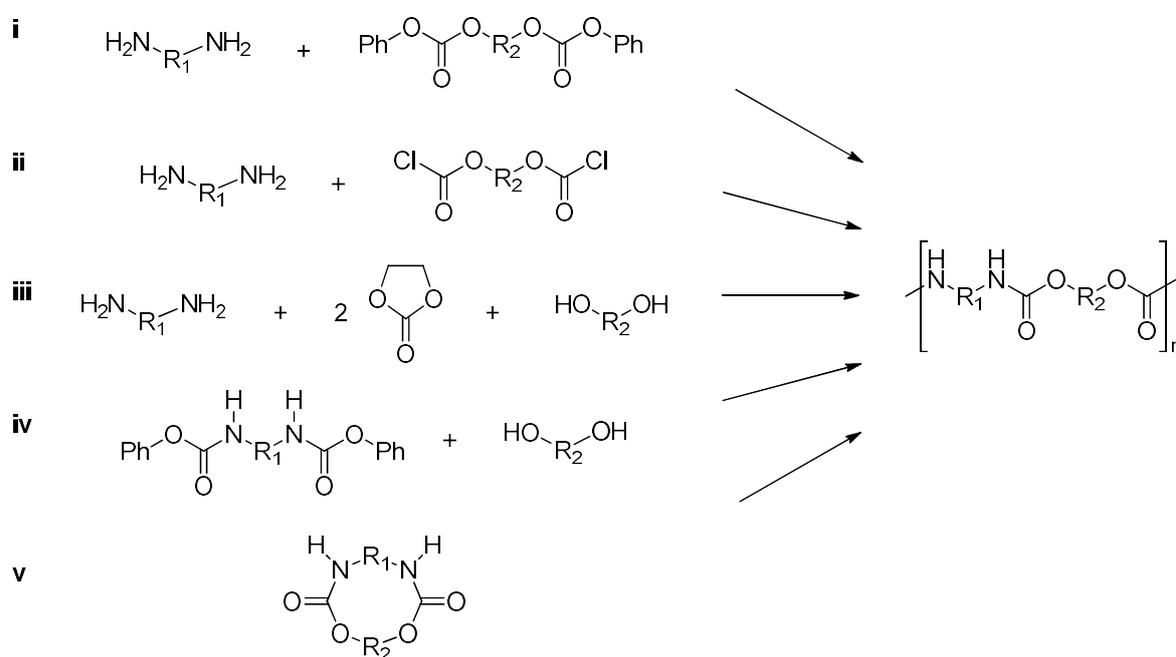
<sup>18</sup> Li, L.; Chen, Z.; Zhong, H.; Wang, R. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3050-3060.

<sup>19</sup> Hofmann, A. W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 2725.

<sup>20</sup> Lossen, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1872**, 175, 271.

<sup>21</sup> Baur, X.; Marek, W.; Ammon, J.; Czuppon, A. B.; Marczyński, B.; Raulf-Heimsoth, M.; Roemmelt, H.; Fruhmman, G. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1994**, 66, 141-152.

más común para su síntesis es la utilización de fosgeno altamente tóxico. En la actualidad existen varias líneas de investigación alternativas para producir poliuretanos libres de isocianatos (*non-isocyanate polyurethanes, NIPUs*). Una posibilidad sería la reacción de una diamina con un derivado de carbonato, como dicarbonatos (**Esquema 8, i**), diclorocarbonatos (**Esquema 8, ii**) o carbonatos cíclicos (**Esquema 8, iii**). En general, los carbamatos alifáticos son más estables que los aromáticos, por lo tanto, la reacción de los biscarbamatos aromáticos con dioles alifáticos puede conducir a poliuretanos alifáticos (**Esquema 8, iv**). Otro enfoque interesante es preparar uretanos cíclicos que se pueden abrir y polimerizar (**Esquema 8, v**).<sup>22,23</sup>



**Esquema 8.** Preparación de poliuretanos libres de isocianatos (*NIPUs*) utilizando diaminas (i, ii, iii) o carbamatos (iv, v).

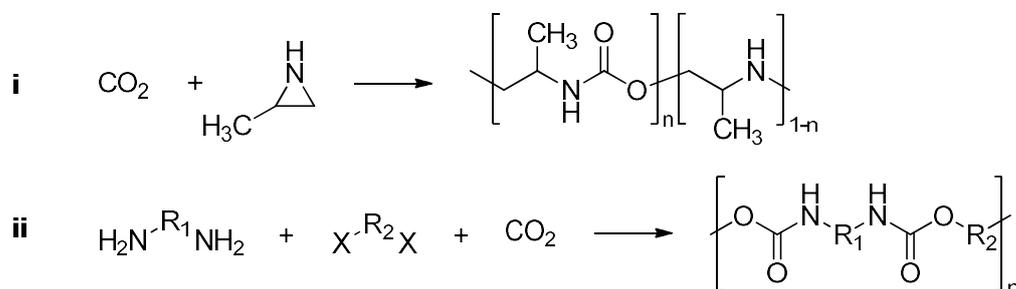
Actualmente, se están desarrollando nuevas investigaciones interesadas en la sustitución de fosgeno altamente tóxico por  $\text{CO}_2$ , siendo un compuesto abundante y renovable.<sup>22</sup> Una de las alternativas sería la síntesis de poliuretanos a partir de aziridinas a través de la copolimerización con  $\text{CO}_2$  supercrítico para dar uretanos cíclicos o poliuretanos. (**Esquema 9, i**).<sup>24</sup> Otra opción sería la síntesis directa a partir de  $\text{CO}_2$  supercrítico, diaminas y dihaluros (**Esquema 9, ii**). En estos métodos no solo se evita el uso de fosgeno e

<sup>22</sup> Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1431-1455.

<sup>23</sup> Blattmann, H.; Fleischer, M.; Bähr, M.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1238-1254.

<sup>24</sup> Ihata, O.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 717-719.

isocianatos, sino que también permiten posibles aplicaciones industriales para la síntesis de *NIPUs*.

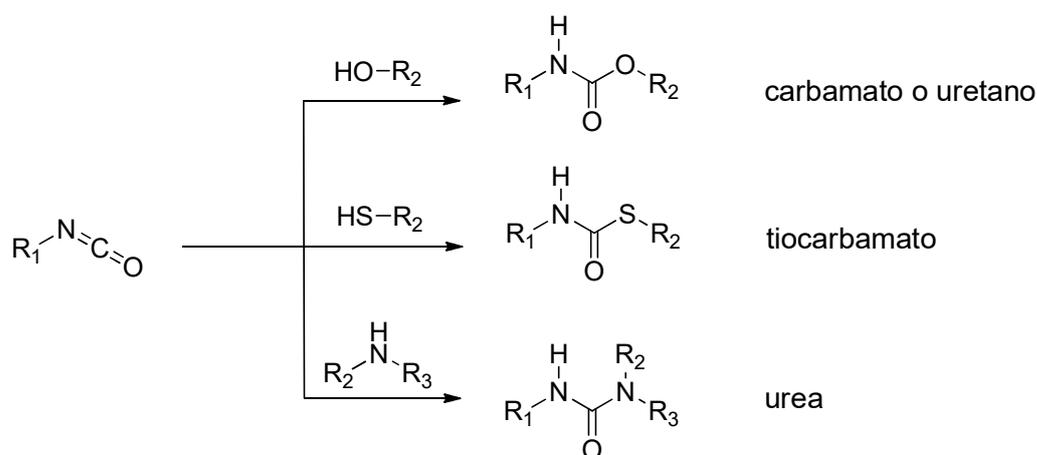


**Esquema 9.** Síntesis directa de *NIPUs* a partir de  $\text{CO}_2$ .

Aunque estas investigaciones son de gran interés medio ambiental para reducir los gases invernadero causantes del cambio climático, actualmente la química de poliuretanos sigue dominada por la utilización de isocianatos.

## REACCIONES DE ISOCIANATOS CON NUCLEÓFILOS

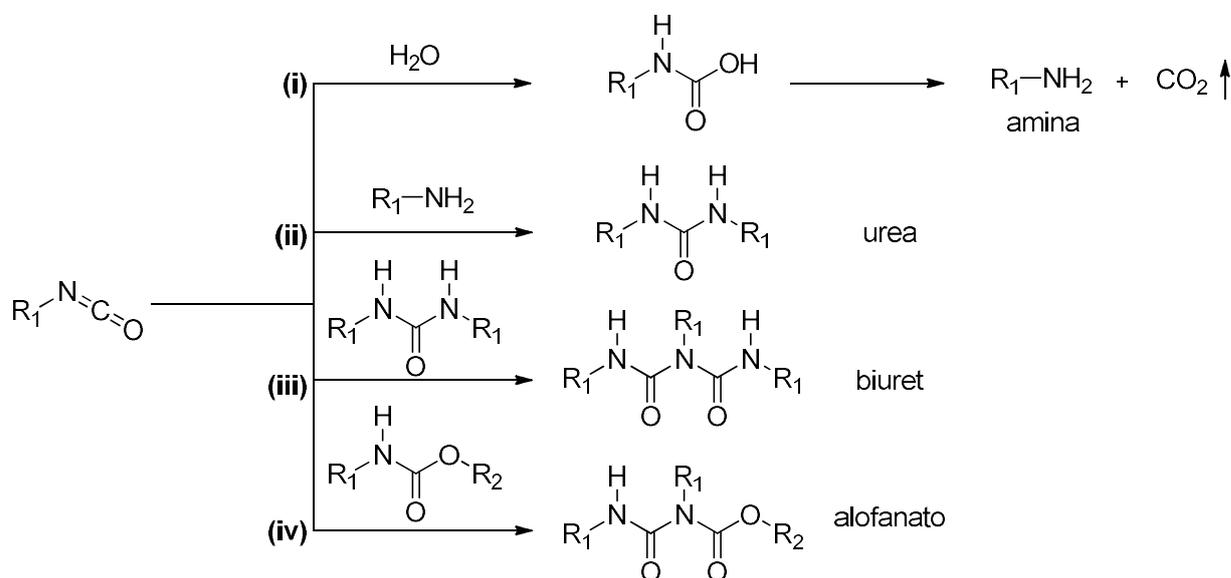
El grupo isocianato reacciona con reactivos nucleófilos, HNu. En la reacción se produce la unión del centro nucleofílico al carbono electrofílico del isocianato y del protón al nitrógeno. Entre estas reacciones, la más importante es la adición de un alcohol al isocianato para formar un carbamato. Los tioles, así como las aminas primarias y secundarias, también reaccionan como nucleófilos con isocianatos para formar, respectivamente, tiocarbamatos y ureas (**Esquema 10**).<sup>25</sup>



**Esquema 10.** Reacciones comunes de los isocianatos con nucleófilos.

<sup>25</sup>Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80-118.

Hay que tener en consideración las reacciones secundarias que se pueden producir en el seno de los procesos anteriores debido a la alta reactividad del grupo isocianato. En el caso que el medio de reacción contenga humedad, el grupo isocianato reaccionara con el agua, formando el ácido carbámico inestable, el cual se descompone rápidamente en dióxido de carbono gaseoso y en la amina primaria respectiva (**Esquema 11, i**). Esta reacción se utiliza comúnmente en la síntesis de espumas de poliuretano debido a que la liberación de dióxido de carbono provoca la formación de poros. Por otro lado, se puede producir una reacción adyacente donde la amina primaria reacciona con otra molécula de isocianato para formar la correspondiente urea (**Esquema 11, ii**). Si se alcanzan temperaturas muy elevadas próximas a 100 °C o en el sistema de reacción hay presentes catalizadores orgánicos de zinc, estaño o trietilamina el isocianato en exceso puede reaccionar con la urea para formar biuret (**Esquema 11, iii**). En las mismas condiciones el exceso de isocianato también puede reaccionar con el grupo uretano para formar alofanatos (**Esquema 11, iv**). En ambos casos, las reacciones implican la adición de una amina secundaria,  $\text{NHR}_2$ , al grupo isocianato, causando la formación de estructuras reticuladas que son indeseadas en la síntesis de elastómeros. Por esta razón, habrá que evitar la presencia de agua en estos sistemas a temperaturas elevadas y tener presente el uso de los tipos de catalizadores mencionados.

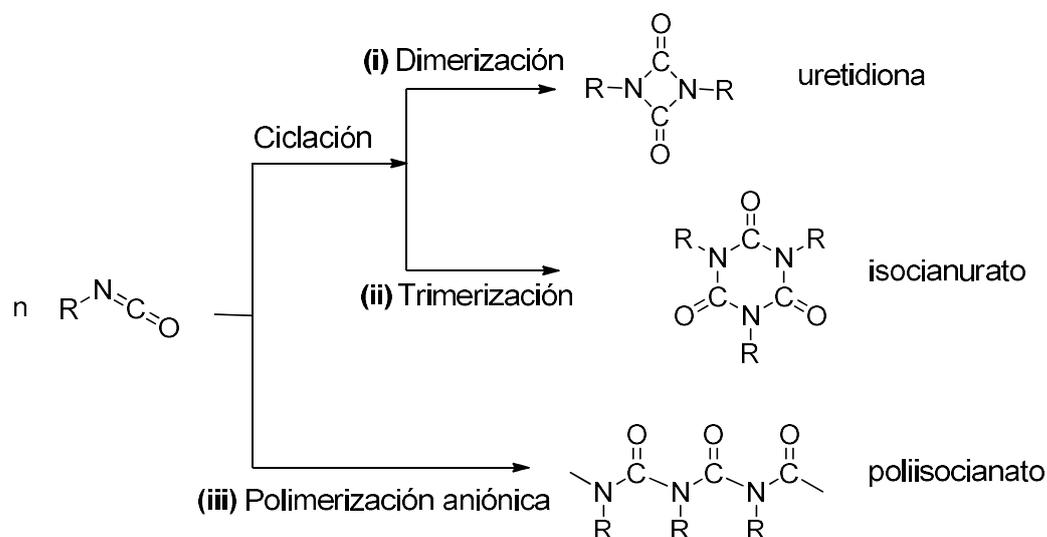


**Esquema 11.** Reacciones secundarias de isocianatos.

## AUTOREACCIONES DE ISOCIANATOS

Además de las reacciones secundarias mostradas en el **Esquema 11**, los isocianatos pueden reaccionar consigo mismos. El control de estas reacciones es muy importante en la preparación de los PUs. De tal modo que, una amplia investigación industrial se centra en los catalizadores y las condiciones que controlan o promueven estas reacciones.

Los isocianatos alifáticos no tienden a formar homoacoplamientos o necesitan catalizadores específicos. Sin embargo, los isocianatos aromáticos pueden formar dímeros y trímeros al calentarse o en presencia de un catalizador nucleófilo. La dimerización del isocianato forma la uretidiona en una reacción lenta reversible e indeseable (**Esquema 12, i**). Sin embargo, la trimerización de un diisocianato para formar isocianurato es potencialmente un punto de ramificación que afecta a las propiedades del uretano final y puede ser deseable (**Esquema 12, ii**). La formación de poliisocianato es una reacción reversible que se puede utilizar para enmascarar los isocianatos para un manejo más seguro y para liberarlos cuando sea necesario (**Esquema 12, iii**).



**Esquema 12.** Autoreacciones de isocianatos.

A modo de ejemplo, el producto de dimerización del MDI genera amarilleo y turbidez de la formulación, siendo una reacción a evitar, especialmente durante el almacenamiento. En la **Figura 4** se representa la velocidad de formación del dímero en función de la temperatura, y ésta presenta un máximo por debajo de su punto de fusión ( $\approx 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en estado sólido, y crece linealmente a partir de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , siendo superior la velocidad de formación del dímero alrededor de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  en estado líquido. Por lo tanto, las mejores temperaturas de

almacenamiento del MDI en forma sólida están por debajo de 0 °C y al procesarlo como líquido debe mantenerse entre 40 y 45 °C para minimizar la formación de dímeros (Figura 4).<sup>26</sup>

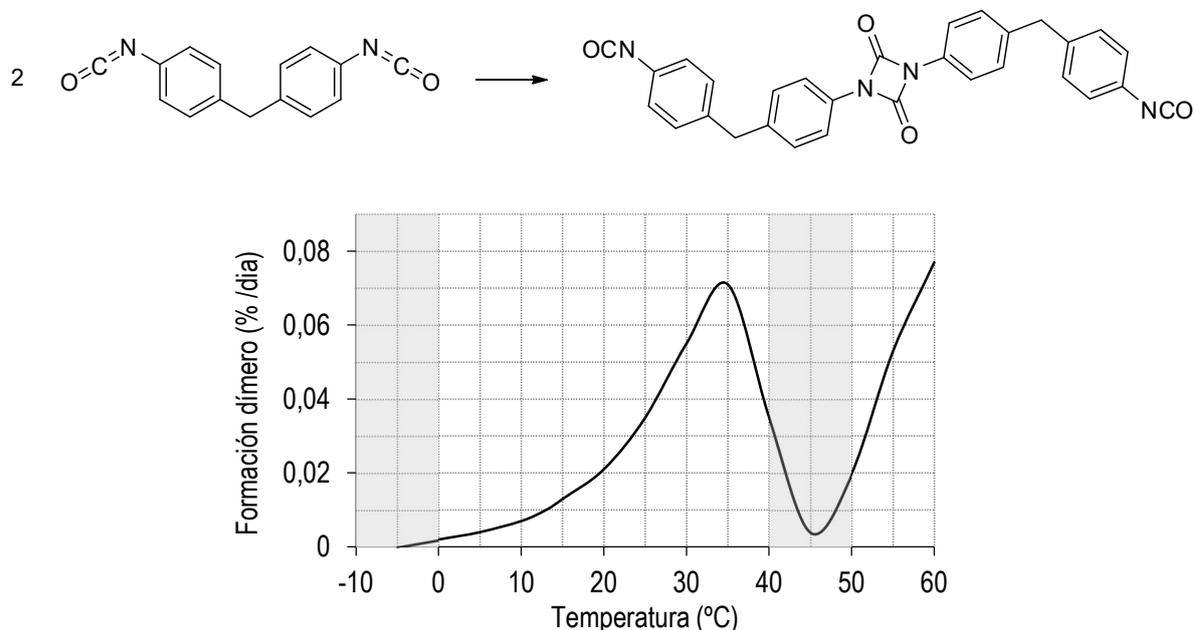


Figura 4. Velocidad de formación del dímero de MDI en función de la temperatura.

### 1.1.3.2. Polioles

Los polioles utilizados en la producción de poliuretanos son generalmente compuestos con pesos moleculares en el rango de 1000-6000 Da.<sup>27</sup> Se caracterizan por presentar cadenas flexibles que están constituidas por al menos dos grupos hidroxilos terminales y las propiedades del material final cambian dependiendo de su longitud y de su estructura. Por ejemplo, en el caso de utilizar polioles de peso molecular bajo, se producen plásticos duros, y si tienen un peso molecular alto, se forman elastómeros flexibles. Por otro lado, la introducción de anillos aromáticos afecta a la rigidez de la estructura, aumentando la dureza y la mecánica de las propiedades de los poliuretanos. En cambio, la inserción de grupos éter provoca el efecto contrario, menor punto de fusión, menor resistencia mecánica y mayor flexibilidad. Se logra un efecto similar al reducir la simetría de las moléculas, por ejemplo,

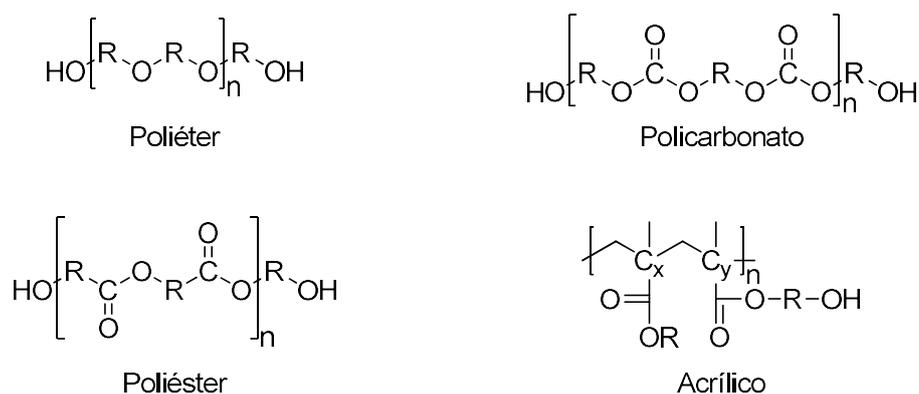
<sup>26</sup> BASF Corporation. Polyurethane MDI Handbook. [https://polyurethanes.basf.us/files/pdf/2019-MDI-Handbook\\_EL.pdf](https://polyurethanes.basf.us/files/pdf/2019-MDI-Handbook_EL.pdf) (acceso 6 de enero de 2020).

<sup>27</sup> Haponiuk, T. J.; Formela, K. PU Polymer, Their Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges. In *PU Polymers, Their Composites, and Nanocomposites*; Thomas, S.; Datta, J.; Haponiuk, T. J.; Reghunadhan, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2017, pp 1-20.

incorporando ramificaciones en la cadena. Además, las reactividades no son las mismas para todos los grupos hidroxilo, en el caso de los alcoholes primarios reaccionan fácilmente entre 25 y 50 °C, mientras que los alcoholes secundarios y terciarios son aproximadamente 0.3 y 0.005 veces menos reactivos que los primarios, respectivamente (reactividad de ROH: primarios > secundarios > terciarios).

Por lo tanto, el tipo de poliol y su peso molecular juegan un importante papel en el resultado de sus propiedades físicas, que van desde poliuretanos blandos de bajo módulo de elasticidad hasta productos rígidos

En la **Figura 5** se muestran algunos polioles utilizados industrialmente.<sup>4</sup> Principalmente, en la industria se utilizan los polioles de poliéter y los polioles poliéster, los cuales representan hoy en día más del 90 % del consumo de la industria.



**Figura 5.** Ejemplos de polioles utilizados industrialmente.

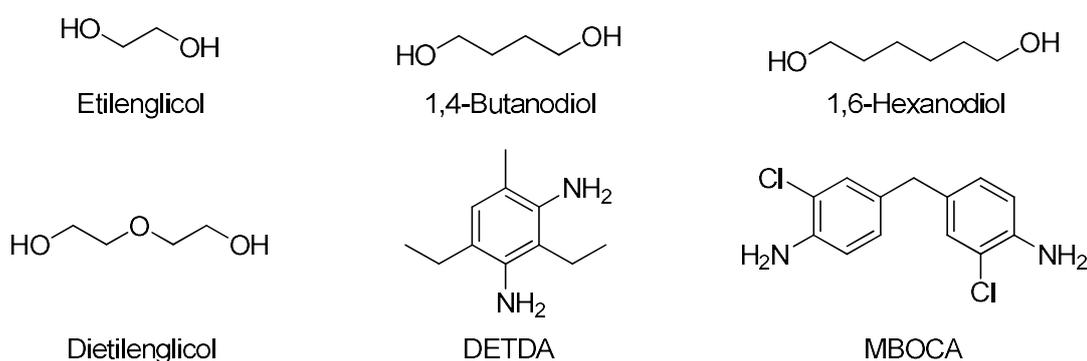
### 1.1.3.3. Aditivos

Además de seleccionar adecuadamente las diferentes materias primas (poliisocianatos y polioles) y condiciones de reacción para ajustar las propiedades del poliuretano final, se pueden añadir algunos aditivos para mejorar las aplicaciones de los poliuretanos resultantes. Entre estos se incluyen extensores de cadena, agentes reticulantes, catalizadores, retardantes a la llama, fibras y colorantes, entre otros.

#### 1.1.3.3.1. Extensores de cadena y agentes reticulantes

Los extensores de cadena son compuestos bifuncionales de bajo peso molecular (< 400 Da) que facilitan el alargamiento de los poliuretanos finales reaccionando con grupos

isocianatos terminales.<sup>28</sup> Los extensores de cadena más comunes son dioles o diaminas, formando grupos uretanos o urea, respectivamente. En la **Figura 6** se muestran los extensores de cadena más utilizados: etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dietil tolueno diamina (DETDA) y el 4,4'-metilenbis(2-cloroanilina) (MBOCA). Anteriormente, hemos visto que el agua en el medio de reacción causa la formación de estructuras reticuladas, de modo que se le considera un extensor de cadena especial.



**Figura 6.** Extensores de cadena más utilizados en síntesis de PU.

Los agentes reticulantes son compuestos polifuncionales (funcionalidad > 2) de bajo peso molecular (< 400 Da) y reaccionan con isocianatos terminales.<sup>28</sup> Entre los compuestos más comunes podemos encontrar la glicerina, el trimetilolpropano y la dietilentriamina (**Figura 7**).



**Figura 7.** Estructuras de agentes reticulantes.

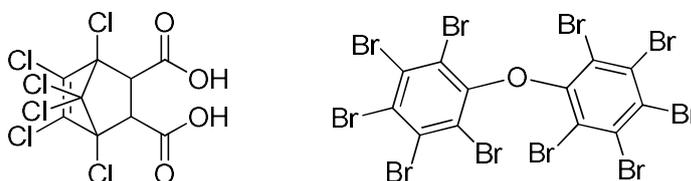
Para la obtención de poliuretanos lineales se utilizan extensores de cadena, y para la obtención de poliuretanos con cadenas ramificadas o entrecruzados se utilizan agentes reticulantes

<sup>28</sup> Gerkin, R. M.; Hilker, B. L. Block Copolymers: Segmented. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001, pp 730-732.

### 1.1.3.3.2. Retardantes de llama

Los retardantes de llama son aditivos que previenen o retardan la propagación del fuego. Por ejemplo, es común añadir componentes ignífugos a las espumas de PU para mejorar su resistencia al fuego porque cuando se aplican en muebles tapizados o aislamiento de paredes interiores, se convierten en un elemento importante en la prevención de la propagación del fuego.

Por lo general, son compuestos orgánicos altamente halogenados. Por ejemplo, el ácido cloréndico o el decabromodifenil éter son excelentes en este papel, pero hoy en día generan preocupación por su posible toxicidad y sus efectos sobre la salud humana (**Figura 8**).<sup>29,30</sup>



**Figura 8.** Retardantes de llama: ácido cloréndico y decabromodifenil éter.

Una de las alternativas habituales al uso de compuestos halogenados es el uso de hidróxidos metálicos, especialmente de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .<sup>31</sup>

### 1.1.3.3.3. Catalizadores

Los catalizadores son un aditivo de uso común en la síntesis de muchos poliuretanos y juegan un papel muy importante, ya que aumentan la velocidad de reacción, la eficiencia de producción y pueden suprimir reacciones secundarias selectivamente, modificando el orden de reactividad de los reactivos.

Hay un gran número de catalizadores para la producción de poliuretanos, entre los que se encuentran dos grandes grupos: aminas terciarias y compuestos organometálicos, especialmente derivados de estaño. También se utilizan con menos frecuencia otros tipos de

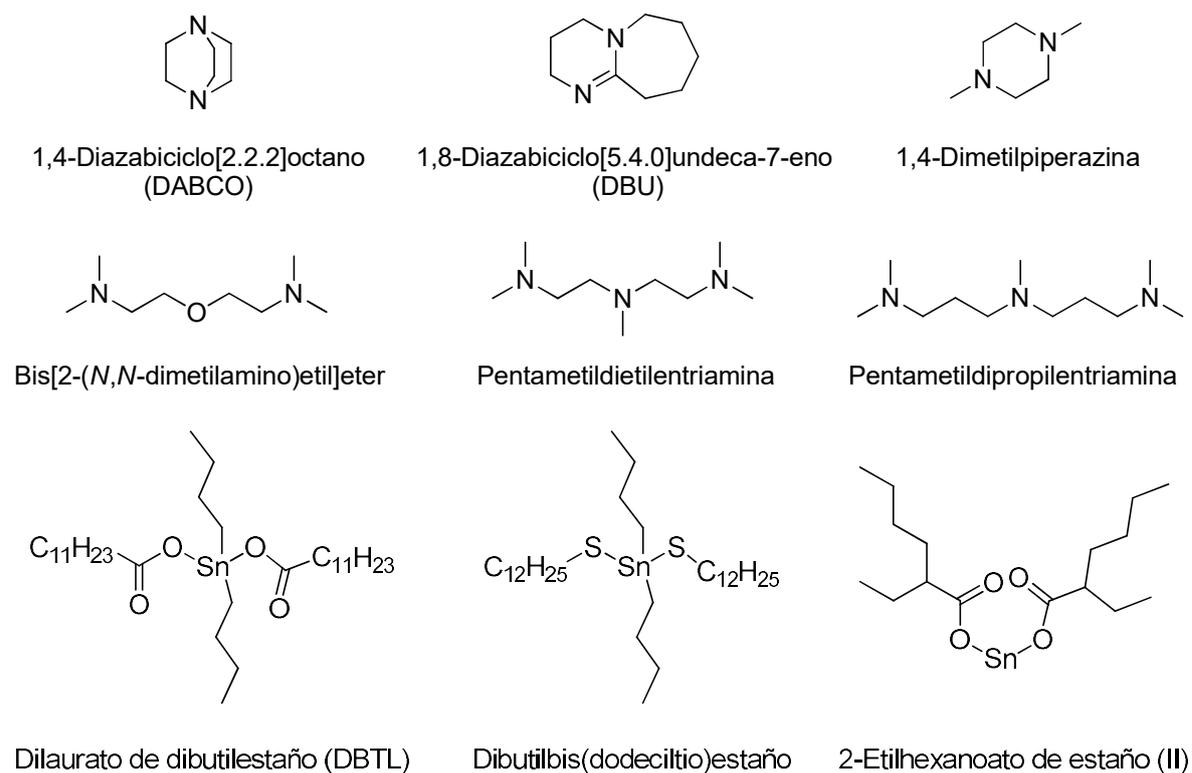
<sup>29</sup> Shaw, S. D.; Blum, A.; Weber, R. *Rev. Environ. Health* **2010**, 25, 261-305.

<sup>30</sup> Innes, A.; Innes J. Flame retardants. In *Applied Plastics Engineering Handbook*; Kutz, M., Eds.; Elsevier: United States, 2011.

<sup>31</sup> Ali, M. H. M.; Rahman, H. A.; Amirnordin, S. H.; Khan, N. A. *Key Eng. Mater.* **2018**, 791, 19-20.

catalizadores como, por ejemplo, compuestos de otras sales inorgánicas o compuestos organofosforados.<sup>32</sup>

Los catalizadores derivados de aminas terciarias son las bases orgánicas más comúnmente utilizadas en la síntesis de poliuretanos. En la **Figura 9** se muestran los catalizadores más empleados industrialmente de tipo aminas terciarias y compuestos de organoestaño.



**Figura 9.** Aminas terciarias y compuestos de organoestaño más comunes utilizados como catalizadores en síntesis de PU.

<sup>32</sup> Ruiduan, L.; Ling, L.; Yanjie, L.; Ben, W.; Yang, J. J.; Jibo, Z. *Topics in Chemical & Material Engineering* **2018**, *1*, 54-57.

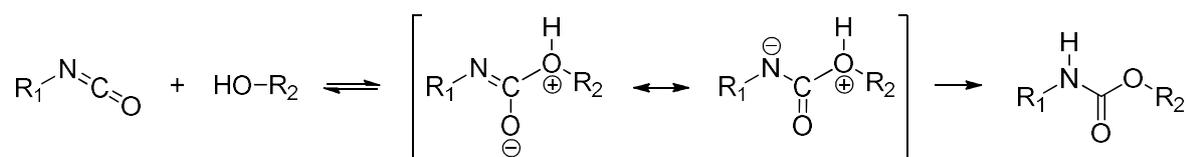
### 1.1.4. Mecanismos de la reacción de isocianatos con alcoholes

En esta sección se resumirán los mecanismos aceptados para la reacción de alcoholes estándares, es decir, alcoholes alifáticos sin átomos de flúor comentados en el apartado anterior, con isocianatos aromáticos.

#### 1.1.4.1. Reacciones en ausencia de catalizador

##### MECANISMO CLÁSICO DE BAKER

El primer mecanismo aceptado para la reacción de isocianatos con un nucleófilo general, HNu, fue propuesto por Baker en los años 40. Si centramos nuestra atención en los alcoholes, esta propuesta implica el ataque nucleófilo del átomo de oxígeno al carbono electrofílico del grupo isocianato, seguido de la transferencia de un protón de este oxígeno al nitrógeno para formar el producto carbamato (**Esquema 13**).<sup>33</sup>



**Esquema 13.** Mecanismo general de formación de carbamatos.

Si la transferencia del protón en el segundo paso de la reacción se considera más rápida que la formación del enlace covalente, la etapa determinante de la velocidad sería la primera, dando lugar a una ecuación cinética de segundo orden (**Ecuación 1**).

$$v = \frac{-d[R_1NCO]}{dt} = k_1[R_1NCO][R_2OH] \quad (1)$$

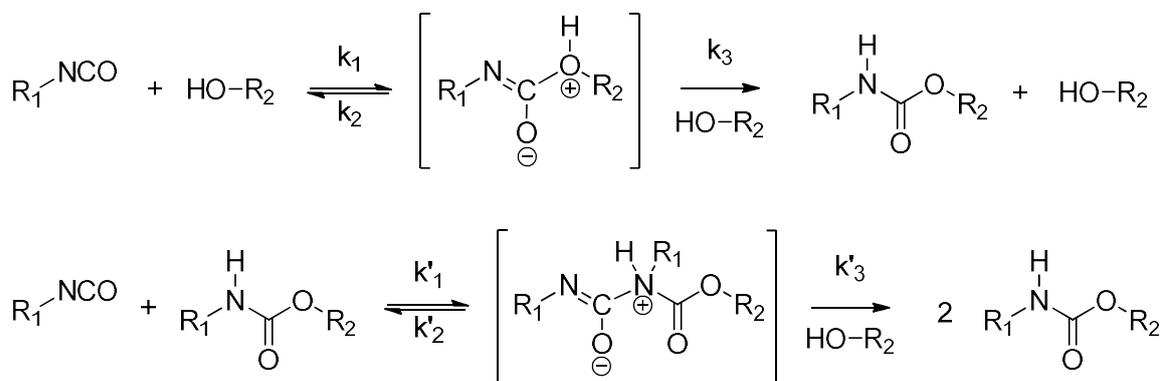
Esta ley de velocidad de segundo orden implica una dependencia lineal de la velocidad de reacción con la concentración de cada uno de los reactivos.

Aunque este modelo se cumple en la mayoría de los casos, se observaron algunas desviaciones cinéticas, lo que dio lugar a la propuesta de otro mecanismo para justificarlas, que incluía la activación de la reacción por el alcohol o el carbamato formado.

<sup>33</sup> Baker, J. W.; Holdsworth, J. B. *J. Chem. Soc.* **1947**, 713-726.

### MECANISMO AUTOCATALÍTICO

Se propuso que estas desviaciones se debían al hecho de que no sólo el alcohol podía activar la reacción, sino también el carbamato formado, aunque cada uno en una medida diferente, distorsionando la ley de velocidad de segundo orden (**Esquema 14**).<sup>34</sup>



**Esquema 14.** Mecanismo cinético propuesto por Sato para la reacción entre un isocianato y un alcohol.<sup>34</sup>

En este caso, el carbamato puede considerarse como un catalizador nucleófilo. De este modo, Sato desarrolló una ecuación cinética teniendo en cuenta la presencia de estos diferentes pasos (**Esquema 13, Ecuaciones 2-4**).<sup>34</sup>

$$v = \frac{k_1 k_3 [R_1 NCO] [R_2 OH]^2}{k_2 + k_3 [R_2 OH]} + \frac{k'_1 k'_3 [R_1 NCO] [R_2 OH] [R_1 NHCOOR_2]}{k'_2 + k'_3 [R_1 NHCOOR_2]} \quad (2)$$

$$v = k_a [R_1 NCO] [R_2 OH]^2 + k_b [R_1 NCO] [R_2 OH] [R_1 NHCOOR_2] \quad (3)$$

$$v = k_a [R_1 NCO] [R_2 OH]^2 \quad (4)$$

Los denominadores de la ecuación inicial sin procesar (**Ecuación 2**) se simplificaron teniendo en cuenta que  $k_2 \gg k_3 [R_2 OH]$  y  $k'_2 \gg k'_3 [R_1 NHCOOR_2]$ . Esta aproximación comporta que la reversión del isocianato activado en el primer paso ( $k_2$  o  $k'_2$ ) es mucho más rápida que la formación de carbamato en el segundo paso de reacción ( $k_3 [R_2 OH]$  o  $k'_3 [R_1 NHCOOR_2]$ ) (**Ecuación 3**).<sup>9</sup>

En los momentos iniciales con bajas conversiones, la concentración de carbamato es baja y el segundo término en la **Ecuación 3**, que está relacionado con la activación por carbamato, puede ser negligible. Al final, esta ley de velocidad simplificada es de primer orden sobre el isocianato y segundo orden con respecto al alcohol a baja conversión. Esta ley de velocidad

<sup>34</sup> Sato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3893-3897.

simplificada de Sato es la ecuación de trabajo habitual para la cinética de poliuretanos (**Ecuación 4**).

Además de tener en cuenta el alcohol o el carbamato formado, existen otros factores que influyen en el mecanismo de reacción, como los catalizadores o el estado de agregación del alcohol.

#### 1.1.4.2. Reacciones en presencia de catalizador

Como se mencionó anteriormente existen principalmente dos grandes grupos de catalizadores: aminas terciarias y compuestos organometálicos.

##### AMINAS TERCIARIAS COMO CATALIZADORES

Para la reacción de isocianatos con un nucleófilo catalizada por aminas terciarias (o cualquier donante de pares de electrones en general), se han propuesto dos mecanismos diferentes: catálisis básica o catálisis nucleófila.

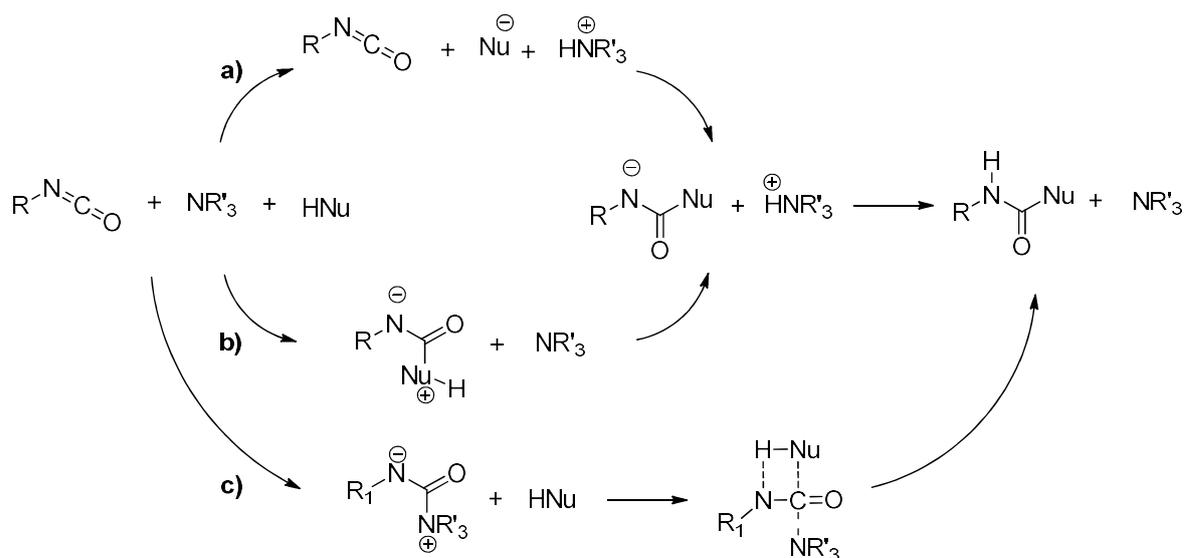
La catálisis básica puede ocurrir de dos maneras dependiendo de los reactivos. Los nucleófilos débiles pero ácidos, como los fenoles, se transforman en nucleófilos aniónicos, en presencia de la base, y luego se añaden al isocianato (**Esquema 15, a**). Los nucleófilos más fuertes y menos ácidos, como las aminas, se añaden directamente al isocianato seguido por una transferencia de protón, catálisis básica (**Esquema 15, b**).<sup>35</sup>

Por otro lado, se ha propuesto que las aminas actúan como catalizadores nucleófilos. En este caso, se añadirían al carbono del isocianato formando ureas zwitteriónicas. A continuación, la amina sería desplazada por el nucleófilo para formar el producto final (**Esquema 15, c**).<sup>36</sup>

---

<sup>35</sup> Schwetlick, K.; Noack, R.; Stebner, F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 599-608.

<sup>36</sup> Bertoldo, M.; Cappelli, C.; Catanorchi, S.; Liuzzo, V.; Bronco, S. *Macromolecules* **2005**, 38, 1385-1394.

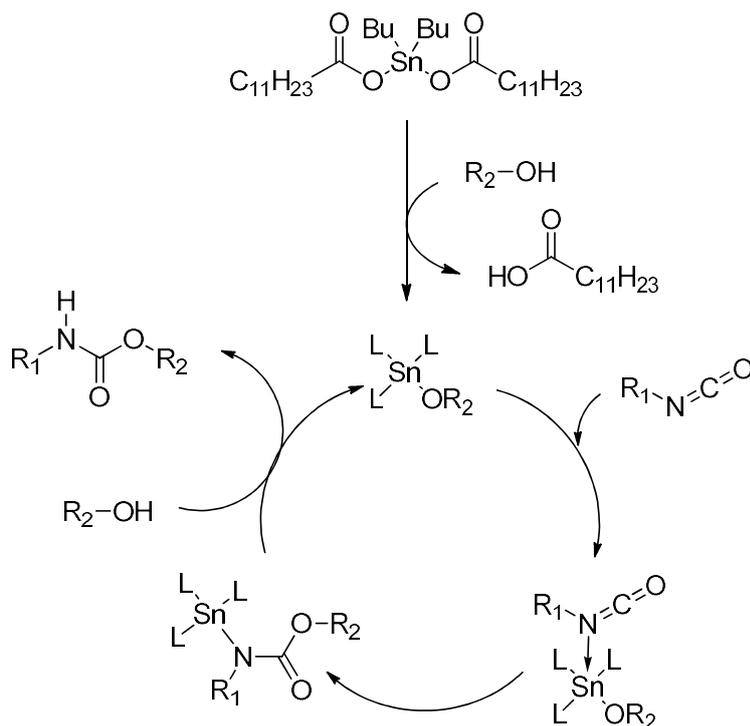


**Esquema 15.** Mecanismos propuestos cuando una amina terciaria actúa como catalizador en la reacción de un isocianato con un HNu. Se puede dar: a) catálisis básica con nucleófilos débiles pero ácidos, b) catálisis básica con nucleófilos fuertes y c) catálisis nucleófila.

## CATÁLISIS POR COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

El otro grupo de catalizadores principales está formado por compuestos organometálicos, dominados por estructuras orgánicas de estaño, siendo el predominante el dilaurato de dibutilestaño, DBTDL. El mecanismo general aceptado es la activación del isocianato por el alcóxido de estaño. El ciclo catalítico implica la formación del alcóxido por interacción entre el alcohol y el catalizador, seguido de la *N*-coordinación del isocianato al estaño y la transferencia del anión de alcóxido al isocianato coordinado (o inserción migratoria), para producir un uretano coordinado al estaño. La alcoholisis regenera el catalizador y forma el producto final (**Esquema 16**).<sup>37</sup>

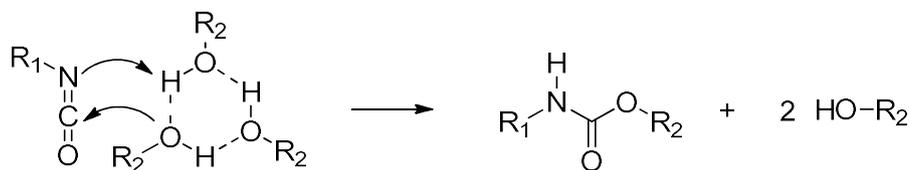
<sup>37</sup> Houghton, R. P.; Mulvaney, A. W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 21-27.



**Esquema 16.** Mecanismo de reacción de un isocianato con un alcohol catalizado por un compuesto de organoestaño.

### 1.1.4.3. Importancia de los estados de agregación

También hay otros efectos importantes que afectan a la velocidad de reacción, por ejemplo, el estado de agregación del alcohol. En disolución, las moléculas de alcohol pueden encontrarse aisladas o formar complejos de enlace de hidrógeno, ya sea con el disolvente o con otras moléculas de alcohol. Después de estudiar la influencia del estado de agregación, Satchell encontró que para la reacción entre isocianatos con alcoholes los únicos estados relevantes fueron el alcohol aislado y el trímero; siendo el trímero entre uno y tres órdenes de magnitud más reactivo (**Esquema 17**).<sup>38</sup>

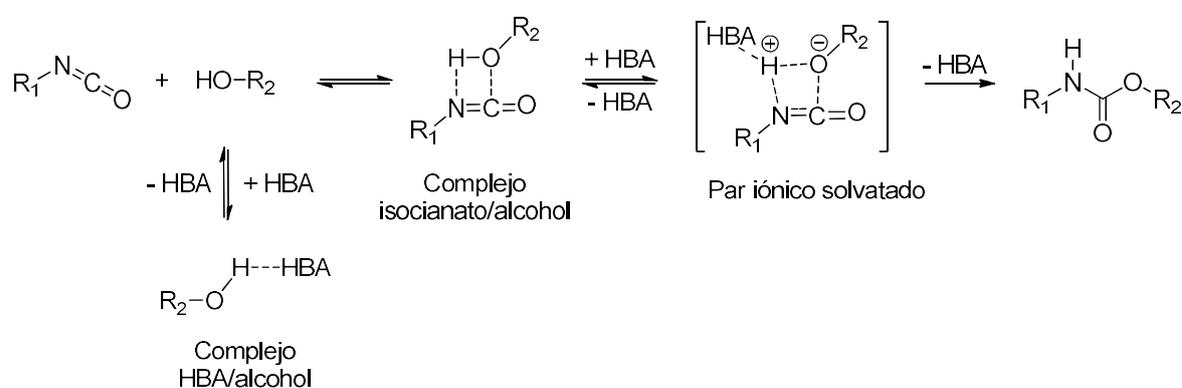


**Esquema 17.** Reacción entre un isocianato y un trímero de alcohol.

<sup>38</sup> Donohoe, G.; Satchell, D. P. N.; Satchell, R. S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1671-1674.

La reactividad hacia el isocianato depende en gran medida del estado de asociación del alcohol. Las moléculasceptoras de enlaces de hidrógeno, *HBA*, presentes en la reacción (por ejemplo, disolventes o catalizadores) afectan fuertemente a los equilibrios de estas asociaciones, ya que en general se puede formar algún aducto competitivo *HBA*/alcohol.

Chang propuso un mecanismo general que incide en la importancia de las moléculas de *HBA*.<sup>39</sup> En esta propuesta, el alcohol y el isocianato forman un aducto de enlace de hidrógeno de isocianato/alcohol. Luego, un *HBA* (solvente, alcohol, carbamato, catalizador...) coordina el protón y ayuda a la formación de un par de iones solvatados. En este punto, el átomo de oxígeno más negativo es capaz de atacar el carbono electrofílico del isocianato para formar el producto (**Esquema 18**).



**Esquema 18.** Mecanismo de formación de carbamatos a través del complejo de enlace de hidrógeno activado por una molécula donante de enlaces de hidrógeno, *HBA*.

Sin embargo, cualquier *HBA* también forma aductos unidos mediante enlace de hidrógeno con el alcohol, disminuyendo la cantidad de aducto isocianato/alcohol. Sólo si la estabilización del par de iones solvatados por el *HBA* es lo suficientemente alta, se contrarresta el efecto, produciendo un efecto catalítico general (**Esquema 18**).<sup>25</sup>

<sup>39</sup> Chang, M. C.; Chen, S. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 2543-2559.

## 1.1.5. Introducción a los compuestos y materiales polifluorados

Los compuestos orgánicos polifluorados tienen propiedades muy interesantes, como una alta estabilidad térmica y química, y baja energía superficial. Sus aplicaciones van desde transportadores de oxígeno hasta anestésicos con especial importancia en el campo de la industria farmacéutica y de la ciencia de materiales. Además, los materiales altamente fluorados muestran al mismo tiempo hidrofobicidad y oleofobicidad.<sup>40,41,42</sup>

### 1.1.5.1. Propiedades generales de los compuestos polifluorados

Las propiedades especiales de los compuestos polifluorados tienen su origen en las características únicas del átomo de flúor. Si bien es el elemento más electronegativo, es un átomo relativamente pequeño, más grande que el hidrógeno, pero más pequeño que el carbono (**Tabla 1**). Esto se traduce en una polaridad muy baja, en otras palabras, el flúor no tiende a compartir sus electrones.

**Tabla 1.** Radio y electronegatividad de H, C y F.

Átomo	Radio covalente(Å)	Pauling's $\chi^a$
H	0.31	2.20
C	0.76	2.55
F	0.57	3.98

<sup>a</sup> Escala de Pauling de electronegatividades.

Estas propiedades afectan fuertemente la estructura, la dinámica molecular y las propiedades químicas de los compuestos en los que los átomos de hidrógeno son sustituidos por flúor, por ejemplo, en cadenas polifluoradas. Mientras que las cadenas hidrocarbonadas adoptan una conformación flexible en zigzag, las cadenas polifluoradas son rígidas en conformación helicoidal debido a la repulsión entre las posiciones 1-3 (**Figura 10**).<sup>43</sup>

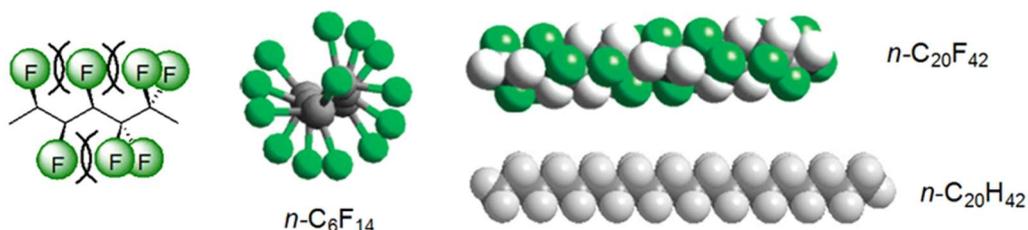
<sup>40</sup> Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M.; Mabry, J. M.; Mazzella, S. A.; Rutledge, G. C.; McKinley, G. H.; Cohen, R. E. *Science* **2007**, *318*, 1618-1622.

<sup>41</sup> Im, M.; Im, H.; Lee, J-H.; Yoon, J-B.; Choi, Y-K. *Soft Matter* **2010**, *6*,1401-1404.

<sup>42</sup> Gladysz, J. A.; Curran, D.P.; Horváth, I. T. *Handbook of Fluorous Chemistry*; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.

<sup>43</sup> Jang, S. S.; Blanco, M.; Goddard III, W. A.; Caldwell, G.; Ross, R. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5331-5341.

Las superficies externas de estas cadenas se cargan negativamente de forma parcial. Debido a la alta electronegatividad del flúor, no es polarizable y no forma enlaces de hidrógeno o interacciones Van der Waals. Además, este armazón negativo protege al carbono frente a los ataques nucleófilos.



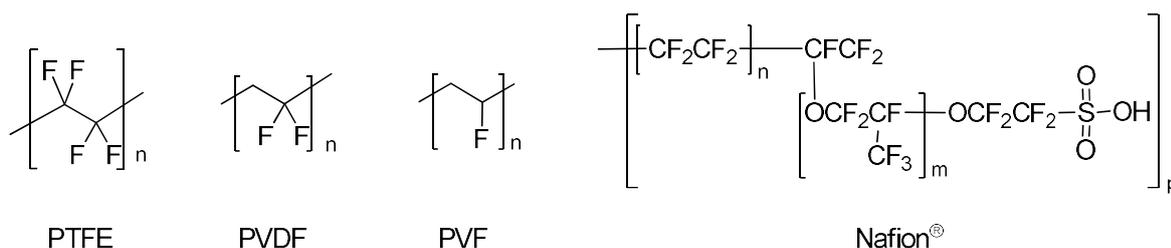
**Figura 10.** Repulsión 1-3 F-F y estructura helicoidal de cadenas polifluoradas y comparación con las cadenas hidrocarbonadas.<sup>43</sup>

Desde un punto de vista práctico, estas características moleculares están correlacionadas con las propiedades físicas de los compuestos polifluorados, que en general se pueden resumir como una baja afinidad por todo. En líquidos, los disolventes perfluorados no son miscibles a temperatura ambiente ni con disolventes orgánicos ni con agua, pudiéndose obtener sistemas trifásicos estables. En estado sólido, como los materiales perfluorados tienen baja afinidad por el agua, son hidrofóbicos, pero al mismo tiempo, son oleofóbicos; propiedades muy útiles para muchas aplicaciones.

Como consecuencia de las características de los compuestos polifluorados, han aparecido aplicaciones especiales. A continuación, se presenta una breve selección de ellas centradas en la preparación de polímeros.

### 1.1.5.2. Polímeros polifluorados

La aplicación más conocida de compuestos polifluorados es en el campo de los materiales en forma de polímeros. En general, los polímeros polifluorados presentan una alta resistencia térmica y química, ya sea a disolventes ácidos o básicos. A continuación, se presentan algunos ejemplos representativos (**Figura 11**).



**Figura 11.** Ejemplos de polímeros polifluorados.

El politetrafluoroetileno, PTFE, más conocido por el nombre comercial de Teflón<sup>®</sup> fue descubierto accidentalmente por DuPont en 1938. Las propiedades de este material perfluorado resultaron muy interesantes, especialmente su estabilidad térmica y química. Por esta razón, su desarrollo inicial estuvo vinculado al Proyecto Manhattan y la energía nuclear, ya que era el único material disponible en ese momento capaz de resistir al muy corrosivo hexafluoruro de uranio, UF<sub>6</sub>.

En la década de 1960, llegó al público una sartén recubierta con Teflón<sup>®</sup> que se limpiaba fácilmente. Hoy en día el Teflón<sup>®</sup> es un nombre familiar para todos, reconocido mundialmente por las propiedades altamente antiadherentes, utilizado en multitud de aplicaciones, desde recubrimientos en utensilios de cocina, como repelente de manchas, y suciedad de productos textiles, incluyendo materiales médicos de alta gama, en córneas artificiales, sustituto de huesos, válvulas cardíacas, tendones y tráqueas, entre otros.<sup>44</sup>

Si bien tiene una gran resistencia térmica y corrosiva, la principal limitación del uso de PTFE es que no es fácilmente procesable, por lo que no es un buen material de ingeniería.

Curiosamente, el fluoruro de polivinilideno, PVDF, tiene un punto de fusión más bajo que el PTFE, lo que lo hace más fácilmente procesable. Aún más interesante es el hecho de que en la fase adecuada, este material es electrónicamente activo, mostrando piezoelectricidad y siendo ferroeléctrico. Las principales aplicaciones de este polímero son el aislamiento en cables eléctricos y pinturas de alta gama para metales. Por ejemplo, unos de los edificios más altos del mundo, las Torres Petronas en Malasia, están pintadas con PVDF.

El fluoruro de polivinilo, PVF, es el producto de la polimerización de fluoruro de vinilo en condiciones radicalarias utilizando un iniciador de tipo peróxido. En comparación con el

<sup>44</sup> (a) Becmeur, F.; Geiss, S.; Laustriat, S.; Bientz, J.; Marcellin, L.; Sauvage, P. *Eur. Urol.* **1990**, *17*, 299-300.  
 (b) Laustriat, S.; Geiss, S.; Becmeur, F.; Bientz, J.; Marcellin, L.; Sauvage, P. *Eur. Urol.* **1990**, *17*, 301-303.

PTFE, es fácilmente procesable como material termoplástico. Ofrece una buena resistencia a la llama debido a la formación de fluoruro de hidrógeno generado térmicamente, que ayuda en el control del fuego.

La estructura más compacta del PVF da buena resistencia al desgaste, además de baja permeabilidad. El bajo coeficiente de fricción permite que los materiales recubiertos con PVF sean esencialmente autolimpiantes.

Como el PVF es más caro que el PE y PP, no se utiliza tan a menudo como ellos. Por lo tanto, PVF se utiliza principalmente en recubrimientos de alta gama y como protección de superficies en la industria aeronáutica y arquitectónica para mejorar la resistencia química y a los rayos ultravioleta, proporcionando asimismo una superficie fácil de limpiar.

Los polímeros polifluorados pueden incluir otros grupos funcionales para aplicaciones específicas, como por ejemplo Nafion<sup>®</sup>. Este polímero consta de una cadena principal de politetrafluoroetileno (PTFE) con cadenas laterales de perfluoroalquiléter (PFAE) terminadas en un grupo sulfónico. Este ionómero (polímero con propiedades iónicas) se utiliza en membranas de intercambio de protones y cationes mostrando alta resistencia a la corrosión y a la temperatura.

### **1.1.5.3. Poliuretanos fluorados (FPU's)**

Los poliuretanos son versátiles y tienen buenas propiedades mecánicas como se mencionó anteriormente. Los poliuretanos polifluorados, *FPU's*, muestran unas excelentes propiedades como resultado de la combinación de los PUs y de los compuestos fluorados como, unas buenas propiedades mecánicas, baja tensión superficial, baja absorción de agua, alta resistencia térmica, alta permeabilidad al oxígeno, excelente flexibilidad, alta resistencia a la intemperie y buenas propiedades de superficie. A pesar de que hay algunas aplicaciones comerciales de los *FPU's*, todavía no han alcanzado su potencial esperado.<sup>45</sup>

---

<sup>45</sup> Xu, W.; Lu, B.; Hu, Y.; Song, L.; Nie, S. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 877-883.

Los poliuretanos fluorados presentan una excelente compatibilidad con sangre y tejidos,<sup>46</sup> razón por la que se han utilizado en aplicaciones biomédicas.<sup>47</sup> También recientemente, los oligoureteranos polifluorados han encontrado aplicaciones especiales, por ejemplo, como alternativas al polidimetilsiloxano en recubrimientos que rechazan la suciedad,<sup>48</sup> o en la fabricación de dispositivos microfluídicos.<sup>49</sup>

La obtención de *FPU*s puede realizarse principalmente siguiendo dos aproximaciones. La primera de ellas consiste en utilizar monómeros de otro tipo de polímeros, que contengan en sus estructuras uretanos polifluorados. Y la segunda consiste en preparar estos *FPU*s a partir de la reacción de isocianatos con alcoholes, siendo uno o ambos componentes moléculas polifluoradas. En los apartados siguientes comentaremos estas dos vías.

### MONÓMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS CARBAMATO

La primera aproximación descrita para la obtención de *FPU*s consiste en preparar carbamatos polifluorados unidos a otro grupo funcional capaz de polimerizar; el caso más habitual es la combinación de un carbamato enlazado a un grupo acrilato terminal. El primer compuesto escogido a modo de ejemplo es un derivado del TDI que fue funcionalizado en la posición 4 con un alcohol polifluorado y en la posición 2 con un alcohol que llevaba una unidad de metacrilato terminal (**Figura 12, i**). La polimerización a través del grupo acrilato dio lugar a un polímero de poliácrlato con unidades laterales de carbamato y cadenas polifluoradas, por lo que técnicamente es un poliuretano polifluorado.<sup>50</sup> La misma idea se

<sup>46</sup> (a) Yu, X. H.; Okkema, A. Z.; Cooper, S. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41*, 1777-1795. (b) Closkey, C. B.; Yip, C. M.; Santerre, J. P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 924-933. (c) Kim, Y. S.; Lee, J. S.; Ji, Q. *Polymer* **2002**, *43*, 7161-7170. (d) Tan, H.; Li, J.; Guo, M.; Du, R.; Xie, X. *Polymer* **2005**, *46*, 7230-7239. (e) Massa, T. M.; Yang, M. L.; Ho, J. C.; Brash, J. L.; Santerre, J. P. *Biomaterials* **2005**, *26*, 7367-7376. (f) Krafft, M. P.; Riess, J. G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1185-1187.

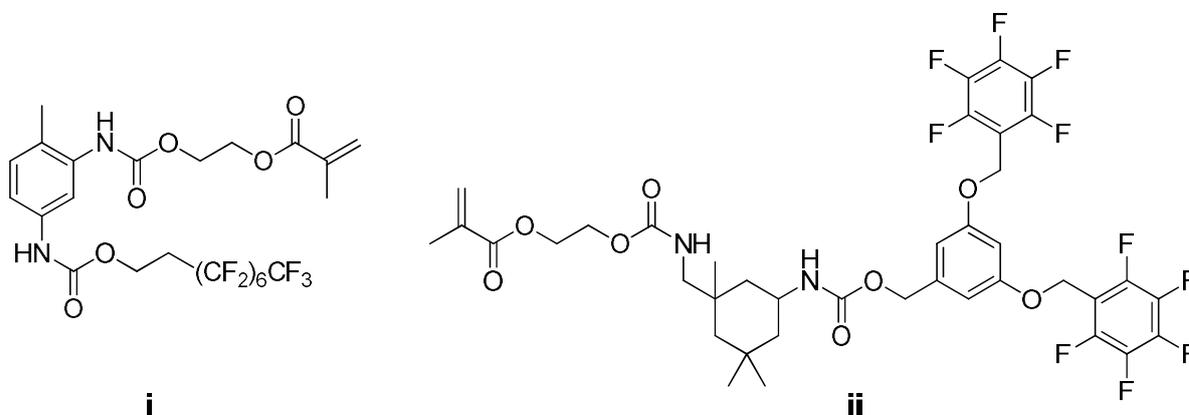
<sup>47</sup> (a) Chen, K. Y.; Kuo, J. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2676-2686. (b) Wang, L. F. *Polymer* **2007**, *48*, 7414-7418. (c) Ge, Z.; Zhang, X.; Dai, J.; Li, W.; Luo, Y. *J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.* **2009**, *46*, 215-227. (d) Jiang, G.; Tuo, X.; Wang, D.; Li, Q. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3248-3256.

<sup>48</sup> (a) Turri, S.; Levi, M.; Trombetta, T. Fluorinated oligourethanes. United States. Patent US7323435B1, January 29, 2008. (b) Hu, Z.; Finlay, J. A.; Chen, L.; Betts, D. E.; Hillmyer, M. A.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6999-7007.

<sup>49</sup> Rolland, J. P.; Van Dam, R. M.; Schorzman, D. A.; Quake, S. R.; DeSimone, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2322-2323.

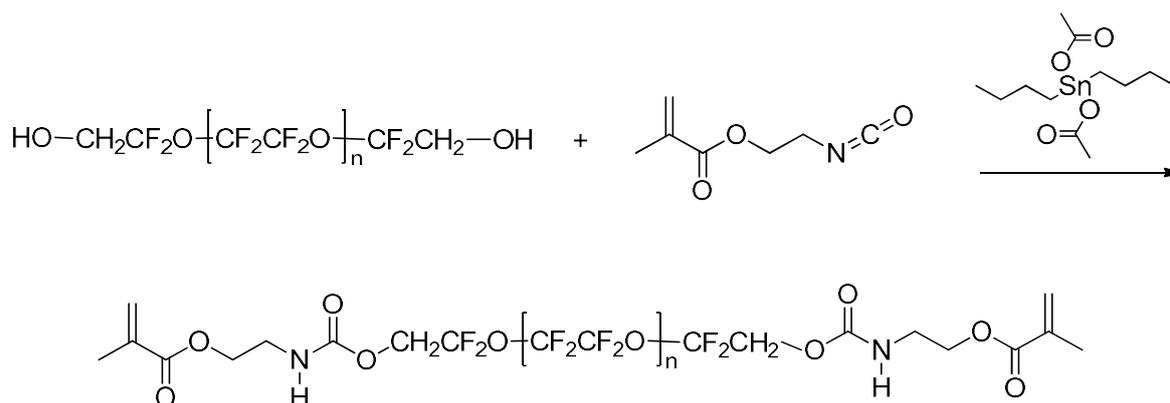
<sup>50</sup> Lina, M.-J.; Lune, T.; Clermont, A. D. Fluorinated carbamate polymers as hydrophobic and oleophobic agents. United States. Patent US4920190A, November 19, 1986.

refleja en el segundo ejemplo seleccionado basado en un derivado de IPDI que contiene dos unidades de pentafluorofenilo y una unidad de metacrilato (**Figura 12, ii**).<sup>51</sup>



**Figura 12.** Ejemplos de carbamatos polifluorados que contienen una unidad de acrilato.

Del mismo modo, DeSimone preparó poliuretanos polifluorados con unidades de carbamato y éteres polifluorados en la cadena principal. El material fue el resultado de un proceso en dos pasos. En primer lugar, se realizó la reacción de un diol de poliéter polifluorado (de peso molecular de 1.000 a 4.000 Da) con metacrilato de 2-isocianatoetilo catalizada por diacetato de dibutilestaño para formar un dicarbamato polifluorado. Después, la polimerización a través de las unidades de metacrilato condujo a un polímero fluorado que contenía grupos de uretano en la cadena principal. Con esta aproximación, la reacción de formación del carbamato no es la reacción de polimerización (**Esquema 19**).<sup>48,49</sup>



**Esquema 19.** Preparación de un dimetilacrilato que contiene un dicarbamato polifluorado en su estructura.

Aunque los polímeros resultantes de estos procesos combinan algunas propiedades de los poliuretanos y materiales polifluorados, no son estrictamente poliuretanos polifluorados.

<sup>51</sup> Çanak, T. C.; Serhath, I. E. *Prog. Org. Coatings* **2013**, 76, 388-399.

Sería más correcto describirlos como poliacrilatos que llevan incorporados en sus estructuras, principal o lateral, unidades carbamato polifluoradas. Este tipo de productos han encontrado diversos usos en la preparación de tejidos, alfombras y papel, que presentan acabados que proporcionan resistencia al agua, aceite, manchas, etc. Sin embargo, últimamente existe una gran preocupación sobre la contaminación de los cursos de agua con las denominadas *PFAS*, *polyfluoroalkyl substances*, especialmente con los carboxilatos de perfluoroalquilo de cadenas de entre 8 y 10 átomos de carbono, al haberse demostrado que son tóxicos y altamente persistentes en el entorno. Por este motivo, los poliacrilatos presentados anteriormente no son muy populares, al contener en sus estructuras cadenas laterales polifluoradas unidas por grupos carbamato al esqueleto central carbonado que pueden hidrolizarse y liberar los citados carboxilatos polifluorados tóxicos.<sup>52</sup>

### FORMACIÓN DE CARBAMATOS EN LA POLIMERIZACIÓN

Los inconvenientes comentados en el apartado anterior se solucionarían con un polímero resultante de la reacción entre un diisocianato y un diol, con al menos uno de los monómeros fluorados. La posible hidrólisis de algunos grupos carbamato de la cadena principal del polímero final daría como resultado moléculas de alto peso molecular que no serían tóxicas.

El enfoque más común para preparar *FPU*s suele ser la utilización de dioles polifluorados. Sin embargo, si el átomo de carbono que soporta el grupo alcohol o el carbono vecino contienen átomos de flúor en su estructura, la nucleofilia de estos alcoholes se ve reducida, dificultándose en muchos casos su reacción con isocianatos (*vide infra*). Esta desactivación se puede evitar añadiendo al menos dos carbonos no fluorados como grupos espaciadores entre el alcohol y la cadena fluorada.

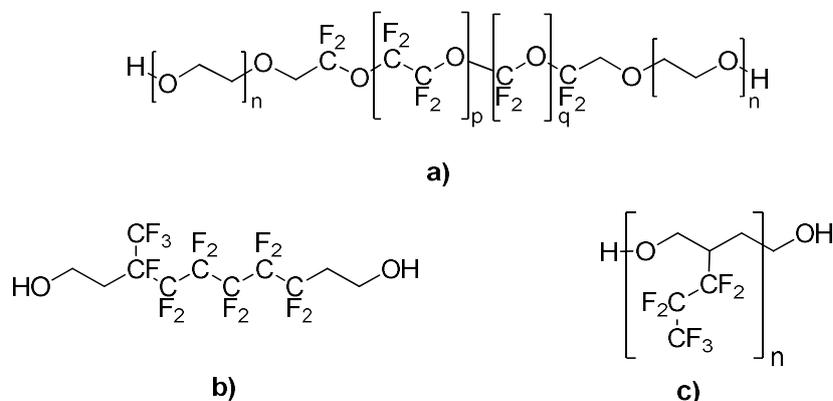
Siguiendo este enfoque, Tonelli preparó una serie de polímeros termoplásticos de *FPU*s por reacción de MDI con un macrodiol de poliéter polifluorado (**Figura 13, a**) y un diol pequeño no fluorado como extensor de cadena.<sup>53,54</sup> El grupo de investigación de Ho preparó un poliuretano polifluorado basado en un diol polifluorado relativamente pequeño y HDI

<sup>52</sup> Li, L.; Liu, J. Hu, J.; Wania, F. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 4461-4470.

<sup>53</sup> Tonelli, C.; Trombetta, T.; Scicchitano, M.; Simeone, G.; Ajroldi, G. *J. Appl. Pol. Sci.* **1996**, *59*, 311-327.

<sup>54</sup> Ferreri, E.; Giavarini, F.; Tonelli, C.; Trombetta, T.; Zielinski, R. E. Fluorinated polyurethanes and polyurethanes-ureas and methods for preparing them. United States. Patent US5332798A, July 26, 1994.

utilizando DBTDL como catalizador (**Figura 13, b**).<sup>55</sup> Y Ge y colaboradores incorporaron una cadena lateral polifluorada a un diol hidrocarbonado para proporcionar mejores propiedades superficiales al material final (**Figura 13, c**).<sup>56</sup>



**Figura 13.** Dioles polifluorados utilizados en la preparación de FPU por los grupos de a) Tonelli<sup>53,54</sup> b) Ho<sup>55</sup> y c) Ge.<sup>56</sup>

Como se ha comentado anteriormente, los dioles polifluorados con un solo carbono fluorado como grupo espaciador no reaccionaron de la misma manera. Yoon describió que en la reacción de estos dioles con prepolímeros de diisocianato, los dioles no se incorporan efectivamente al polímero final.<sup>57</sup>

#### 1.1.5.4. Baja nucleofilia de los alcoholes polifluorados

En la sección anterior se ha comentado que la baja nucleofilia de los alcoholes perfluorados es un inconveniente importante en la preparación de carbamatos polifluorados o *FPU*s. Algunas alternativas se han utilizado para superar este problema, como la transformación del alcohol en un derivado carbonato o la adición de más espacio entre el grupo hidroxilo y la cadena perfluorada, como hemos visto previamente.

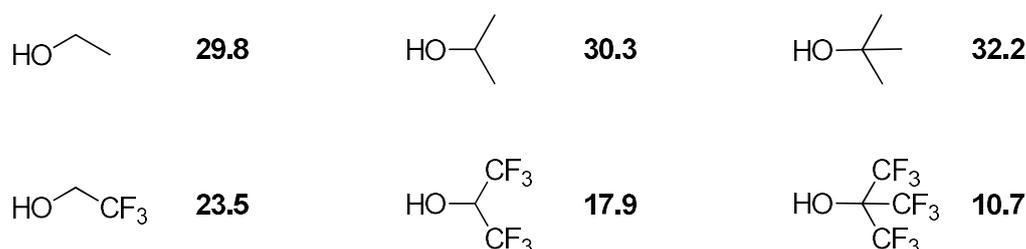
La alta electronegatividad del flúor afecta fuertemente a las propiedades del grupo alcohol cercano mediante la eliminación de la densidad electrónica del carbono y el oxígeno vecino. Como consecuencia, esto produce que el grupo OH este fuertemente polarizado y presente una densidad electrónica más débil reduciendo su nucleofilia.

<sup>55</sup> Ho, T.; Wynne, K. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3521-3527.

<sup>56</sup> Ge, Z.; Zhang, X.; Dai, J.; Li, W.; Luo, Y. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 530-536.

<sup>57</sup> Yoon, S. C.; Ratner, B. D. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1068-1079.

Una manera de visualizar el fuerte efecto de átomos de flúor sobre grupos hidroxilo es observando el  $pK_a$  en DMSO de alcoholes polifluorados simples. La diferencia de acidez de los alcoholes fluorados frente a sus homólogos no fluorados depende de la distancia y del número de átomos de flúor presentes cerca del grupo hidroxilo. En el caso de los alcoholes primarios, la presencia de tres átomos de flúor en la posición 2 cambia la acidez alrededor de 6 unidades de  $pK_a$ , en alcoholes secundarios el cambio es de aproximadamente 12 unidades de  $pK_a$  (con 6F en posición 2) y hasta 22 unidades de  $pK_a$  en alcoholes terciarios (con 9F en posición 2) (ver ejemplos concretos en **Figura 14**).



**Figura 14.** Comparación de  $pK_a$  en DMSO de alcoholes hidrocarbonados y polifluorados.<sup>58</sup>

Los alcoholes polifluorados son más ácidos que sus análogos hidrocarbonados. Por lo tanto, no es sorprendente que los alcoholes polifluorados sean mucho menos nucleófilos que los hidrocarbonados. De hecho, los alcoholes polifluorados son nucleófilos tan débiles que tanto el trifluoretanol (TFE) y el hexafluoroisopropanol (HFIP) se utilizan principalmente como disolventes próticos no nucleófilos.

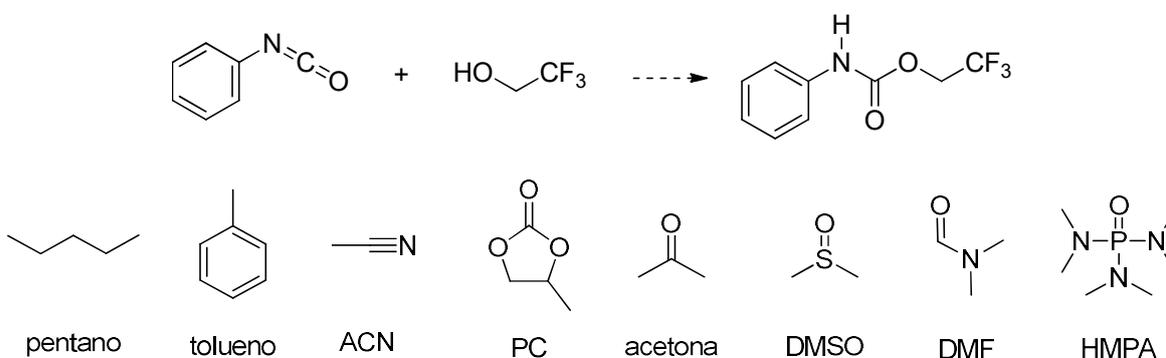
A pesar de estas características, en nuestro grupo de investigación hace algunos años se observó una reactividad no tan intuitiva de alcoholes polifluorados.

<sup>58</sup> (a) Bordwell  $pK_a$  Table (Acidity in DMSO), Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/> (acceso el 7 de enero de 2020). (b) Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456-463.

### 1.1.6. Precedentes relevantes en el grupo de investigación en la preparación de carbamatos fluorados

En el año 2014, el Dr. Soto en su tesis doctoral se centró en el estudio del mecanístico de la reacción entre alcoholes polifluorados e isocyanatos aromáticos con el fin de encontrar las condiciones adecuadas para preparar carbamatos polifluorados y poliuretanos polifluorados.<sup>59,60</sup>

La primera parte del estudio se basó en el análisis de la reacción entre fenilisocianato y 2,2,2-trifluoroetanol, donde se examinó la influencia del disolvente (**Figura 15**).



**Figura 15.** Reacción de fenilisocianato con TFE para formar fenilcarbamato de 2,2,2-trifluoroetilo. Estructura de los disolventes estudiados.

Los resultados indicaron que la reacción no tenía lugar en disolventes apolares, como pentano o tolueno. En el caso de los disolventes polares se podían distinguir varias reactividades, un grupo en el que la reacción transcurría a velocidades lentas (ACN < PC < acetona), en una posición intermedia se encontraba el DMSO, y finalmente dos disolventes favorecían la reacción (DMF < HMPA). Además, vale la pena destacar que la reacción utilizando el TFE como disolvente no evolucionaba en absoluto.

Estos hallazgos sugirieron que los disolventes adecuados para esta reacción serían DMF o HMPA. Aunque el mejor disolvente era HMPA, es un carcinógeno del grupo 2B según la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer, *IARC*.<sup>61</sup> Por lo tanto, el uso de

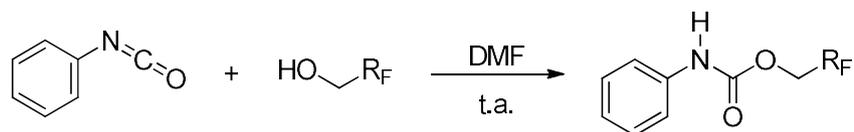
<sup>59</sup> Soto, M.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6310–6313.

<sup>60</sup> Soto, M.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5019-5027.

<sup>61</sup> IARC International Agency for Research on Cancer. Hexamethylphosphoramide. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71-101.pdf> (acceso el 7 de enero de 2020).

HMPA debe evitarse siempre que sea posible; como consecuencia, la DMF fue elegida como el disolvente de trabajo para este estudio.

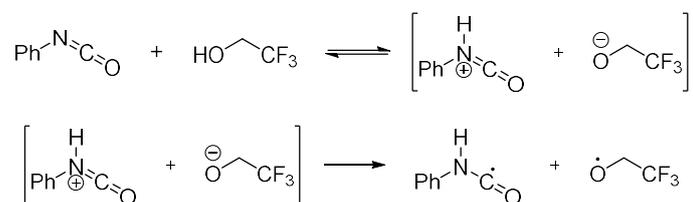
El modelo simple de reacción entre fenilisocianato y diferentes alcoholes fluorados y estándares (alcoholes no fluorados) variando sus concentraciones fue estudiado utilizando como disolvente DMF a temperatura ambiente (**Esquema 20**). Los resultados revelaron un aumento de la reactividad al incrementar la concentración de los reactivos en el caso de las reacciones con alcoholes estándares, en cambio, este comportamiento fue opuesto para alcoholes fluorados disminuyendo la reactividad. En presencia de una cantidad de galvinoxilo (atrapador radicalario) en las mismas condiciones de trabajo, la reacción no avanzaba con alcoholes fluorados. Por el contrario, la reacción con alcoholes hidrocarbonados no mostró sensibilidad a la presencia del atrapador radicalario.



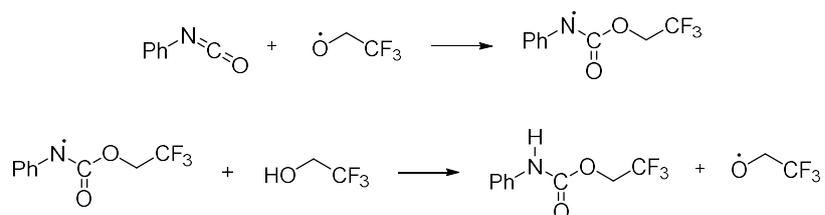
**Esquema 20.** Reacción de fenilisocianato con alcoholes fluorados en DMF.

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) reveló la presencia de radicales centrados en el oxígeno del derivado del alcohol polifluorado, probablemente eran intermedios de reacción con una vida útil de milisegundos según se determinó por voltametría cíclica. Este mecanismo sugirió una transferencia electrónica acoplada a una transferencia protónica (Proton-Coupled Electron Transfer, PCET) (**Esquema 21**).

#### Iniciación

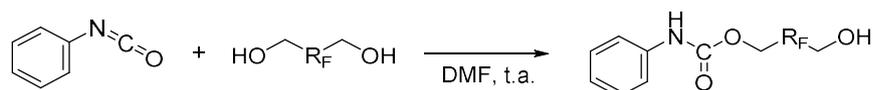


#### Propagación



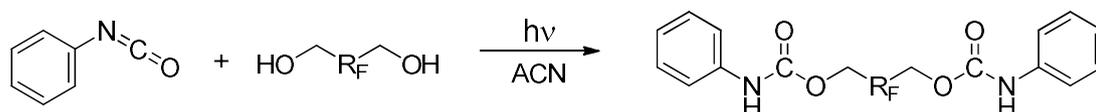
**Esquema 21.** Mecanismo radicalario propuesto para la reacción de TFE con fenilisocianato en DMF.<sup>59</sup>

Una vez optimizadas las condiciones de reacción, se estudió la reactividad del fenilisocianato con diferentes dioles fluorados en DMF con el fin de obtener bis(fenilcarbamatos) polifluorados. Mayoritariamente se observó únicamente la monoreacción, formándose fenilcarbamatos de hidroxialquilo como únicos productos (**Esquema 22**).



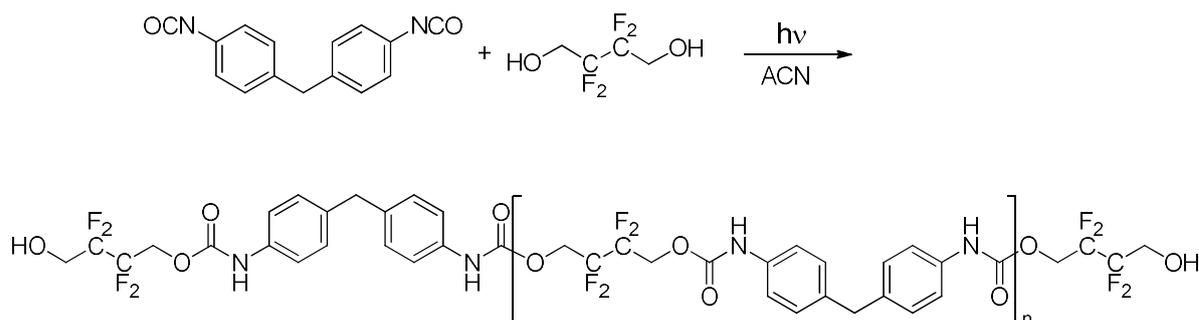
**Esquema 22.** Preparación de fenilcarbamatos de hidroxialquilo a partir de dioles polifluorados.

Este obstáculo se superó mediante activación fotoquímica, obteniendo la reacción completa de dioles polifluorados con fenilisocianato (**Esquema 23**).



**Esquema 23.** Reacción fotoquímica de fenilisocianato con dioles polifluorados.

Esta metodología fotoquímica fue también aplicada a la reacción de dioles polifluorados con diisocianatos aromáticos para obtener poliuretanos polifluorados. La fotopolimerización entre 2,2,3,3-tetrafluorobutan-1,4-diol y 4,4'-diisocianato de difenilmetano fue estudiada como modelo (**Esquema 24**).<sup>60</sup>



**Esquema 24.** Modelo de estudio de fotopolimerización entre un diol polifluorado y un diisocianato aromático.

En la fotopolimerización se generaron oligómeros pequeños (alrededor de 3.000 Da), con terminaciones hidroxilo. Sin embargo, al reducir la temperatura de reacción a 0 °C fue posible obtener pesos moleculares mayores (hasta 15.000 Da).

En resumen, con estos estudios se pudo demostrar que la reacción de isocianatos con alcoholes polifluorados se podía llevar a cabo en condiciones suaves debido a la operatividad de un nuevo mecanismo en cadena en un disolvente polar como era la DMF a temperatura ambiente. La acidez de los polifluoroalcoholes parece ser la responsable de la nueva reactividad observada y los estudios mecanísticos indicaron que el radical polifluoroalcóxido era el intermedio clave. Esta reacción no tuvo éxito para conseguir la síntesis de poliuretanos polifluorados. Sin embargo, se descubrió una nueva reacción fotoquímica de dioles fluorados con diisocianatos que se aplicó con éxito a la preparación de poliuretanos polifluorados, abriendo una vía para nuevos estudios y mejoras.

## 1.2. Objetivos

### Hipótesis de trabajo

Como resumen de los puntos clave, por un lado, los poliuretanos tienen una enorme importancia industrial porque son materiales versátiles, además, tienen excelentes propiedades mecánicas. Por otro lado, los materiales polifluorados tienen una alta estabilidad química y térmica, al mismo tiempo que poseen propiedades superficiales únicas, como hidrofobicidad y oleofobicidad.

Sin embargo, por el momento las combinaciones de ambos materiales en poliuretanos polifluorados no han alcanzado el potencial esperado, en parte debido a las dificultades en su preparación. El principal inconveniente es que los alcoholes polifluorados son nucleófilos muy débiles, un obstáculo a superar para preparar carbamatos polifluorados de una manera práctica y eficiente.

En el grupo de investigación hay precedentes de una reactividad particular de los alcoholes polifluorados con isocianatos, no actuando como nucleófilos típicos sino como radicales, lo que permitió postular para esta reacción un mecanismo por transferencia electrónica acoplada a protones (PCET). Además, en este contexto se desarrolló la síntesis de poliuretanos polifluorados por activación fotoquímica que daba lugar a polímeros con un bajo grado de polimerización.

### Objetivos

El principal objetivo de este capítulo era ampliar la familia de poliuretanos polifluorados con alto contenido en flúor mediante activación fotoquímica de la reacción entre diisocianatos y dioles polifluorados y también mediante el uso de catalizadores de tipo amina, especialmente DABCO, estableciendo las condiciones adecuadas para conseguir polímeros de alto peso molecular.

Las propiedades térmicas (transición vítrea y descomposición) y superficiales (hidrofobicidad y oleofobicidad) de los nuevos materiales preparados serían evaluadas.



## 1.3. Resultados y discusión

Este capítulo se basa en la síntesis de nuevos poliuretanos fluorados y en el estudio de sus propiedades térmicas y superficiales. La primera parte de esta sección se centra en la síntesis de estos materiales por fotopolimerización, obteniendo resultados incongruentes con los estudios anteriores realizados en el grupo. En la segunda parte veremos una nueva estrategia con el fin de lograr nuestro principal objetivo de obtención de nuevos *FPU*s escogiendo DABCO, un catalizador con estructura de amina terciaria, altamente donador de electrones, comercialmente asequible y de amplia utilización industrial.

### 1.3.1. Obtención de *FPU*s a partir de fotopolimerización

Antes de adentrarnos en la síntesis de poliuretanos polifluorados por activación fotoquímica, se explicarán a continuación los fundamentos de la fotoquímica y los materiales a tener en consideración para conseguir resultados efectivos.

#### 1.3.1.1. Fundamentos de fotoquímica

Como su nombre indica, la fotoquímica es la rama de la química relacionada con los efectos químicos causados por la absorción de la luz. Generalmente, este término se usa para describir una reacción química producida por la absorción ultravioleta (longitud de onda,  $\lambda$ , desde 100 a 400 nm), luz visible ( $400 < \lambda < 700$  nm) o radiación infrarroja ( $700 < \lambda < 1000$  nm) (**Figura 16**).

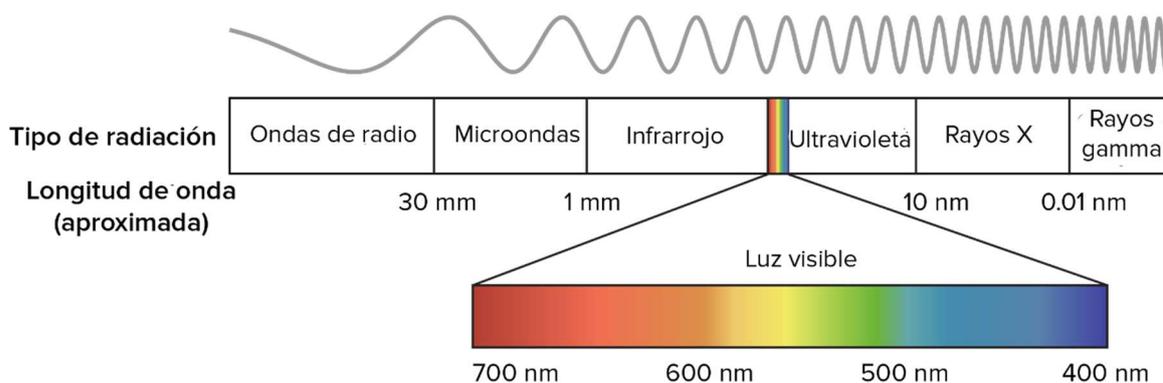


Figura 16. Espectro electromagnético.

Cuando la luz es absorbida por una molécula, produce cambios físicos que pueden conducir a cambios químicos. La fotoquímica es una ruta alternativa a la térmica que permite la obtención de productos termodinámicamente desfavorecidos, superando grandes barreras de activación en un corto periodo de tiempo y permitiendo la reactividad de otro modo inaccesible por los procesos térmicos.

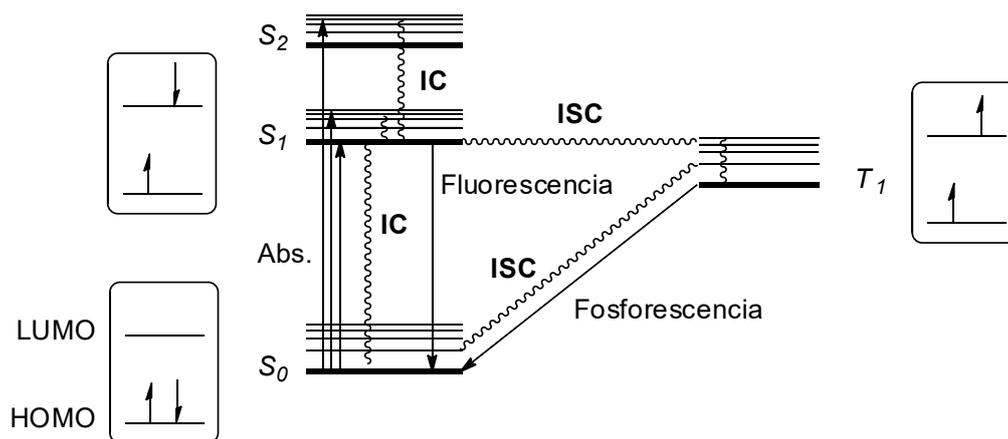
Las moléculas orgánicas, en su estado fundamental, tienen sus electrones apareados con espines opuestos, como lo requiere el *Principio de Exclusión de Pauling*. En esta situación, la multiplicidad de espín ( $2S+1$ ) es uno; denominado estado singlete fundamental y representado como  $S_0$ .

Cuando una molécula absorbe energía lumínica, es decir, cuando un fotón choca con un electrón, éste se excita a un orbital de nivel más alto. Este electrón mantiene su espín de acuerdo con la regla de *selección de espín*; normalmente, sólo se permiten transiciones de  $\Delta S = 0$ , ya que otras transiciones infringen *la ley de conservación del momento angular*. Esta excitación a un estado de singlete más alto puede ser de HOMO a LUMO o a un orbital más alto, siendo así posible diferentes estados de excitación singlete  $S_1, S_2, S_3...$  dependiendo de su energía.

La *regla de Kasha* estipula que si la molécula excitada está en un estado más alto singlete ( $S_2, S_3, S_4...$ ) se relajará rápidamente por una transición sin radiación, denominada *conversión interna (IC)*, a  $S_1$ . Este estado excitado  $S_1$  puede relajarse aún más siguiendo varios caminos a  $S_0$  por IC, pero también por una transición radiactiva permitida de  $S_1$  a  $S_0$  que emite un fotón, este proceso se conoce como *fluorescencia*.

Alternativamente, es posible que el estado excitado  $S_1$  pueda pasar a  $T_1$  sin emitir radiación, lo que requiere una inversión de espín, y que se genere un estado excitado diferente con los dos electrones no apareados; este proceso se denomina *cruzamiento intersistema (ISC)*. Según la *regla de Hund* de la multiplicidad máxima, este estado  $T_1$  sería algo más estable que  $S_1$ . El proceso de emisión de radiación asociada a la conversión  $T_1 \rightarrow S_0$  se denomina *fosforescencia* y es mucho más lenta que la fluorescencia ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Por lo tanto, los estados tripletes generalmente tienen una vida útil más larga que los estados singletes.

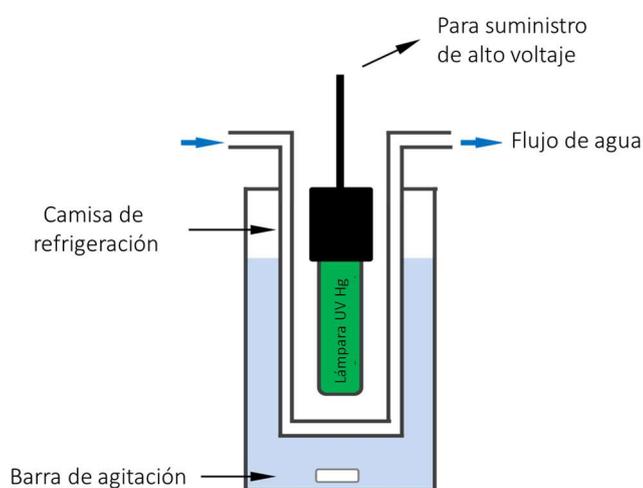
Estas transiciones se resumen en un diagrama de energía de estados o diagrama de *Jablonski*, que puede considerarse el paradigma de la fotoquímica molecular (**Esquema 25**).



**Esquema 25.** Diagrama simple de *Jablonski* y orbitales moleculares. Líneas rectas: emisión o absorción de fotones. Líneas onduladas: vías no radiativas.

### REACTORES FOTOQUÍMICOS DE INMERSIÓN

Las reacciones fotoquímicas generalmente se realizan utilizando reactores de inmersión (**Figura 17**). En este tipo de reactores, la lámpara irradia la reacción desde el centro y, por lo tanto, la mayor parte de la radiación llega a la solución. Estos reactores constan de dos partes de vidrio: el recipiente de reacción y la camisa de refrigeración donde se coloca la lámpara. La camisa de refrigeración tiene una doble pared por la que transcurre un flujo de líquido refrigerante entre la lámpara y la reacción para evitar el calentamiento de la solución en estudio. Como esta camisa de refrigeración está en el camino de los fotones, el material puede actuar como un filtro de luz y, por lo tanto, tiene una importancia determinante. Entre los filtros que podemos encontrar en nuestro estudio se utilizó el filtro de *Pyrex* que corta longitudes de onda por debajo de 275 nm.

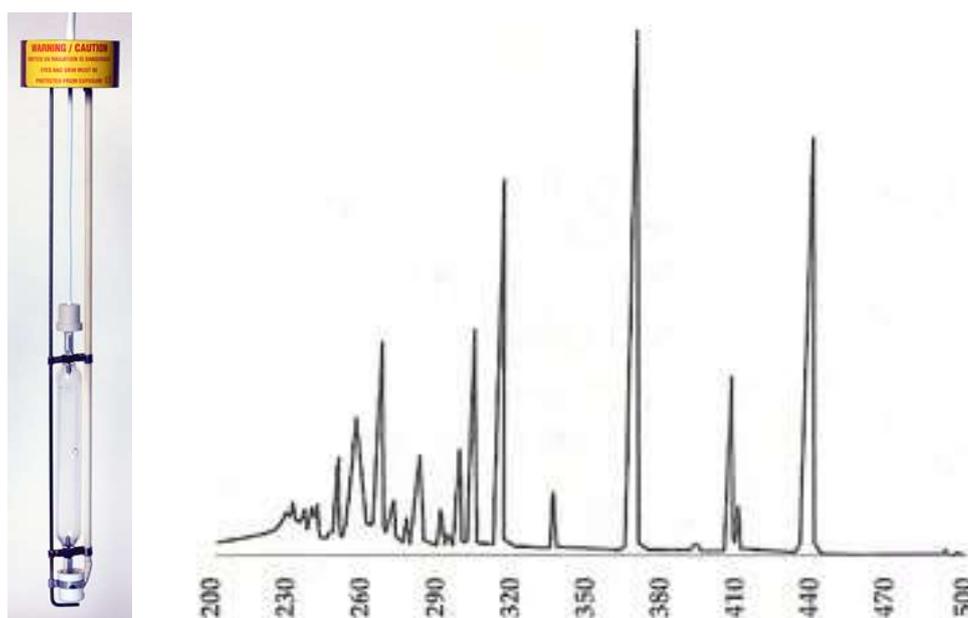


**Figura 17.** Esquema de un reactor fotoquímico.

La primera ley de la fotoquímica, formulada en los trabajos de Grotthus (1817) y Draper (1843), implica que para que se produzca una reacción fotoquímica la luz apropiada debe ser absorbida por el sistema. Por lo tanto, debe existir cierta superposición entre el espectro de absorción del compuesto (o sensibilizador) y el espectro de emisión de la fuente de la lámpara. Sin embargo, los fotones generados en la lámpara tienen que atravesar el reactor de inmersión, el líquido refrigerante y el disolvente de la reacción antes de llegar a la molécula, de ahí la gran importancia de su naturaleza.

## LÁMPARAS

Las lámparas de Hg son las más utilizadas y según la presión generada de vapor de mercurio se clasifican en lámparas de baja presión ( $\lambda \approx 250$  nm), media presión ( $210 < \lambda < 700$  nm) y alta presión ( $210 < \lambda < 1000$  nm). En este trabajo se utiliza la lámpara de Hg de media presión, en la **Figura 18** podemos observar su espectro de emisión característico.

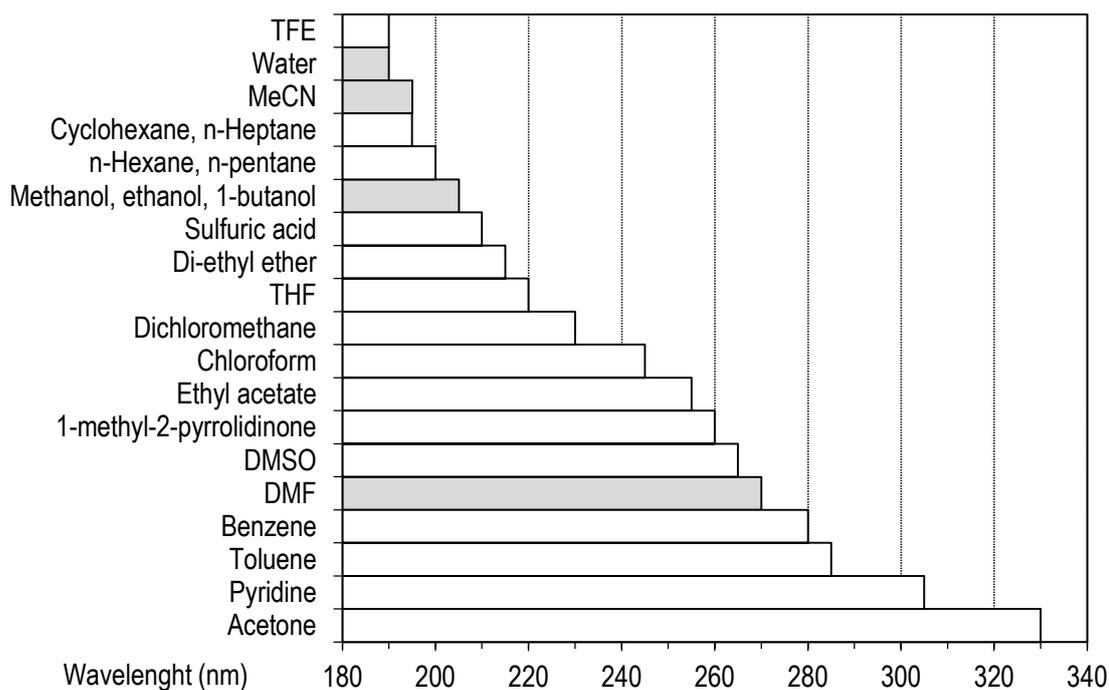


**Figura 18.** Fotografía y espectro de una lámpara de mercurio de media presión.<sup>62</sup>

<sup>62</sup> Photochemical Reactors Ltd. <http://www.photochemicalreactors.co.uk/html/immersion-well-reactors.html> (acceso el 17 de abril de 2020).

## DISOLVENTE

Un elemento importante en las reacciones fotoquímicas es el punto de corte del disolvente utilizado (**Figura 19**). Éste corresponde al límite de longitud de onda en el que deja de ser transparente. Formalmente, se define como la longitud de onda en la que la absorbancia se acerca a la unidad usando una celda de 1 cm.



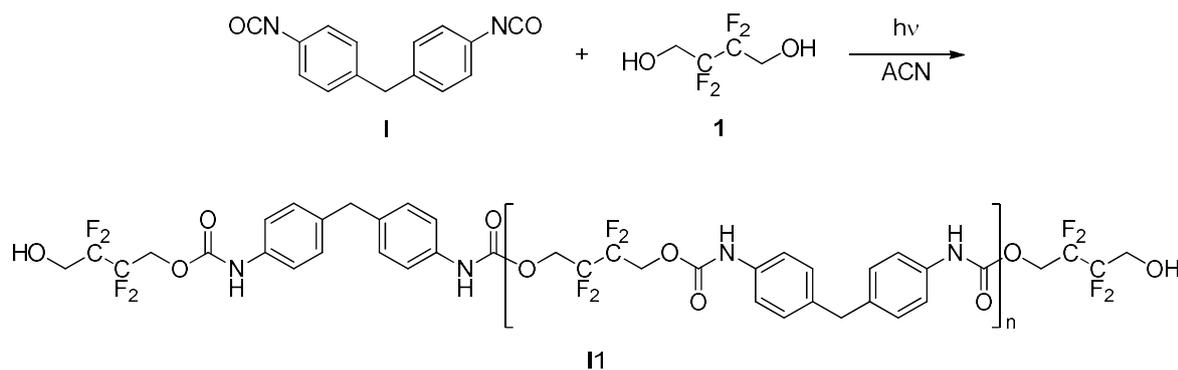
**Figura 19.** Corte de longitud de onda de algunos disolventes.<sup>63</sup>

Los flujos de refrigeración utilizados en los reactores de inmersión suelen ser de agua o metanol porque estos disolventes tienen un punto de corte bajo (190 y 205 nm, respectivamente). Por lo tanto, en principio no se supone que interfieran en la fotorreacción.

<sup>63</sup> Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

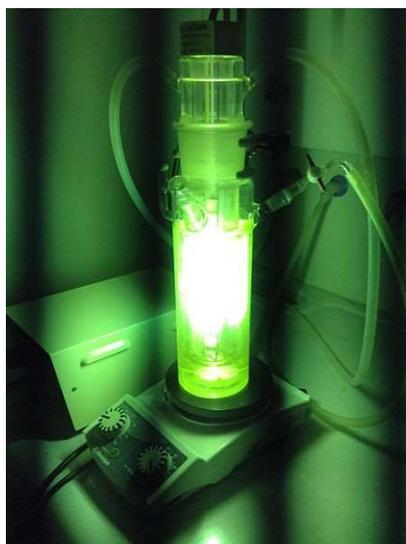
### 1.3.1.2. Síntesis de poliuretanos fluorados por activación fotoquímica

Siguiendo la metodología descrita por el Dr. Soto se intentó reproducir la síntesis de un *FPU* por fotopolimerización del diisocianato, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, **I**, comúnmente conocido como MDI, con 2,2,3,3-tetrafluorobutano-1,4-diol, diol polifluorado, **1** (**Esquema 26**).<sup>60</sup>



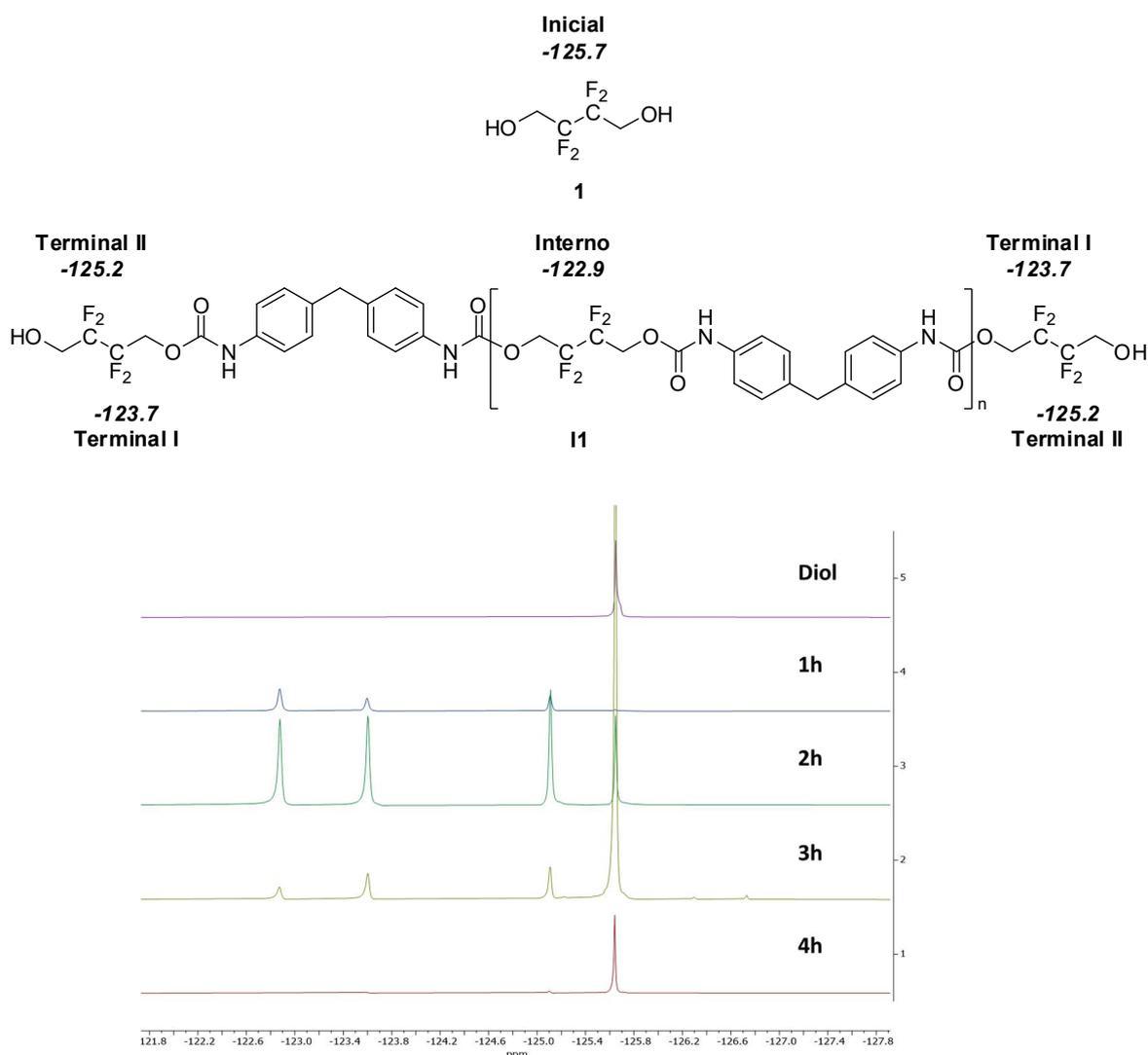
**Esquema 26.** Fotopolimerización de MDI con el diol **1**.

En un reactor de inmersión de 750 mL se disolvió el diisocianato **I** y el diol **1** en una relación estequiométrica 1:1 ([5 mM]) en ACN<sub>anhidro</sub> (disolvente con baja longitud de corte, 195 nm) y atmósfera inerte de nitrógeno. Una vez disuelto, la mezcla se irradió durante 4 horas con una lámpara de media presión de mercurio de 400 W (RQ3040 400 W; de *Photochemical Reactors Ltd*), utilizando una camisa de refrigeración de filtro de *Pyrex* (longitud de corte de 275 nm) y como líquido refrigerante metanol (longitud de corte de 205 nm)(**Figura 20**).



**Figura 20.** Montaje de la reacción fotoquímica.

La resonancia magnética nuclear de flúor-19 ( $^{19}\text{F}$ -RMN) nos permitió seguir la reacción cada hora utilizando como disolvente deuterado acetona- $\text{d}_6$ , obteniendo los espectros de resonancia que se muestran en la **Figura 21**. La señal característica del diol **1** era un singlete debido a su simetría a  $-125.7$  ppm correspondiente a dos  $-\text{CF}_2-$ . Después de irradiar durante 1 h la reacción, la señal en el espectro correspondiente al diol desapareció consumiéndose un total del 97.5 % de diol y apreciándose 3 señales correspondientes a la formación del polímero. Considerando la simetría del polímero, el singlete a  $-122.9$  ppm correspondía a los  $-\text{CF}_2-$  internos y las señales a  $-125.2$  y  $-123.7$  ppm correspondían respectivamente a  $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CF}_2$  y  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  terminales. Sorprendentemente una hora más tarde (2 h de irradiación) la señal del diol se volvió intensa. Al seguir irradiando se observó la desaparición total del polímero formado y la aparición casi total del diol inicial.



**Figura 21.** Desplazamientos químicos de  $^{19}\text{F}$ -RMN  $\{^1\text{H}\}$  en acetona- $\text{d}_6$  en cursiva (arriba). Seguimiento de fotopolimerización del diol **1** a partir de  $^{19}\text{F}$ -RMN (abajo).

Para solventar estos resultados se modificaron diferentes parámetros para comprobar que este extraño comportamiento no fuera debido a ningún factor que estuviera en nuestras manos; se utilizaron nuevos reactivos, disolventes y diferentes formas de anhidrización del acetonitrilo tales como la utilización de  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  o incluyendo tamices moleculares. Además, se valoró el fin de la vida útil de las lámparas y se sustituyeron por nuevas, obteniendo siempre el mismo resultado sorprendente.

Este comportamiento, aunque podía ser de interés resultó de muy difícil reproducibilidad, haciendo el proceso poco útil desde el punto de vista sintético. De la **Figura 21** se extrae que, aunque la síntesis del polímero tiene lugar de manera eficiente, éste es lábil en las condiciones de la fotoreacción, revertiendo al alcohol de partida cuando la irradiación se prolonga. Una segunda fotoreacción más lenta del polímero, quizá debido a la presencia de trazas de humedad que pudiesen existir en el reactor, podría ser responsable del comportamiento observado. De hecho, el grupo polifluoroalcoxido es previsible que presente buenas propiedades como grupo saliente y una fotoreacción lenta con agua produciría el correspondiente polifluoroalcohol (que se observa en  $^{19}\text{F}$ -RMN) y el ácido carbámico que descompondría a la correspondiente anilina.

Dado que nuestro interés principal era la obtención de los materiales poliméricos polifluorados y asumiendo que la reacción fotoquímica presentaba una baja reproducibilidad, abandonamos esta aproximación y centramos nuestra atención en el uso de catalizadores, concretamente DABCO.

### 1.3.2. Obtención de *FPU*s utilizando DABCO

Como se comentó anteriormente los catalizadores juegan un papel importante en la producción de poliuretanos permitiendo que las reacciones ocurran a velocidades de reacción altas y a temperaturas más bajas de lo habitual. Uno de los catalizadores más activos en la síntesis de uretanos simples es el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO, (con una aceleración de la velocidad de reacción de tres órdenes de magnitud con respecto al efecto de otras aminas).<sup>25</sup> DABCO es un producto barato y fácilmente disponible con el mejor equilibrio entre su actividad y sus propiedades de “seguridad/inflamabilidad”. Curiosamente, hasta donde sabemos, este catalizador todavía no se ha aplicado a la preparación de poliuretanos altamente fluorados a partir de diisocianatos y dioles polifluorados, nucleófilos muy pobres.

En la **Tabla 2** se muestran los experimentos preliminares llevados a cabo con fenilisocianato y trifluoroetanol como modelos.

**Tabla 2.** Estudio de la reacción de fenilisocianato con TFE en ACN.<sup>a</sup>

Entrada	Relación molar <sup>b</sup>	Condiciones	Rendimientos (%) <sup>c</sup>
1	1: 2	t.a.	-
2	1: 2	t.a., DABCO <sup>d</sup> 1 %	41
3	1: 2	t.a., DABCO <sup>d</sup> 10 %	97
4	1: 1	t.a., DABCO <sup>d</sup> 10 %	97

<sup>a</sup> Condiciones de la reacción: 0.5 mmol de PhNCO y 0.5 mmol de TFE disueltos en 10 mL de ACN<sub>anhidro</sub> bajo nitrógeno. <sup>b</sup> X:Y; mol isocianato: mol alcohol. <sup>c</sup> Compuesto aislado. <sup>d</sup> 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

La reacción en ausencia de catalizador a temperatura ambiente no funcionó (**Tabla 2, Entrada 1**). Se utilizó 1% de DABCO como catalizador y condujo a la reacción deseada con un rendimiento del 41 % (**Tabla 2, Entrada 2**). Al aumentar la cantidad de DABCO mejoró notablemente el rendimiento, permitiendo incluso trabajar con una menor proporción de diol (**Tabla 2, Entradas 3 y 4**).

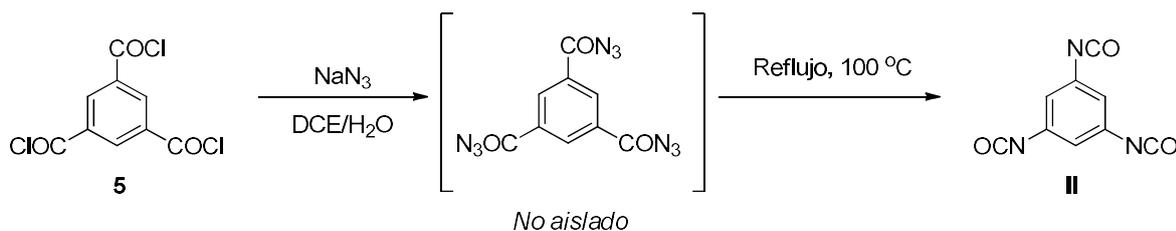
### 1.3.2.1. Selección de isocianatos y dioles fluorados

Se sintetizaron dos tipos de familias, en la **Familia A** se utilizó como reactivo difuncional el isocianato aromático comercial MDI, **I**, para la **Familia B** se utilizó un isocianato trifuncional, el 1,3,5-triisocianatobenceno, **II**, que nos permitiría obtener información sobre el efecto de la reticulación en los materiales finales. Se escogieron cuatro tipos de dioles fluorados con diferente porcentaje en flúor para estudiar el efecto en las propiedades de los *FPU*s: 2,2,3,3-tetrafluorobutano-1,4-diol **1**, 2,2,3,3,4,4-hexafluoropentano-1,5-diol **2**, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-icosafuorododecano-1,12-diol **3** y 2,2,4,4,5,5,7,7-octafluoro-3,6-dioxaoctano-1,8-diol, **4**. Los dioles **1-3** contienen 47, 54 y 68 % de flúor en sus estructuras. El trietilenglicol fluorado **4** contiene un 52 % de flúor, similar al reactivo **2**, pero en su estructura contiene dos grupos funcionales de tipo éter.

Mencionar, que la síntesis de la **Familia B** se realizó gracias al trabajo final de Máster Kevin Reyes, actualmente estudiante de doctorado en nuestro grupo de investigación.

#### 1.3.2.1.1. Síntesis del monómero 1,3,5-triisocianatobenceno, **II**

En primer lugar, con el fin de preparar los polímeros de la **Familia B** se sintetizó el monómero 1,3,5-triisocianatobenceno, **II**, siguiendo la estrategia sintética previamente descrita en la literatura (**Esquema 27**).<sup>18</sup>

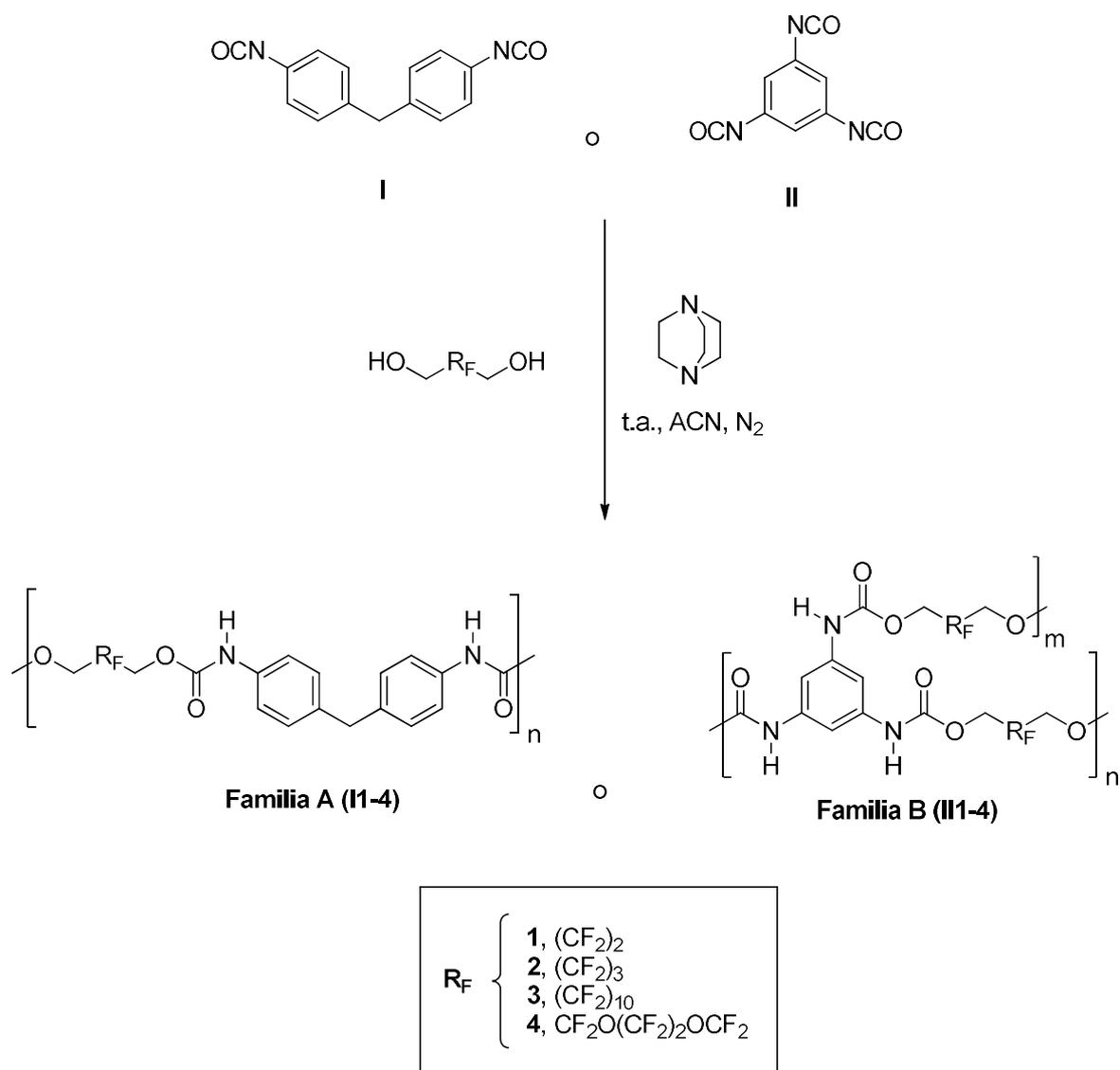


**Esquema 27.** Síntesis del compuesto **II**.

A partir del reactivo **5** se preparó el isocianato deseado **II**. La síntesis consiste en dos etapas consecutivas, formándose primeramente la azida correspondiente y seguidamente, mediante transposición de Curtius se obtuvo un sólido blanco cristalino del monómero **II** con un rendimiento del 95 %.

### 1.3.2.2 Preparación de los *FPU*s

Siguiendo la metodología descrita anteriormente para la síntesis del compuesto fenilcarbamato de 2,2,2-trifluoroetilo con DABCO, se procedió a la síntesis de los polímeros de la **Familia A** y **B** por reacción del compuesto **I** o **II**, respectivamente, con los polioles **1**, **2**, **3** o **4**, utilizando cantidades estequiométricas 1:1 (isocianato (0.5 mmol): poliol (0.5 mmol)) en presencia de un 10 % de DABCO con respecto a la cantidad de diol, bajo atmósfera inerte y utilizando 10 mL de ACN<sub>anhidro</sub> como disolvente (**Esquema 28**).



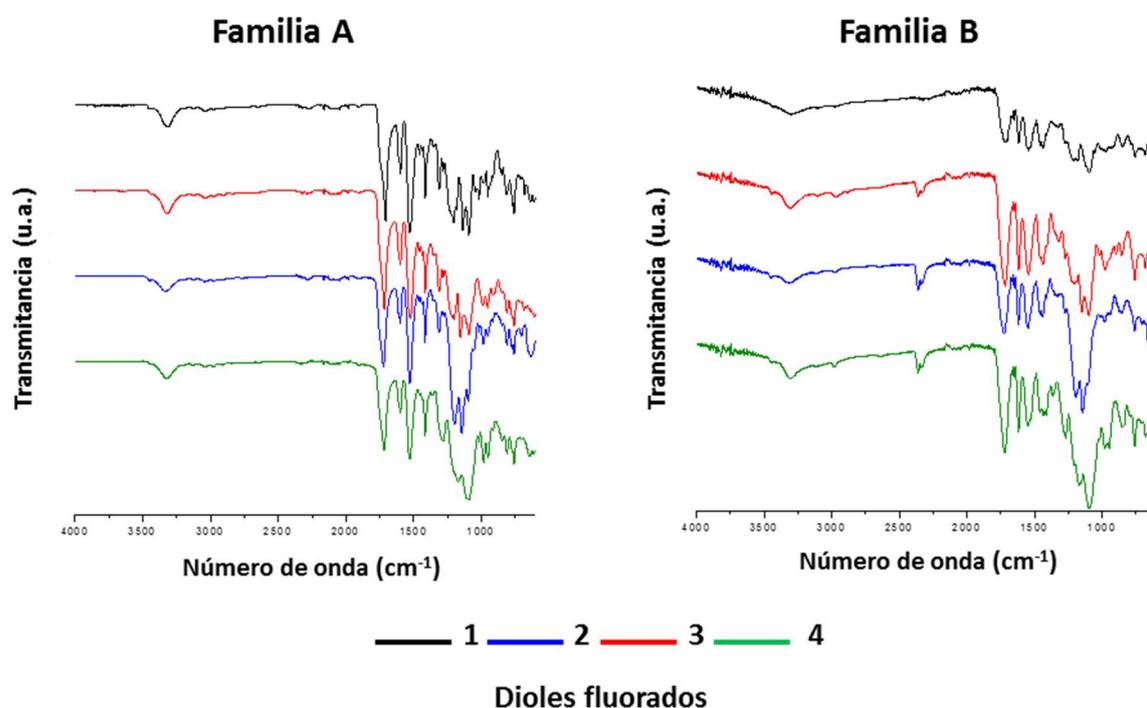
**Esquema 28.** Síntesis de las **Familias A** y **B**.

La evolución de la reacción fue seguida por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, FTIR, observándose tras 10 min la desaparición de la banda de absorción del grupo isocianato alrededor de 2245-2270 cm<sup>-1</sup>. Una vez finalizada la reacción

se realizaron lavados ácidos para eliminar completamente el catalizador básico, DABCO, comprobando su ausencia por  $^1\text{H}$ -RMN (desaparición de la banda a 2.64 ppm).

### 1.3.2.3. Análisis estructural de *FPU*s a partir de las técnicas de FTIR y RMN

Los nuevos *FPU*s fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), confirmándose la ausencia de bandas de isocianato libre alrededor de  $2260\text{ cm}^{-1}$ . En la **Figura 22** se muestra el espectro de FTIR de la **Familia A** y **B**. La presencia del grupo uretano,  $-\text{NHCOO}-$ , se evidenció por la aparición del pico de absorción relacionado con la vibración de estiramiento del enlace N-H alrededor de  $3320\text{ cm}^{-1}$  y  $1530\text{ cm}^{-1}$ , la fuerte banda de estiramiento del carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  alrededor de  $1720\text{ cm}^{-1}$  y la absorción del enlace  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  a  $1120\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción características más intensas situadas a  $1210$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-F.<sup>56</sup>



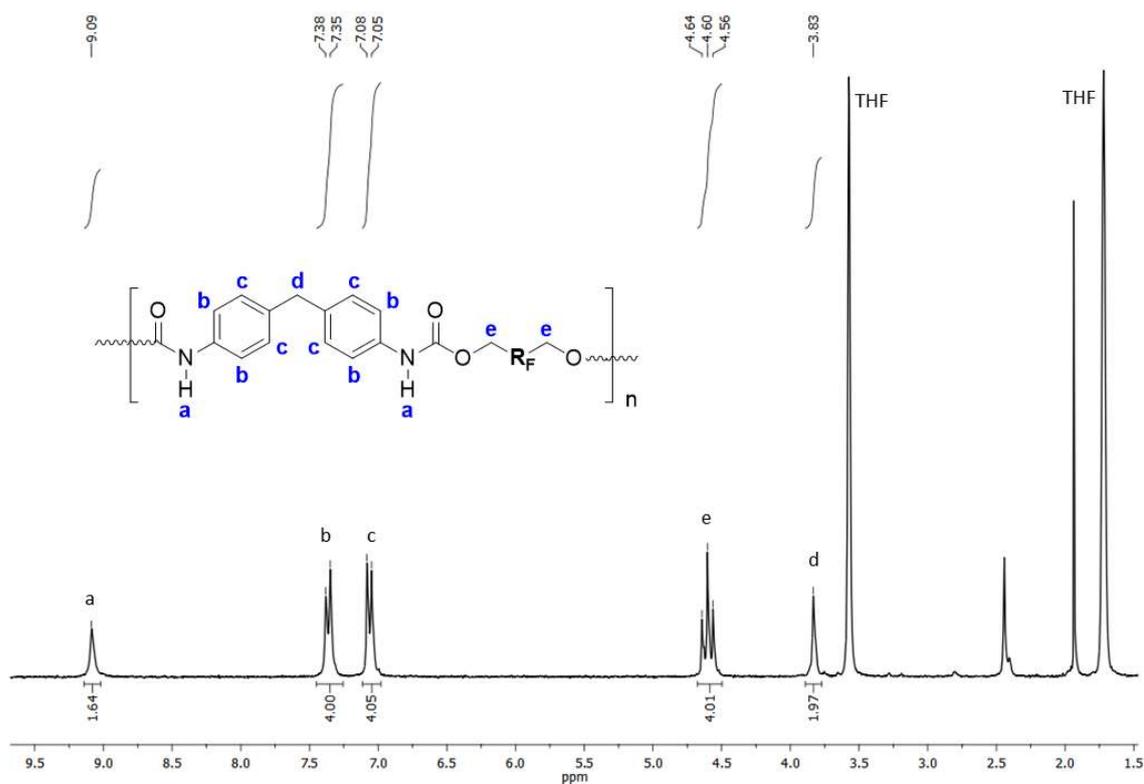
**Figura 22.** FTIR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  de las **Familias A** y **B**.

La resonancia magnética nuclear (RMN) nos permitió identificar las estructuras de los nuevos polímeros. En nuestro caso, sólo la **Familia A** pudo caracterizarse por esta técnica, utilizando como disolvente  $\text{THF-d}_8$ . Los polímeros de la **Familia B**, probablemente debido

a su estructura reticulada, no se pudieron solubilizar en ningún disolvente; entre los que se probaron están: THF, DMF, acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, metanol, diclorometano, tolueno, hexano y disolventes fluorados, como hexafluoroisopropanol o Galden® PFPE.

Todos los polímeros de la **Familia A** presentan el mismo patrón de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN. Sus estructuras solo difieren en la parte polifluorada que no se observa en este tipo de análisis, sino en los espectros de  $^{19}\text{F}$ -RMN que veremos más adelante.

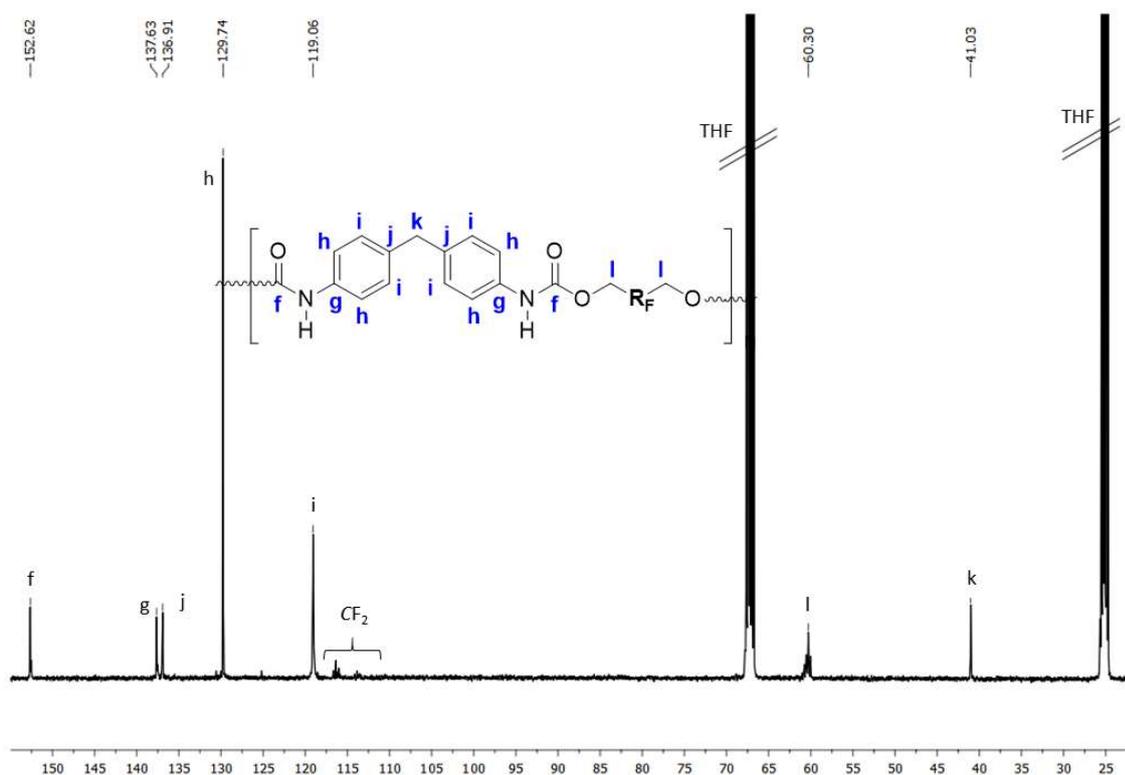
En la **Figura 23** se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero **I2** como ejemplo de todos los polímeros de la **Familia A** que presentan 5 señales casi idénticas. Una banda ancha situada alrededor de 9 ppm se asignó al protón vinculado al nitrógeno del grupo de carbamato ( $\text{NH}$ ) (*a*, **Figura 23**). Los dos picos que aparecen como dobletes alrededor de 7.4 y 7.1 ppm corresponden a los protones aromáticos *b* y *c* respectivamente (**Figura 23**). Los protones de metileno ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-C}_{\text{ar}}$ ) del MDI aparecían alrededor de 3.9 ppm (*d*, **Figura 23**). Los protones correspondientes a los fragmentos  $\text{-OCH}_2\text{CF}_2\text{-}$  se han identificado alrededor de 4.4 – 4.8 ppm como tripletes, debido al acoplamiento con los átomos de flúor adyacentes.



**Figura 23.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz) de **I2** en  $\text{THF-d}_8$ .

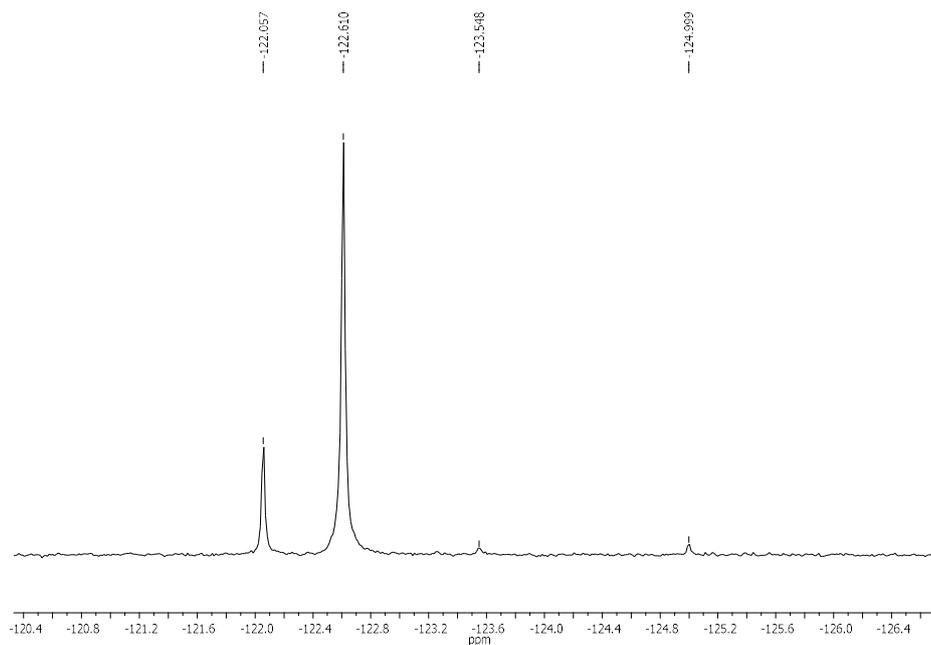
En la **Figura 24** se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero **I1** como ejemplo representativo de la **Familia A**. Un pico característico situado alrededor de 153 ppm se

identificó como el carbonilo del grupo de uretano ( $\text{NHCOO}$ ). Las señales de los carbonos del grupo metileno de la cadena fluorada ( $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ) aparecieron como multiplete alrededor de 60 ppm, y la señal correspondiente al metileno de la estructura del MDI se observó a 40 ppm (l y k respectivamente, **Figura 24**). Los carbonos  $\text{CF}_2$  correspondientes a la cadena polifluorada ( $\text{R}_\text{F}$ ) se identificaron como multipletes en el rango de 108-120 ppm. Las señales aromáticas se asignan en la **Figura 24**.



**Figura 24.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN (100.6 MHz) de **II** en  $\text{THF-d}_8$ .

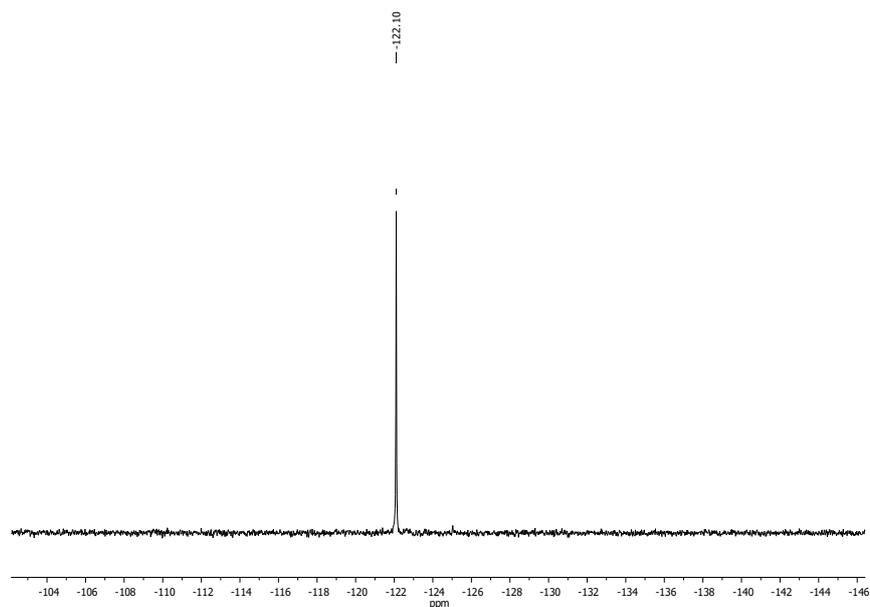
También se registraron espectros de  $^{19}\text{F}$ -RMN de los cuatro polímeros de la **Familia A**. En todos los casos se observaron las señales esperadas en el rango entre -122 y -125 ppm (Véase en **Annex 1**). Sin embargo, en el espectro del polímero **II** se obtuvieron 4 señales de las cuales sólo se esperaban tres, dos señales menos intensas correspondientes a los átomos de flúor terminales y una señal más intensa debido a la simetría de la cadena principal polifluorada ( $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ) (**Figura 25**).



**Figura 25.**  $^{19}\text{F}$ -RMN $\{^1\text{H}\}$  (235.2 MHz) de **II** en THF- $d_8$ .

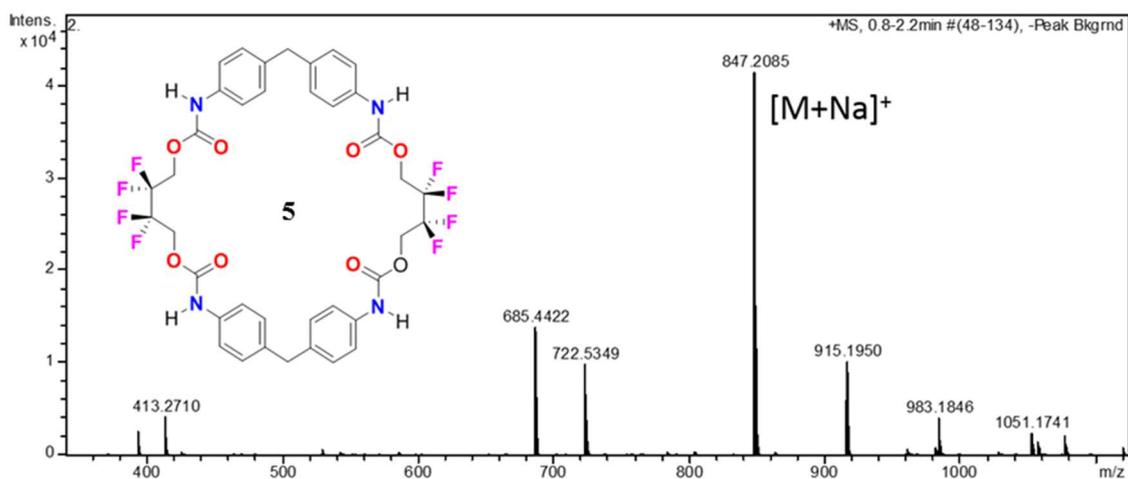
Una porción del polímero se filtró a través de gel de sílice, utilizando éter etílico como fase móvil, y el producto minoritario pudo ser aislado y caracterizado (**Subp-II**). Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN siguieron el mismo patrón que los demás polímeros de la **Familia A**. Lo mismo ocurrió con el espectro FTIR, observándose los picos característicos de los enlaces N-H unidos por hidrógeno y los enlaces N-H libres de los fragmentos del uretano a  $3275$ - $3300$  y  $3400$   $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (véase *Annex 1*).<sup>64</sup> La banda de estiramiento de carbonilo del grupo de uretano apareció a  $1760$   $\text{cm}^{-1}$ , y las bandas típicas correspondientes a los grupos C-F alrededor de  $1221$   $\text{cm}^{-1}$  también estaban presentes. Sin embargo, el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN sólo mostro una señal alrededor de  $-122.1$  ppm (**Figura 26**).

<sup>64</sup> Ugarte, L.; Fernández-d'Arlas, B.; Valea, A.; González, M. L.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. *Polym. Eng. Sci.* **2014**, *54*, 2282-2291.



**Figura 26.** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN $\{^1\text{H}\}$  (235.2 MHz) de **Subp-II**, subproducto de la síntesis del polímero **II**, en THF- $d_6$ .

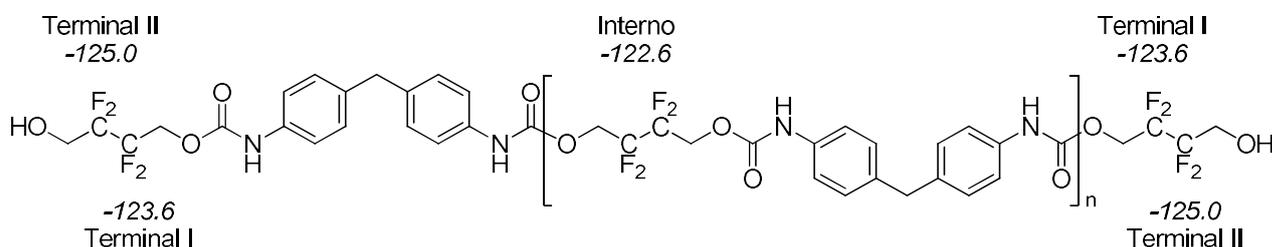
El subproducto de la reacción, **Subp-II**, fue identificado como una estructura cíclica dimérica después de realizar un espectro de masas de alta resolución (**Figura 27**). El pico más intenso detectado correspondía a  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  a 847.2085 g/mol, siendo el valor calculado 847.1990 g/mol (masa exacta de molécula pura: 824.2091 g/mol). No se observó la formación de macrociclos cuando se prepararon polímeros a partir de dioles polifluorados más largos.



**Figura 27.** HRMS (ESI/Q-TOF)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  de **Subp-II**, subproducto de la síntesis del polímero **II**.

Finalmente, una vez comprobada la existencia de la formación de otro compuesto en la reacción de polimerización, se pudieron asignar las señales de flúor correspondientes al polímero **II**. La señal más intensa a -122.5 ppm corresponde a los átomos de flúor internos

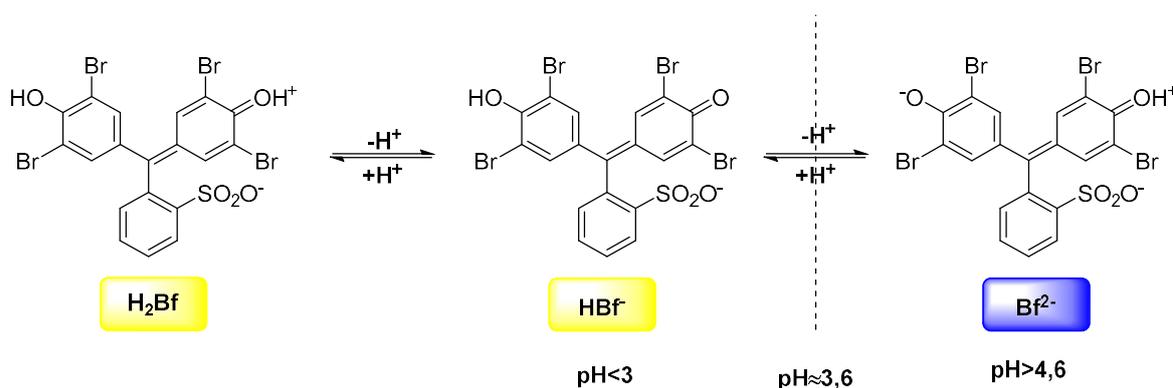
de la cadena principal y dos señales menos intensas a -125.0 y 123.6 ppm fueron asignadas a los átomos de flúor terminales (**Figura 28**).



**Figura 28.** Desplazamientos químicos de  $^{19}\text{F}$ -RMN de **II** en  $\text{THF-d}_8$ .

Para finalizar la caracterización de los nuevos *FPU*s, hay que enfatizar que no se observaron en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN señales de isocianato alrededor de 123 ppm (**Figura 24**), confirmando lo observado en los espectros IR (**Figura 22**) y sugiriendo que se habían obtenido polímeros con terminaciones -OH. Para confirmarlo se debía descartar la posible hidrólisis de los grupos isocianatos terminales de los materiales. Por un lado, en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN no se observaron señales aromáticas atribuibles a protones aromáticos *orto* del anillo de tipo anilina (aprox. 6.7 ppm). Por otro lado, utilizando un método de valoración estándar de aminas terminales en polímeros, se pudo confirmar la ausencia de éstas y, por lo tanto, la no presencia de isocianatos terminales.

Para este método de valoración de aminas se utiliza como indicador ácido-base el azul de bromofenol,  $\text{H}_2\text{Bf}$ , y en el **Esquema 29** se muestra el comportamiento del  $\text{H}_2\text{Bf}$  frente al pH:<sup>65</sup>



**Esquema 29.** Comportamiento frente al pH de  $\text{H}_2\text{Bf}$ .

<sup>65</sup> Krchňák, V.; Vágner, J.; Šafář, P.; Lebl, M. *Chem. Commun.* **1988**, 53, 2542-2548.

El azul de bromofenol tiene un pH alrededor de 3.6 al disolverlo en agua y presenta un color verdoso-amarillo debido a las especies en equilibrio  $\text{HBF}^+$  (amarillo) y  $\text{BF}^{2-}$  (azul). Si el sistema presentara grupos amino libres el color de la disolución sería azul.

Para realizar la valoración se disolvió 1 g de polímero en THF, a continuación, se añadió el indicador azul de bromofenol disuelto en isopropanol, observándose un color amarillo en la disolución indicativo de la presencia de OH terminales en el polímero y no de aminas, y por lo tanto, no hubo necesidad de realizar la valoración con HCl.

Este método permitió confirmar la ausencia de grupos amina terminales (provenientes de la hidrólisis de isocianatos durante el tratamiento de la reacción) y reafirmar que nuestros polímeros tenían grupos hidroxilos terminales. Este hecho podría ampliar la futura ventana de aplicación de nuestros polímeros ya que podrían ser utilizados como macrodioles en la síntesis de materiales más complejos.

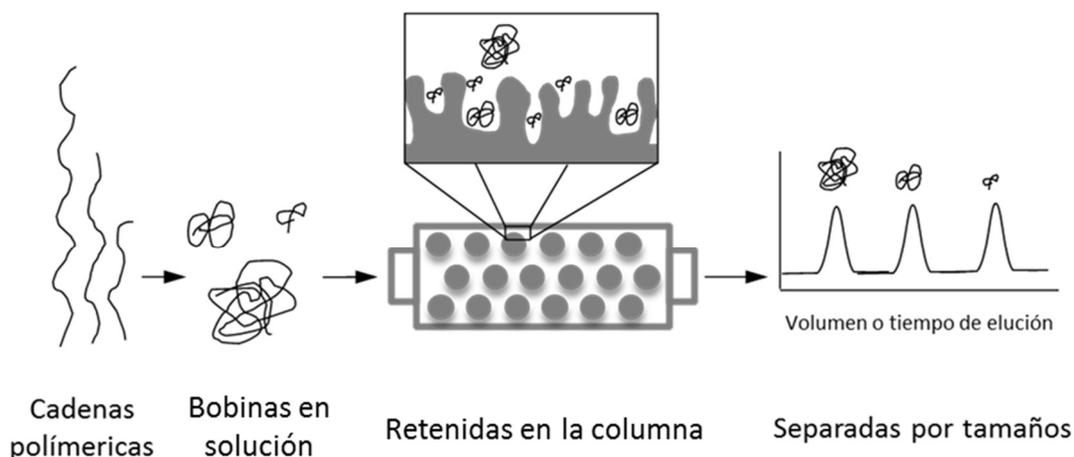
### 1.3.2.3. Determinación del peso molecular

La cromatografía es un método físico de separación donde los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales está en reposo (fase estacionaria) mientras que la otra (fase móvil) se mueve en una dirección definida.

La cromatografía por permeación en gel, GPC, es un tipo de cromatografía líquida basada en exclusión por tamaño, SEC, que se utiliza para determinar el peso molecular de polímeros naturales y sintéticos utilizando como fase móvil disolventes orgánicos de modo que se separan las cadenas de los polímeros individuales en función de su tamaño en la disolución y no en función de sus características químicas.

La columna cromatográfica (fase estacionaria) presenta un relleno de partículas pequeñas, redondas y porosas. Aunque los polímeros se describen a menudo como cadenas largas, no existen así en solución. Cuando se disuelven las moléculas se enrollan sobre sí mismas, como una bola de cuerda y se comportan como esferas. El tamaño de estos, técnicamente, (el radio hidrodinámico o de *Stokes*) está relacionado con la longitud o el peso molecular. Cuando los polímeros pasan a través de las partículas porosas de la columna, se separan de más grandes a más pequeños en proporción a su peso molecular en disolución. Los polímeros muy grandes no son retenidos por la fase estacionaria y son los primeros que eluyen. Los polímeros más pequeños podrán penetrar en los poros en diversos grados, en

función de su tamaño, siendo éstos los que más difunden en la estructura del poro y los últimos en eluirse (**Figura 29**).<sup>66</sup>



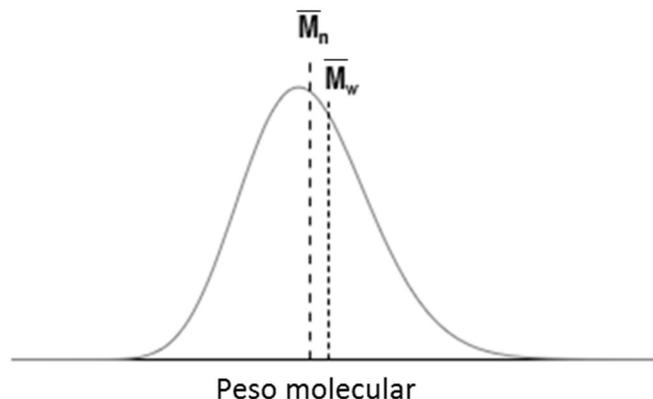
**Figura 29.** Representación esquemática de la separación de polímeros por tamaño por GPC.

El elugrama obtenido (señal de detector vs volumen o tiempo de elución), se puede utilizar directamente para comparar entre muestras. Sin embargo, el aparato dispone de un *software* que, con ayuda de unas gráficas de calibrado previamente hechas con estándares de peso molecular conocido, es capaz de transformar dicho elugrama en una distribución de pesos moleculares.

En nuestro caso se utilizó un detector de índice de refracción que proporciona una señal relativa sin dimensiones entre el índice de refracción del disolvente (DMF en este caso) y el efluente de la columna. El aparato fue calibrado utilizando estándares de poliestireno de banda estrecha en un rango de peso molecular entre 3260 a 305000 g/mol.

Por lo general, a partir de un proceso de polimerización se obtiene una distribución de polímeros con diferentes pesos moleculares. Se utilizan varios parámetros para describir esta distribución. El peso medio de esta distribución depende de la propiedad del polímero utilizado para calcular la media (**Figura 30**).

<sup>66</sup> Agilent Technologies. An Introduction to Gel Permeation Chromatography and Size Exclusion Chromatography. <http://www.chem.agilent.com/Library/primers/Public/5990-6969EN%20GPC%20SEC%20Chrom%20Guide.pdf> (acceso 6 enero de 2020).



**Figura 30.** Distribución típica del peso molecular de una familia de polímeros, indicando  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ .

El peso molecular promedio numérico,  $\bar{M}_n$ , es el peso molecular promedio estadístico de todas las cadenas de polímero, y se calcula a partir de la **Ecuación 5**:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i x_i M_i \quad (5)$$

donde  $M_i$  es el peso molecular de una cadena y  $N_i$  es el número de cadenas que presentan ese peso molecular. El número de cadenas con  $M_i > \bar{M}_n$  es igual al de  $M_i < \bar{M}_n$ , por lo tanto, está conceptual y matemáticamente relacionado con la fracción molar  $x_i$ . El  $\bar{M}_n$  puede predecirse experimentalmente, directamente mediante análisis del grupo terminal por RMN o calcularse a partir de una distribución de pesos moleculares obtenida a partir de un elugrama de GPC.<sup>67</sup>

El peso molecular promedio en peso,  $\bar{M}_w$ , tiene en cuenta el peso molecular de una cadena para determinar las contribuciones al promedio del peso molecular. Cuanto mayor sea el peso molecular de una cadena, más contribuye a  $\bar{M}_w$ . Esto significa que hay el mismo peso de las cadenas a cada lado de  $\bar{M}_w$  en la distribución. Está relacionado con la fracción en peso ( $w_i$ ). Se puede obtener mediante técnicas de dispersión o se calcula a partir de una distribución de pesos moleculares de GPC (**Ecuación 6**).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (6)$$

$W_i$  Peso de las cadenas con peso molecular  $M_i$   
 $w_i$  Fracción en peso

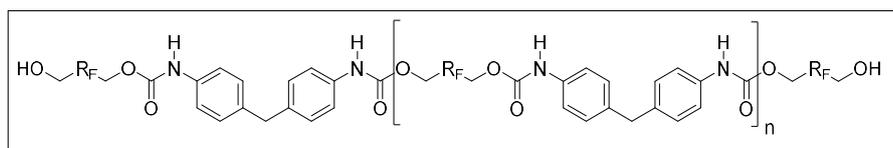
<sup>67</sup> Agilent Technologies. *Polymer Molecular Weight Distribution and Definition of MW Averages*. <https://www.chem.agilent.com/Library/technicaloverviews/Public/5990-7890EN.pdf> (acceso el 6 de enero de 2020).

Por definición  $\bar{M}_w$  siempre es mayor o igual a  $\bar{M}_n$ . La relación entre los dos promedios es la dispersión  $\mathcal{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ , aunque a menudo se la conoce como índice de polidispersidad.<sup>68</sup> Es una medida de la amplitud de una distribución de polímeros. Un polímero uniforme tendría  $\mathcal{D} = 1$  y las distribuciones habituales de polímeros muestran siempre valores más elevados.

Esta parte del trabajo se realizó en los *Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB)*.

Los parámetros de peso de los *FPU*s preparados en este trabajo ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ , y  $\mathcal{D}$ , **Tabla 3**) se obtuvieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) para polímeros de la **Familia A** solubles en DMF. Otro parámetro que se muestra en el **Tabla 3** es el grado de polimerización,  $n$ , definido como el número de unidades que se repiten, sin tener en cuenta las terminaciones.<sup>69</sup>

Tabla 3. Pesos moleculares de la Familia A.<sup>a</sup>



Family A	$\bar{M}_w^b$	$\bar{M}_n^c$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$n^d$	% area <sup>e</sup>
<b>I1</b>	68000	46000	1.5	109	55
	22000	22000	1.0	52	18
	12000	11000	1.1	24	22
<b>I2</b>	23000	23000	1.0	48	20
	11000	10000	1.1	20	31
<b>I3</b>	21000	17000	1.3	19	100
<b>I4</b>	27000	26000	1.1	46	37
	12000	10000	1.1	18	47

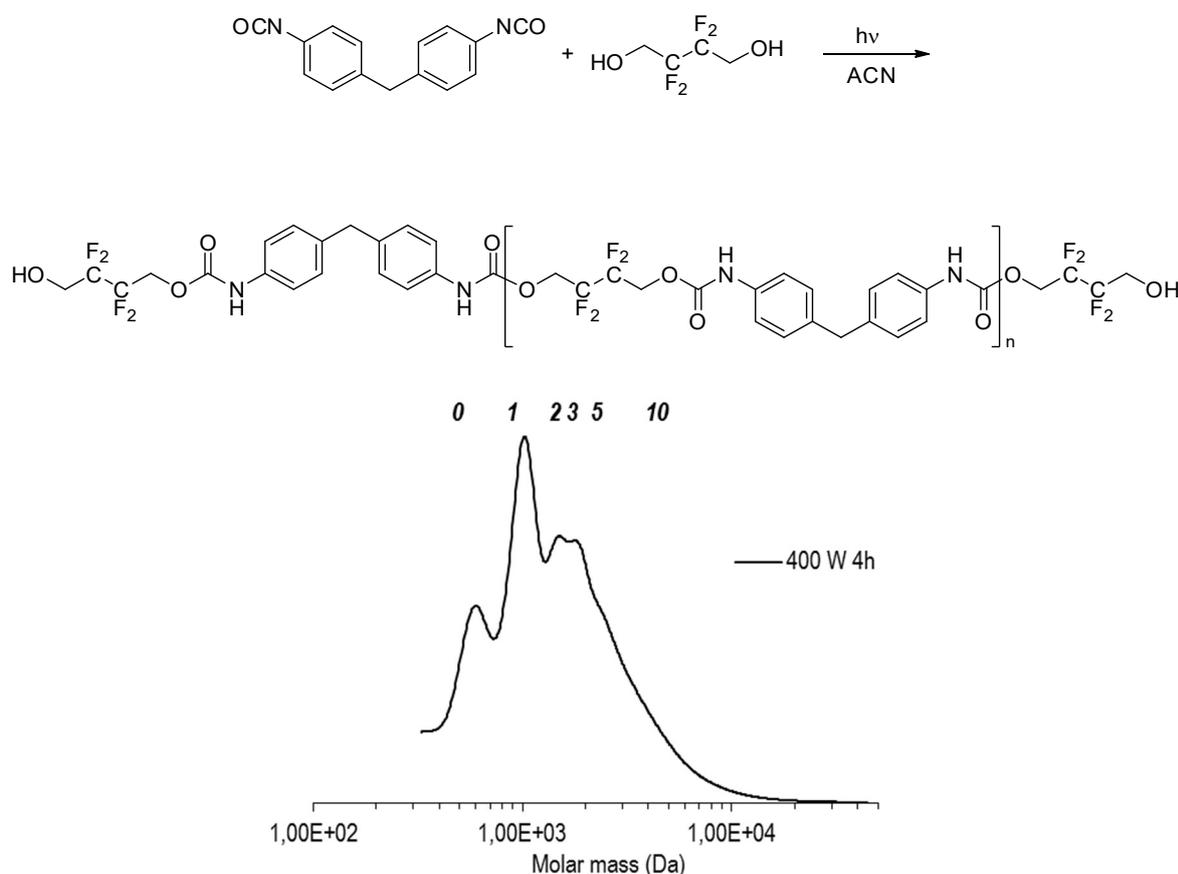
<sup>a</sup> Estimados por cromatografía por permeación en gel (GPC) en DMF en relación con los estándares de poliestireno. <sup>b</sup>  $\bar{M}_w$  = peso molecular promedio en peso. <sup>c</sup>  $\bar{M}_n$  = peso molecular promedio numérico. <sup>d</sup>  $n$  = grado de polimerización. <sup>e</sup> % de area de los cromatogramas multimodales. (véase **Annex 1**).

<sup>68</sup> Stepto, R. F. T.; Gilbert, R. G.; Hess, M.; Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Kratochvíl, P. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 351-353.

<sup>69</sup> Mark, H. F.; Kroschwitz, J. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Eds.; John Wiley & Sons: Michigan. **2003**.

El polímero **I1** mostró una distribución casi trimodal correspondiente a polímeros de  $\bar{M}_n$  de aproximadamente 46000, 22000 y 11000 g/mol. Estos datos corresponden a macromoléculas cuyo grado de polimerización es de alrededor de 110, 50 y 25 respectivamente; siendo el polímero más largo el que muestra una banda más intensa. Para **I2** e **I4** también se observó una distribución multimodal, con un grado máximo de polimerización alrededor de 50. El grado más bajo de polimerización se observó para **I3** correspondiente a  $n$  en torno a 20. Las dispersidades son en general pequeñas y, por ejemplo, en el caso de **I3** muestra una distribución monomodal con un valor de 1.3.

En anteriores estudios realizados en el grupo de investigación se había descrito la síntesis del polímero **I1** en condiciones de reacción a temperatura ambiente y utilizando la activación fotoquímica, obteniendo un polímero bastante corto de  $n < 10$  (**Figura 31**).<sup>60</sup> Los resultados recogidos en la **Tabla 3** son notables ya que mediante el uso de DABCO como catalizador, a temperatura ambiente y sin ninguna precaución especial, se obtuvieron valores de  $\bar{M}_n$  superiores a 40000 g/mol (grado de polimerización alrededor de 110).



**Figura 31.** Cromatograma de GPC de la síntesis de **I1** por fotopolimerización utilizando una lámpara de 400 W (tiempo de irradiación 4 h). Los números sobre el cromatograma indican el grado de polimerización,  $n$ .<sup>60</sup>

### 1.3.2.4. Propiedades térmicas de los *FPU*s

El comportamiento térmico de los polímeros obtenidos se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Los datos obtenidos son importantes para definir las potenciales aplicaciones de los materiales.

#### CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica revela la presencia de transiciones de fase en un material mediante la detección de los cambios de entalpía que estos llevan asociados, a unas temperaturas concretas. La DSC mide la energía absorbida o desprendida por un compuesto, frente a una referencia interna, mientras la muestra se calienta o se enfría para luego analizar los cambios que se producen en su capacidad calorífica a medida que se modifica el flujo de calor.

Esto permite detectar transiciones como puntos de fusión, transiciones vítreas, otros cambios de fase y curado. Cuando se trabaja con polímeros es de gran interés la determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), ya que por debajo de ella los polímeros son duros y frágiles, convirtiéndose en blandos y flexibles a temperaturas más elevadas. La  $T_g$  depende de la naturaleza química del polímero, su morfología, peso molecular, interacciones intermoleculares y otros factores como el historial de curado y la velocidad de calentamiento. Es un parámetro importante a conocer para proponer posibles aplicaciones para los polímeros. El resultado de este estudio por DSC se representa en una gráfica de la diferencia de calor ( $q$ ) frente a temperatura ( $T$ ) (Figura 32).

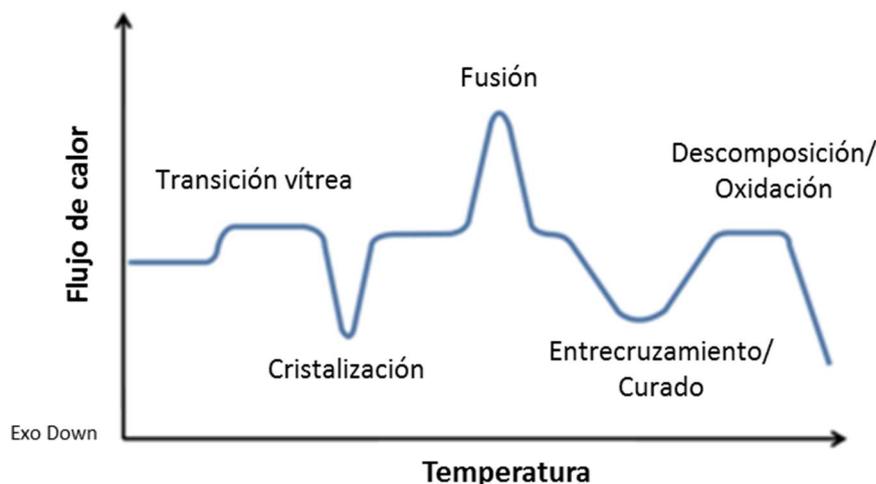


Figura 32. Modelo de representación de un termograma de DSC.

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en el cambio de masa observado al someter al material a una variación de temperatura o al mantener una determinada temperatura durante un cierto periodo de tiempo. Los cambios de masa identificados permiten determinar en qué condiciones los materiales se descomponen. Los resultados se expresan gráficamente a través de termogramas, donde se representa el porcentaje de pérdida de peso del material con respecto a la temperatura. Este estudio se realizó gracias al grupo de investigación de Nanoquímica y Materiales Supramolecular del *Institut de Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2)*.

Utilizando estas dos técnicas caracterizamos nuestros materiales y los datos se recogen en la **Tabla 4** junto con el contenido en flúor para cada material. A partir de los experimentos realizados en DSC se determinaron las  $T_g$  en el segundo ciclo de calentamiento para eliminar el historial de curado de los polímeros. Se observó que para las estructuras no reticuladas (**Familia A**) el aumento moderado de la longitud del segmento blando fluorado en el polímero **I1** y **I2** produce un aumento en el valor de  $T_g$ . Sin embargo, cuando el segmento es mucho más largo (**I3**) la  $T_g$  se reduce significativamente, lo que está de acuerdo con las menores interacciones esperadas entre cadenas cuando aumenta la longitud del segmento blando fluorado. En todos los casos, se muestran unas  $T_g$  amplias y no bien definidas (véase *Annex 1*). Como era de esperar, los valores de  $T_g$  son más altos para los polímeros reticulados (**Familia B**), siendo el polímero **II1** el que muestra un valor más alto ( $T_g$  a 66 °C), lo que está de acuerdo con el hecho de que probablemente tiene la densidad de reticulación más alta dado que su monómero diol es el más corto. Un caso notable es el polímero **II3** ya que no muestra una  $T_g$  reconocible, pero muestra una clara transición de fusión ( $T_m$  a 180 °C) en el termograma DSC, muy por debajo de la temperatura de descomposición.

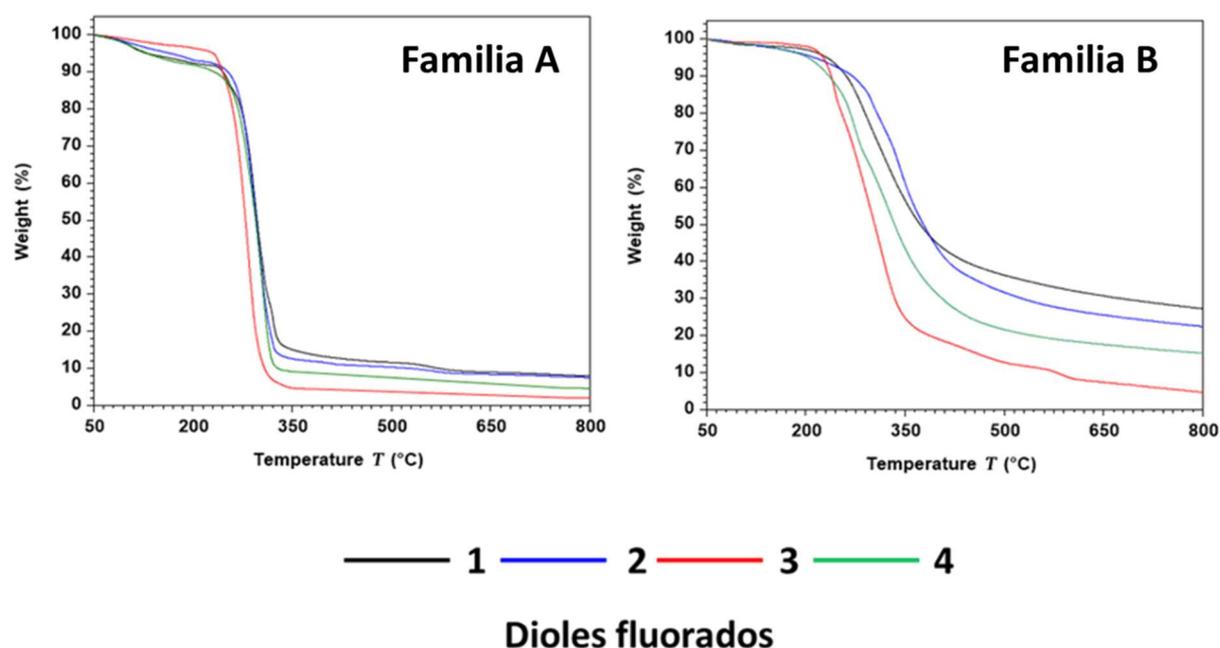
**Tabla 4.** Propiedades térmicas de los *FPU*s preparados.

Polímero	DSC		TGA			Contenido de flúor, % en peso <sup>f</sup>
	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>5%</sub> (°C) <sup>c</sup>	T <sub>10%</sub> (°C) <sup>d</sup>	Y <sub>c</sub> (800 °C, %) <sup>e</sup>	
<b>I1</b>	7	-	131	245	8	18
<b>I2</b>	24	-	166	253	8	25
<b>I3</b>	-8	-	231	245	2	47
<b>I4</b>	20	-	131	232	2	29
<b>II1</b>	66	-	232	261	27	29
<b>II2</b>	23	-	213	270	22	37
<b>II3</b>	-	180	226	238	5	57
<b>II4</b>	47	-	203	235	15	39

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> es la temperatura de transición vítrea. <sup>b</sup> T<sub>m</sub> es la temperatura de fusión. <sup>c</sup> T<sub>5%</sub> está definida como la temperatura a la que el material pierde un 5 % de su peso original. <sup>d</sup> T<sub>10%</sub> está definida como la temperatura a la que el material pierde un 10 % de su peso original. <sup>e</sup> Y<sub>c</sub> es el rendimiento de carbón ("char yield"). <sup>f</sup> % de flúor en peso en los polímeros.

Los termogramas de TGA se muestran en la **Figura 33** y los datos correspondientes en la **Tabla 4**. En las curvas mostradas se aprecia una disminución del peso original a medida que aumentamos la temperatura, debido a la descomposición térmica de los grupos uretanos.<sup>70</sup> En general, la estabilidad térmica de los poliuretanos lineales de la **Familia A** no es muy alta. Como era de esperar, se observaron mejores resultados para poliuretanos reticulados con segmentos fluorados cortos, **II1** y **II2**, como consecuencia de una alta densidad de reticulación. Por otro lado, los otros dos miembros de la **Familia B** (**II3** y **II4**) muestran una menor estabilidad térmica. El comportamiento de **II4** era de esperar ya que en su estructura contiene cadenas polioxi-etilenadas fluoradas con puntos de rotura adicionales en los enlaces tipo éter.

<sup>70</sup> Honeychuck, R. V.; Ho, T.; Wynne, K. J.; Nissan, R. A. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1299-1306.



**Figura 33.** Termogramas de TGA de las **Familias A y B** de *FPU*s. Rango de temperaturas entre 50 y 800 °C,  $v=10$  °C/min bajo atmósfera de  $N_2$ .

Como era de esperar, los polímeros reticulados de la **Familia B** muestran un rendimiento de carbón significativamente mayor, excepto el caso **II3** que muestra un valor muy similar a los polímeros lineales de la **Familia A**.

El caso del polímero **II3** merece alguna observación adicional. A diferencia de los otros miembros de la **Familia B**, no se detectó  $T_g$ , mostrando una transición de fusión bien definida y reversible en el termograma DSC ( $T_m = 180$  °C) y manifestando un rendimiento de carbón muy bajo. El polímero **II3** es el que tiene segmentos perfluorados blandos más largos y, por lo tanto, el que tiene una densidad de reticulación más baja. Su comportamiento también sugiere un grado relativamente bajo de polimerización. Por tanto, y de manera diferente a los otros miembros de la **Familia B**, las propiedades térmicas de **II3** sugerirían un comportamiento elastomérico con una morfología cristalina significativa.

Vale la pena resaltar que el polímero **II3** es el que tiene el mayor contenido de flúor (casi **60 % en peso**) de todos los polímeros estudiados en este trabajo y, por lo que sabemos, el poliuretano descrito con un mayor contenido de flúor en el esqueleto principal. Esperamos que las propiedades de este polímero y su muy alto contenido en flúor se traduzcan en aplicaciones que se estudien y se empleen en un futuro.

### 1.3.2.5. Propiedades de superficie de los poliuretanos fluorados: Hidrofobicidad y oleofobicidad

En general, los compuestos altamente fluorados presentan gran interés debido a sus propiedades hidrofóbicas y oleofóbicas. Las nuevas familias de poliuretanos fluorados podrían mostrar interesantes propiedades de humectabilidad. Con el fin de estudiar su comportamiento se decidió recubrir con una solución de compuesto una superficie de vidrio utilizando la técnica de *spin coating* y realizar mediciones del ángulo de contacto utilizando la técnica de la gota sésil de agua y hexadecano sobre la superficie modificada.

#### HUMECTABILIDAD

La humectabilidad es la capacidad de un líquido para adherirse y extenderse sobre una superficie sólida. El grado de humectación o humectabilidad se caracteriza por el ángulo de contacto de una gota de líquido en la superficie y depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y la superficie y las fuerzas cohesivas entre las moléculas líquidas.<sup>71</sup> La composición química y la estructura topográfica de la superficie afectan a este equilibrio.

El ángulo de contacto en equilibrio es el ángulo que forma la superficie sólida con la tangente de la gota líquida en el punto de contacto. En el equilibrio, todas las fuerzas están equilibradas, al igual que las tres tensiones interfaciales (superficie-aire  $\gamma_{SA}$ ; superficie-líquido  $\gamma_{SL}$  y líquido-aire  $\gamma_{LA}$ ). La ecuación de *Young* relaciona este equilibrio de fuerzas con el ángulo de contacto (**Ecuación 7**). En esta ecuación cuando un líquido moja una superficie la tensión superficie-aire ( $\gamma_{SA}$ ) es equivalente a la tensión superficie-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) (**Figura 34**).<sup>72</sup>

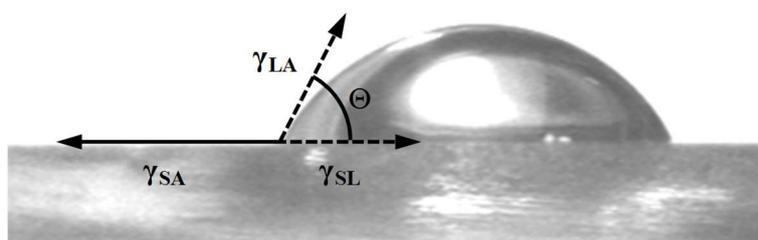
*Ecuación de Young*

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta$$

(7)

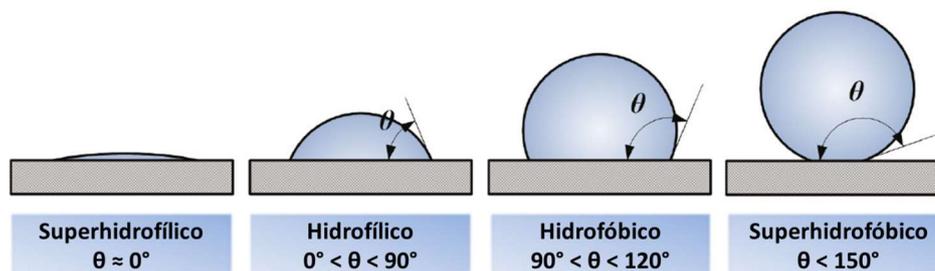
<sup>71</sup> Aulin, C.; Yun, S. H.; Wagberg, L.; Lindström, T. *Appl. Mater. Interfaces*. **2009**, *1*, 2443-2452.

<sup>72</sup> (a) Erbil, H. Y. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*; Eds.; Wiley-Blackwell: Oxford, 2006. (b) Wypych, F.; Satyanarayana, K. G. *Clay Surfaces Fundamentals and Applications*; Eds.; Elsevier: Amsterdam 2004.



**Figura 34.** Interpretación gráfica de la ecuación de *Young* para una gota que reposa sobre una superficie lisa.

Idealmente, si una superficie presenta una repulsión total por la gota depositada sobre ella, esta gota adquiere una forma esférica, minimizando la interacción con la superficie, de forma que el ángulo de contacto medido es de  $180^\circ$ . Por el contrario, si una superficie y la gota depositada tienen una gran afinidad entre sí, la gota cubrirá la máxima superficie, y en este caso el ángulo de contacto será de  $0^\circ$ . Normalmente se suelen observar situaciones intermedias, de forma que cuanto mayor sea el ángulo de contacto, mayor repulsión hay entre la superficie y el líquido. Los ángulos de contacto pequeños ( $\theta < 90^\circ$ ) corresponden a superficies con alta humectabilidad, mientras que los ángulos de contacto grandes ( $\theta > 90^\circ$ ) corresponden a superficies con baja humectabilidad (**Figura 35**). El ángulo de contacto medido dependerá de tres factores principalmente: de la naturaleza química de la superficie y del líquido depositado y de la topografía de la superficie. Con una buena combinación de factores se pueden obtener superficies superhidrófobas y superoleofóbicas ( $\theta > 150^\circ$ ) (**Figura 35**).<sup>73</sup> Los fluoropolímeros normalmente muestran propiedades hidrofóbicas y oleofóbicas que dan lugar a muchas aplicaciones potenciales (autolimpieza, antiincrustante, etc.).<sup>74</sup>



**Figura 35.** Representación de diferentes ángulos de contacto de una gota de agua sobre una superficie.

<sup>73</sup> (a) Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988-994. (b) Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546-551. (c) Pease, D. C. *J. Phys. Chem.* **1945**, *49*, 107-110. (d) Gao, L.; McCarthy, T. J. *Langmuir.* **2007**, *23*, 3762-3765.

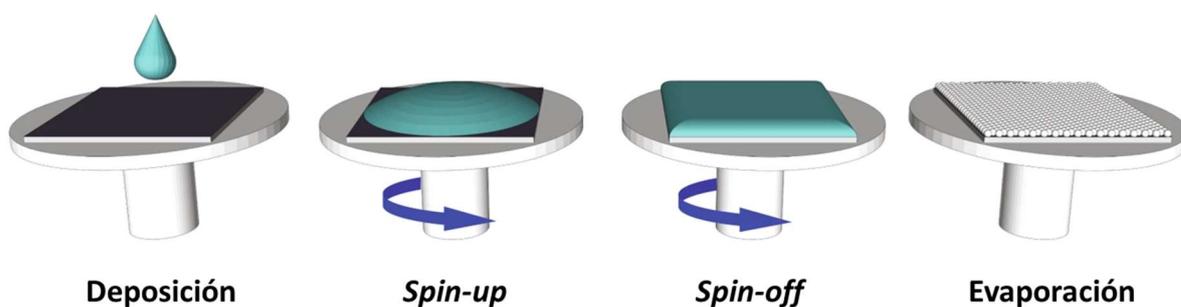
<sup>74</sup> Ameduri, B.; Boutevin, B.; *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, properties and applications*; Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2004.

### ***Spin coating (recubrimiento por centrifugación)***

Una forma sencilla de modificar una superficie es mediante su recubrimiento con un compuesto por centrifugación (*spin coating*), evitando la formación de rugosidades en la superficie. El proceso de *spin coating* consta de los siguientes pasos (**Figura 36**):<sup>75</sup>

- **Deposición:** una gota sésil de la solución del compuesto en un disolvente volátil es depositada sobre la superficie a tratar.
- **Spin-up:** un aumento en la velocidad de rotación del sustrato asegura la distribución homogénea de la disolución.
- **Spin-off:** el sustrato gira a una velocidad constante (normalmente a 6000 rpm) y el exceso de la disolución es eliminado.
- **Evaporación:** se produce la evaporación del disolvente obteniendo una capa delgada y uniforme del compuesto sobre la superficie.

La gota al llegar a la superficie se adhiere debido a la gran aceleración que genera la rotación, consiguiendo recubrir toda la superficie uniformemente, evitando rugosidades e imperfecciones a escala microscópica que pudieran alterar las propiedades de mojabilidad y de esta forma anular el efecto de la superficie.

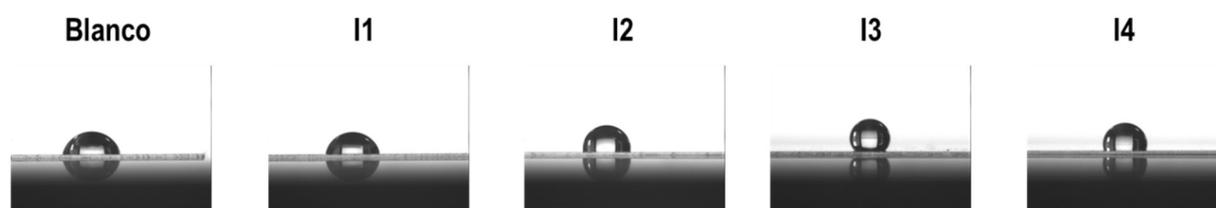


**Figura 36.** Representación esquemática de la técnica de recubrimiento *spin coating*.

La hidrofobicidad de los nuevos poliuretanos fluorados sintetizados fue realizada en el *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB), se examinó determinando el ángulo de contacto mediante la técnica de la gota sésil utilizando agua, sobre la superficie de una película delgada de los diferentes polímeros. Las películas fueron creadas sobre una

<sup>75</sup> Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I. *Soft Matter* **2008**, *4*, 224-240.

superficie de vidrio mediante *spin coating* con una solución de los polímeros en THF (10 mg / 0.5 mL). Esta prueba sólo se pudo realizar para los poliuretanos solubles de la **Familia A**. Los resultados se muestran en la **Figura 37** y en la **Tabla 5**.



**Figura 37.** Imágenes del ángulo de contacto de una gota sésil de agua en unas superficies de vidrio recubiertas con poliuretanos de la **Familia A**.

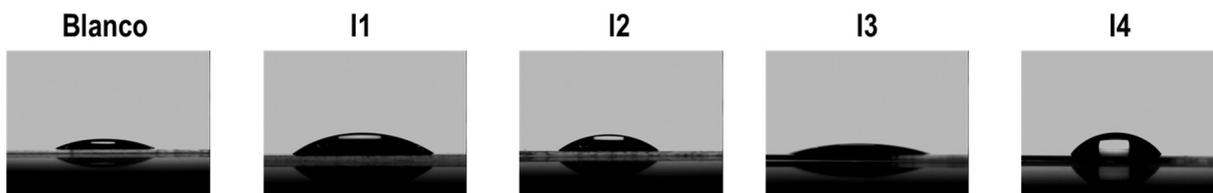
**Tabla 5.** Medidas del ángulo de contacto de una gota sésil de agua sobre superficies de vidrio recubiertas de poliuretanos fluorados.<sup>a</sup>

Superficie	Ángulo de contacto (°) <sup>a</sup>	Contenido en flúor (% en peso)
<b>Blanco</b>	78	-
<b>I1</b>	80	18
<b>I2</b>	96	25
<b>I3</b>	135	47
<b>I4</b>	111	29

<sup>a</sup> Medidas de los ángulos de contacto  $\pm 2$ , media de 3 diferentes medidas.

La hidrofobicidad intrínseca de los polímeros (sin tener en cuenta la microestructura topográfica del material) incrementó al aumentar el contenido de flúor. Se obtuvieron valores de 80°, 96°, 111° y 135° para los polímeros **I1**, **I2**, **I4** e **I3**, que contienen 18 %, 25 %, 29% y 47 % de flúor respectivamente. El vidrio tratado sólo con disolvente (experimento de referencia) mostró un ángulo de contacto con el agua muy similar a **I1** (**Figura 37**, **Tabla 5**). Notable es el valor de **I3** (135°, 47 % en peso de flúor) ya que se refiere a "ángulo de contacto intrínseco" (ángulo de contacto medido en una superficie plana sin microestructura), y en este sentido este material puede ser considerado como superhidrofóbico.

Contrariamente a lo observado con respecto a la hidrofobicidad, nuestros materiales en general no mostraron un comportamiento particularmente destacable con respecto a la oleofobicidad. En la **Figura 38** y **Tabla 6** también se representan los diferentes experimentos realizados con una gota sésil de hexadecano.



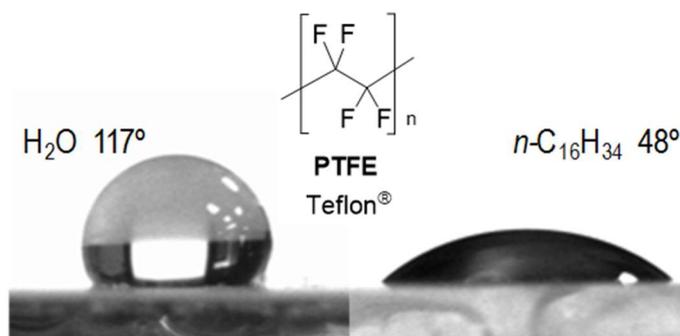
**Figura 38.** Imágenes de ángulo de contacto de una gota sésil de hexadecano en unas superficies de vidrio recubiertas con poliuretanos de la **Familia A**.

**Tabla 6.** Medidas del ángulo de contacto de una gota sésil de hexadecano sobre superficies de vidrio recubiertas de poliuretanos fluorados.<sup>a</sup>

Superficie	Ángulo de contacto (°) <sup>a</sup>	Contenido en flúor (% en peso)
<b>Blanco</b>	26	-
<b>I1</b>	34	18
<b>I2</b>	39	25
<b>I3</b>	18	47
<b>I4</b>	53	29

<sup>a</sup> Medidas de los ángulos de contacto  $\pm 2$ , media de 3 diferentes medidas.

Con el fin de obtener unos valores de hidrofobicidad y oleofobicidad de un material conocido para compararlo con los nuestros, se realizaron las mismas medidas sobre Teflón<sup>®</sup>, obteniendo un ángulo de contacto para el agua de  $117^\circ$  y para el hexadecano  $48^\circ$  (**Figura 39**).



**Figura 39.** Imágenes del ángulo de contacto de una gota sésil de agua (izquierda) y de hexadecano (derecha) sobre una superficie de Teflón<sup>®</sup>.

Se puede observar como el polímero **I4** muestra un valor similar de hidrofobicidad que el Teflón<sup>®</sup> siendo un compuesto más oleofóbico. Este último comportamiento podría ser explicado por la presencia de los átomos de O de los enlaces éter que repelen el compuesto apolar (hexadecano). Considerando conjuntamente la hidrofobicidad y la oleofobicidad de este material, estas propiedades de humectabilidad resultan muy similares a las del Teflón<sup>®</sup>, un producto mucho más difícil de degradar en el entorno que nuestro poliuretano **I4**.<sup>76</sup>

<sup>76</sup> Hondred, P. R.; Yoon, S.; Bowler, N.; Kessler, M. R. *High Perform. Polym.* **2013**, *25*, 535-542.

Insistiendo en los aspectos medioambientales, la presencia de enlaces éter en el segmento polifluorado de este material ofrece una degradabilidad medioambiental incrementada, dando lugar su degradación a alcoholes polifluorados muy pequeños que presentan menores riesgos toxicológicos que los PFAS (“*polyfluoroalkyl substances*”) estándar tipo ácido perfluorooctanoico, hoy en día altamente cuestionados por su toxicidad y persistencia en el entorno.

## 1.4. Resumen y conclusiones

La preparación de poliuretanos polifluorados (*FPU*s) de alto peso molecular utilizando una metodología fotoquímica resultó ser poco reproducible, y reversible con el tiempo de irradiación, por lo que se abandonó su estudio.

El DABCO es un buen catalizador para diferentes procesos industriales debido a su alta capacidad como donante de electrones y a su excelente equilibrio entre su actividad y sus propiedades de "seguridad/inflamabilidad". Hemos aprovechado esas propiedades para sintetizar por primera vez poliuretanos altamente fluorados a temperatura ambiente. Concretamente se han sintetizado dos familias de *FPU*s, una de polímeros lineales, derivada de MDI (**Familia A**) y otra de polímeros reticulados, derivada de 1,3,5-triisocianatobenceno (**Familia B**) utilizando cuatro dioles polifluorados de diferente longitud y estructura. Sólo la **Familia A** lineal resultó soluble en un disolvente orgánico (DMF) y pudo caracterizarse plenamente por RMN y GPC. Los grados de polimerización encontrados van desde aproximadamente 20 a más de 100 con pesos moleculares promedio ( $\bar{M}_n$ ) para las fracciones más largas que están en el rango de 17000 a 46000 g/mol. Las técnicas de IR, RMN y el método de valoración de aminas indicaron que nuestros *FPU*s tenían terminaciones de tipo hidroxilo. Los nuevos materiales sintetizados tienen diferente contenido en flúor dependiendo del diol utilizado, siendo en algunos ejemplos el contenido en flúor superior al 50 % en peso.

Todos los nuevos materiales se caracterizaron mediante FTIR, DSC y TGA, siendo en general la **Familia B** más estable térmicamente, como se esperaba al presentar más reticulación. Las propiedades térmicas parecen no depender del contenido de flúor de la muestra, sino más bien de la longitud y composición del segmento blando perfluorado. Así pues, los poliuretanos con segmentos blandos largos (**I3**, **I4**, **II3** y **II4**) tienen una menor estabilidad térmica,  $T_g$  y rendimientos de carbón, que los miembros de cada familia con segmentos blandos cortos. El caso del *FPU II3* es notable ya que no se pudo detectar ninguna  $T_g$  y muestra una transición de fusión bien definida en el termograma de DSC y un rendimiento de carbón muy bajo en TGA. Esto sugiere una densidad de reticulación más débil (el segmento blando es el más largo) y probablemente un grado relativamente bajo de polimerización que podría traducirse en un comportamiento elastomérico interesante, aún por establecer.

Las propiedades humectantes sobre una superficie de vidrio se han estudiado para los materiales solubles (**Familia A**) mediante el recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) y el análisis del ángulo de contacto de una gota sésil de líquido en superficie. El polímero **I3** muestra la hidrofobicidad más alta (135° de ángulo de contacto intrínseco de una gota sésil de agua). Este resultado, en una superficie plana sin microestructura, corresponde a un material superhidrofóbico con un valor significativamente superior al Teflón® (117° en nuestras manos y en las mismas condiciones). La hidrofobicidad muestra una clara dependencia con el contenido de flúor en el material. El producto **I4** muestra un balance hidrofobicidad/oleofobicidad semejante al del PTFE (Teflón®), presentando probablemente una mucho más alta degradabilidad a fragmentos de baja toxicidad en el medio ambiente.

En conclusión, el DABCO, una especie barata y de uso industrial, usado como catalizador permite el acceso en condiciones suaves a familias de poliuretanos altamente fluorados con propiedades características que pueden ser de interés por sí mismos o como comonomeros para la preparación de materiales más complejos.

## **Experimental part**



## 1.5. General procedures

### 1.5.1. Materials

We used the following commercially available reagents for the synthesis of FPU. 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate) (MDI), 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride, sodium azide, perfluoro-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, 1,4-butanediol, 4,4'-diaminobiphenyl, triphosgene and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) were supplied by Sigma-Aldrich. 2,2,3,3-Tetrafluoro-1,4-butanediol (98 %), 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5-pentanediol (98 %), 1*H*,1*H*,12*H*,12*H*-perfluoro-1,12-dodecanediol (96 %) and fluorinated triethylene glycol were supplied by Fluorochem. All the solvents were from Scharlab. Solvents were dried by distillation over appropriate drying agents.<sup>77</sup> Chemical reactions involved in the synthesis of monomers and polymers were carried out under nitrogen, avoiding moisture by standard procedures.

### 1.5.2. Methods

#### Fourier transform infrared spectroscopy

Attenuated Total Reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was used to monitor the reaction and to characterize the fluorinated polyurethanes. Measurements were performed with Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer equipped with a MKII Golden Gate accessory, Specac, with a diamond crystal as ATR element at a nominal incidence angle 45° with a ZnSe lens. Single-beam spectra samples were obtained after averaging 16 scans in the range from 4000 to 600 cm<sup>-1</sup> with resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

#### Nuclear magnetic resonance

Soluble FPU were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F and <sup>13</sup>C NMR. The spectra were recorded on a Bruker Advance III AV400 spectrometer (400 MHz <sup>1</sup>H NMR; 376.3 MHz <sup>19</sup>F NMR; 100.6 MHz <sup>13</sup>C NMR) or a Bruker Advance DPX250 spectrometer (250 MHz <sup>1</sup>H NMR;

---

<sup>77</sup> Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*; Eds.; Elsevier: United States. 2013.

235.2 MHz  $^{19}\text{F}$  NMR) using tetrahydrofuran- $\text{d}_8$  (THF- $\text{d}_8$ ) as a solvent and tetramethylsilane as an internal standard.

### **Gel permeation chromatography (GPC)**

The GPC experiments were performed in *N,N*-dimethylformamide (DMF, 0.75 mL/min) using a Waters Alliance model 2695 chromatograph equipped and two columns, Syragel HR3 and Syragel HR5E, connected in series, equipped with a Waters model 504 refractive index detector. A GPC calibration curve was obtained using polystyrene standards with molecular weights in the range of 3260 to 305000 g/mol.

### **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

The calorimetric tests were carried out in TA Instrument Q20 using Tzero<sup>TM</sup> pans and lids calibrated with indium ( $T_m = 156.6$  °C,  $\Delta H_m = 3.267$  kJ/mol). Transition glass temperatures,  $T_g$ , of fluorinated polyurethanes were determined during the second heating cycle, using a range of temperatures between -80 and 150 °C for **Family A** and from -30 to 200 °C for **Family B**, at a heating rate 10 °C/min, under  $\text{N}_2$  flow. The first cycle was performed in the range of -80 up to 150 °C, under decomposition temperatures observed by TGA experiments. Between 2 to 5 mg of the polymers were used in all the tests.

### **Thermogravimetric analysis (TGA)**

Thermal stability of fluorinated polyurethanes was measured with thermogravimetric analysis on a PerkinElmer8000 TGA instrument. Samples were heated from 50 to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere.

### **Spin coating**

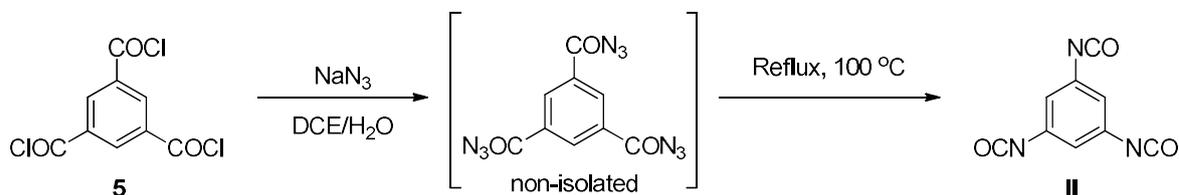
Over a smooth clean glass surface of 1x1 cm was placed a drop of a solution of 10 mg of the corresponding polymer in 0.5 mL of THF. Then, the glass was spun at 6000 rpm for 120 s after 6 seconds of acceleration at 1000 rpm/s.

### **Contact angle analysis**

The static contact angles of liquids on the spin-coated glass surfaces were measured at room temperature with the standard sessile drop technique by using a DSA100 from KRÜSS. Distilled water and hexadecane were used in the measurements. Three contact angle measurements were made for each sample and the data reported are the average.

### 1.5.3. Experimental Description

#### 1.5.3.1. Synthesis of 1,3,5-triisocyanatebenzene (**III**)<sup>18</sup>



In a Haake immersion cooler reactor, a solution of sodium azide (1.61 g, 12.40 mmol) in distilled water (24 mL) was stirred at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . To this solution, benzene-1,3,5-tricarbonyl trichloride, **5** (2.00 g, 3.76 mmol), solved in dichloroethane (30 mL) was slowly added dropwise to the solution. The mixture was stirred at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h, affording triazide, that was not isolated.

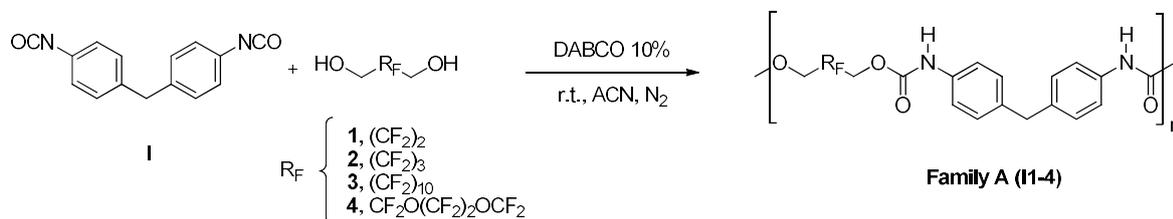
Organic phase was separated, and aqueous phase was washed once with dichloroethane. The organic fractions were dried with anhydrous sodium sulphate and filtered. The solution was refluxed for 6 h, until the total conversion of triazide to triisocyanate **II** was observed, and then, the solution was concentrated under vacuum. Crystalline white solid was obtained in 95% yield (1.43 g, 7.10 mmol).

$^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 6.68 (s, 3H).

**IR** (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3091 (Arom. C-H st.), 2243 (NCO st.), 1611, 1594, 895, 851.

### 1.5.3.2. Synthesis of fluorinated polyurethanes

#### 1.5.3.2.1. Synthesis of Family A



In a 25 mL Schlenk flask provided with magnetic stirring, MDI I (0.5 mmol), DABCO (0.05 mmol) and fluorinated diol **1**, **2**, **3**, or **4** (0.5 mmol) were added. Then, three cycles of pump-fill were carried out using N<sub>2</sub> as inert gas. After that, 15 mL of dry acetonitrile were added and the mixture was stirred during 2 hours, at room temperature and under inert atmosphere. Then, the polymer was obtained after evaporation of solvent in vacuum and then, it was washed with hydrochloric acid 1 M (3 x 10 mL) and water (3 x 10 mL) and dried.

#### - Characterization of I1

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 400 MHz) δ (ppm):** 2.52 (s, CH<sub>2</sub>-OH), 3.85 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 4.67 (t, *J*<sub>HF</sub> = 14.4 Hz, 4H, COO-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 7.08 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 7.38 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 9.09 (s, 2H, 2NH). **<sup>19</sup>F-NMR{<sup>1</sup>H} (THF-*d*<sub>8</sub>, 235.2, MHz) δ (ppm):** -125.00, -123.55, -122.61. **<sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 100.6 MHz) δ (ppm):** 41.2 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 60.5 (t, *J*<sub>CF</sub> = 22.8 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 113.7-116.8 (complex abs., CF<sub>2</sub>), 119.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.9 (C<sub>Ar</sub>), 137.1 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 137.8 (C<sub>Ar</sub>-NH), 152.8 (NH-CO-O). **IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>):** 3323, 1700, 1601, 1528, 1429, 1319, 1208, 1147, 1098, 1012, 939, 828, 754.

#### - Characterization of I2

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 250 MHz) δ (ppm):** 1.94 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-OH), 3.86 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 4.72 (t, *J*<sub>HF</sub> = 14.9 Hz, 4H, COO-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 7.08 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 7.38 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 9.08 (s, 2H, 2NH). **<sup>19</sup>F-NMR{<sup>1</sup>H} (THF-*d*<sub>8</sub>, 235.2 MHz) δ (ppm):** -123.14, -129.24. **<sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 100.6 MHz) δ (ppm):** 41.2 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 60.5 (t, *J*<sub>CF</sub> = 25.7 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 109.8 (t, *J*<sub>CF</sub> = 31.6 Hz, CF<sub>2</sub>), 112.4 (t, *J*<sub>CF</sub> = 32.2 Hz, CF<sub>2</sub>), 109.5-116.6 (complex abs., CF<sub>2</sub>), 119.4 (C<sub>Ar</sub>), 130.0 (C<sub>Ar</sub>), 137.2 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 137.7 (C<sub>Ar</sub>-NH),

152.7 (NH-CO-O). **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3322, 1723, 1592, 1527, 1412, 1310, 1217, 1159, 1094, 949, 941, 819, 754.

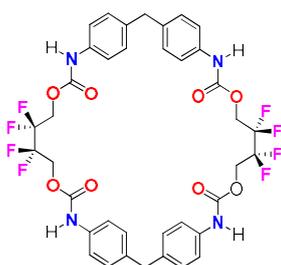
- **Characterization of I3**

**$^1\text{H-NMR}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 2.61 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-OH), 3.86 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 4.79 (t,  $J_{\text{HF}} = 14.2$  Hz, 4H, COO-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 7.09 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 7.39 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 9.15 (s, 2H, 2NH).  **$^{19}\text{F-NMR}\{^1\text{H}\}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 376.3 MHz)  $\delta$  (ppm):** -125.76, -124.32, -124.15, -122.26.  **$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 100.6 MHz)  $\delta$  (ppm):** 41.2 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 60.2 (t,  $J_{\text{CF}} = 25.9$  Hz, O-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 109.2-119.3 (complex abs. CF<sub>2</sub>), 119.3 (C<sub>Ar</sub>), 130.0 (C<sub>Ar</sub>), 137.3 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 137.7 (C<sub>Ar</sub>-NH), 152.5 (NH-CO-O). **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3321, 1716, 1592, 1542, 1410, 1316, 1202, 1136, 1089, 985, 815, 758.

- **Characterization of I4**

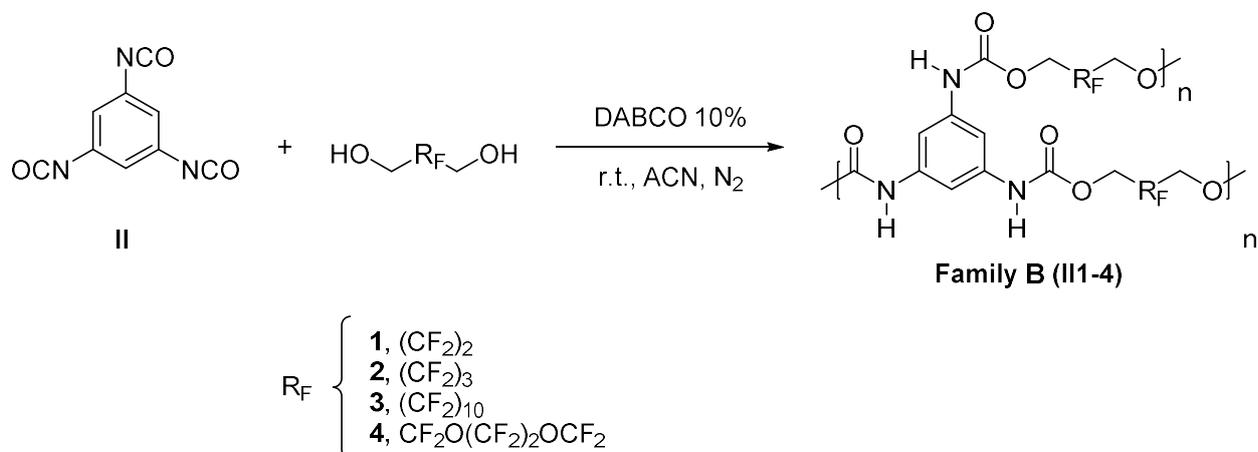
**$^1\text{H-NMR}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 2.62 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-OH), 3.84 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 4.79 (t,  $J_{\text{HF}} = 10$  Hz, 4H, 4H, COO-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 7.07 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 7.38 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H<sub>Ar</sub>), 9.16 (s, 2H, 2NH).  **$^{19}\text{F-NMR}\{^1\text{H}\}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 376.3 MHz)  $\delta$  (ppm):** -89.32, -78.38.  **$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 100.6 MHz)  $\delta$  (ppm):** 41.0 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 62.2 (t,  $J_{\text{CF}} = 32.2$  Hz, O-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 112.1-118.5 (complex abs. CF<sub>2</sub>), 119.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.8 (C<sub>Ar</sub>), 137.0 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 123.7 (t,  $J_{\text{CF}} = 40.2$  Hz), 137.5 (C<sub>Ar</sub>-NH), 152.3 (NH-CO-O). **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3321, 1723, 1592, 1534, 1412, 1289, 1173, 1101, 992, 949, 811, 754.

- **Characterization of Subpr-I1**



**$^1\text{H-NMR}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm):** 3.83 (s, 4H), 4.67 (t,  $J_{\text{HF}} = 13.6$  Hz, 8H), 7.03 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8H<sub>Ar</sub>), 7.34 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8H<sub>Ar</sub>), 9.02 (s, 2H, 4NH).  **$^{19}\text{F-NMR}\{^1\text{H}\}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 235.2 MHz)  $\delta$  (ppm):** -122.1.  **$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-*d*<sub>8</sub>, 100.6 MHz)  $\delta$  (ppm):** 41.0 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 60.8 (t app. O-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), ~105 (CF<sub>2</sub>) 119.1 (C<sub>Ar</sub>), 129.7 (C<sub>Ar</sub>), 137.0 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>), 137.5 (C<sub>Ar</sub>-NH), 152.5 (NH-CO-O). **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3453, 3340, 2963, 2916, 1757, 1719, 1606, 1531, 1408, 1314, 1258, 1201, 1135, 1088, 1041, 796, 636. **HRMS (ESI/Q-TOF)  $m/z$ :** [M+Na]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>8</sub>: 824.2092; Found 847.2085.

### 1.5.3.2.2. Synthesis of Family B



In a 25 mL Schlenk flask provided with magnetic stirring, was added polyisocyanate **II** (0.5 mmol), DABCO (0.08 mmol) and fluorinated diol **1**, **2**, **3**, or **4** (0.75 mmol). Once the added reagents, were added three cycles of pump-fill are carried out using N<sub>2</sub> as inert gas. Then, 20 mL of dry acetonitrile were added and stirred during 2 hours, at room temperature and under inert atmosphere. Then, the polymer was obtained after evaporation of solvent in vacuum and then, it was washed with hydrochloric acid 1 M (3 x 10 mL) and water (3 x 10 mL), and dried.

- **Characterization of II1**

**IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3308, 1725, 1612, 1546, 1433, 1207, 1103, 971, 849, 754.

- **Characterization of II2**

**IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3301, 1724, 1619, 1543, 1449, 1326, 1213, 1157, 1091, 977, 765.

- **Characterization of II3**

**IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3307, 1726, 1622, 1538, 1434, 1205, 1147, 766.

- **Characterization of II4**

**IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3318, 1729, 1620, 1545, 1450, 1271, 1168, 1102, 960.

## **Capítulo 2**

**Polimerización de monobenzoxazinas. Efectos de los sustituyentes en los mecanismos de reacción y en la estructura de los materiales finales**



# Contenido

<b>2.1. Introducción general a las benzoxazinas.....</b>	<b>93</b>
2.1.1. Antecedentes: Resinas fenólicas .....	93
2.1.2. Introducción a las polibenzoxazinas .....	97
2.1.3. Benzoxazinas. Aspectos generales.....	99
2.1.3.1. Estructura química y clasificación de las benzoxazinas.....	99
2.1.3.3. Nomenclatura de las benzoxazinas.....	100
2.1.4. Síntesis de 1,3-benzoxazinas.....	102
2.1.4.1. Métodos alternativos .....	106
2.1.5. Mecanismo de polimerización de las Bzs .....	107
2.1.5.1. Polimerización térmica catiónica .....	108
2.1.6. Estudios sobre la reducción de la temperatura de polimerización .....	113
2.1.6.1. Uso de catalizadores .....	113
2.1.6.2. Autocatálisis .....	117
2.1.7. Propiedades reticulantes.....	119
2.1.8. Propiedades de las polibenzoxazinas .....	122
<b>2.2. Objetivos.....</b>	<b>125</b>
<b>2.3. Resultados y discusión.....</b>	<b>127</b>
2.3.1. Síntesis y caracterización de benzoxazinas.....	127
<b>Parte A: Estudios sobre la polimerización por apertura de anillo de benzoxazinas, prestando principal atención al efecto de los sustituyentes .....</b>	<b>135</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>137</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>137</b>
2.3.A.1. Efecto de los sustituyentes en la temperatura de polimerización.....	139
2.3.A.2. Análisis de Hammett de los efectos de los sustituyentes en las temperaturas de polimerización ( $T_{p(\text{peak})}$ ) de las Bzs obtenidas por DSC.....	141

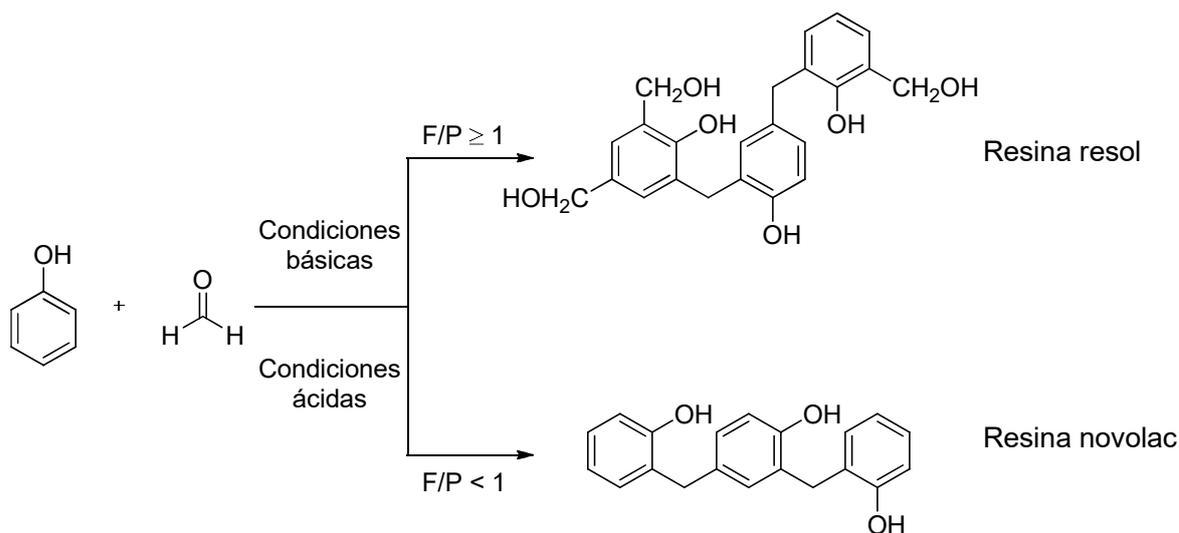
<b>Parte B: Polibenzoxazinas altamente entrecruzadas a partir de monobenzoxazinas: el efecto de la sustitución en <i>meta</i> en el anillo fenólico.....</b>	<b>149</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>151</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>151</b>
2.3.B.1. Propiedades térmicas de las benzoxazinas: análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	153
2.3.B.2. Polimerización de las monobenzoxazinas.....	156
2.3.B.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de PBzs .....	158
2.3.B.4. Estudios de contenido de gel de PBzs.....	161
2.3.B.5. Análisis mecánico diferencial (DMA) y densidad de entrecruzamiento de PBz .....	163
<b>2.4. Resumen y conclusiones.....</b>	<b>167</b>
<b>2.5. General procedures .....</b>	<b>171</b>
2.5.1. Materials .....	171
2.5.2. Methods .....	171
2.5.3 Experimental Description .....	173
2.5.3.1. General procedure for the synthesis of benzoxazines.....	173
2.5.3.2. General procedure for the polymerization of benzoxazines .....	183
<b>Annex 2.....</b>	<b>205</b>
NMR, IR and HRMS collection .....	207
DSC thermograms.....	262
<sup>1</sup> H-NMR spectra of polymers .....	272
IR spectra of polymers.....	276
TGA thermograms of polymers .....	280
DMA thermograms of polymers.....	284

## 2.1. Introducción general a las benzoxazinas

### 2.1.1. Antecedentes: Resinas fenólicas

Las resinas fenólicas,<sup>78</sup> también conocidas como resinas de fenol-formaldehído son polímeros sintéticos termoestables, y fueron los primeros polímeros totalmente sintéticos descubiertos por Baekeland en 1910, y la primera resina comercializada se conoció con el nombre de baquelita.

Este tipo de resinas se obtienen haciendo reaccionar fenol (P) y formaldehído (F), y dependiendo de las condiciones de reacción y la proporción de fenol o formaldehído, se pueden obtener dos tipos de resinas fenólicas: resoles o novolacas (**Esquema 30**).<sup>79</sup>



**Esquema 30.** Síntesis de las resinas resoles y novolacas. F: formaldehído, P: fenol.

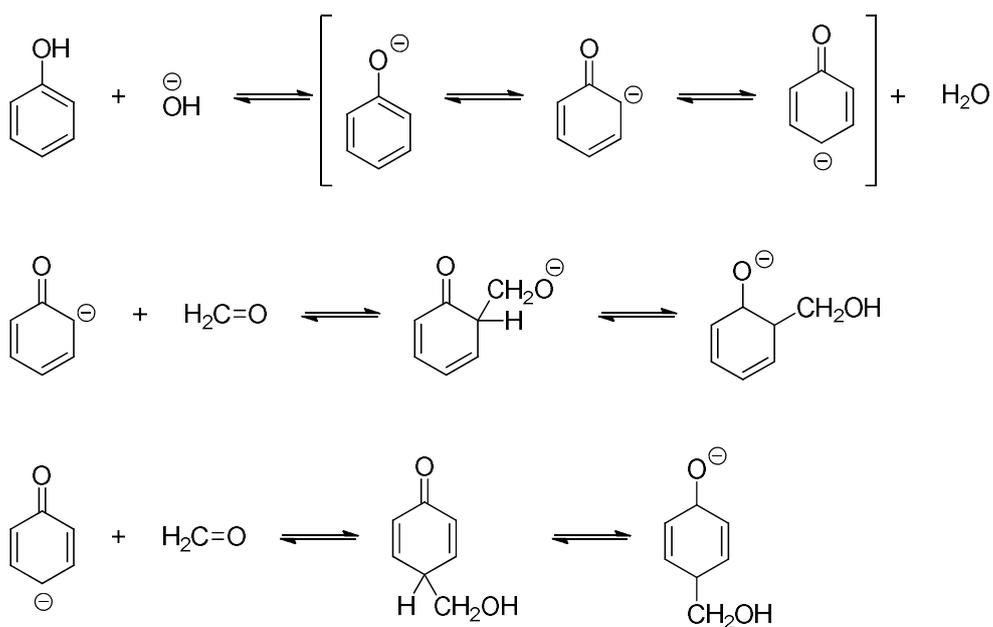
Todas las aplicaciones involucran una primera etapa de síntesis de la resina base o prepolímero donde se obtiene un oligómero de bajo peso molecular (la resina termoendurecible), y una segunda etapa de procesamiento (curado) donde se obtiene polímero termoestable de peso molecular infinito.

<sup>78</sup> Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *Synthetic methods in Step-Growth Polymers*; Rogers, M. E.; Long, T. E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, 2003, pp 375-430.

<sup>79</sup> Knop, A.; Pilato, L. A. *Phenolic Resins-Chemistry, Applications and Performance*; Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1986.

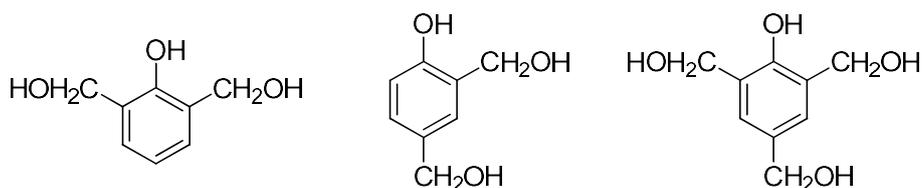
• Los *resoles* se generan por la reacción de un exceso molar de formaldehído con fenol, en medio básico. Existen varios factores que influyen dependiendo del tipo de resina resol que se quiere sintetizar. Entre ellos se encuentran la temperatura, la relación molar formaldehído-fenol, la concentración y el catalizador utilizado. El factor más importante es el tipo de catalizador ya que tiene una gran influencia sobre la estructura molecular de la resina fenólica. Los catalizadores básicos más empleados son el NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>NOH, NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>NH (el hidróxido de sodio entre los más utilizados).<sup>79</sup>

En la primera etapa de la reacción el catalizador básico provoca la desprotonación del fenol formando el ion fenóxido. La carga negativa se deslocaliza en las posiciones *orto* y *para* del anillo fenólico que por ataque del formaldehído se produce la alquilación en estas posiciones (**Esquema 31**).



**Esquema 31.** Mecanismo de reacción de las resinas resoles.

Como consecuencia de un exceso de formaldehído, además de la formación del monómero monosustituido, se producen fenoles di- y trihidroximetilo (**Figura 40**).

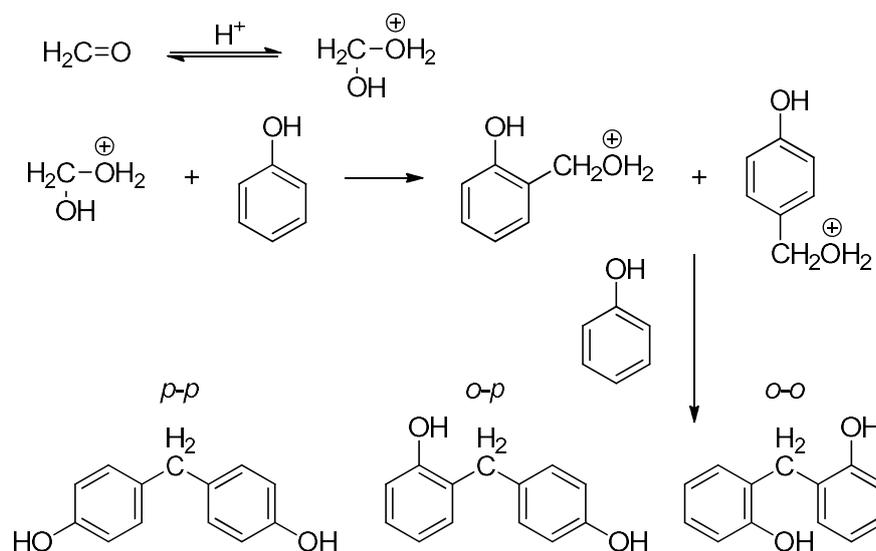


**Figura 40.** Estructuras de fenoles di- y trihidroximetilo.

Dependiendo de las condiciones de reacción, como, por ejemplo, trabajando en medio básico o a temperaturas elevadas, se producen dímeros, trímeros y oligómeros. El prepolímero formado es un líquido con bajo peso molecular, y se requiere calentar para curarlo y transformarlo en un sólido termoestable a través de la condensación de grupos hidroximetilo formando grupos metileno y éter, como puentes entre anillos aromáticos.

- Las *novolacas* se generan por la reacción de un exceso molar de fenol con formaldehído, en medio ácido. Los ácidos más comunes para este tipo de resinas son ácido fórmico, HX (X= F, Cl, Br), ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido sulfámico y ácido p-toluenosulfónico.<sup>80</sup>

En la primera etapa de la reacción se produce la protonación del formaldehído en medio ácido que reacciona en las posiciones *orto* y *para* del anillo fenólico (**Esquema 32**).



**Esquema 32.** Mecanismo de reacción de las resinas novolacas.<sup>81</sup>

La reacción continúa debido al exceso de fenol formando puentes de metileno en las posiciones *orto* y *para* de los anillos fenólicos. El prepolímero de bajo peso molecular se cura térmicamente a través de un agente de reticulación, normalmente con hexametilentetramina (HMTA).

Estos materiales son hoy en día ampliamente utilizados en nuestra vida cotidiana, debido a las excelentes propiedades que presentan entre las que destacan: su buena resistencia a

<sup>80</sup> Fink, J. K. Phenol/Formaldehyde Resins. In *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*; Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2013, pp 155-178.

<sup>81</sup> Ratna, D. *Handbook of Thermoset Resins*; Eds.; iSimithers: United Kingdom, 2009.

agentes químicos, al choque, a temperaturas elevadas (al fuego y a la abrasión), incluyendo excelente adhesión a otras resinas, excelentes propiedades eléctricas, estabilidad dimensional y bajos costes tanto de las materias primas como de los procesos de fabricación.

Por este motivo, son materiales sintéticos versátiles con una amplia gama de aplicaciones en diversos campos comerciales, como materiales estructurales, adhesivos, pinturas y matrices para plásticos reforzados con fibras (FRP). Además, las resinas fenólicas a menudo se emplean para resolver las necesidades de la industria aeroespacial y del transporte de alta tecnología, debido a su baja inflamabilidad que en el caso de arder, generan muy baja cantidad de gases tóxicos y liberan muy poco calor.

Sin embargo, las resinas fenólicas tradicionales tienen una serie de inconvenientes, que incluyen una pobre vida útil de los precursores, la necesidad de usar catalizadores fuertes para la polimerización (ácidos fuertes para novolacs o bases fuertes para resoles) que pueden causar una posible corrosión del equipo de procesamiento y también liberan subproductos volátiles como agua, amoníaco y otros compuestos durante el proceso de curado. La generación de estos compuestos volátiles puede afectar a las propiedades de los materiales de base fenólica, debido a la formación de grietas o poros que conducen a una gran contracción volumétrica y un aumento de la fragilidad que limita la vida útil. Además, la volatilización del fenol y el formaldehído en el aire durante el proceso de curación pueden causar problemas de salud.<sup>82</sup>

En las últimas décadas se ha desarrollado un nuevo tipo de sistema fenólico que supera estos problemas. En este trabajo de investigación nos centraremos en este nuevo grupo de resinas, las **polibenzoxazinas**. En los últimos tiempos han ganado un gran interés porque tienen la capacidad de exhibir las propiedades térmicas y retardantes de llama de las resinas fenólicas, junto con un superior rendimiento mecánico y flexibilidad molecular.

---

<sup>82</sup> Espinosa, M. A.; Cádiz, V.; Galià, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 470-481.

### 2.1.2. Introducción a las polibenzoxazinas

Las polibenzoxazinas (PBzs) son un nuevo tipo de materiales termoestables que están generando mucha atención como alternativa a las resinas fenólicas tradicionales debido a sus buenas propiedades. Las polibenzoxazinas no sólo tienen muchas de las propiedades de las resinas fenólicas como la resistencia química y propiedades térmicas excelentes tales como, la resistencia a la llama o el alto rendimiento de carbón ( $Y_c$ ), sino que también poseen otras propiedades debido a la enorme flexibilidad de diseño molecular, como por ejemplo: (i) exhiben muy baja contracción volumétrica en el curado, (ii) muestran una baja absorción de agua, (iii) el monómero termoendurecible muestra viscosidades bajas en fusión, (iv) los materiales presentan una alta transición vítrea ( $T_g$ ), (v) no se requieren catalizadores ácidos fuertes para el curado y (vi) no hay liberación de subproductos durante el curado (**Tabla 7**).<sup>83,84,85,86</sup>

**Tabla 7.** Comparación de las propiedades de las resinas fenólicas y polibenzoxazinas.<sup>87</sup>

Propiedad	Fenólica	Polibenzoxazina
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1.24-1.32	1.19
Máxima temperatura de uso, °C	200	130-280
Fuerza de tensión, MPa	24-45	100-125
Módulo de tensión, GPa	3-5	3.8-4.5
Elongación, %	0.3	2.3-2.9
Constante dieléctrica, 1 MHz	4.1	3-3.5
Temperatura de curado	150-190	160-250
Contracción de curado, %	~ 0	~ 0
Inicio de análisis termogravimétrico, °C	300-360	380-400
$T_g$ , °C	170	170-340

<sup>83</sup> Takeichi, T.; Guo, Y. *Polym. J.* **2001**, *33*, 437-443.

<sup>84</sup> Sudo, A.; Du, L.-C.; Hirayama, S.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2777-2782.

<sup>85</sup> Huang, M. T.; Ishida, H. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 2360-2372.

<sup>86</sup> Ghosh, N. N.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1344-1391.

<sup>87</sup> Hamerton, I.; Kratz, J. The use of thermosets in modern aerospace applications. In *Thermosets: Structure, Properties and Applications*; Guo, Q., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2017, pp 303-340.

El método para la síntesis de los monómeros precursores es simple y versátil, está basado en la reacción de Mannich entre un derivado fenólico, formaldehído y un derivado de amina primaria. La considerable flexibilidad en el diseño de los monómeros permite desarrollar una amplia gama de materiales poliméricos en función de las propiedades deseadas. Además, la existencia de interacciones inter- e intramoleculares a través de enlaces de hidrógeno generados por la presencia de grupos fenoles ácidos y grupos aminos básicos le dan excelentes propiedades al material.

En general, las polibenzoxazinas se fabrican mediante polimerización de apertura de anillo inducida térmicamente de monómeros de benzoxazina sin la necesidad de usar catalizadores fuertes. Sin embargo, el principal inconveniente de este proceso es la baja reactividad de los monómeros de benzoxazina que requieren altas temperaturas para su polimerización, siendo necesarias temperaturas de hasta 250 °C.<sup>88</sup> En la industria, trabajar a estas altas temperaturas de polimerización representa ciertos inconvenientes, como el elevado gasto energético que implica, así como una mayor dificultad en el procesamiento del material, en comparación con otras resinas termoendurecibles, como epoxis o fenólicas, las cuales se pueden curar a temperaturas comparativamente más bajas. Otras consecuencias indeseadas en este tipo de procesos es la posible degradación debida a que las altas temperaturas pueden destruir las interacciones internas de enlace de hidrógeno, así como provocar la descomposición del material.

Las excelentes propiedades de las polibenzoxazinas las hacen adecuadas para ser utilizadas como substitutas de las resinas fenólicas convencionales y han despertado gran interés en campos como la electrónica, la industria aeroespacial y otras industrias que están interesadas en utilizarlas como matrices para *composites*. Por este motivo, entre la comunidad científica, ha surgido un gran interés por intentar buscar soluciones a los inconvenientes del proceso de polimerización y ampliar el estudio de sus propiedades.

---

<sup>88</sup> Zhang, K.; Zhunag, Q.; Liu, X.; Yang, G.; Cai, G.; Han, Z. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2696-2704.

### 2.1.3. Benzoxazinas. Aspectos generales

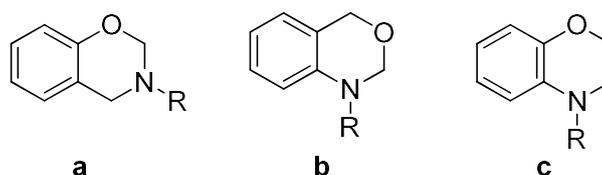
Un buen conocimiento de la estructura química y la síntesis de las benzoxazinas permitirá comprender la reactividad de estos monómeros y poder mejorar sus usos y aplicaciones futuras. En esta sección, explicaremos los conceptos básicos de la química de las benzoxazinas.

#### 2.1.3.1. Estructura química y clasificación de las benzoxazinas

La estructura molecular de los monómeros de benzoxazina combina dos sistemas de anillos fusionados, una oxazina y un benceno. La estructura de la oxazina es un anillo heterocíclico de seis miembros que contiene un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno. Podemos encontrar diferentes isómeros de benzoxazina según la posición del oxígeno y el nitrógeno en el anillo de oxazina.

Existen dos tipos de benzoxazinas de interés dependiendo del número de anillos de oxazina contenidos en su estructura:

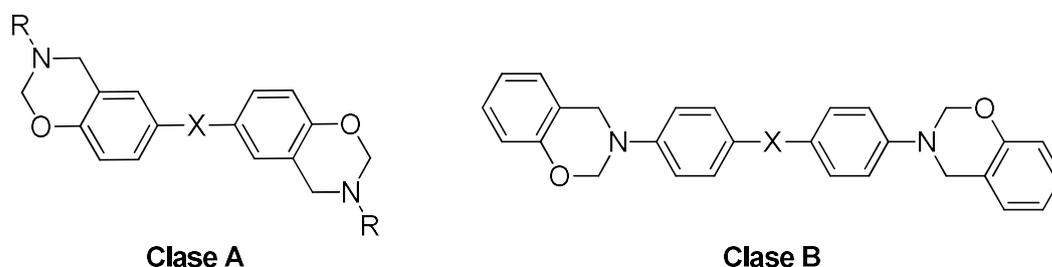
- *Benzoxazinas monofuncionales*: tienen un solo anillo de oxazina en su estructura. La polimerización de estos productos produce materiales termoplásticos (polímeros que funden y pueden ser deformables o flexibles a alta temperatura). Este tipo de materiales pueden ser reciclados en muchos casos y utilizados para otras aplicaciones. En la **Figura 41** se muestran algunas de las estructuras más comunes.



**Figura 41.** Algunos isómeros de benzoxazinas; a) 1,3-benzoxazina, b) 3,1-benzoxazina y c) 1,4-benzoxazina.

La benzoxazina de mayor interés para el desarrollo de materiales poliméricos es la 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina, también conocida como 1,3-benzoxazina (**Figura 41, a**), debido a que se polimeriza fácilmente a través de una polimerización catiónica mediante apertura del anillo de oxazina. Este monómero será el objeto de estudio en este trabajo.

- *Benzoxazinas bifuncionales*: tienen dos centros reactivos de anillos de oxazina y cuando polimerizan, se obtienen polímeros reticulados, que dan lugar a materiales termoestables (polímeros que se degradan a alta temperatura sin fundir previamente). Estos materiales no pueden ser reciclados (**Figura 42**).



**Figura 42.** Bisbenzoxazinas de clase A y clase B.

### 2.1.3.3. Nomenclatura de las benzoxazinas

Las benzoxazinas se nombran según las recomendaciones de IUPAC<sup>89</sup> basadas en la nomenclatura sistemática de Hantzsch-Widman,<sup>90</sup> para nombrar heterocíclicos que contienen de 3 a 10 miembros en el anillo.

Los nombres de los heterociclos se construyen a partir de los prefijos de los heteroátomos (**Tabla 8**) y se nombran en el orden de preferencia O, N, etc., seguido de un sufijo que indica el tamaño del anillo y especifica si los compuestos están saturados o insaturados (**Tabla 9**).

**Tabla 8.** Prefijo para los heteroátomos.

Heteroátomo	Valencia	Prefijo
O	2	Oxa
N	3	Aza
S	2	Tia
Se	2	Selena

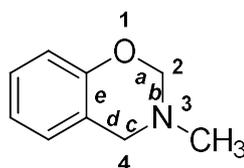
<sup>89</sup> Moss, G. P. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143-216.

<sup>90</sup> Hantzsch; J. H. Weber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 3118-3132.

**Tabla 9.** Raíz y sufijo para los compuestos heterocíclicos de tres a diez miembros.

Tamaño del anillo	Raíz	Anillo insaturado	Anillo saturado
3	-ir-	-ireno	N: -irina
4	-et-		-irano
5	-ol-		N: -iridina
6	-in-	-ina	-ete
7	-ep-		-ol
8	-oc-		-olano
9	-on-		-inano
10	-ec-		O, S, Se, Te: -ano
		P, As, B: -inina	-epano
			-ocano
			-onano
			-ecano

Como se mencionó en el apartado anterior, en este trabajo se estudia la 1,3-benzoxazina. A continuación, se explica cómo se nombran este tipo de moléculas a partir del ejemplo que se ilustra en la **Figura 43**.

**Figura 43.** Estructura de 3-metil-3,4-dihidro-2*H*-benzo[e][1,3]oxazina o 3-metil-2*H*,4*H*-benzo[e][1,3]oxazina.

De acuerdo con la nomenclatura, la numeración del anillo empieza con el heteroátomo de prioridad más alta (átomo de O) y prosigue alrededor del anillo para dar los números más pequeños posibles a los otros heteroátomos (átomo de N) o sustituyentes.

Se elige el nombre del heteroanillo como el compuesto base y se le añade como prefijo el nombre del anillo unido a él. Se deduce el nombre sistemático del compuesto base a partir de las tablas anteriores, en este caso en particular, se nombra como oxazina.

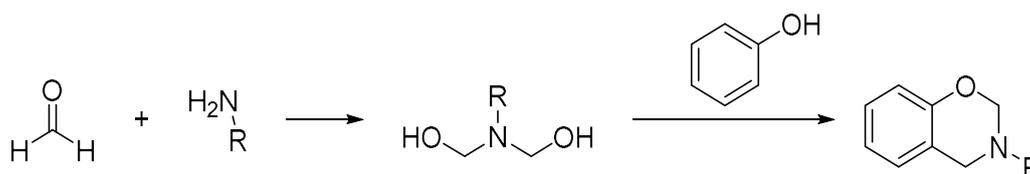
Luego, se asigna el prefijo del anillo fusionado con la terminación -o, en este caso particular benzo-. Para asignar el punto de unión de los anillos, cada enlace del anillo heterocíclico se etiqueta con las letras a, b, c ... empezando por el átomo 1.

Los átomos de carbono hidrogenados están marcados con el prefijo *H* y la posición en la molécula está determinada por el átomo de más prioridad. También podemos encontrar que en la mayoría de los casos se utiliza la palabra "dihidro" que indica la reducción de los dobles enlaces, esto se debe a que la benzoxazina proviene del compuesto con un doble enlace, la 1,3-benzoxazina insaturada (**Figura 43**).

Por lo tanto, la molécula del ejemplo se nombra como 3-metil-3,4-dihidro-2*H*-benzo[e][1,3]oxazina o 3-metil-2*H*,4*H*-benzo[e][1,3]oxazina.

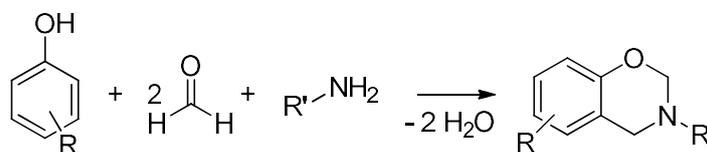
### 2.1.4. Síntesis de 1,3-benzoxazinas

Holly y Cope publicaron por primera vez la síntesis de benzoxazinas (Bzs) a partir de la reacción de condensación de aminas primarias con formaldehído y fenoles sustituidos. El procedimiento sintético se realiza en dos pasos, primero se produce la doble condensación de Mannich por la adición de amina y formaldehído con disolvente a bajas temperaturas, formando el derivado *N,N*-dihidroximetilamina. Este intermedio reacciona con la posición *orto* libre del fenol a temperaturas elevadas para formar el anillo de oxazina (**Esquema 33**).<sup>91,92</sup>



**Esquema 33.** Síntesis de 3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina.

En 1949, Burke propuso un nuevo método simple para la síntesis de benzoxazinas.<sup>93</sup> Esta reacción se produce en un solo paso utilizando derivados fenólicos y aminas primarias alifáticas o aromáticas con formaldehído en una relación molar 1: 1: 2. (**Esquema 34**). Este método es el más utilizado actualmente y el más estudiado debido a su simplicidad y la diversidad de derivados fenólicos y aminas que se pueden utilizar.<sup>86</sup>



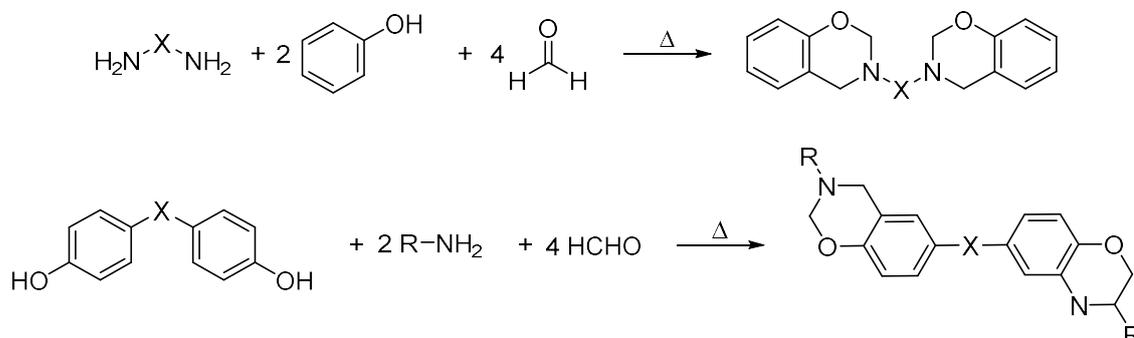
**Esquema 34.** Síntesis de benzoxazinas.<sup>86</sup>

<sup>91</sup> Holly, F. W.; Cope, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1875-1879.

<sup>92</sup> Burke, W. J.; Bishop, J. L.; Glennie, E. L. M.; Bauer, J. W. N. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3423-3427.

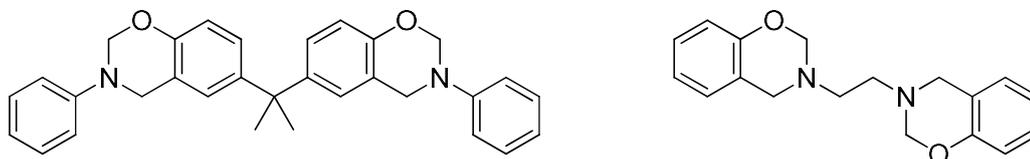
<sup>93</sup> Burke, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 609-612.

Este procedimiento también permite sintetizar monómeros de benzoxazina bifuncionales de clase A o B, si se usan dioles o diaminas, respectivamente (**Esquema 35**).<sup>86,94</sup>



**Esquema 35.** Síntesis de benzoxazinas bifuncionales de clase A o B.

Se pueden utilizar cualquier tipo de fenoles o aminas primarias bifuncionales, por ejemplo, en el caso de utilizar como materiales de partida bisfenol A o etilendiamina, se obtendrían los productos que se muestran en la **Figura 44**.<sup>95,96</sup> Hay que señalar que, una vez polimerizados estas dos clases de monómeros, los polímeros mostrarán estructuras reticuladas diferentes.



**Figura 44.** Benzoxazinas basadas en a) bisfenol A, y b) etilendiamina.

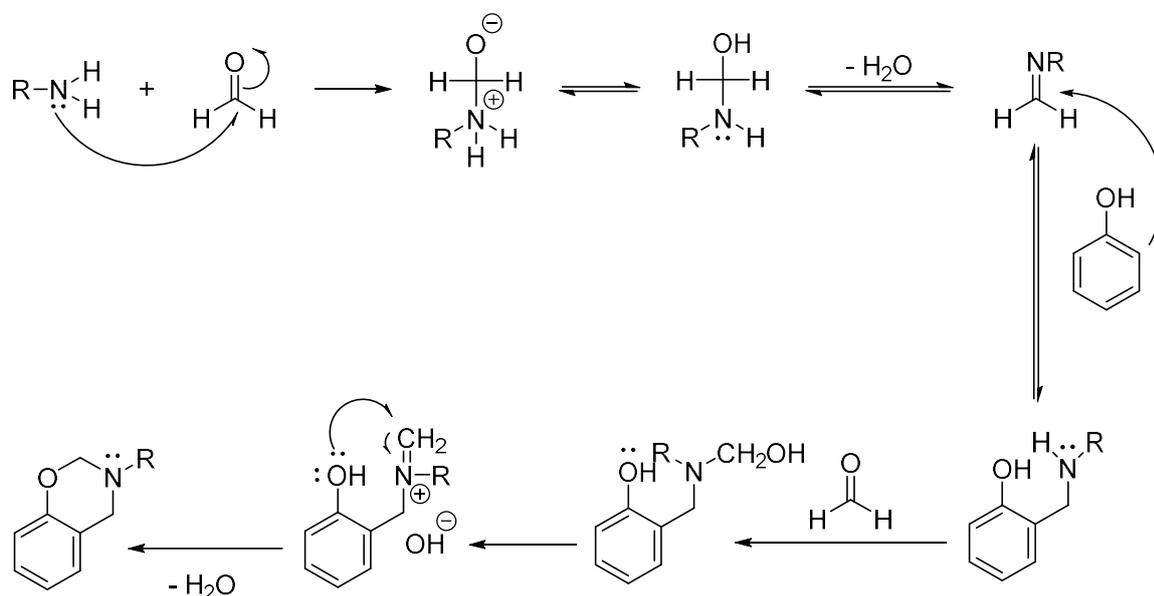
El mecanismo de la reacción se produce en varias etapas, y una propuesta se muestra en el **Esquema 36**. En el primer paso de la síntesis tiene lugar una variante de la reacción de Mannich, donde la condensación se produce entre el formaldehído y la amina primaria, formando una imina por eliminación de agua. Inmediatamente, la imina reacciona con la posición *orto* del fenol para formar un nuevo enlace C-C. Finalmente, reacciona con una

<sup>94</sup> Ning, X.; Ishida, H. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 921-927.

<sup>95</sup> Kimura, H.; Matsumoto, A.; Hasegawa, K.; Ohtsuka, K.; Fukuda, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 1903-1910.

<sup>96</sup> Chernykh, A.; Liu, J. P.; Ishida, H. *Polymer* **2006**, *47*, 7664-7669.

segunda molécula de formaldehído que produce la eliminación de otra molécula de agua dando lugar al anillo de oxazina.<sup>97</sup>



**Esquema 36.** Mecanismo propuesto de formación del monómero 1,3-benzoxazina.<sup>97</sup>

Este método sintético puede realizarse en solución o en estado fundido, siendo este último particularmente interesante. Fueron Liu y Ishida quienes propusieron un nuevo método sin la necesidad de utilizar disolventes. En este procedimiento los reactivos se mezclan y se calientan por encima de su punto de fusión y se mantienen a esta temperatura para completar la síntesis de la benzoxazina deseada. Hay que advertir que si en este procedimiento se utiliza formaldehído se obtienen productos no deseados debido a la pérdida de estequiometría, a causa de la fácil evaporación del formaldehído. Por ello se sustituye éste por paraformaldehído. Además, en algunos casos el alto punto de fusión de los reactivos hace necesaria la utilización de disolventes como el tolueno, el 1,4-dioxano o el cloroformo.<sup>98,99</sup>

<sup>97</sup> Brunovska, Z.; Liu, J. P.; Ishida, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1745-1752.

<sup>98</sup> Ishida, H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems. United States. Patent US5543516A, August 6, 1996.

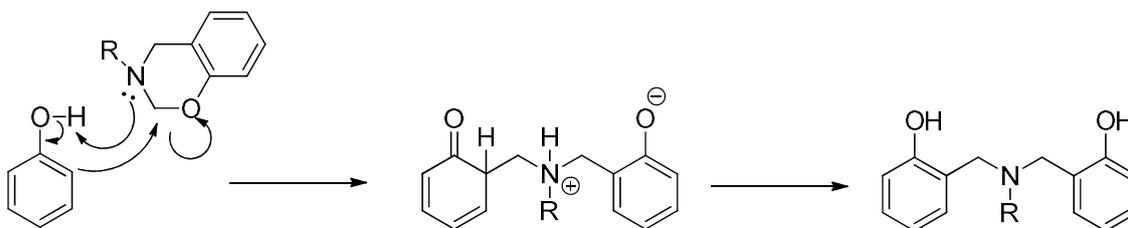
<sup>99</sup> Liu, J. P. PhD. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1994.

## REACCIONES SECUNDARIAS

El principal inconveniente de estas rutas sintéticas son los rendimientos bajos como consecuencia de las reacciones secundarias que conducen a la formación de oligómeros. Varios factores desencadenan la formación de oligómeros, entre ellos, los más comunes son:

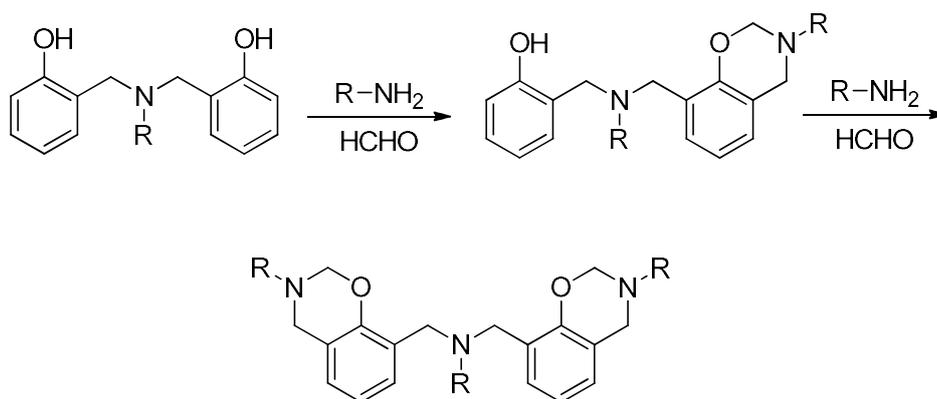
- Los *reactivos de partida* donde las relaciones estequiométricas, así como la naturaleza y posición de los sustituyentes desempeñan un papel crítico.
- El *medio de reacción* como la temperatura, el tipo de disolvente y el tiempo de reacción.

La apertura del anillo de oxazina puede ser acelerada a través de un proceso autocatalítico, donde los monómeros pueden reaccionar con el fenol de partida si poseen posiciones *orto* o/y *para* libres iniciando la formación de dímeros, trímeros, ...<sup>100</sup> (**Esquema 37**).



**Esquema 37.** Apertura del anillo de benzoxazina con el reactivo de partida.

Estos dímeros pueden reaccionar con la amina primaria y el paraformaldehído formando oligómeros que no contienen en su estructura grupos fenol, por ejemplo, bisbenzoxazinas (**Esquema 38**).



**Esquema 38.** Formación de subproductos.

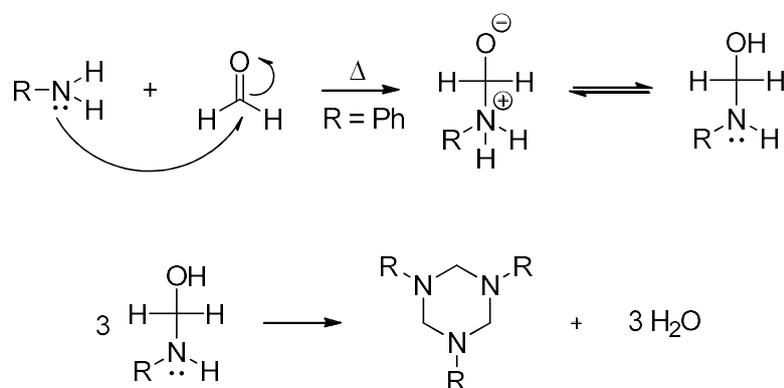
<sup>100</sup> Ishida, H.; Rodriguez, Y. *Polymer* **1995**, *36*, 3151-3158.

La polaridad de los disolventes es también importante ya que se ha reportado que los disolventes polares provocan la formación de oligómeros, afectando al rendimiento de la reacción. Los disolventes no polares son supuestamente mejores opciones para obtener un alto rendimiento.<sup>101</sup> Ishida informó que era preferible la utilización de disolventes no polares de alto punto de ebullición en comparación de disolventes polares de alto punto de ebullición.<sup>102</sup> Los disolventes no polares de bajo punto de ebullición no son favorables debido a la pobre solubilidad de las aminas aromáticas.

### 2.1.4.1. Métodos alternativos

Con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción existen métodos alternativos a los anteriores mencionados que minimizan la formación de oligómeros y superan algunas incompatibilidades de los grupos funcionales.

Ishida *et al.* en 1999 describieron la formación de 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina como intermedio en la síntesis de benzoxazinas aromáticas.<sup>97</sup> Este intermedio se produce al calentar una cantidad estequiométrica de paraformaldehído y anilina (**Esquema 39**).



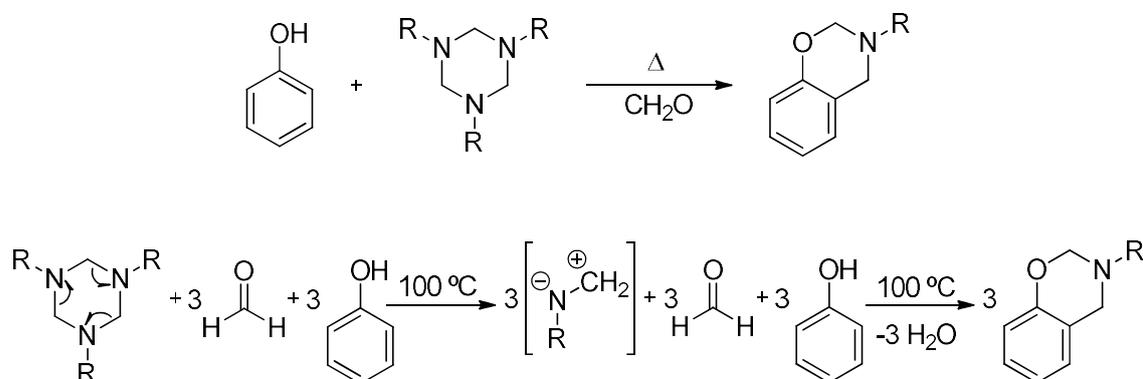
**Esquema 39.** Síntesis de la 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina.

Actualmente, el método más utilizado en la preparación de monómeros de monobenzoxazinas o bisbenzoxazinas consiguiendo mejores rendimientos, se basa en la reacción de derivados fenólicos aromáticos, paraformaldehído y la triazina, previamente sintetizada, sin la necesidad de utilizar disolvente o en presencia de disolventes de baja

<sup>101</sup> Liu J. P.; Ishida H. *Polym. Polym. Compos.* **2002**, *10*, 191–204.

<sup>102</sup> Agag, T.; Ishida H. *Polymer* **2009**, *50*, 5940–5944.

polaridad como tolueno, xileno o 1,4-dioxano que minimizan la formación de oligómeros (Esquema 40).



Esquema 40. Síntesis de benzoxazinas a partir de triazina.

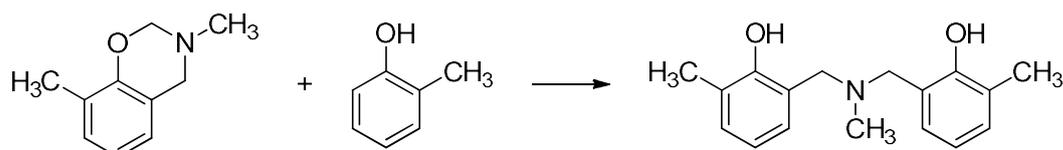
### 2.1.5. Mecanismo de polimerización de las Bzs

Generalmente, las polibenzoxazinas se sintetizan por inducción térmica de las 1,3-benzoxazinas por apertura del anillo de oxazina (ROP) alrededor de unos 220 °C. Estas temperaturas tan elevadas constituyen uno de los principales inconvenientes para sus aplicaciones futuras debido al alto coste energético requerido y la posible evaporación o sublimación de los materiales de partida, así como la descomposición de productos finales. Por lo tanto, la reducción de la temperatura de curado es muy interesante para aplicaciones industriales y para lograr conseguir este objetivo es muy importante adquirir un buen conocimiento del mecanismo de reacción de polimerización.

Para comprender el mecanismo de polimerización de las benzoxazinas es necesario conocer la estructura química del anillo de oxazina. El modelo molecular muestra que el anillo de oxazina tiene una conformación de semisilla distorsionada que provoca una tensión en el anillo resultando que en ciertas condiciones puede conllevar a una apertura del anillo. Debido a la basicidad tanto del nitrógeno como del oxígeno ambos pueden actuar como posibles puntos de iniciación de la polimerización y, por ello, se ha propuesto una activación catiónica de la apertura del anillo.

### 2.1.5.1. Polimerización térmica catiónica

En primer lugar, la reacción de apertura del anillo de benzoxazinas fue reportada por Burke *et al.* en 1965 demostrando que las 1,3-benzoxazinas reaccionan preferentemente con las posiciones *orto* libres del anillo fenólico, formando un compuesto con una estructura puente de base de Mannich (**Esquema 41**).<sup>92</sup>

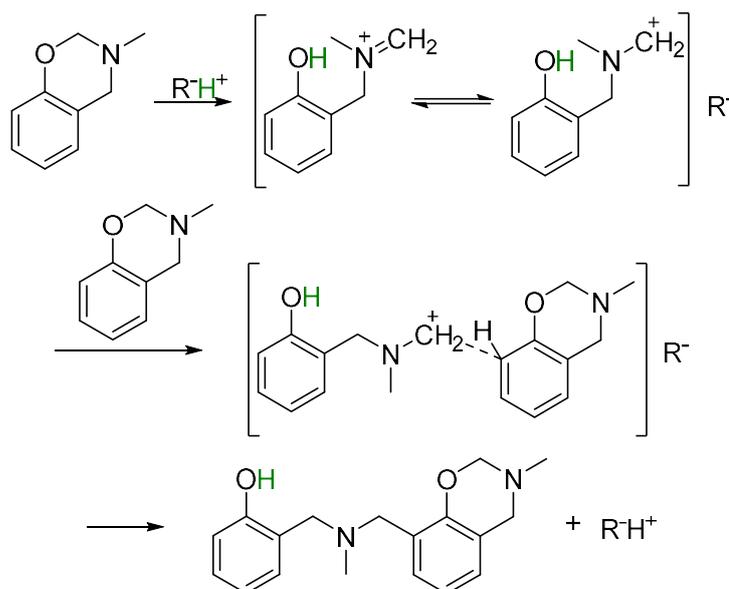


**Esquema 41.** Reactividad de monobenzoxazinas con o-cresol.

Además, Riess *et al.* confirmaron la alta reactividad de la posición *orto* mediante estudios cinéticos utilizando como catalizador 2,4-di-*tert*-butilfenol.<sup>103</sup> En 1999, Dunkers *et al.* sugirieron un mecanismo de polimerización catiónico por apertura del anillo de oxazina.<sup>104</sup> Primero, el oxígeno es protonado por una cantidad catalítica de ácido ( $R-H^+$ ) que causa una apertura del anillo y forma un ion iminio. A continuación, el grupo metileno cargado es atacado por el átomo de carbono de la posición *orto* del anillo alcoxifenilo y ocurre una sustitución aromática electrofílica. Este mecanismo no explica la influencia de la acidez de los catalizadores utilizados, aunque es un factor importante qué tipo de intermedio reactivo se forma (**Esquema 42**).

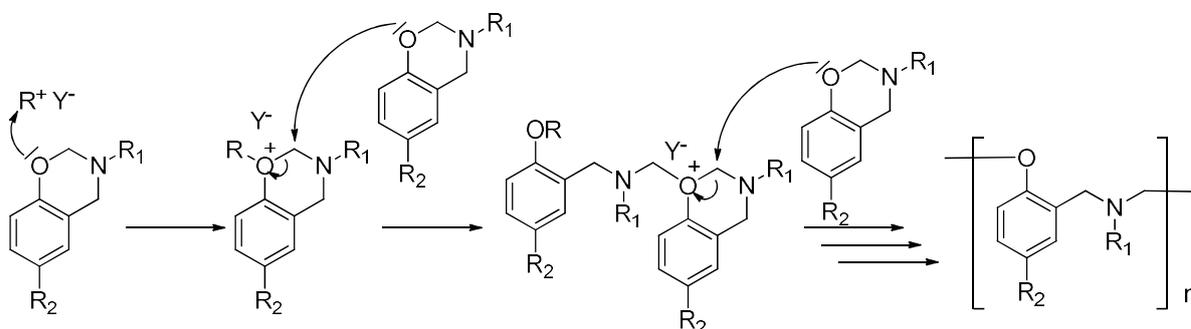
<sup>103</sup> Riess, G.; Schwob, J. M.; Guth, G.; Roche, M.; Lande, B. *Advances in Polymer Synthesis*; Culbertson, B. M., McGrath, J. E., Eds.; Plenum: New York, 1986.

<sup>104</sup> Dunkers, J.; Ishida, H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1913-1921.



**Esquema 42.** Mecanismo de polimerización catiónica de una benzoxazina monofuncional.

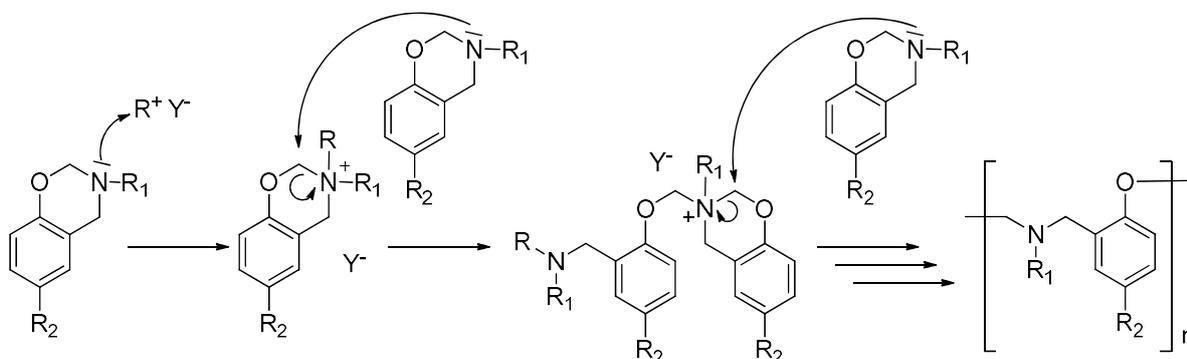
Ishida y Wang propusieron tres tipos de mecanismos diferentes basándose en el estudio de  $PCl_5$  como iniciador de varias benzoxazinas.<sup>105</sup> Debido a la basicidad de los átomos de oxígeno y nitrógeno, y la alta presencia de carga negativa en el átomo de O (O, -0.311; N, -0.270) propusieron que el oxígeno en el anillo de oxazina actuaría como un punto de iniciación, tras el ataque de un iniciador catiónico, formando iones oxonios cíclicos terciarios. Entonces, se produce una inserción de otro monómero donde el oxígeno de otra oxazina ataca al grupo metileno contiguo al ion oxonio y el monómero se integra en la estructura por apertura del anillo, dando lugar a una estructura base de Mannich tipo fenoxi. Inmediatamente, el oxígeno atacante se convierte en un ion oxonio que conduce a la propagación de la polimerización (Mecanismo A, **Esquema 43**).



**Esquema 43.** Mecanismo A de polimerización catiónica de una benzoxazina donde el átomo de O actúa como punto de iniciación y propagación (Tipo I, estructura tipo fenoxi) según Ishida *et al.*<sup>105</sup>

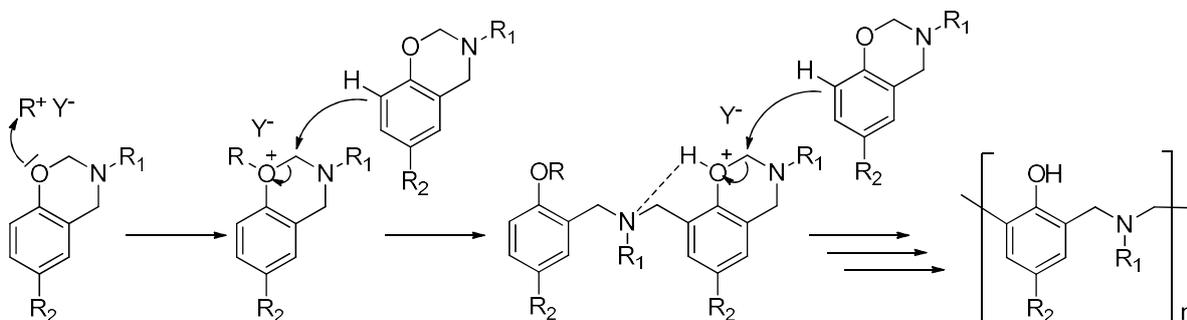
<sup>105</sup> Wang, Y. X.; Ishida, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2839-2847.

Además, estos autores proponen una ruta de polimerización alternativa similar al mecanismo A pero actuando el átomo de N como sitio de iniciación y propagación, conduciendo también a la formación de una estructura de la polibenzoxazina base de Mannich tipo fenoxi (Tipo I) (**Esquema 44**).



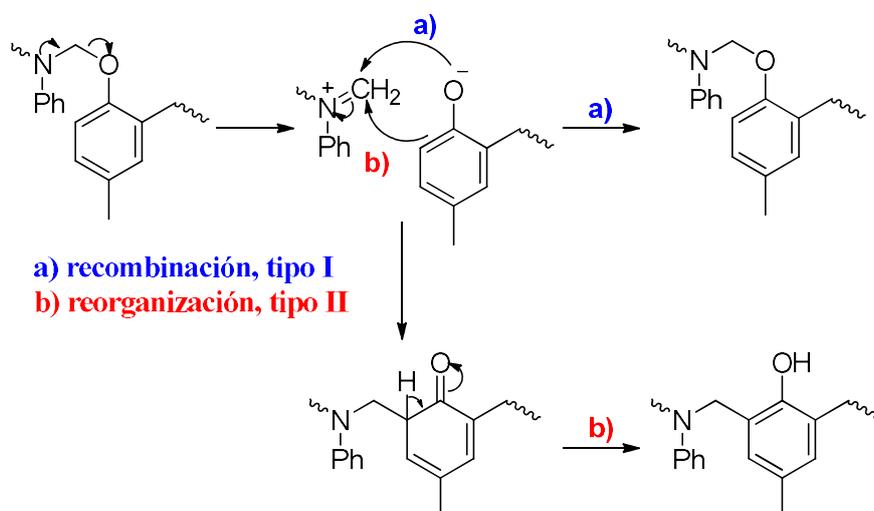
**Esquema 44.** Mecanismo A de polimerización catiónica de una benzoxazina donde el átomo de N actúa como sitio de iniciación y propagación (Tipo I, estructura tipo fenoxi) según Ishida *et al.*<sup>105</sup>

La posición *orto* del anillo alcoxifenilo es altamente reactiva para participar en la polimerización térmica de las benzoxazinas debido al grupo fenóxido adyacente. Por lo tanto, Ishida y Wang propusieron que, tras la iniciación por un iniciador catiónico, la propagación también puede proceder mediante la inserción de los monómeros a través de la posición *orto* libre del anillo alcoxifenilo de otro monómero atacando al grupo metileno adyacente al átomo de oxígeno cargado positivamente, produciendo un polímero con una estructura de base de Mannich tipo fenólica (Tipo II). Además, en este caso, la polimerización se propaga a través de carbocationes estables. El catión oxonio intermedio está estabilizado por enlaces de hidrógeno intramoleculares, lo que podría conducir a la formación de polímeros de más alto peso molecular. Este mecanismo B se ilustra en el **Esquema 45**.



**Esquema 45.** Mecanismo B de polimerización catiónica de benzoxazinas (Tipo II, estructura tipo fenólica) según Ishida *et al.*<sup>105</sup>

En 2008, Sudo *et al.* descubrieron una nueva vía en la polimerización de *N*-fenilbenzoxazinas. El primer paso conocido es la formación de un polímero de cadena principal con un enlace N,O-acetal (Tipo I), seguidamente por calentamiento se produce una ruptura heterolítica formándose el ion iminio y la estructura fenóxida correspondiente. Ambas partes pueden recombinarse y formar la estructura inicial (**Esquema 46, a**) o el ion iminio puede reaccionar con la posición *orto* de la estructura fenóxida. Debido a la reorganización del protón en posición *orto*, los seis miembros del anillo se rearomatizan y se forma la estructura estable fenólica (Tipo II) (**Esquema 46, b**).<sup>106</sup>

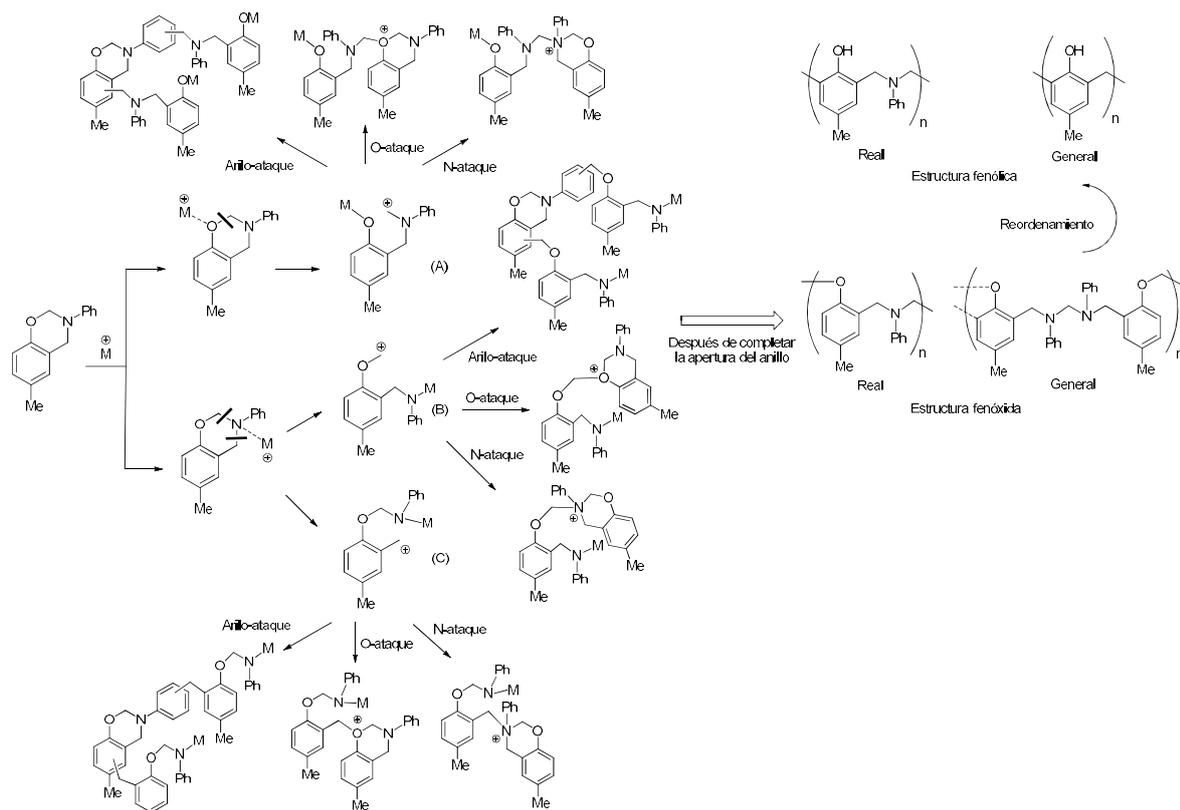


**Esquema 46.** Reorganización de la cadena principal de polibenzoxazinas de Tipo I a Tipo II.

Unos años después, en nuestro grupo de investigación Liu *et al.*<sup>107</sup> propusieron un esquema mecanístico detallado para la polimerización de 1,3-benzoxazinas. Dividieron el proceso en tres pasos generales: En primer lugar, la especie catiónica, concretamente en este caso, el catión metálico se coordina con el oxígeno o el átomo de nitrógeno dando lugar a la formación de tres intermedios diferentes. Cada uno de estos tres intermedios podría participar en una reacción electrofílica que podría ocurrir a través de un ataque del oxígeno, del nitrógeno o de la estructura benzénica de una benzoxazina adicional y, por último, la estructura formada podría reorganizarse. Como era de esperar, el esquema propuesto no conduce a una sola estructura polimérica, sino más bien a una variedad de diferentes estructuras (**Esquema 47**).

<sup>106</sup> Sudo, A.; Kudoh, R.; Nakayama, H.; Arima, K.; Endo, T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9030-9034.

<sup>107</sup> Liu, C.; Shen, D.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schönfeld, R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4616-4622.



Esquema 47. Propuesta del esquema mecanístico general para la polimerización de benzoxazinas por apertura del anillo.<sup>107</sup>

## 2.1.6. Estudios sobre la reducción de la temperatura de polimerización

Como se ha mencionado anteriormente el principal inconveniente para poder implantar comercialmente las polibenzoxazinas es la baja reactividad de los monómeros de benzoxazinas debido a la gran estabilidad del anillo de oxazina, requiriendo altas temperaturas para lograr la polimerización.<sup>108,109</sup>

Existen dos enfoques principales para superar las altas temperaturas necesarias para la polimerización por apertura del anillo (ROP) de los monómeros de benzoxazina. La primera estrategia consiste en el uso de catalizadores ácidos u otras especies que puedan conducir a la formación del catión en el anillo de oxazina. La siguiente estrategia reside en la modificación estructural de las benzoxazinas que sean capaces de autocatalizar el proceso.

### 2.1.6.1. Uso de catalizadores

Riess *et al.* demostraron la alta reactividad de las posiciones *orto* siguiendo la cinética de polimerización de benzoxazinas monofuncionales iniciada con 2,4-di-*tert*-butilfenol como catalizador.<sup>103</sup> Dunkers e Ishida estudiaron la velocidad de reacción de la polimerización de la dihidro-3,6-dimetil-2*H*-1,3-benzoxazina a diferentes temperaturas (130 °C, 150 °C y 160 °C mediante espectroscopia FTIR, con un conjunto de catalizadores que van desde ácidos fuertes a ácidos carboxílicos débiles y alcoholes. Los catalizadores de este estudio fueron el ácido acético (pKa 4.75), el ácido adípico (pKa<sub>1</sub> 4.43 y pKa<sub>2</sub> 5.41), el ácido tricloroacético (pKa 0.70), el ácido trifluoroacético (pKa 0.23) y el *p*-cresol (pKa 10.2). Los estudios indicaron que la temperatura de curado de la benzoxazina con ácidos carboxílicos fuertes era inferior que la curada con ácidos carboxílicos débiles.<sup>104</sup> Por otro lado, la utilización de *p*-cresol como catalizador dio lugar a la apertura del anillo más rápido debido al carácter más ácido de éste.

Del mismo modo, Galià *et al.* analizaron el efecto de diferentes catalizadores y sus concentraciones con una monobenzoxazina basada en *p*-cresol. Observando que la acidez del fenol juega un papel importante en la reducción de la temperatura, un ejemplo, es el

<sup>108</sup> Takeichi, T.; Agag, T. *High Perform. Polym.* **2006**, *18*, 777-797.

<sup>109</sup> Yagci, T.; Kiskan, B.; Ghosh, N. N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5565-5576.

*p*-nitrofenol tal como se muestra en la **Tabla 10**, la temperatura de polimerización fue considerablemente más baja, hasta alcanzar incluso los 148 °C, al aumentar la concentración de catalizador.<sup>82</sup>

**Tabla 10.** Resultados de DSC de la benzoxazina basada en *p*-cresol con diferentes catalizadores.<sup>82</sup>

Catalizador	Radio Molar (%)	T <sub>p(peak)</sub> (°C)	AH (kJ/mol)
-	-	272	55
Phenol	10	267	46
<i>p</i> -metoxifenol	10	266	39
<i>p</i> -nitrofenol	10	220	86
	20	194	87
	30	170	81
	40	159	78
	50	148	81
1,12-dodecanedicarboxylic acid	10	238	69
BF <sub>3</sub> ·MEA	10	204	57

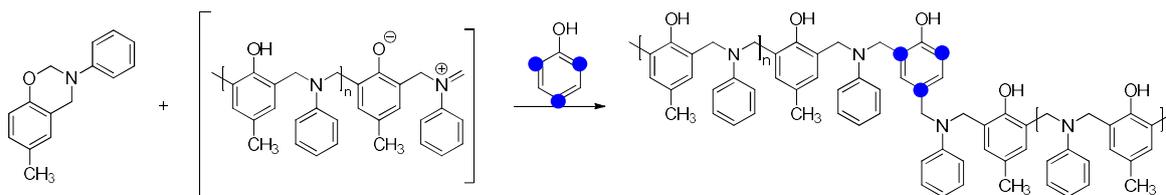
Recientemente, Yagci *et al.* han ampliado el estudio con diferentes fenoles a partir de la monobenzoxazina basada en *p*-cresol confirmando los resultados anteriormente comentados, a mayor carácter ácido menor temperatura de curado (**Tabla 11**).<sup>110</sup>

**Tabla 11.** Resultados de DSC la polimerización de la benzoxazina basada en *p*-cresol con diferentes fenoles como catalizadores.<sup>110</sup>

Catalizador	T <sub>p(onset)</sub> °C	T <sub>p(peak)</sub> °C	ΔH (kJ·mol <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
-	249	261	88.5
Fenol	234	251	72
<i>p</i> -cresol	210	234	280
Resorcinol	156	201	370
Floroglucinol	164	197	209
<i>p</i> -nitrofenol	150	178	175

Entre los fenoles del estudio fueron de gran interés el resorcinol y el floroglucinol debido a la alta reactividad de sus posiciones *orto* y *para* del anillo fenólico que favorece la formación de estructuras reticuladas (**Esquema 48**).

<sup>110</sup> Deliballi, Z.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Macromolecules* **2020**, 53, 7, 2354-2361.



**Esquema 48.** Formación de polibenzoxazinas con alto peso molecular.

Otro enfoque para promover la polimerización por apertura del anillo es el uso de ácidos de Lewis como catalizadores. Los catalizadores  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$  y  $\text{TiCl}_5$  resultan eficaces polimerizando benzoxazinas a temperaturas moderadas, pero obteniendo bajas conversiones. Los polímeros resultantes fueron interesantes al mostrar altos valores de  $T_g$  ( $\sim 200$  °C) y rendimiento de carbón ( $\sim 50$  %) a temperatura ambiente para la polimerización de benzoxazinas basadas en bisfenol A (**Tabla 12**).<sup>111</sup>

**Tabla 12.** Resultados de DSC y TGA de las polibenzoxazinas derivadas de bisfenol A con anilina, obtenidas con diferentes catalizadores.

Catalizador <sup>a</sup>	$T_g$ (°C)	$Y_c$ (800°C, %)
$\text{PCl}_5$	215	50.26
$\text{PCl}_3$	216	48.93
$\text{POCl}_3$	210	50.53
$\text{TiCl}_4$	222	61.78
Metaloporfirina	186	43.59
MeOTf	193	31.48
MeOTs	142	28.06
Ácido triflico	-	31.29
$\text{AlCl}_3$	186	44.50
Curado Térmico	177	28.56

<sup>a</sup> 5% de catalizador

Otras alternativas, son el uso de imidazoles como el 4-metilimidazole (EMI), el ácido sulfónico,<sup>106,112</sup> y estearatos metálicos como aceleradores ecológicos en benzoxazinas

<sup>111</sup> Wang, Y.-X.; Ishida, H. *Polymer* **1999**, *40*, 4563–4570.

<sup>112</sup> Rucigaj, A.; Alic, B.; Krajnc, M.; Sebenik, U. *Polym. Lett.* **2015**, *9*, 647-657.

basadas en cardanol, como es el caso del estearato de zinc(II) que muestra una reducción de la temperatura de curado de hasta 60 °C.<sup>113</sup>

Nuestro grupo de investigación también hizo una gran aportación en el estudio de catalizadores para reducir la temperatura de polimerización de benzoxazinas. Se estudiaron una gran variedad de catalizadores bifuncionales, algunos nuevos y otros previamente descritos en la literatura para comparar sus resultados en las condiciones de trabajo del grupo. Concretamente, se basaron los estudios en la polimerización de la monobenzoxazina derivada de *p*-cresol y anilina. Los resultados obtenidos para una selección de catalizadores se encuentran en la **Tabla 13**.<sup>114</sup> En dicha tabla se indica también como al utilizar catalizadores diferentes, la estructura del polímero final se ve modificada (proporción estructuras tipo fenoxi o fenólica, ver **Esquema 47**)

Entre los resultados obtenidos para los catalizadores ensayados, se encontró que el LiI es un catalizador bifuncional muy activo para la polimerización por apertura de anillo de benzoxazinas, lo que resulta en una disminución de la temperatura de polimerización de 72 °C, cuando se compara con la polimerización sin catalizador. Hasta el momento, es el catalizador más simple, estable y eficiente propuesto en la literatura para este tipo de procesos.

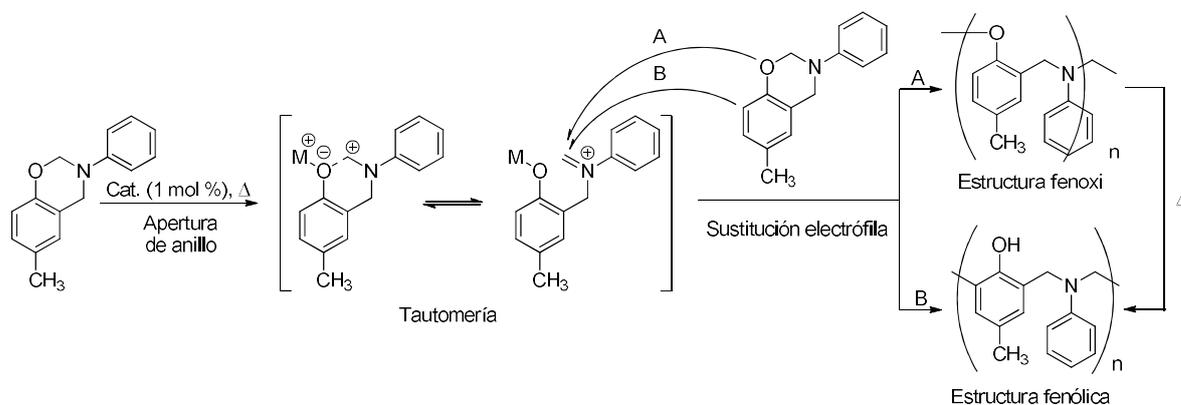
Se ha sugerido que el catión de litio actúa como un buen ácido de Lewis, especialmente eficaz respecto a los átomos de oxígeno, activando la benzoxazina para su apertura. Por otro lado el anión I<sup>-</sup> es un buen nucleófilo que además presenta excelentes propiedades como grupo saliente de modo que puede actuar en catálisis nucleófila promoviendo la apertura del anillo de oxazina y siendo desplazado en una segunda etapa por el ataque nucleófilo de la segunda unidad de benzoxazina.

---

<sup>113</sup> Sharma, P.; Kumar, D.; Roy, P. R. *Polymer*. **2018**, *138*, 343-351.

<sup>114</sup> Liu, C.; Shen, D.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schönfeld, R. *Polymer* **2013**, *54*, 2873-2878.

**Tabla 13.** Estudios de conversión (RMN) y temperaturas de polimerización (DSC) de la benzoxazina derivada de *p*-cresol y anilina en la presencia de varios catalizadores.



Cat.	150 °C, 0.5 h conversión (%) <sup>a</sup>	150 °C, 5 h ratio <sup>b</sup>	T <sub>p(onset)</sub> (°C) <sup>c</sup>	T <sub>p(peak)</sub> (°C) <sup>d</sup>
No cat.	<5	- <sup>e</sup>	262	269
LiI	100	3.0	180	197
EMI	<5	- <sup>e</sup>	243	253
PTS·H <sub>2</sub> O	57	1.9	198	218
Zn(OTf) <sub>2</sub>	80	2.5	168	199
FeCl <sub>3</sub>	73	2.5	175	197
NH <sub>4</sub> I	56	1.5	196	215
ZnCl <sub>2</sub>	54	2.0	198	215
CuCl <sub>2</sub>	53	1.9	195	215

<sup>a</sup> Determinado por <sup>1</sup>H-RMN en DMSO-d<sub>6</sub>. <sup>b</sup> Sólo se indican los casos en que la conversión es del 100%. Relación de estructura fenólica y fenoxi, unidades CH<sub>2</sub> determinadas por <sup>1</sup>H-RMN en DMSO-d<sub>6</sub>. <sup>c</sup> Temperatura de inicio de la polimerización exotérmica determinada por DSC (10 °C/min). <sup>d</sup> Temperatura máxima de polimerización exotérmica determinada por DSC (10 °C/min). <sup>e</sup> La conversión del monómero fue inferior al 100 % en estas condiciones.

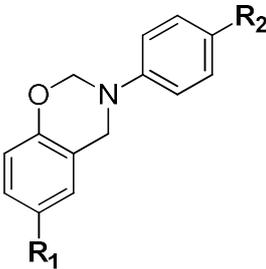
### 2.1.6.2. Autocatálisis

Los estudios realizados con varias benzoxazinas sugieren que la capacidad de apertura del anillo de oxazina depende de la basicidad de los átomos de oxígeno y nitrógeno. Por lo tanto, una forma alternativa de reducir la temperatura de polimerización consiste en diseñar monómeros de benzoxazinas que tengan grupos funcionales capaces de influir en la basicidad de los átomos heterocíclicos.

Monoley *et al.* analizaron por RMN la importancia de la naturaleza de los efectos electrónicos de los sustituyentes en la estabilidad del anillo de oxazina en solución acuosa en una serie de derivados de 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina y 3,4-dihidro-2H-1,3-piridooxazina.<sup>115</sup>

Recientemente Ronda *et al.*<sup>116</sup> han descrito la influencia de los sustituyentes con diferentes caracteres electrónicos en una amplia gama de derivados de 3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina sobre la temperatura de polimerización (**Tabla 14**). Los resultados mostraron que los grupos electroatrayentes en las posiciones del anillo fenólico causan una disminución significativa en la temperatura de polimerización. En el caso de utilizar grupos electrodonadores no observaron cambios notables en la temperatura de polimerización. No obstante, de estos estudios no pueden derivarse pruebas concluyentes mecanísticas sobre las razones del comportamiento observado.

**Tabla 14.** Estudio del efecto de los sustituyentes en derivados de 3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina en la temperatura de polimerización.<sup>116</sup>



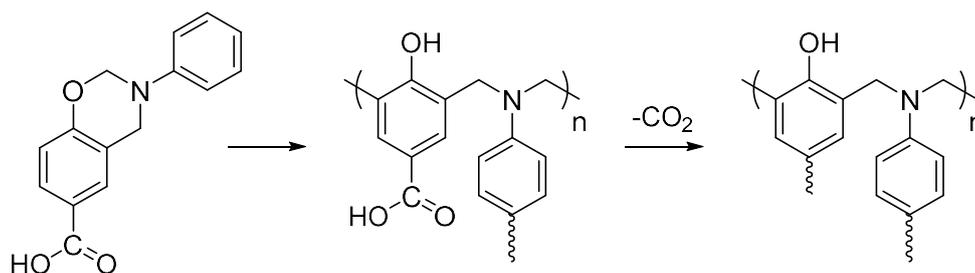
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>T<sub>p(peak)</sub> (°C)</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>T<sub>p(peak)</sub> (°C)</b>
	H	H	262	H	OCH <sub>3</sub>	266
	OCH <sub>3</sub>	H	262	H	NO <sub>2</sub>	289
	CH <sub>3</sub>	H	273	H	Cl	274
	NO <sub>2</sub>	H	201	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	254
	CHO	H	232	OCH <sub>3</sub>	Cl	274
	CH <sub>2</sub> OH	H	223	Cl	Cl	269
	Cl	H	274	Cl	OCH <sub>3</sub>	257

Ronda *et al.* describieron la utilización de diferentes monómeros de benzoxazinas que contenían grupos -COOH.<sup>117</sup> Es conocido que la utilización de grupos ácidos reduce drásticamente la temperatura de polimerización ( $T_p \sim 160$  °C), pero existen algunos inconvenientes ya que en estos casos se produce la descarboxilación parcial durante la polimerización provocando en el material final poros debido a la liberación de CO<sub>2</sub>, impactando en sus propiedades y reduciendo drásticamente sus aplicaciones (**Esquema 49**).

<sup>115</sup> Moloney, G. P.; Craik, D. J.; Iskander, M. G. *J. Pharm. Sci.*, **1992**, *81*, 692.

<sup>116</sup> Andreu, R.; Reina, J. A.; Ronda, J. C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3353-3366.

<sup>117</sup> Andreu, R.; Reina, J. A.; Ronda, J. C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6091-6101.



**Esquema 49.** Descarboxilación y reticulación de benzoxazinas.

Aunque la utilización de grupos ácidos reduce fácilmente las temperaturas de ROP, la utilización de ácidos provoca la formación de dímeros, trímeros u oligómeros de bajo peso molecular. Por lo tanto, la temperatura sigue siendo inevitable para conseguir una polimerización eficaz y obtener materiales con alto peso molecular.

Yagci *et al.* demostraron que la modificación de resinas novolocas con benzoxazinas produce una reducción significativa de la temperatura de curado de estas últimas y aumentan la densidad de entrecruzamiento mejorando las propiedades de inflamabilidad.<sup>110</sup>

### 2.1.7. Propiedades reticulantes

La polimerización por apertura del anillo de las monobenzoxazinas produce una red covalente reticulada con la presencia principalmente de estructuras de puente de metileno de tipo Mannich. No obstante, el grado de polimerización y la densidad de reticulación de estos polímeros son bajos, probablemente por la formación durante el proceso de enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares que desactivan el anillo fenólico para reacciones posteriores.<sup>118,119</sup> Por otro lado, los enlaces de hidrógeno son suficientemente fuertes para limitar la movilidad de las cadenas y contribuir a la rigidez de los oligómeros o polímeros finales, lo que provoca que muestren valores altos de  $T_g$ . Con el fin de aumentar la densidad de entrecruzamiento es común el uso de bisbenzoxazinas obtenidas a partir de difenoles o diaminas (**Esquema 50**).<sup>120,121,122</sup>

<sup>118</sup> Bai, Y.; Yang, P.; Song, Y.; Zhu, R. Q.; Gu, Y. *RSC. Adv.* **2016**, 6, 45630-45635.

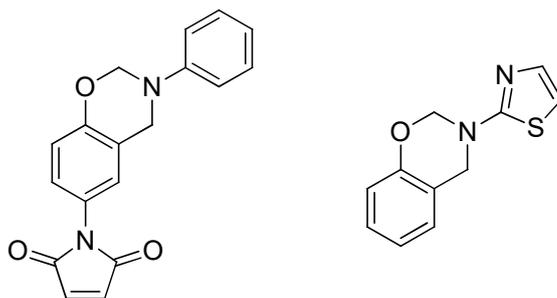
<sup>119</sup> Zeng, K.; Huang, J. Y.; Ren, J. W.; Ran, Q. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, 220, 1800340.

<sup>120</sup> Ishida, H.; Agag, T. *Handbook of Benzoxazine Resins*; Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2011.

<sup>121</sup> Ishida, H.; Froimowicz, P. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*; Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2017.

<sup>122</sup> Rishwana, S. S.; Pitchaimari, G.; Vijayakumar, C. T. *High Perform. Polym.* **2016**, 28, 466-478.

Además, se han desarrollado estrategias adicionales para lograr aumentar la densidad de reticulación, como la incorporación en los monómeros de grupos funcionales adicionales (como imidas),<sup>123,124</sup> otros grupos polimerizables<sup>125,126,127</sup> y partes inorgánicas (monómeros híbridos (silsesquioxano,  $\text{RSiO}_{1.5}$ ).<sup>128,129</sup> También se ha estudiado la copolimerización con otras resinas de alta densidad de enlace entrecruzado<sup>130</sup> o la incorporación de aditivos que aumentan los enlaces externos de hidrógeno (**Figura 45**).<sup>131</sup>



**Figura 45.** Ejemplos de benzoxazinas modificadas con un grupo imida (izquierda) y un grupo tiazol (derecha) polimerizable.

En general, las monobenzoxazinas después del curado térmico dan pequeños oligómeros débilmente reticulados con pesos moleculares generalmente por debajo de 2000 Da. Por esta razón no se utilizan para la preparación de materiales estructurales, a pesar de que su síntesis y purificación sea más sencilla y presenten mayor versatilidad en comparación con las bisbenzoxazinas comerciales. La reacción de reticulación en la polimerización de monobenzoxazinas procede a través del ataque electrofílico de la estructura del anillo de oxazina abierto de una benzoxazina con la posición *orto* libre (sitio más activado y preferido) y posiciones *para* del anillo fenólico de monómeros vecinos (**Esquema 50**).<sup>120</sup> La

<sup>123</sup> Jin, L.; Agag, T.; Ishida, H. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 354-363.

<sup>124</sup> Yan, C.; Fan, X.; Li, J.; Shen, S.Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 2778-2787.

<sup>125</sup> Shan, F.; Ohashi, S.; Erlichman, A.; Ishida, H. *Polymer* **2018**, *157*, 38-49.

<sup>126</sup> Wang, Y.; Kou, K.; Li, Z.; Wu, G.; Zhang, Y.; Feng, A. *High Perform. Polym.* **2016**, *28*, 1235-1245.

<sup>127</sup> Huang, C. C.; Lin, C.H.; Dao, S.A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 74874-74880.

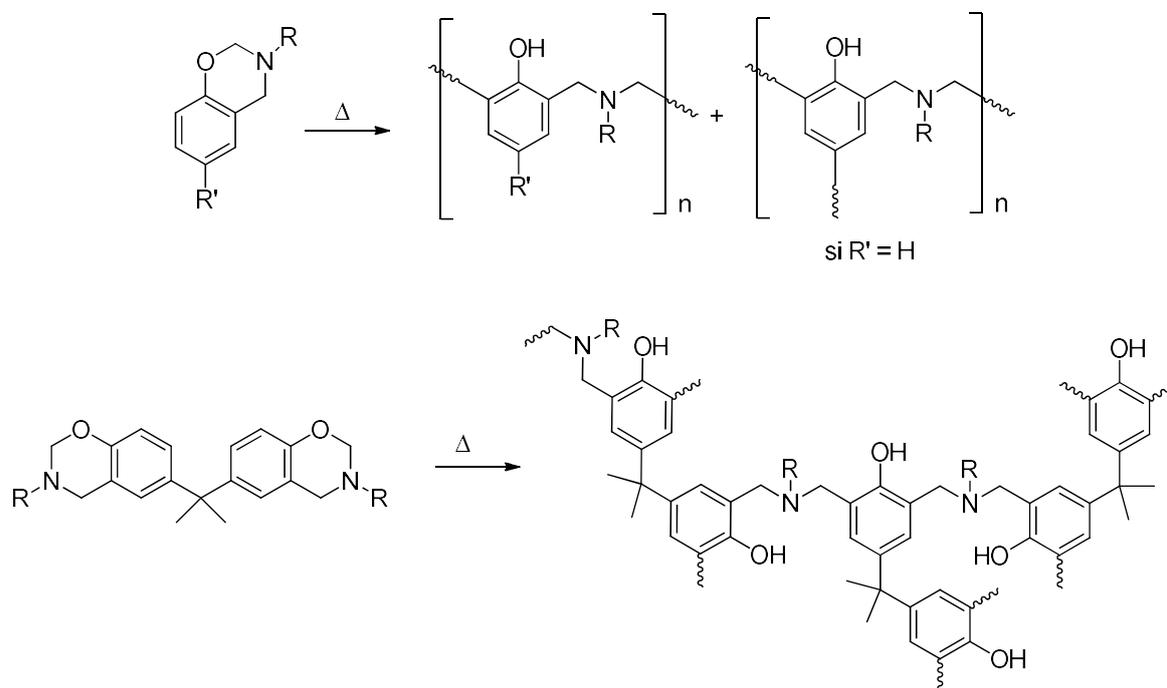
<sup>128</sup> Chen, W. C.; Kuo, S.W. *Macromolecules* **2018**, *51*, 9602-9612.

<sup>129</sup> Gunasekaran, S. G.; Arivalagan, V.; Stephen, L. D.; Dharmendirakumar, M. *J. Nanosci. Nanotech.* **2017**, *17*, 5271-5283.

<sup>130</sup> Choi, S. W.; Park, J. O.; Pak, C.; Choi, K. H.; Lee, J. C.; Chang, H. *Polymers* **2013**, *5*, 77-111.

<sup>131</sup> Ipek, H.; Hacaloglu, J. *J. Polym. Res.* **2018**, *25*, 263.

reactividad de la posición *meta* no es tan favorecida, pero también se ha descrito a altas temperaturas y/o tiempos de polimerización muy largos.<sup>132</sup>

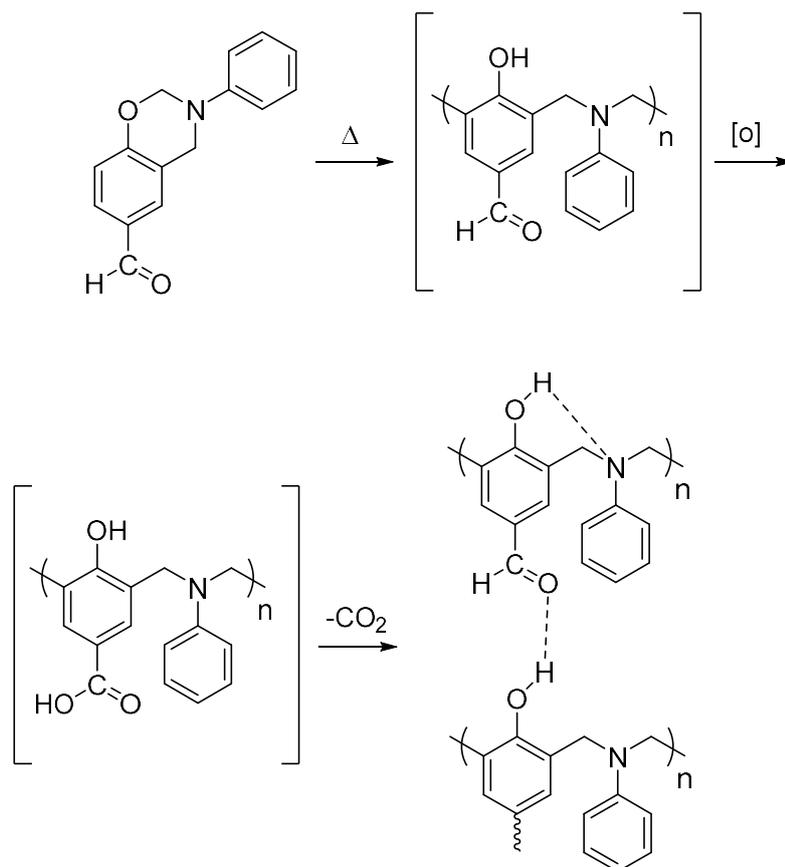


**Esquema 50.** Reticulación de mono- y bisbenzoxazinas.

Se han descrito estudios en los que la introducción del grupo aldehído en monobenzoxazinas incrementa la densidad de entrecruzamiento.<sup>133</sup> Durante el proceso de polimerización se produce la liberación de CO<sub>2</sub> debido a la oxidación y descarboxilación de los grupos aldehído produciendo vacantes en las posiciones *orto* y *para* que quedan disponibles para polimerizar. Asimismo, el aumento de enlaces de hidrógeno intermoleculares incrementa las interacciones del polímero (**Esquema 51**).

<sup>132</sup> Russell, V. M.; Koenig, J. L.; Low, H. Y.; Ishida, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1413-1425.

<sup>133</sup> Ran, Q. R.; Gu, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 171-1677.



**Esquema 51.** Estructuras de reticulación de benzoxazinas conteniendo aldehídos en su estructura.

Si se incorporan en los monómeros derivados de anilina u otros grupos aromáticos, éstos contribuyen al aumento de la densidad de reticulación,<sup>134</sup> efecto también estudiado previamente por Soto *et al.*<sup>135</sup>

### 2.1.8. Propiedades de las polibenzoxazinas

Las polibenzoxazinas muestran una serie de propiedades únicas que califican este tipo de resinas para aplicaciones especiales como adhesivos resistentes a las llamas, lo que les permite reemplazar otros materiales termoestables.<sup>86</sup>

Una de sus propiedades más apreciadas son los cambios volumétricos cercanos a cero durante la polimerización con alta integridad mecánica. Los materiales termoestables convencionales exhiben una contracción del 3-15%. En comparación, las estructuras de

<sup>134</sup> Shukla, S.; Lochab, B. *Polymer* **2016**, *99*, 684-694.

<sup>135</sup> Soto, M.; Hiller, M.; Oschkinat, H.; Koschek, K. *Polymers* **2016**, *8*, 278.

benzoxazina muestran una contracción de únicamente alrededor del 1% durante su polimerización.<sup>136</sup>

Otra característica interesante de estos materiales es la baja absorción de agua. Por ejemplo, las resinas fenólicas o epoxi comunes absorben agua hasta un 20 % en peso. En cambio, la polibenzoxazina basada en bisfenol-A y anilina está saturada con solo 1.9 % en peso y la basada en bisfenol-A y metilamina con un 1.3 % en peso.<sup>137</sup> Como consecuencia de la baja absorción de agua, la diferencia entre la  $T_g$  seca y la húmeda es pequeña, lo cual es un hecho importante considerando el campo de aplicación de estos polímeros.<sup>120</sup>

Otra propiedad destacable es el alto rendimiento de carbón de las polibenzoxazinas después de la combustión. Esta propiedad es especialmente interesante debido a la estricta regulación gubernamental de la inflamabilidad de los materiales por razones de seguridad. Un alto rendimiento de carbón implica que durante la combustión emergen fragmentos menos inflamables y de esta manera se impide la formación de llamas.<sup>120</sup> Otras propiedades remarcables descritas son alta  $T_g$ , y excelentes propiedades eléctricas.<sup>138</sup>

Pero además de las muchas características útiles de las polibenzoxazinas, existen algunos inconvenientes ya comentados como altas temperaturas de curado o también fragilidad. Por el momento, la industria no se siente especialmente atraída hacia la aplicación de polibenzoxazinas como resinas termoendurecibles de uso general debido a su pobre procesabilidad.<sup>86</sup>

---

<sup>136</sup> Ishida, H.; Low, H. Y. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1099-1106.

<sup>137</sup> Ishida, H.; Allen, D. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1019-1030.

<sup>138</sup> Nair, R. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 401-498.



## 2.2. Objetivos

### Hipótesis de trabajo

Tal y como se ha visto en la introducción, hoy en día, las polibenzoxazinas están recibiendo mucha atención como alternativa a las resinas fenólicas tradicionales a causa de sus propiedades mejoradas. Las polibenzoxazinas no sólo tienen las propiedades de las resinas fenólicas tradicionales, como buena resistencia química y excelente comportamiento térmico, como resistencia a la llama y alto rendimiento de carbón, sino que también muestran otras características interesantes como alta flexibilidad de diseño molecular, casi cero contracción al curar, muy baja absorción de humedad, bajas viscosidades de fusión y alta temperatura de transición vítrea.

Sin embargo, su implantación más amplia como materiales de referencia se ha visto obstaculizada por la lenta reactividad de los monómeros de benzoxazina que requieren altas temperaturas para lograr la polimerización (~ 250 °C).

*Hipótesis:* Un diseño adecuado de monobenzoxazinas mediante la introducción de sustituyentes apropiados puede permitir la reducción de la temperatura de polimerización y un aumento de la reticulación hasta hacerlas competitivas frente a las bisbenzoxazinas, las resinas de uso comercial actualmente, más difíciles de sintetizar, purificar y de menor flexibilidad estructural.

### Objetivos

El principal objetivo de este capítulo es el estudio del efecto electrónico de los sustituyentes en posiciones *para* y *meta* en el anillo fenólico de 1,3-benzoxazinas.

#### Parte A

En este apartado principalmente se profundizará en el conocimiento de diferentes aspectos del mecanismo de polimerización de benzoxazinas a través de un estudio sistemático de los efectos electrónicos de varios sustituyentes en diferentes posiciones del anillo de alcoxifenilo de benzoxazinas sobre la temperatura de polimerización.

## Parte B

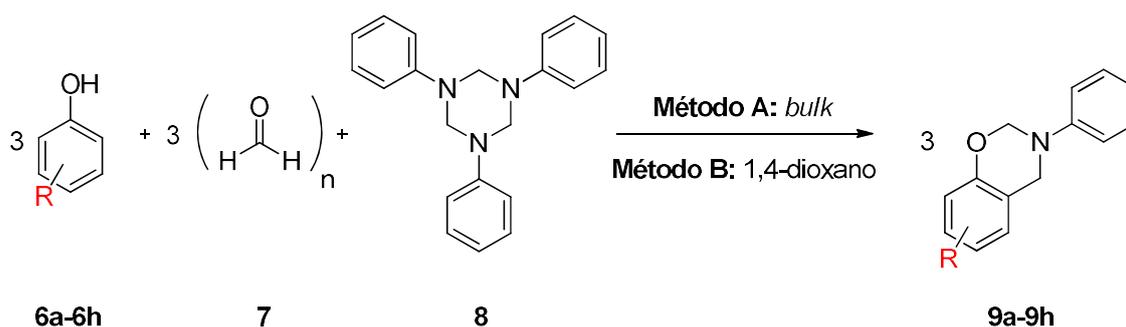
En este apartado se estudiará cómo la presencia de tres sustituyentes diferentes en las posiciones *meta* y *para* del anillo fenólico, manteniendo siempre la posición *orto* más activa disponible, afecta a la estabilidad térmica, el contenido en gel y la densidad de reticulación de los materiales finales. Hasta donde sabemos, no se han reportado estudios sobre la influencia de los sustituyentes en las posiciones *meta* de las monobenzoxazinas en las propiedades de los materiales finales.

## 2.3. Resultados y discusión

Con el principal propósito de estudiar el efecto de los sustituyentes en las posiciones *para* y *meta* del anillo alcoxifenilo de monómeros de 1,3-benzoxazinas sobre la temperatura de polimerización y las propiedades de los materiales finales, este capítulo está dividido en tres secciones. Primeramente, veremos la síntesis y caracterización de las monobenzoxazinas de interés para nuestros estudios. En la segunda sección, se examinará el efecto de los sustituyentes sobre la temperatura y el mecanismo de polimerización (Parte A de los objetivos) y, por último, se estudiarán las propiedades de los materiales resultantes (Parte B de los objetivos).

### 2.3.1. Síntesis y caracterización de benzoxazinas

En este capítulo, se describe la síntesis de un amplio conjunto de derivados de 3-fenil-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina (1,3-benzoxazina), un total de 20 benzoxazinas incluyendo 15 productos previamente no reportados. Todas las benzoxazinas fueron preparadas de acuerdo con los métodos descritos en la literatura por Ronda *et. al.*<sup>116</sup> En todos los casos fueron preparadas a través de la condensación de Mannich de fenoles sustituidos en las posiciones *para* o *meta* con paraformaldehído y 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (producto no comercial) en una relación molar 3:3:1 (**Esquema 52**).

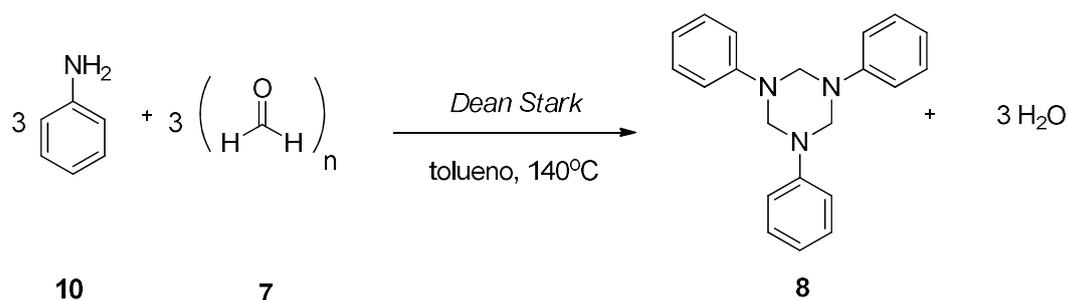


**Esquema 52.** Métodos sintéticos de monobenzoxazinas.

El uso de disolvente no fue necesario en la mayoría de los casos (**Método A**), sin embargo, cuando se producía una polimerización incontrolada durante la síntesis de las benzoxazinas fue necesaria la utilización de 1,4-dioxano a reflujo (**Método B**), logrando minimizar así el proceso de polimerización durante la síntesis. Estas condiciones permitieron trabajar a temperaturas de reacción inferiores en comparación con la metodología sin

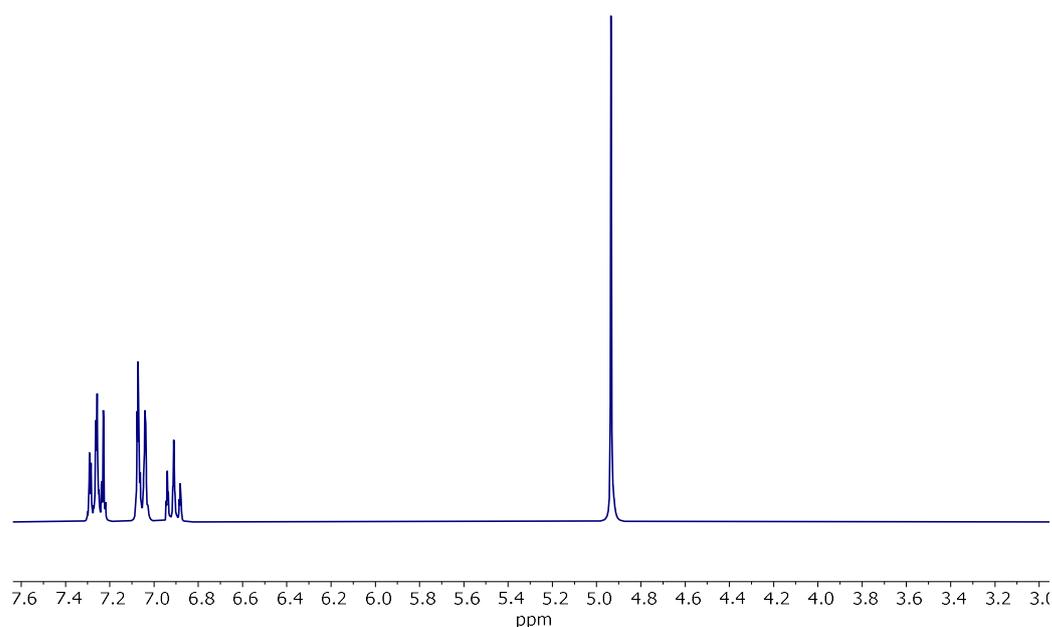
disolvente, sin embargo, se obtuvieron rendimientos más bajos con tiempos de reacción más largos (**Esquema 52**).

Previamente, siguiendo la metodología descrita en la literatura se sintetizó la triazina **8** a partir de anilina **10** y paraformaldehído **7** en una relación estequiométrica 1:1. Los compuestos se disolvieron en tolueno y la mezcla se llevó a reflujo en presencia de un *Dean Stark* hasta obtener los mL de H<sub>2</sub>O calculados para una conversión total. Tras finalizar la reacción se enfrió y se purificó por filtración con metanol frío (**Esquema 53**).<sup>97</sup>



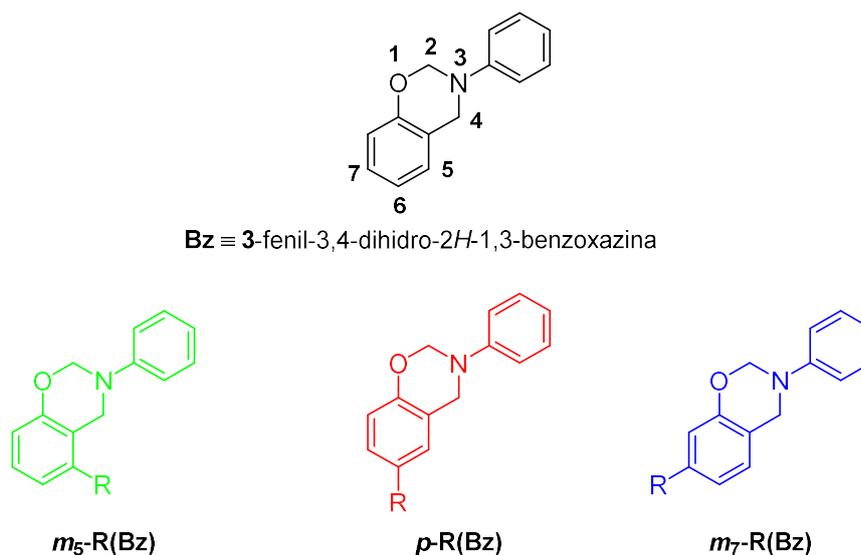
**Esquema 53.** Síntesis del reactivo **8**.

La caracterización del producto se realizó mediante <sup>1</sup>H-RMN, donde se puede apreciar la señal característica de los 6 protones del grupo metileno (N-CH<sub>2</sub>-N) del anillo de triazina a 4.91 ppm (**Figura 46**).



**Figura 46.** Espectro de resonancia de <sup>1</sup>H-RMN(250 MHz) del compuesto **8** en CDCl<sub>3</sub>.

Para identificar la amplia familia de benzoxazinas sintetizadas se nombraron con la nomenclatura  $p$ -R(Bz),  $m_5$ -R(Bz) y  $m_7$ -R(Bz), donde  $p$ ,  $m_5$  y  $m_7$  se refiere a la posición del sustituyente R en la posición *para* o *meta* del anillo de alcoxifenilo de la benzoxazina, respectivamente. La benzoxazina no sustituida 3-fenil-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina, se asigna como Bz (**Figura 47**).



**Figura 47.** Identificación de los monómeros.

En la **Tabla 15** se presentan los métodos y los rendimientos de las benzoxazinas sintetizadas.

Tabla 15. Benzoxazinas: métodos sintéticos y rendimientos.

Benzoxazina	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	Método	Rendimiento (%) <sup>a</sup>	Referencia
Bz, <b>9a</b>	H	H	H	A	60	116
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	A	71	116
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c</b>	H	OCH <sub>3</sub>	H	A	71	116
<i>p</i> -F(Bz), <b>9d</b>	H	F	H	A	50	- <sup>b</sup>
<i>p</i> -COOEt(Bz), <b>9e</b>	H	COOEt	H	A	85	- <sup>b</sup>
<i>p</i> -CF <sub>3</sub> (Bz), <b>9f</b>	H	CF <sub>3</sub>	H	B	57	- <sup>b</sup>
<i>p</i> -CN(Bz), <b>9g</b>	H	CN	H	A	28	139
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> (Bz), <b>9h</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	A	53	116
<i>m</i> <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b(m<sub>5</sub>)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	B	9	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b(m<sub>7</sub>)</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	B	46	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>5</sub>)</b>	OCH <sub>3</sub>	H	H	A	37	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>7</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>7</sub>)</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>		11	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>5</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>5</sub>)</b>	F	H	H	B	13	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>7</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>7</sub>)</b>	H	H	F		6	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>5</sub> -COOEt(Bz), <b>9e(m<sub>5</sub>)</b>	COOEt	H	H	A	11	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>7</sub> -COOEt(Bz), <b>9e(m<sub>7</sub>)</b>	H	H	COOEt		65	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>7</sub> -CF <sub>3</sub> (Bz), <b>9f(m<sub>7</sub>)</b>	H	H	CF <sub>3</sub>	B	18	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>7</sub> -CN(Bz), <b>9g(m<sub>7</sub>)</b>	H	H	CN	A	35	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> (Bz), <b>9h(m<sub>5</sub>)</b>	NO <sub>2</sub>	H	H	B	11	- <sup>b</sup>
<i>m</i> <sub>7</sub> -NO <sub>2</sub> (Bz), <b>9h(m<sub>7</sub>)</b>	H	H	NO <sub>2</sub>		8	- <sup>b</sup>

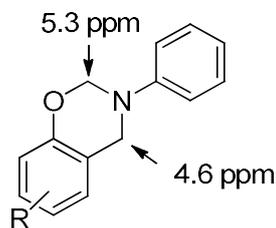
<sup>a</sup> Rendimiento aislado. <sup>b</sup> Productos nuevos recogidos en la publicación del grupo.<sup>140</sup>

Todas las reacciones fueron seguidas por <sup>1</sup>H-RMN tras la desaparición de la señal de los protones de los metilenos (-N-CH<sub>2</sub>-N) a 4.9 ppm en CDCl<sub>3</sub> de la triazina **8** y la aparición de las señales características, dos singletes de los grupos metileno del anillo de 1,3-oxazina que

<sup>139</sup> Qi, H.; Ren, H.; Pan, G.; Zhuang, Y.; Huang, F.; Du, L. *Polym. Adv. Technol.* **2009**, *20*, 268-272.

<sup>140</sup> Martos, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 20-27.

se observan alrededor de 4.6 ppm y 5.3 ppm en  $\text{CDCl}_3$ , correspondientes a  $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$  y  $\text{O-CH}_2\text{-N}$ , respectivamente (**Figura 48**).



**Figura 48.** Identificación de las señales más características de las benzoxazinas por  $^1\text{H-RMN}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

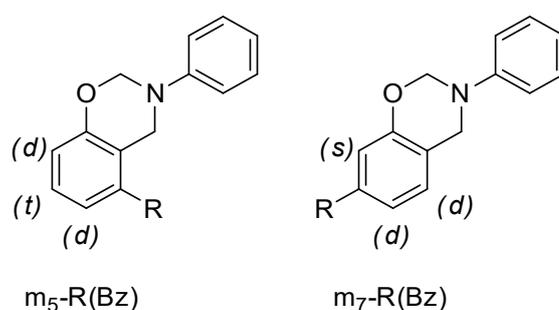
La mayoría de los compuestos fueron purificados por cromatografía en columna, a través de gel de sílice, excepto **9b** y **9d** que fueron recristalizados. Los compuestos ya descritos en la literatura se obtuvieron con rendimientos similares.<sup>116,139,140</sup>

Cuando se seleccionaron los fenoles *m*-monosustituídos como reactivos, se obtuvieron los dos isómeros posicionales, *m*<sub>5</sub> y *m*<sub>7</sub>-R(Bz) (**Tabla 15**). La separación y purificación de los isómeros se realizó por cromatografía en columna a través de gel sílice, lo que redujo los rendimientos de los productos aislados. En general, los rendimientos de las *m*-R(Bz) son más bajos que los de las *p*-R(Bz), a causa de su mayor reactividad debido a las posiciones libres *orto* y *para* del anillo fenólico que favorecen la formación de oligómeros.

Además, aparecieron algunos inconvenientes en el caso de la síntesis de algunas de las benzoxazinas en posiciones *meta*, por ejemplo, en el caso de la reacción con 3-metilfenol, se obtuvieron ambos isómeros, sin embargo, su separación no pudo lograrse por cromatografía en columna a través de gel sílice. La proporción de cada isómero en la mezcla se determinó por integración de los grupos metilenos del anillo de oxazina. En el proceso de purificación de *m*-NO<sub>2</sub>(Bz), se observó que los rendimientos obtenidos eran realmente bajos. Pudimos observar que *m*<sub>7</sub>-NO<sub>2</sub>(Bz) era inestable frente al gel de sílice utilizado en la cromatografía en columna y se recuperaba el fenol de partida (3-nitrofenol). Por último, en la preparación de los compuestos **9f(m<sub>7</sub>)** y **9g(m<sub>7</sub>)** que contienen los sustituyentes -CF<sub>3</sub> y -CN en posiciones *meta* en el anillo alcoxifenilo, sólo se obtuvo un isómero.

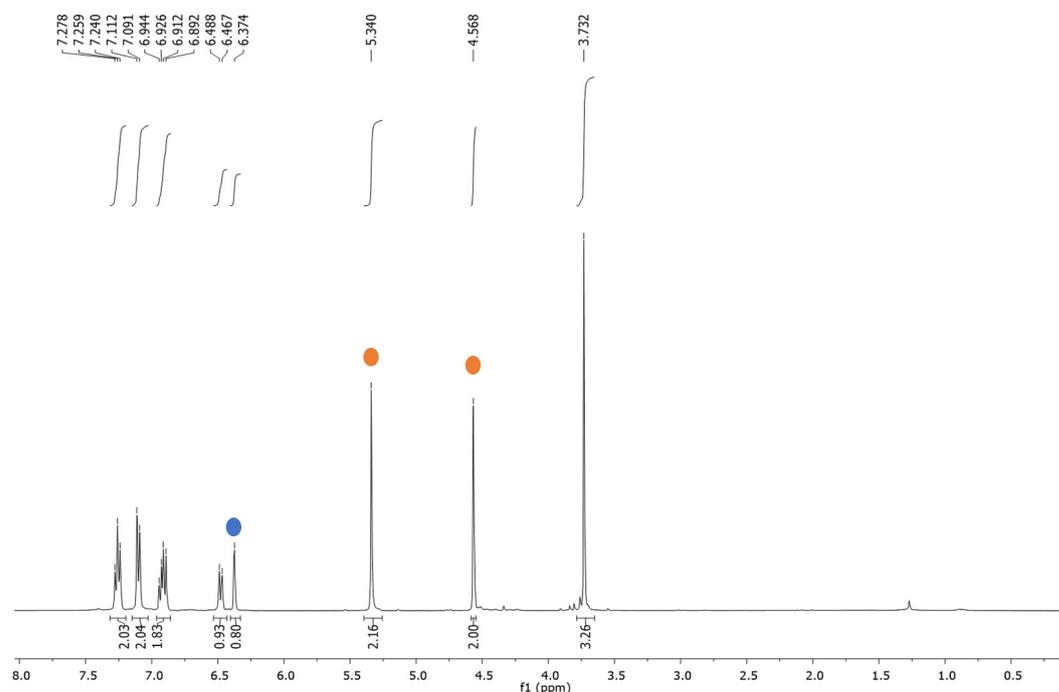
Todos los compuestos sintetizados se caracterizaron por  $^1\text{H-RMN}$  y FTIR, además, las nuevas benzoxazinas fueron analizadas por  $^{13}\text{C-RMN}$  y análisis elemental o espectroscopía de masas de alta resolución permitiendo confirmar sus estructuras.

La identificación de cada isómero en posición *meta* se realizó mediante  $^1\text{H}$ -RMN. La principal diferencia de los isómeros la podemos encontrar en la multiplicidad de los protones aromáticos del anillo alcoxifenilo (**Figura 49**). Ambas estructuras presentan dos dobletes, pero además, la benzoxazina  $m_5$ -R(Bz) presenta una señal con una multiplicidad de triplete y la  $m_7$ -R(Bz) una señal de tipo singlete (ver *Annex 2*).



**Figura 49.** Multiplicidad de los protones aromáticos del anillo alcoxifenilo de los isómeros *meta*.

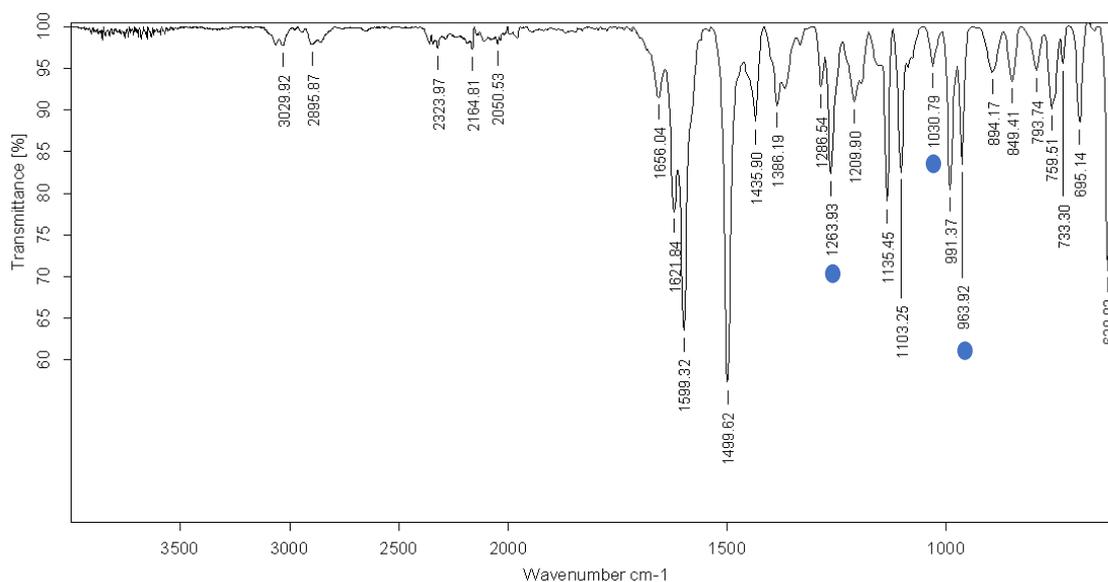
Como ejemplo de identificación de cada isómero en la **Figura 50** se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la benzoxazina **9c(m7)**. En el espectro se puede observar en la zona aromática un singlete que integra a un protón representativa del isómero  $m_7$ -R(Bz). Asimismo, se observan las dos señales características de los grupos metilenos del anillo de oxazina de Ar- $\text{CH}_2$ -N a 4.6 ppm y O- $\text{CH}_2$ -N a 5.3 ppm.



**Figura 50.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz) de **9c(m7)** en  $\text{CDCl}_3$ .

Para realizar una caracterización completa por RMN se realizaron diferentes experimentos bidimensionales de RMN, (2D). Se aplicó la técnica de COSY (*Correlation Spectroscopy*), un experimento de correlación homonuclear que permitió identificar los protones que están relacionados entre sí. Entre los experimentos de correlación heteronuclear se aplicaron las técnicas de HSQC (*Heteronuclear Simple Quantum Correlation*) y HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*). Los espectros de HSQC proporcionaron información acerca de la relación existente entre los núcleos de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  que se encuentran unidos directamente, y los espectros de HMBC entre los núcleos de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  que se encuentran a una distancia de 2 a 3 enlaces (ver *Annex 2*).

Los espectros IR mostraron las absorciones características de las estructuras de benzoxazinas entre  $1220\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento asimétrico de C-O-C), entre  $1020\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento simétrico de C-O-C) y entre  $920\text{-}965\text{ cm}^{-1}$  (modo de vibración del esqueleto del anillo cíclico de oxazina). Como ejemplo en la **Figura 51**, se muestra el espectro IR de la benzoxazina **9d(ms)**.

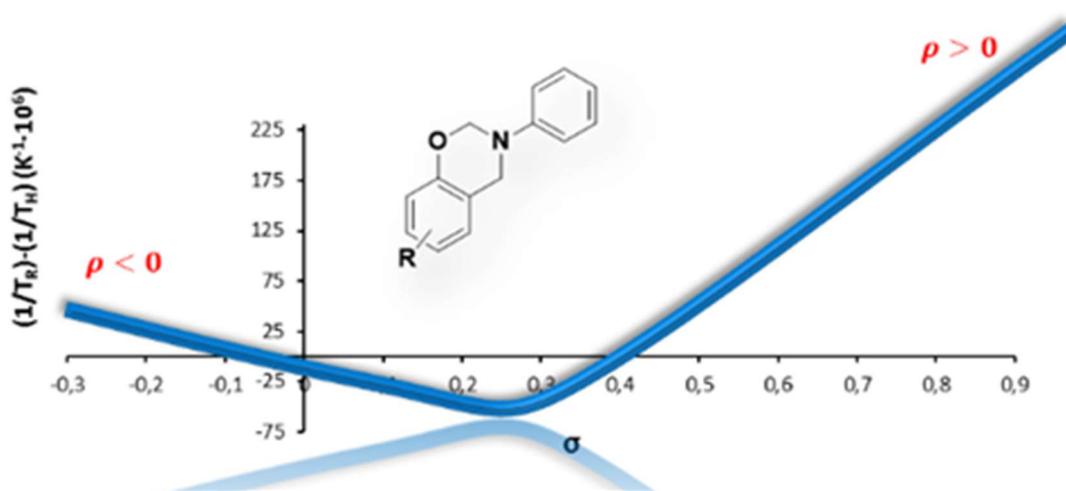


**Figura 51.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  de **9d(ms)**.

La descripción completa de las nuevas benzoxazinas se incluye en la sección experimental y los espectros se reúnen en el *Annex 2*.



**Parte A: Estudios sobre la polimerización por apertura de anillo de benzoxazinas, prestando principal atención al efecto de los sustituyentes**





## Abstract

A wide set of differently substituted 3-phenyl-3,4-dihydro-2*H*-1,3-benzoxazine derivatives (models of thermosetting benzoxazine resins) were synthesized and their polymerization temperature was studied using differential scanning calorimetry (DSC). The effect of the electronic properties of different substituents in different positions of the alkoxyphenyl ring on the polymerization temperature was analyzed by the Hammett equation. A non-linear Hammett plot was obtained indicating a change in the polymerization mechanism. Based on these results, different ring-opening polymerization (ROP) mechanisms were proposed to operate depending on the electronic character of the substituents. Thus, the previously unpredictable dependence of the polymerization temperature with the electronic character of the substituents in the alkoxyphenyl ring could be now understood and even advanced for future developments.

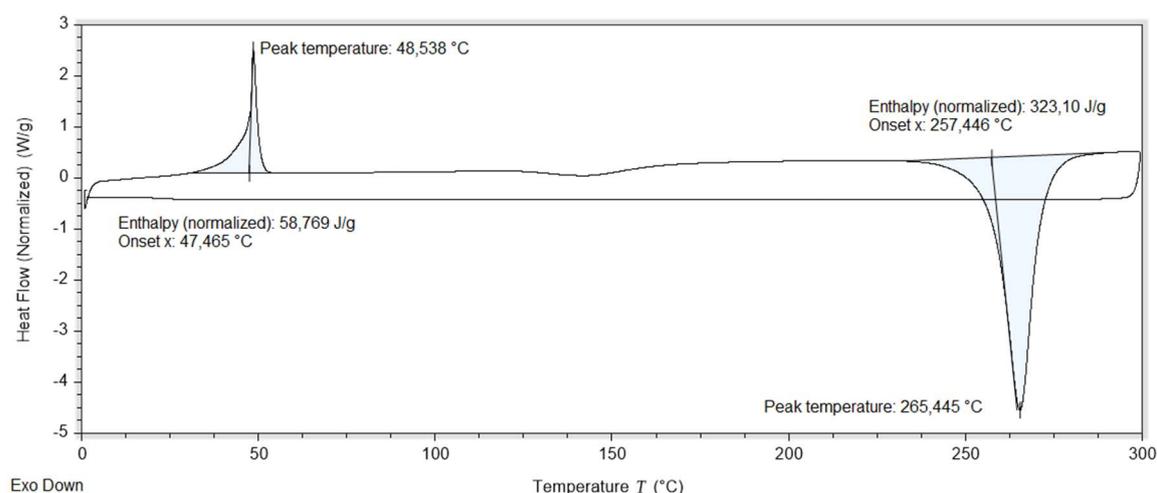
## Resumen

Se han sintetizado un amplio conjunto de derivados de 3-fenil-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazina (modelos de resinas termoendurecibles de benzoxazina) y se ha estudiado su temperatura de polimerización utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El efecto de las propiedades electrónicas de una amplia gama de sustituyentes en diferentes posiciones del anillo de alcoxfenilo sobre la temperatura de polimerización ha sido analizado mediante la ecuación de Hammett. Se ha obtenido una gráfica de Hammett no lineal que indica un cambio en el mecanismo de polimerización. Basándonos en estos resultados, se han propuesto diferentes mecanismos de polimerización de apertura de anillo (ROP) dependiendo del carácter electrónico de los sustituyentes. Por lo tanto, la dependencia antes impredecible de la temperatura de polimerización con el carácter electrónico de los sustituyentes en el anillo de alcoxfenilo se puede entender ahora e incluso predecir futuros desarrollos.



### 2.3.A.1. Efecto de los sustituyentes en la temperatura de polimerización

La calorimetría diferencial de barrido permitió determinar la temperatura de polimerización de los monómeros de benzoxazinas monofuncionales con el fin de estudiar los efectos electrónicos de los sustituyentes en un proceso inducido térmicamente. Los termogramas de las benzoxazinas sólidas muestran un perfil típico durante el calentamiento, con dos transiciones térmicas, la primera señal endotérmica corresponde al punto de fusión y la segunda señal exotérmica es asignada a la reacción de polimerización. En la **Figura 52** se muestra como ejemplo el termograma de *p*-CH<sub>3</sub>(Bz), **9b**, (el resto de termogramas se muestran en el *Annex 2*). Se puede observar que este compuesto funde a 47 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ ) y polimeriza alrededor de 260 °C ( $T_{p(\text{onset})}$  a 257 °C y  $T_{p(\text{peak})}$  a 265 °C).



**Figura 52.** Termograma de DSC de la benzoxazina **9b** a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 0 a 300 °C.

En la **Tabla 16** se recogen las temperaturas obtenidas para ambos procesos térmicos a partir de los termogramas DSC de las diferentes benzoxazinas estudiadas. También se indican las entalpias de transición para las reacciones de polimerización.

**Tabla 16.** Temperaturas de fusión y de polimerización obtenidas por DSC de diferentes benzoxazinas, así como las constantes sigma de Hammett de los sustituyentes incorporados en éstas.

Benzoxazina	T <sub>m(onset)</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>p(onset)</sub> (°C) <sup>c</sup>	T <sub>p(peak)</sub> (°C) <sup>d</sup>	ΔH (kJ·mol <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	σ <sub>para</sub> <sup>141</sup>	σ <sub>meta</sub> <sup>141</sup>
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c</b>	aceite	249.9	259.3	-77.6	-0.268	
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b</b>	47.5	257.4	265.4	-72.8	-0.170	
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b(m<sub>5</sub>)</b> y <b>9b(m<sub>7</sub>)</b> <sup>f,g</sup>	aceite	250	257	-76.4		-0.070
Bz, <b>9a</b>	57.4	263.5	267.9	-85.1	0	
<i>p</i> -F(Bz), <b>9d</b>	48.2	270.6	276.2	-72.7	0.062	
<i>p</i> -COOEt(Bz), <b>9e</b>	67.9	240.8	246.7	-89.4	0.450	
<i>p</i> -CF <sub>3</sub> (Bz), <b>9f</b>	89.3	246.9	252.5	-142.7	0.540	
<i>p</i> -CN(Bz), <b>9g</b>	116.8	220.7	225.1	-84.4	0.660	
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> (Bz), <b>9h</b>	128.4	203.0	207.7	-83.0	0.778	
<i>m</i> <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>5</sub>)</b> <sup>g</sup>	91.2	250.3	254.9	-68.5		0.115
<i>m</i> <sub>7</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>7</sub>)</b> <sup>g</sup>	82.5	226.8	231.1	-69.5		0.115
<i>m</i> <sub>5</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>5</sub>)</b> <sup>g</sup>	aceite	225.8	230.5	-90.0		0.337
<i>m</i> <sub>7</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>7</sub>)</b> <sup>g</sup>	aceite	231.4	236.5	-99.6		0.337
<i>m</i> <sub>5</sub> -COOEt(Bz), <b>9e(m<sub>5</sub>)</b>	aceite	254.4	260.8	-66.1		0.370
<i>m</i> <sub>7</sub> -COOEt(Bz), <b>9e(m<sub>7</sub>)</b>	63.6	264.0	271.6	-60.7		0.370
<i>m</i> <sub>7</sub> -CF <sub>3</sub> (Bz), <b>9f(m<sub>7</sub>)</b>	51.3	267.7	273.4	-51.8		0.430
<i>m</i> <sub>7</sub> -CN(Bz), <b>9g(m<sub>7</sub>)</b>	94.9	225.0	230.5	-102.4		0.560
<i>m</i> <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> (Bz), <b>9h(m<sub>5</sub>)</b> <sup>g</sup>	94.1	242.7	248.0	-75.3		0.710
<i>m</i> <sub>7</sub> -NO <sub>2</sub> (Bz), <b>9h(m<sub>7</sub>)</b>	103.4	230.4	236.7	-114.9		0.710

<sup>a</sup> Condiciones:  $v = 10$  °C/min desde 0 a 300 °C. <sup>b</sup> Temperatura de fusión. <sup>c</sup> Temperatura de inicio de la polimerización. <sup>d</sup> Pico máximo de la temperatura de polimerización. <sup>e</sup> Calor de polimerización. <sup>f</sup> Mezcla de isómeros, proporción 17:83 (*m*<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>(Bz): *m*<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>(Bz)). <sup>g</sup> No incluidas en la representación de la **Figura 47** (*vide infra*).

La benzoxazina estándar, es decir, la benzoxazina sin sustituyentes **9a** muestra una temperatura de polimerización (T<sub>p(peak)</sub>) de 268 °C con un valor de entalpia de polimerización de 85 kJ·mol<sup>-1</sup>. A simple vista, la *p*-NO<sub>2</sub>(Bz) muestra la temperatura de polimerización más baja, alrededor de 208 °C. Comparando los valores de temperatura de polimerización de las benzoxazinas con sustituyentes en posición *para*, podemos observar que a medida que aumenta el carácter electrodonador de los sustituyentes disminuye la temperatura de polimerización (*p*-OCH<sub>3</sub>(Bz) T<sub>p(peak)</sub> 259 °C). Este comportamiento también muestra la misma tendencia al aumentar el carácter electroatrayente, excepto en la *p*-F(Bz) (T<sub>p(peak)</sub>

<sup>141</sup> Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.

276 °C.) Todas las *p*-Bzs muestra una entalpia de polimerización entre 72-90 kJ·mol<sup>-1</sup>, pero sorprendentemente la *p*-CF<sub>3</sub>(Bz) muestra una ΔH de 142.7 kJ·mol<sup>-1</sup>.

En el caso de las *m*-Bzs, las temperaturas de polimerización no muestran una tendencia al aumentar el carácter electrodonador. Asimismo, no existe una notable diferencia entre posiciones *m*<sub>5</sub> y *m*<sub>7</sub>. Las entalpias de polimerización están en un intervalo de 70-100 kJ·mol<sup>-1</sup>, a excepción de *m*<sub>7</sub>-CF<sub>3</sub>(Bz) y *m*<sub>7</sub>-NO<sub>2</sub>(Bz).

Tomados en conjunto estos resultados sugieren que el uso de sustituyentes en posiciones *para* disminuyen la temperatura de polimerización, excepto los grupos F y OMe.

Los resultados de los compuestos *p*-R(Bz) confirman los estudios descritos previamente por Ronda *et al.*<sup>116</sup> Así, se observa una disminución de la temperatura de polimerización con el aumento del carácter electroatrayente de los sustituyentes. Sin embargo, no se puede prever fácilmente un patrón claro cuando se incorporan sustituyentes electrodonadores en la posición *para* o *meta* del anillo de alcoxifenilo.

Con el fin de ayudar con una posible interpretación, los parámetros correspondientes de Hammett también se han incluido en la **Tabla 16** y los compuestos se han ordenado por valor creciente de las constantes sigma de Hammett, σ, en ambas posiciones (*p* y *m*). La interpretación de estos parámetros queda recogida en el apartado siguiente.

### **2.3.A.2. Análisis de Hammett de los efectos de los sustituyentes en las temperaturas de polimerización (T<sub>p(peak)</sub>) de las Bzs obtenidas por DSC**

En este trabajo nos hemos propuesto la utilización de la ecuación de Hammett para obtener información sobre el mecanismo de polimerización de benzoxazinas. Como es bien sabido, la ecuación de Hammett es una relación lineal de la energía libre que permite cuantificar los efectos electrónicos de los sustituyentes en una reacción en particular (**Ecuación 8**).<sup>142</sup>

---

<sup>142</sup> Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.; Modern Physical Organic Chemistry, University Physical Books, United States of America, 2005, 421-488.

$$\log \left( \frac{k_R}{k_H} \right) = \rho \cdot \sigma \quad (8)$$

La constante de velocidad ( $k_R$  o  $k_H$ ), según la ley de Arrhenius (**Ecuación 9**):

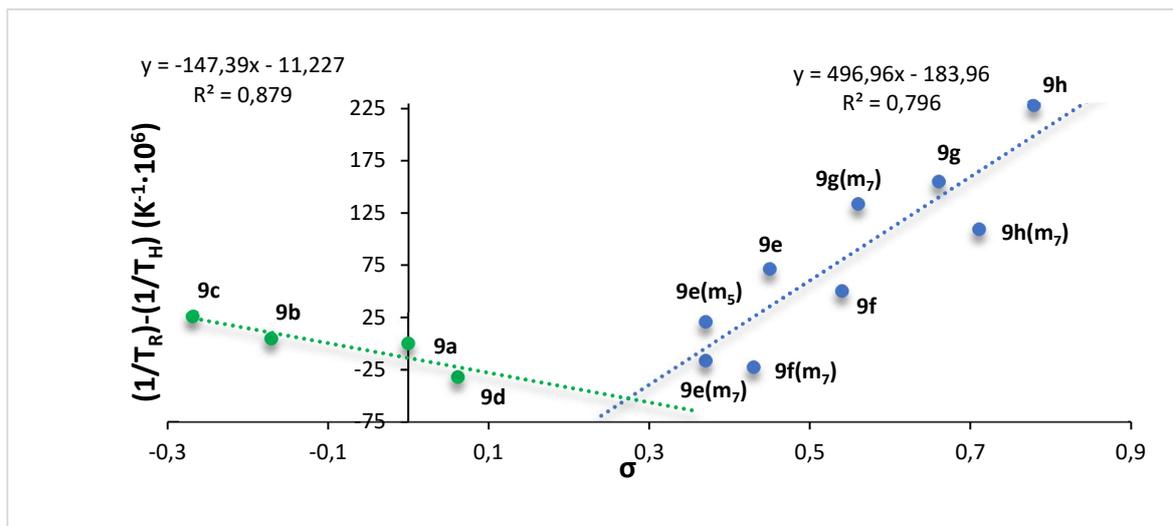
$$k(T) = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \quad (9)$$

A partir de la **Ecuación 8** y la **9** se puede obtener la siguiente proporcionalidad, **Ecuación 10**:

$$\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_H} \propto \rho \cdot \sigma \quad (10)$$

donde  $T_R$  y  $T_H$  son las temperaturas de polimerización de las benzoxazinas sustituidas y no sustituidas, respectivamente. El parámetro  $\sigma$  es una medida del efecto polar total ejercido por el sustituyente R con respecto a H en una reacción modelo (equilibrio de ionización de los ácidos benzoicos). Su valor da la dirección y la magnitud del efecto: un valor negativo indica un efecto electrodonante, mientras que un valor positivo indica un efecto electroatrayente. Los valores se tabulan para los diferentes sustituyentes en diferentes posiciones relativas del anillo aromático ( $\sigma_{para}$  o  $\sigma_{meta}$ ).<sup>141</sup> Por otro lado,  $\rho$  es una medida de la respuesta de una reacción particular a los efectos electrónicos (valores  $\sigma$ ). El signo de  $\rho$  indica el desarrollo de carga en el paso determinante de la velocidad de la reacción.

En la **Figura 53**, se muestra la representación de  $\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_H}$  vs.  $\sigma$  para un gran número de las benzoxazinas estudiadas. A partir de ella se pueden obtener los valores aparentes de  $\rho$ .



**Figura 53.** Representación de  $\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_H}$  vs.  $\sigma$  para diferentes benzoxazinas.

En la representación se obtiene una gráfica no lineal compuesta por dos líneas rectas, una de ellas con un valor negativo de  $\rho$  y la otra con un valor positivo  $\rho$ . Este tipo de comportamiento es característico de un cambio en el mecanismo de reacción al cambiar los sustituyentes.<sup>142</sup> Un valor negativo de  $\rho$  (recta de la izquierda de la **Figura 53**) indica una generación de carga positiva en el estado de transición del paso limitante de la velocidad de reacción o antes. Por lo tanto, en este caso, la temperatura de polimerización es más baja (mayor velocidad) cuando grupos electrodonadores (EDG, *Electron-Donating Groups*) están presentes en la benzoxazina de partida. Por otro lado, un valor positivo de  $\rho$  (recta de la derecha de la **Figura 53**) indica una generación de carga negativa en el estado de transición del paso limitante de la velocidad de reacción o en alguno previo. Por lo tanto, la temperatura de polimerización es más baja (mayor velocidad) cuando grupos electroatrayentes (EWG, *Electron-Withdrawing Groups*) están presentes en la estructura (aprox.  $\sigma > 0.28$ ).

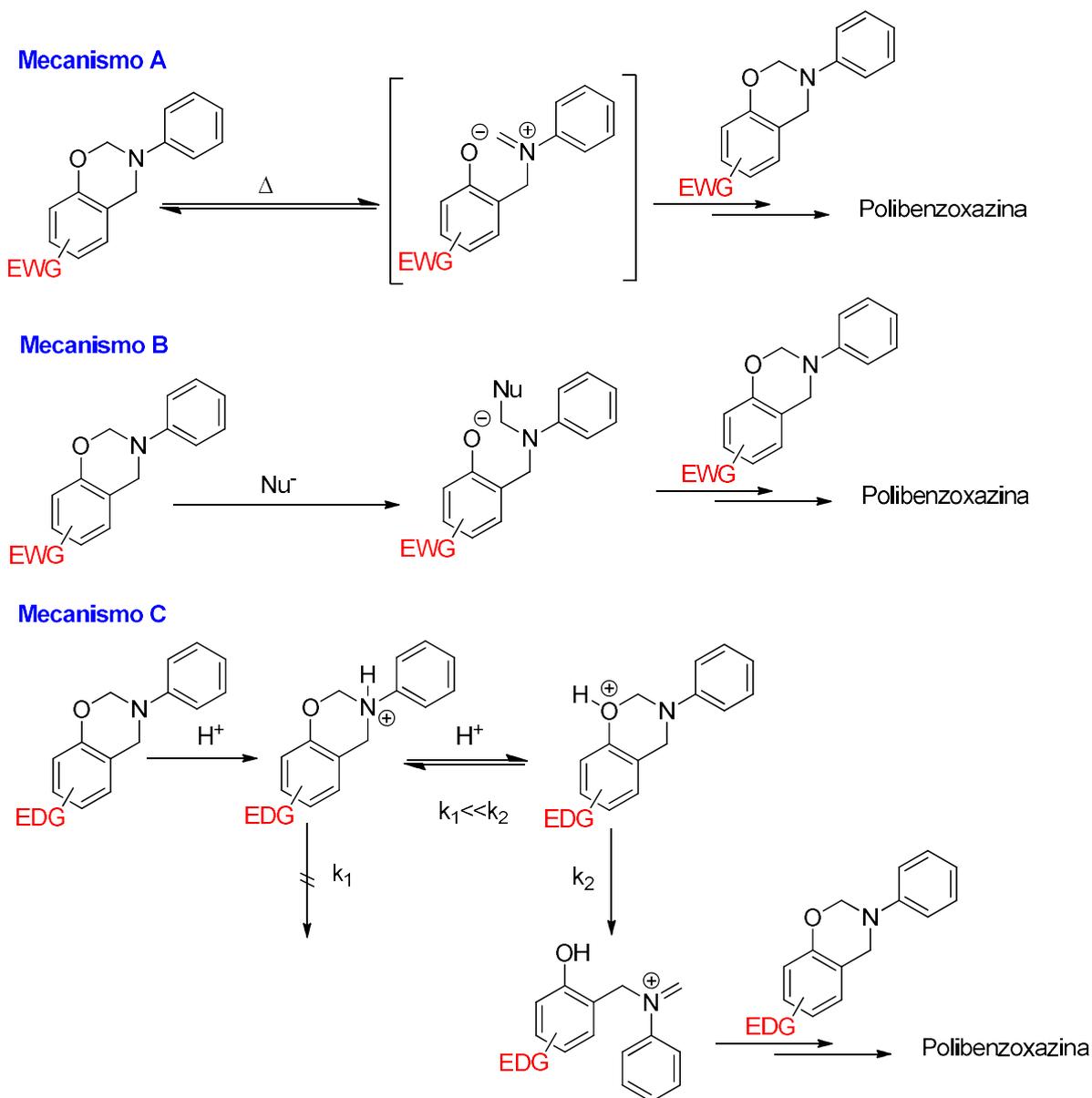
Estos resultados pueden interpretarse considerando un cambio en el mecanismo del paso inicial y crucial de apertura del anillo. Por lo tanto, los grupos electroatrayentes (**Tabla 16** y **Figura 53**) parecen inducir espontáneamente o nucleofílicamente la apertura del anillo de oxazina (**Esquema 54**). En este mecanismo, las altas temperaturas y la presencia de grupos electroatrayentes darían lugar a un paso de apertura de anillo con la generación de carga negativa en el átomo de oxígeno ( $\rho > 0$ , recta de la derecha en la **Figura 53**). Si este proceso ocurre espontáneamente, estaremos en presencia de un mecanismo de crecimiento de cadena *zwitteriónico* (**Esquema 54**, **Mecanismo A**). Por otro lado, si este paso de apertura del anillo se lleva a cabo con la ayuda de un nucleófilo externo (como por ejemplo agua), estaremos

en presencia de un mecanismo de crecimiento de cadena iniciado nucleofílicamente o de un mecanismo de crecimiento por etapas (**Esquema 54**, **Mecanismos B**), dependiendo de la existencia, o no, de intermedios discretos de vida larga. Estas alternativas mecanísticas se han propuesto previamente, pero sólo en estudios con catalizadores e iniciadores.<sup>143</sup>

Por otro lado, cuando los grupos electrodonadores están presentes en el anillo de alcoxifenilo, se observa el comportamiento opuesto (**Figura 53** y **Tabla 16**). En estos casos, se observa una evolución de carga positiva antes o en el paso determinante de la velocidad ( $\rho < 0$ ). Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que en estos casos el anillo de oxazina será menos propenso a la apertura espontánea (polarización más baja del enlace O-C en la estructura aminorada [O-CH<sub>2</sub>-N]). Sin embargo, este hecho se compensa por la mayor basicidad del átomo de oxígeno en comparación con las benzoxazinas con sustituyentes EWG. El análisis de Hammett en este caso ( $\rho < 0$ ), sugiere que una protonación tiene lugar en el átomo de oxígeno antes de la apertura del anillo (**Esquema 54**, **Mecanismo C**). Por lo tanto, en esta situación nos encontramos en presencia de un mecanismo catiónico de polimerización en cadena por apertura de anillo, considerado en la mayoría de las publicaciones sobre el tema como el mecanismo estándar para la polimerización de benzoxazinas.<sup>107</sup>

---

<sup>143</sup> Wang, H.Y.; Zhu, R.; Yang, P. Gu, Y. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 860-866.



**Esquema 54.** Propuesta mecanística para la polimerización térmica de benzoxazinas dependiendo del carácter electrónico de los sustituyentes en el anillo aloxfanilo.

En la **Tabla 16**, también se muestran los valores de las entalpías de polimerización. Es difícil extraer información útil de ellas, ya que la mayoría son bastante similares. Sin embargo, hay tres valores superiores a 100 kJ/mol, y todos pertenecen a compuestos situados en la recta derecha de la representación de la **Figura 53** (**Esquema 54**, **Mecanismos A** o **B**). Tal vez esos valores altos podrían estar asociados a la participación de un nucleófilo externo en el paso de apertura del anillo (**Mecanismo B**). Sin embargo, no hemos profundizado en esta hipótesis.

Como acabamos de comentar, a partir de las correlaciones mostradas en el **Esquema 54**, aparecen en el inicio de la polimerización, dos comportamientos muy diferentes de las benzoxazinas sustituidas dependiendo de las propiedades electrónicas de sus sustituyentes. Sin embargo, todavía hay un tercer grupo de compuestos (benzoxazinas **9c(m<sub>5</sub>)**, **9c(m<sub>7</sub>)**, **9d(m<sub>5</sub>)** y **9d(m<sub>7</sub>)**, **Tabla 16**) que muestra un comportamiento anómalo y no ha sido incluido en la correlación. Considerando los valores de  $\sigma$ , deberían ser los casos límite, sin embargo, muestran una temperatura de polimerización anormalmente baja (polimerización más rápida de lo esperado). De los datos recogidos en la **Tabla 17** se deduce que estas cuatro benzoxazinas comparten la característica de producir fenoles bastante ácidos mientras se forma el polímero.

**Tabla 17.** Temperaturas de polimerización,  $T_{p(\text{peak})}$ , y sigmas de Hammett de benzoxazinas y valores de pKa de los correspondientes fenoles (en sombreado benzoxazinas con comportamiento anómalo)

Benzoxazina	$T_{p(\text{peak})}^a$	$\sigma_{\text{para}}$ o $\sigma_{\text{meta}}^{141}$	pKa (fenol) <sup>144</sup>
Bz, <b>9a</b>	266.7	0	9.98
<i>p</i> -OMe(Bz), <b>9c</b>	259.3	-0.268	10.21
<i>p</i> -F(Bz), <b>9d</b>	276.2	0.062	9.95
<i>m</i> <sub>5</sub> -OMe(Bz), <b>9c (m<sub>5</sub>)</b>	254.9	0.115	9.65
<i>m</i> <sub>7</sub> -OMe(Bz), <b>9c (m<sub>7</sub>)</b>	231.1	0.115	9.65
<i>m</i> <sub>5</sub> -F(Bz), <b>9d (m<sub>5</sub>)</b>	230.5	0.337	9.28
<i>m</i> <sub>7</sub> -F(Bz), <b>9d (m<sub>7</sub>)</b>	236.5	0.337	9.28

<sup>a</sup>Pico máximo de la temperatura de polimerización a partir de DSC.

La interpretación más probable de su comportamiento anómalo sería que en estos casos estamos en presencia de un proceso de polimerización autocatalizada a través del **Mecanismo C (Esquema 54)**, la polimerización catiónica en cadena por apertura del anillo. Es muy probable que esta autocatálisis esté presente en todas las benzoxazinas que sigan el **Mecanismo C (Esquema 54)**, produciendo un aplanamiento del gráfico y una reducción del valor  $\rho$ , comportamiento que se vuelve más extremo en estos 4 casos límite (*m*<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>(Bz), *m*<sub>7</sub>-OCH<sub>3</sub>(Bz), *m*<sub>5</sub>-F(Bz), *m*<sub>7</sub>-F(Bz), **Tabla 17**). Este efecto podría justificar las bajas temperaturas de polimerización observadas en bisbenzoxazinas basadas en resorcinol, que

<sup>144</sup> Liptak, M. D.; Gross, K. C.; Seybold, P. G.; Feldgus, S.; Shields, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6421-6427.

previamente han sido publicadas en colaboración con nuestro grupo de investigación.<sup>145</sup> Para las benzoxazinas que siguen los [Mecanismos A y B](#), el efecto autocatalítico no debería observarse, a pesar de que los fenoles sean bastante ácidos (pKa para HOPh-p-NO<sub>2</sub> ~ 7.9), porque el proceso de apertura del anillo es espontáneo.

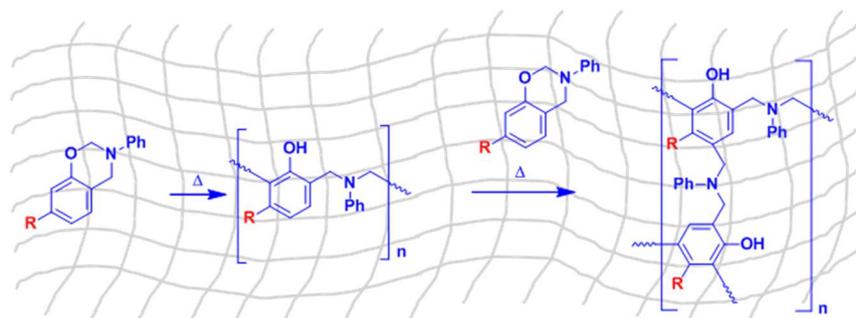
Como se ha podido deducir a partir de los datos obtenidos en este apartado, la presencia de sustituyentes con diferente carácter electrónico en el anillo fenólico de los monómeros de benzoxazina puede variar mucho su temperatura de polimerización, así como el tipo de mecanismo que conduce a los polímeros deseados.

---

<sup>145</sup> Schäfer, H.; Arnebold, A.; Stelten, J.; Marquet, J.; Sebastián, R. M.; Hartwig, A.; Koschek, K.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1243–1251



**Parte B: Polibenzoxazinas altamente entrecruzadas  
a partir de monobenzoxazinas: el efecto de la  
sustitución en *meta* en el anillo fenólico**





## Abstract

It is possible to control the crosslink density of polymers derived from monobenzoxazines switching the type of substituents in the phenolic ring and their relative position with respect to phenol group. Several substituted monobenzoxazines in the *para* and *meta* positions of the phenolic ring have been selected and how these substituents affect to the polymerization temperature of monomers, the thermal stability of the final polymers and more deeply, how they affect to the crosslink network of the final polymers has been studied. Gel content and dynamic mechanical analysis confirm that “*ortho-para*” orienting substituents in *meta* position generate highly crosslinked materials compared to *para* ones. This fact can lead to the design of materials with highly crosslinked networks based on monobenzoxazines, simpler and more versatile monomers than the commercial bisbenzoxazines currently in use.

## Resumen

Es posible controlar la densidad de reticulación de los polímeros derivados de las monobenzoxazinas cambiando el tipo de sustituyentes en el anillo fenólico y su posición relativa con respecto al grupo fenol. Se han seleccionado varias monobenzoxazinas sustituidas en las posiciones *para* y *meta* del anillo fenólico y se han estudiado cómo estos sustituyentes afectan a la temperatura de polimerización de los monómeros, a la estabilidad térmica de los polímeros finales y más concretamente, como afectan a la red de reticulación de los polímeros finales. El contenido en gel y el análisis mecánico dinámico confirmaron que los sustituyentes en posición *meta* que orientan en *orto/para* generan materiales altamente reticulados en comparación con los situados en la posición *para*. Este hecho puede conducir al diseño de materiales con redes altamente reticuladas basadas en monobenzoxazinas, monómeros más simples y versátiles que las bisbenzoxazinas comerciales actualmente en uso.



### 2.3.B.1. Propiedades térmicas de las benzoxazinas: análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados presentados en esta sección se realizaron en colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Katharina Koschek situado en el *Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM* de Bremen. Parte de estos resultados fueron obtenidos durante una estancia corta realizada en sus laboratorios.

Para realizar el trabajo que se recoge en esta sección se seleccionaron 9 benzoxazinas de las sintetizadas anteriormente (**Tabla 16**), concretamente se escogieron 3 grupos funcionales diferentes situados en diferentes posiciones en el anillo de alcoxifenilo (*meta/para*), con el principal objetivo de estudiar cómo estos cambios afectaban a las propiedades de los materiales finales (**Figura 54**).

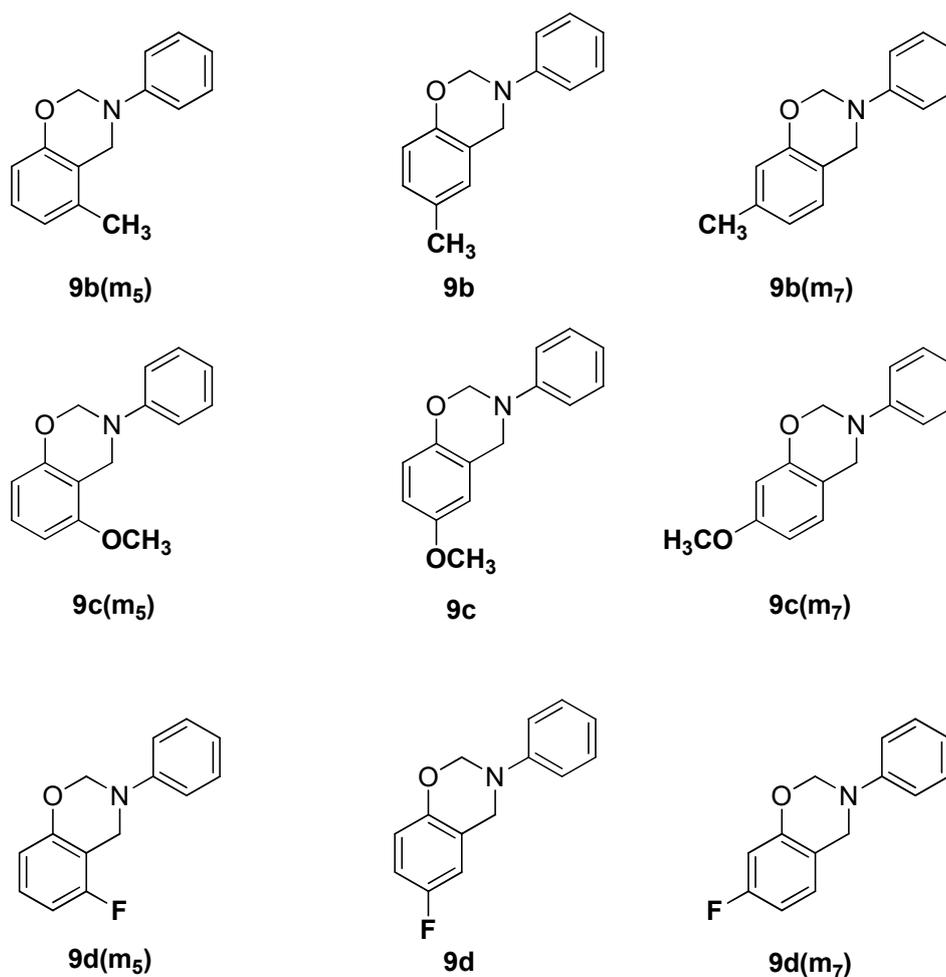


Figura 54. Benzoxazinas del estudio.

Para comenzar este estudio nos centramos inicialmente en el análisis de los datos obtenidos por DSC en la parte A previa (**Tabla 16**, termogramas recogidos en el **Annex 2**). Con el fin de facilitar la lectura de este capítulo se recoge un resumen de ellos en la **Tabla 18**, únicamente para las benzoxazinas escogidas para este apartado.

**Tabla 18.** Análisis por DSC de monobenzoxazinas *para* y *meta* sustituidas por los grupos Me, OMe y F.

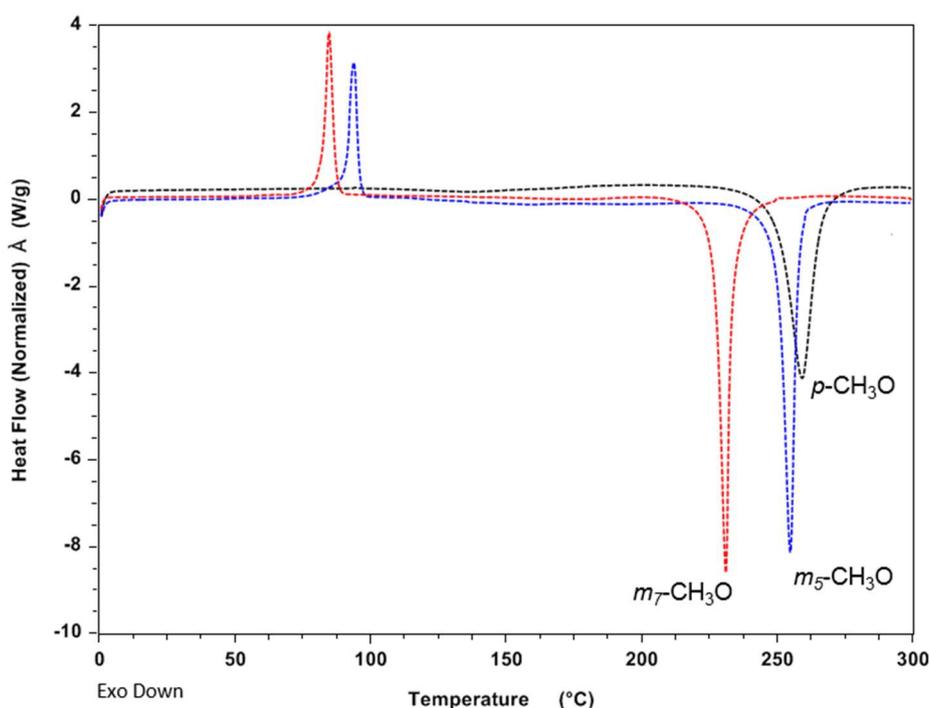
Benzoxazina	Termograma DSC <sup>a</sup>			
	T <sub>m(onset)</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>p(onset)</sub> (°C) <sup>c</sup>	T <sub>p(peak)</sub> (°C) <sup>d</sup>	ΔH (kJ·mol <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b</b>	47.5	257	265	-72.8
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b(m<sub>5</sub>)</b> y <b>9b(m<sub>7</sub>)</b> <sup>f</sup>	aceite	250	257	-76.4
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c</b>	aceite	250	259	-77.6
<i>m</i> <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>5</sub>)</b>	91.2	250	255	-68.5
<i>m</i> <sub>7</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>7</sub>)</b>	82.5	227	231	-69.5
<i>p</i> -F(Bz), <b>9d</b>	48.2	271	276	-72.7
<i>m</i> <sub>5</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>5</sub>)</b>	aceite	226	231	-90.0
<i>m</i> <sub>7</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>7</sub>)</b>	aceite	231	237	-99.6

<sup>a</sup> Condiciones:  $v = 10$  °C/min desde 0 a 300 °C. <sup>b</sup> Temperatura de fusión (T<sub>m(onset)</sub>). <sup>c</sup> Temperatura de inicio de la polimerización. <sup>d</sup> Pico máximo de la temperatura de polimerización. <sup>e</sup> Calor de polimerización. <sup>f</sup> Mezcla de isómeros, proporción 17:83 (*m*<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>(Bz): *m*<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>(Bz)).

Como hemos visto en el apartado anterior (Parte A), el proceso de polimerización está claramente influenciado por los efectos electrónicos generados por los sustituyentes anclados en diferentes posiciones del anillo fenólico de los monómeros.<sup>116,140</sup> Estos sustituyentes pueden favorecer o no el paso limitante de la velocidad del proceso de apertura del anillo. El átomo de flúor anclado en la posición *para* muestra un efecto electrónico casi neutro en el grupo fenoxi (constante Hammett,  $\sigma_{para}$  0.062) y se refleja con la temperatura de polimerización más alta observada para el compuesto **9d** (T<sub>p(peak)</sub> a 276 °C). Se ha observado un valor similar para la benzoxazina no sustituida de 268 °C (**Tabla 16**, 272 °C en la literatura<sup>140</sup>). Por otro lado, los grupos metilo y metoxi que muestran un efecto electrodonador más grande en posiciones *para* ( $\sigma_p$  -0.170 y -0.268, respectivamente), favorecen el proceso de apertura del anillo catalizado por protones (**Esquema 54**), y T<sub>p(peak)</sub> se reduce en más de 10 °C (comparación de **9b** y **9c** con **9d**, **Tabla 18**).

Los efectos electrónicos son completamente diferentes si los sustituyentes se encuentran en posiciones *meta*. En este caso, el grupo metilo casi no muestra ningún efecto en el proceso

de apertura del anillo ( $\sigma_{meta} = -0.069$ ), mientras que los grupos metoxi y flúor ( $\sigma_{meta} = 0.115$  y  $0.337$ , respectivamente), producen una reducción significativa de la temperatura de polimerización, hasta  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $m_5\text{-F(Bz)}$ . Teniendo en cuenta la acidez de  $m\text{-MeO-PhOH}$  y  $m\text{-F-PhOH}$  ( $\text{pK}_a$   $9.65$  y  $9.28$ , respectivamente) probablemente la autocatálisis es responsable de esta reducción significativa de la temperatura de polimerización.<sup>135</sup> Además, las posiciones más activas en el anillo fenólico frente a ataques electrófilos están libres (*para* y *orto*) pudiendo contribuir a la reducción de la temperatura de polimerización. En la **Figura 55** se puede ver este claro efecto en los termogramas de los tres isómeros de la benzoxazina conteniendo grupos metóxido en el anillo alcoxifenilo, **9c**, **9c(m5)** y **9c(m7)**.



**Figura 55.** Termograma de DSC de las benzoxazinas de **9c**, **9c(m5)** y **9c(m7)** a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $0$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

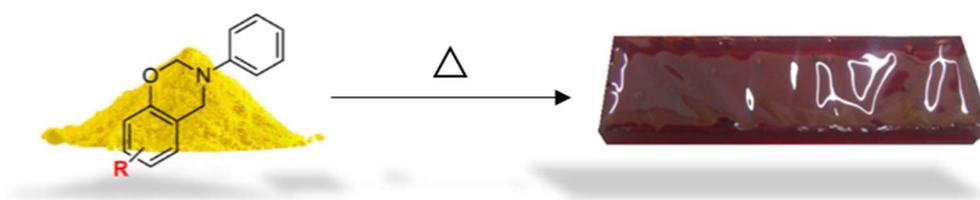
Estos efectos electrónicos no sólo afectan a la velocidad global del proceso de polimerización, sino que también deben de tener un efecto sobre la reactividad de las posiciones libres del anillo aromático que pueden participar en el proceso de reticulación a través de reacciones de sustitución electrofílica aromática. Como consecuencia, la densidad de reticulación de los materiales finales se vería afectada. Los primeros indicios de este comportamiento aparecieron al analizar la energía liberada en las reacciones de polimerización. Las entalpías del proceso de polimerización asociadas con las benzoxazinas monofluoradas **9d(m5)** y **9d(m7)** son de  $17$  a  $26\text{ KJ/mol}$  superiores al promedio de los otros monómeros estudiados ( $\approx 72,9\text{ KJ/mol}$ ). Este hecho nos hace sospechar que existen

reacciones de curado adicionales, en comparación con los otros sustituyentes, aumentando la densidad de reticulación de los materiales finales. El átomo de flúor debe activar las posiciones *orto* y *para* del anillo fenólico (sustituyente muy pequeño que promueve orientaciones *orto* y *para*) frente a la sustitución electrofílica aromática. Recientemente en la literatura ha sido observado este efecto al añadir sustituyentes aromáticos conteniendo átomos de flúor en la anilina precursora de las benzoxazinas, los cuales han generado un aumento en la densidad de reticulación de los materiales finales derivados de bisbenzoxazinas.<sup>146</sup>

### 2.3.B.2. Polimerización de las monobenzoxazinas

Las polimerizaciones se realizaron en moldes rectangulares de silicona de 3.5 x 1.0 x 0.3 cm. Estos moldes se elaboraron a partir de la silicona comercial Elastosil® 622 A/B, mezclados en una proporción en masa 9/1 (A/B). El curado se realizó a temperatura ambiente durante 12 horas.

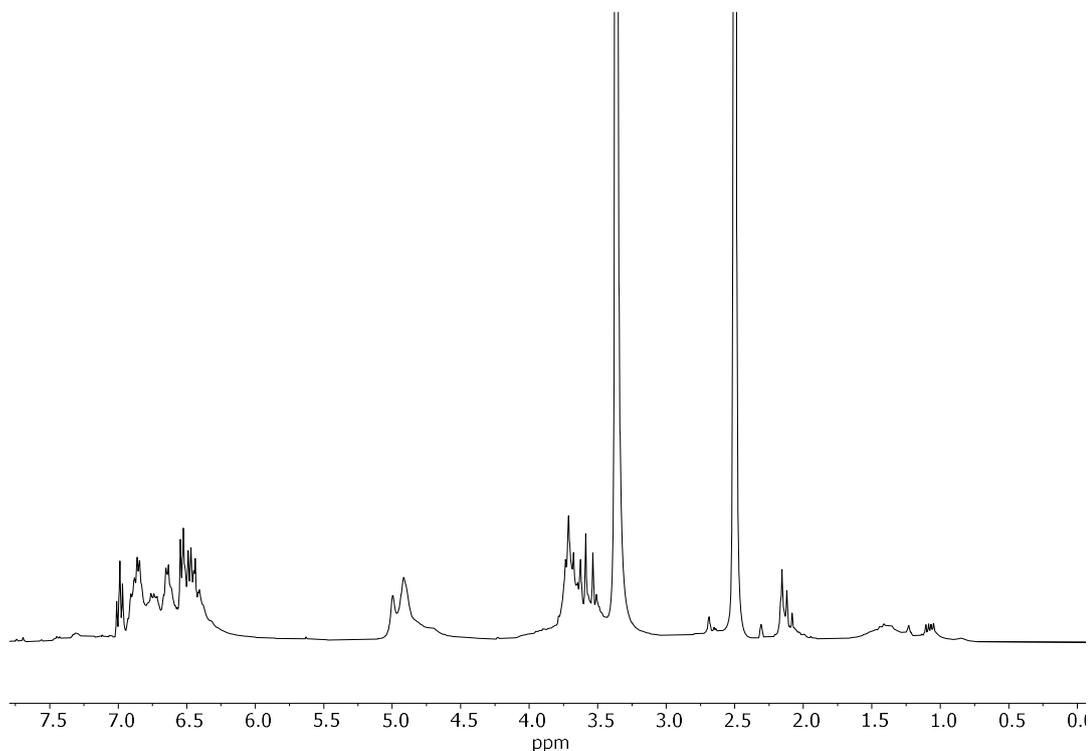
Todas las monobenzoxazinas sintetizadas representadas en la **Figura 54** fueron polimerizadas sometiéndolas a tratamiento térmico al vacío utilizando un programa de curado. Primeramente, los monómeros de benzoxazina se fundieron a 60 °C y se desgasificaron al vacío durante 90 minutos con el objetivo de eliminar las burbujas de aire que se podrían generar en la polimerización dado que estas proporcionarían medidas erróneas en los análisis de DMA. El programa de curado incluyó varios pasos de calentamiento: 1 h de calentamiento de 60 °C a 180 °C, 2 h de mantenimiento a 180 °C, 20 min de calentamiento de 180 °C a 200 °C y 2 h de mantenimiento a 200 °C. Una vez finalizada la polimerización, los materiales presentaban una apariencia traslúcida de color marrón-anaranjado (**Figura 56**).



**Figura 56.** Aspecto de los polímeros derivados de benzoxazinas.

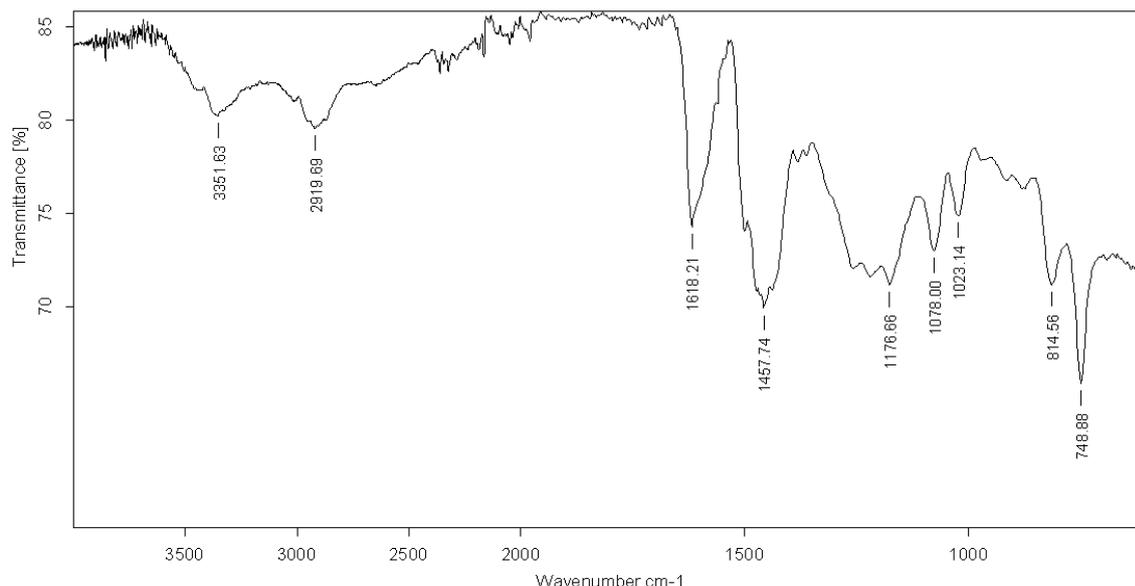
<sup>146</sup> Kobzar, Y. L.; Tkachenko, I. M.; Bliznyuk, V. N.; Shevchenko, V. V. *React. Funct. Polym.* **2018**, *133*, 71-92.

En todos los casos, la polimerización completa se observó mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN de la parte soluble en DMSO de los materiales finales, la cual mostró la desaparición de las señales a 4.6 y 5.3 ppm de los grupos metilenos del anillo de oxazina de las monobenzoxazinas precursoras (**Figura 57**).



**Figura 57.**  $^1\text{H}$ -RMN (360 MHz) de la parte soluble del polímero derivado de **9c** en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Además, al realizar los espectros de IR de los materiales finales se observó la desaparición de una banda de absorción intensa en la región de  $920\text{-}965\text{ cm}^{-1}$  relacionada con el modo de vibración del esqueleto del ciclo de oxazina, confirmando así la apertura del anillo de todos los monómeros durante la polimerización (**Figura 58**).<sup>120,121</sup>



**Figura 58.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  del polímero derivado de **9d(ms)**.

La descripción completa de las nuevas polibenzoxazinas se incluye en la sección experimental y los espectros se reúnen en el **Annex 2**.

En las siguientes secciones se describen y discuten los resultados obtenidos tras someter a los materiales finales a análisis termogravimétrico (TGA), determinación del contenido de gel y análisis mecánico diferencial (DMA).

### 2.3.B.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de PBzs

La estructura interna de los polímeros puede desempeñar un papel importante en su estabilidad térmica. Esta propiedad es uno de los puntos clave en muchas aplicaciones. Los resultados del análisis termogravimétrico de las polibenzoxazinas preparadas a partir de las monobenzoxazinas sustituidas se resumen en la **Tabla 19**. El análisis se realizó desde temperatura ambiente hasta 800 °C bajo atmósfera de nitrógeno y se determinaron las temperaturas correspondientes a una pérdida de peso del 5 y 10 % ( $T_{5\%}$  y  $T_{10\%}$  respectivamente) y el rendimiento de carbón. Los enlaces C-H, C-C y C-N de polímeros alifáticos generalmente se vuelven inestables a temperaturas superiores a 300 °C incluso en ambientes de nitrógeno o de vacío, sin embargo, cuando anillos aromáticos y enlaces

internos de hidrógeno están presentes en las estructuras químicas de los polímeros, la estabilidad aumenta.<sup>147</sup>

**Tabla 19.** Análisis de TGA de las polibenzoxazinas obtenidas a partir del tratamiento térmico de las monobenzoxazinas sustituidas.

Polibenzoxazina	T <sub>5%</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>10%</sub> (°C) <sup>b</sup>	Y <sub>c</sub> (%) <sup>c</sup>	LOI <sup>d</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b</b>	261	298	32.9	30.7
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b(m<sub>5</sub>)</b> y <b>9b(m<sub>7</sub>)</b>	328	362	32.4	30.5
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c</b>	317	354	37.4	32.5
<i>m</i> <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>5</sub>)</b>	322	352	41.4	34.1
<i>m</i> <sub>7</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>7</sub>)</b>	306	334	38.3	32.8
<i>p</i> -F(Bz), <b>9d</b>	340	372	41.5	34.1
<i>m</i> <sub>5</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>5</sub>)</b>	338	374	45.0	35.5
<i>m</i> <sub>7</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>7</sub>)</b>	353	383	45.9	35.9

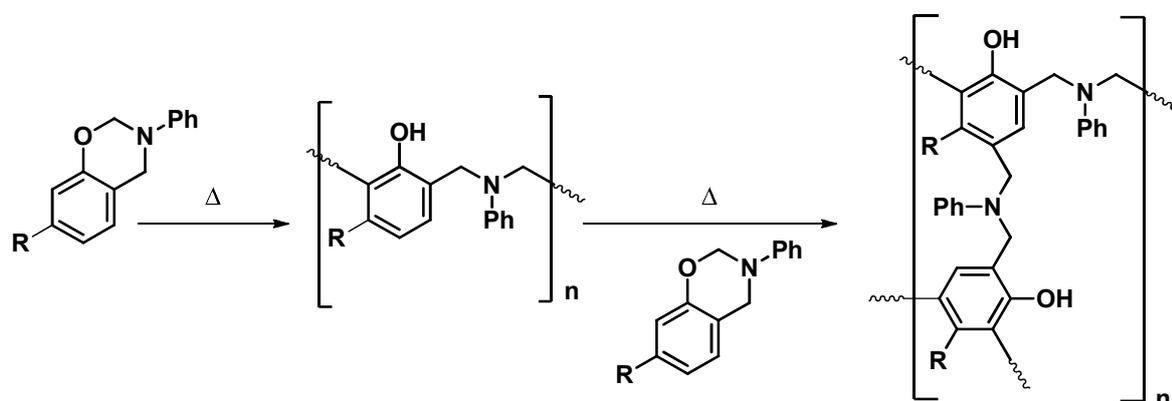
<sup>a</sup> T<sub>5%</sub> está definida como la temperatura a la cual el material pierde un 5 % de su peso original. <sup>b</sup> T<sub>10%</sub> está definida como la temperatura a la cual el material pierde un 10 % de su peso original. <sup>c</sup> Y<sub>c</sub> es el rendimiento de carbón a 800 °C bajo nitrógeno (“Char yield”). <sup>d</sup> Índice de límite de oxígeno.

Los resultados no mostraron efectos claros en la estabilidad térmica cuando se introdujeron sustituyentes en las posiciones *para* o *meta* del anillo fenólico, excepto en el caso del derivado metilo, donde la temperatura que provoca 5% de pérdida de peso fue 67 °C mayor para el isómero *meta* (mezcla isomérica) (*m*-CH<sub>3</sub> T<sub>5%</sub> = 328 °C frente a T<sub>5%</sub> = 261 °C para *p*-CH<sub>3</sub>). En todos los casos se observó una estabilidad superior de los polímeros sustituidos en comparación con la polibenzoxazina previamente descrita preparada a partir de la correspondiente monobenzoxazina no sustituida (T<sub>5%</sub> = 237 °C y T<sub>10%</sub> = 281 °C).<sup>135</sup> Curiosamente, las polibenzoxazinas sustituidas por flúor mostraron una estabilidad significativamente mayor independientemente de la posición del sustituyente.<sup>147</sup> Además, en los casos de PBz con sustituyentes metoxi y flúor, los derivados de isómeros *meta* mostraron un valor de rendimiento de carbón significativo y consistente más alto que sus isómeros *para*. Tres de los polímeros con sustituyentes en posiciones *meta* (**9c(m<sub>5</sub>)**, **9d(m<sub>5</sub>)** y **9d(m<sub>7</sub>)**) mostraron valores más altos que los descritos anteriormente para el material de polibenzoxazina no sustituido correspondiente (39.8%),<sup>148</sup> siendo de nuevo notables los resultados para los materiales fluorados. Una explicación plausible para estos resultados es

<sup>147</sup> Parveen, A. S.; Thirukumar, P.; Sarojadevi, M. L. *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25*, 1538-1545.

<sup>148</sup> Dayo, A. Q.; Wang, A.; Derradji, M.; Kiran, S.; Zegaoui, A. *React. Funct. Polym.* **2018**, *131*, 156-163.

que probablemente los polímeros finales sustituidos en posición *meta* tienen una mayor densidad de reticulación debido al hecho de que pueden reaccionar tanto en las posiciones *orto* como en las posiciones *para* (respecto al grupo alcóxido) durante el curado. Los efectos electrónicos (*orientación orto y para*) y el bajo impedimento estérico de los sustituyentes (especialmente en el caso del flúor), promueven la reacción de sustitución electrofílica aromática, responsable de la reticulación (**Esquema 55**). En los apartados siguientes trataremos de apoyar esta hipótesis mediante el estudio del contenido en gel y el análisis mecánico diferencial de las muestras poliméricas.



**Esquema 55.** Estructuras reticuladas propuestas para polibenzoxazinas sustituidas en posiciones *meta* derivadas de monobenzoxazinas teniendo en cuenta únicamente las reacciones en el anillo fenólico.

Por último, la resistencia al fuego de los polímeros se analizó a partir del índice de límite de oxígeno mínimo (LOI) que se define como la mínima concentración de oxígeno en una mezcla de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> necesaria para mantener una llama sobre la muestra.<sup>149</sup> El rendimiento de carbón se puede utilizar para estimar el LOI de los polímeros basándose en la ecuación de Van Krevelen y Hoftzyer (**Ecuación 11**).<sup>149,150</sup>

$$\text{LOI} = 17.5 + 0.4 (\text{CY}) \quad (11)$$

Los valores de LOI de los polímeros deben estar por encima del valor umbral de 21 para que muestren la propiedad de autoextinción y para su utilización en aplicaciones que requieran una buena resistencia a la llama. En nuestro caso todas las monobenzoxazinas exhibieron buenas propiedades ignífugas al obtenerse valores de 30.5 a 35.9 (**Tabla 19**).

<sup>149</sup> Van Krevelen, D.W.; Hoftzyer, P. J. *Properties of polymers*; Eds.; Elsevier; Amsterdam, 1976.

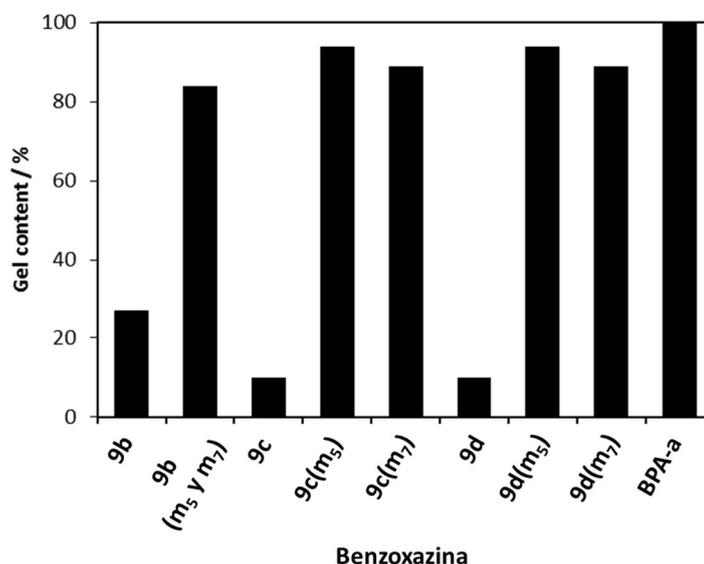
<sup>150</sup> Li, J. J.; Sun, J.; Xie, Y. X.; Zhao, C.; Ma, H. X.; Liu, C. M. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *158*, 124-135.

### 2.3.B.4. Estudios de contenido de gel de PBzs

Con el fin de tener una primera evidencia sobre la red formada después de la polimerización, el contenido en gel de las polibenzoxazinas se cuantificó mediante una extracción *Soxhlet* durante 24 horas utilizando acetona como disolvente. De este modo, los polímeros lineales se disolvieron y se eliminaron, dejando como residuo la red tridimensional insoluble. Así, el contenido de gel se calculó al dividir el peso final de la red de gel después de la extracción ( $m_{network}$ ) por el peso inicial de polibenzoxazina ( $m_0$ ) (Ecuación 12).

$$Gel\ content\ \% = \frac{m_{network}}{m_0} \times 100 \quad (12)$$

Los resultados experimentales de las polibenzoxazinas estudiadas se muestran en la **Figura 59**. Las benzoxazinas **9b**, **9c** y **9d** produjeron materiales con bajo contenido en gel (27, 10 y 10 %, respectivamente), mientras que los materiales resultantes de la polimerización de las benzoxazinas **9b(m<sub>5</sub> y m<sub>7</sub>)**, **9c(m<sub>5</sub> y m<sub>7</sub>)** y **9d(m<sub>5</sub> y m<sub>7</sub>)** proporcionaron materiales con un contenido de gel superior al 84 %.

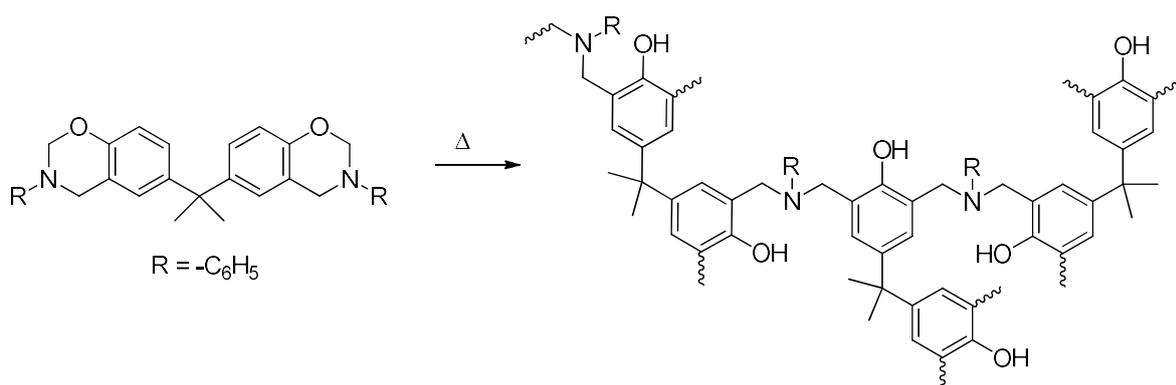


**Figura 59.** Contenido de gel de polibenzoxazinas derivadas de monobenzoxazinas por extracción *Soxhlet* en acetona. BPA-a corresponde a la polibenzoxazina preparada a partir de bisbenzoxazina derivada del bisfenol A y anilina realizada en las mismas condiciones.

Estos resultados se correlacionaron con la estructura de las benzoxazinas correspondientes y confirmaron las tendencias observadas en los resultados de TGA descritos en la **Tabla 19**. Aunque la ramificación y la reticulación pueden tener lugar a través

del anillo de anilina,<sup>135</sup> estas reacciones parecen ser menos eficaces que las producidas en el anillo fenólico. Así, por un lado, las polibenzoxazinas preparadas a partir de **9b**, **9c** y **9d**, que tienen bloqueadas las posiciones *para* fenólicas, estaban formadas principalmente por oligómeros lineales obteniendo menos redes reticuladas y como consecuencia mostraron un bajo contenido de gel. Por otro lado, las benzoxazinas **9b(m5 y m7)**, **9c(m5 y m7)** y **9d(m5 y m7)**, que contienen los sustituyentes en las posiciones *meta*, generaron materiales más reticulados, como sugiere su alto contenido de gel.

El contenido de gel de estos polímeros procedentes de monobenzoxazinas fue bastante similar al obtenido, en nuestras manos, siguiendo el mismo procedimiento de polimerización (ver parte experimental), para la polibenzoxazina derivada de la bisbenzoxazina preparada a partir de bisfenol A y anilina (BPA-a, **Figura 60**). El impedimento estérico de los sustituyentes en las monobenzoxazinas parecía causar poco efecto en el entrecruzamiento de material.



**Figura 60.** Polimerización térmica de la bisbenzoxazina BPA-a

Si bien el contenido de gel nos proporcionaba información sobre la cantidad relativa de cadenas unidas a la red, no nos daba información sobre la extensión del reticulado; cómo de densa y tupida era la red. Para obtener más información sobre ella y sobre su densidad de reticulación se requirió un análisis más preciso.

### 2.3.B.5. Análisis mecánico diferencial (DMA) y densidad de entrecruzamiento de PBz

Flory definió la densidad de entrecruzamiento,  $\nu_e$ , como el número de cadenas de red elásticamente eficaces por unidad de volumen. Esto tiene en cuenta las cadenas de polímeros entre dos puntos de reticulación, mientras que deja fuera las cadenas de polímeros lineales terminales.<sup>151</sup> En polímeros termoestables con un alto grado de reticulación,  $\nu_e$  se puede determinar experimentalmente a partir del módulo del techo elástico (*rubbery plateau modulus*)  $E'(T_r)$ , es decir, el módulo por encima del rango de la transición vítrea, utilizando DMA. La técnica consiste en aplicar un esfuerzo a un material que le provoque pequeñas deformaciones, que sólo induzcan cambios conformacionales en la red sin romper ni deformar enlaces; en este caso la información obtenida sobre el material será significativa. Basándose en los módulos de almacenamiento (*storage modulus*) determinados por DMA, una aproximación a la densidad de reticulación,  $\nu_e$ , se puede calcular a partir de la siguiente ecuación (**Ecuación 13**).<sup>152</sup>

$$\nu_e = \frac{E'(T_r)}{3RT_r} \quad (13)$$

Donde, en unidades del sistema internacional,

$\nu_e$  es la densidad de reticulación o el número de cadenas de la red elásticamente efectivas por volumen, en mol m<sup>-3</sup>;

$E'(T_r)$  es el módulo de almacenamiento en el techo elástico (*rubbery plateau*), módulo por encima de la  $T_g$ , expresado en Pa;

$R$  es la constante universal de los gases ideales, 8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>;

$T_r$  es la temperatura por encima del rango de transición vítrea del correspondiente módulo de almacenamiento (*storage modulus*), en K.

Como las polibenzoxazinas son polímeros altamente reticulados, su densidad de reticulación puede calcularse y se ha calculado aplicando la ecuación mencionada

<sup>151</sup> Flory, P. J.; *Polym. J.* **1985**, *17*, 1-12.

<sup>152</sup> Hill, L. W. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 235-243.

anteriormente.<sup>153</sup> Los módulos de almacenamiento en el techo elástico (*rubbery plateau*) a 25 °C, la  $T_g$ ,  $T_r$  y las densidades de reticulación calculadas de nuestras polibenzoxazinas se resumen en la **Tabla 20**.

**Tabla 20.** Resultados de DMA y cálculo de las densidades de reticulación.

Polibenzoxazina	$E'(25^\circ\text{C})^a$ / GPa	$T_g^b$ / °C	$T_r^c$ / °C	$E'(T_r)^a$ / MPa	$\nu_e^d$ / mol·m <sup>-3</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> (Bz), <b>9b</b>	1.67	120	185	0.41	36
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (Bz) <sup>e</sup> , <b>9b(m<sub>5</sub> y m<sub>7</sub>)</b>	3.11	155	210	13.1	1090
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c</b>	3.41	135	210	8.09	671
<i>m</i> <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>5</sub>)</b>	2.79	158	210	14.1	1173
<i>m</i> <sub>7</sub> -OCH <sub>3</sub> (Bz), <b>9c(m<sub>7</sub>)</b>	2.76	153	210	11.4	943
<i>p</i> -F(Bz), <b>9d</b>	2.48	154	210	8.67	720
<i>m</i> <sub>5</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>5</sub>)</b>	3.15	171	240	21.1	1652
<i>m</i> <sub>7</sub> -F(Bz), <b>9d(m<sub>7</sub>)</b>	2.87	172	220	20.7	1681
<b>BPA-a</b>	3.00	150	210	30.0	2490

<sup>a</sup> Módulo de almacenamiento en el techo elástico. <sup>b</sup>  $T_g$  medida como el pico de tan(delta) en DMA. <sup>c</sup>  $T_r$  Temperatura del techo elástico. <sup>d</sup> Densidad de reticulación. <sup>e</sup> Mezcla de isómeros *meta*.

Para los tres sustituyentes estudiados (Me, OCH<sub>3</sub>, F) su posición en el anillo fenólico tiene un fuerte efecto en la  $T_g$  de los materiales finales. Cuando ocupan la posición *para* el valor de la  $T_g$  es de 17 a 35 °C más baja que cuando se encuentran en posiciones *meta* (**Tabla 20**). Se observó un efecto similar cuando se determinó la densidad de reticulación de acuerdo con la **Ecuación 13**. En todos los casos, los polímeros derivados de las benzoxazinas con sustituyentes en posiciones *para* del anillo fenólico mostraron densidades de reticulación más bajas. En el caso de los sustituyentes metilo y flúor, las diferencias observadas fueron muy grandes, de 1050 y 930 mol·m<sup>-3</sup> respectivamente, siendo los valores más elevados cuando los sustituyentes estaban en *meta* que cuando lo estaban en *para*. Las diferencias observadas entre los polímeros que contienen grupos metoxi en posiciones *para* o *meta* del anillo fenólico fueron significativas, pero más moderadas: 242 (*m*<sub>7</sub>-OCH<sub>3</sub>(Bz) *versus* *p*-OCH<sub>3</sub>(Bz)) y 502 mol·m<sup>-3</sup> (*m*<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>(Bz) *versus* *p*-OCH<sub>3</sub>(Bz)). Estos resultados confirmaron el importante papel de la posición *para* libre del anillo fenólico en los procesos

<sup>153</sup> Thirukumara, P.; Parveen, A. S.; Sarojadevi, M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2790-2801.

de reticulación. Como era de esperar, los polímeros con una mayor densidad de reticulación mostraron una mayor  $T_g$  (**Tabla 20**).

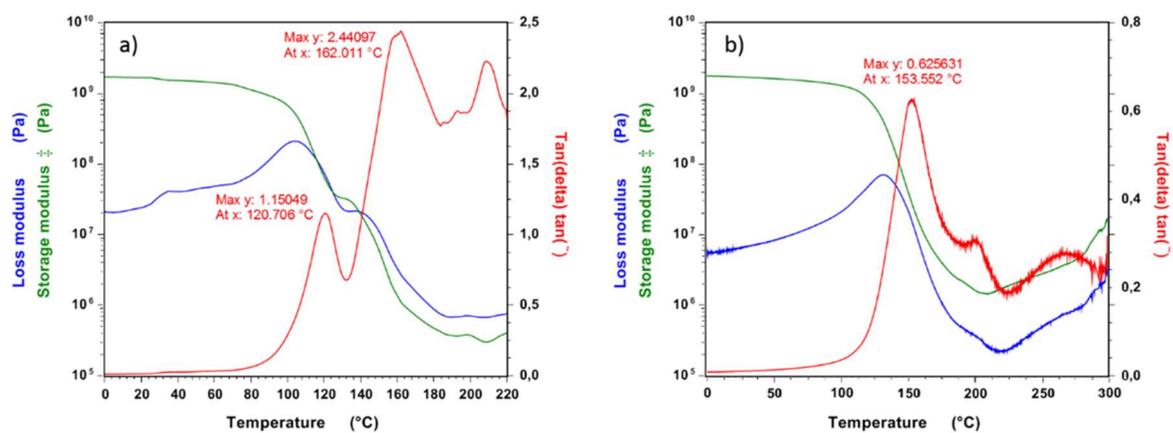
Vale la pena destacar que los polímeros obtenidos a partir de benzoxazinas monofuncionales **9d(m<sub>5</sub>)** y **9d(m<sub>7</sub>)**, que contienen átomos de flúor en la posición *meta* del anillo fenólico, exhibieron densidades de reticulación muy altas (1652 y 1681 mol·m<sup>-3</sup> para *m<sub>5</sub>* y *m<sub>7</sub>* respectivamente). Estos valores son aproximadamente dos tercios de la densidad de reticulación de un polímero derivado a partir de la bisbenzoxazina comercial BPA-a, obtenido por nosotros en las mismas condiciones de reacción (2490 mol m<sup>-3</sup>), en el que cada monómero es un punto de ramificación en sí, pero tiene bloqueada la posición *para* del anillo fenólico. El alto efecto resonante electrodonador del átomo de flúor en el anillo aromático activa sus posiciones vecinas promoviendo la reacción de polimerización a temperaturas más bajas en comparación con los otros sustituyentes estudiados, y los procesos de reticulación. Además, los efectos estéricos casi nulos generados por la presencia del átomo de flúor, en comparación con los generados por los grupos metóxido y metilo, parecían tener un claro efecto en la red polimérica final. En estos últimos casos, las densidades de reticulación fueron significativamente más bajas (alrededor de 1100 mol·m<sup>-3</sup>).

A diferencia de los polímeros derivados de las benzoxazinas monofuncionales **9d(m<sub>5</sub>)** y **9d(m<sub>7</sub>)** que contienen átomos de flúor en la posición *meta*, la polibenzoxazina que contiene un grupo metilo en la posición *para* del anillo fenólico, derivada de la benzoxazina **9b**, exhibió una densidad de reticulación extremadamente baja (36 mol m<sup>-3</sup>), lo que indicó que el material estaba compuesto principalmente de cadenas lineales, careciendo de una red covalente. Esta suposición fue confirmada al comprobar que el módulo de pérdida (*loss modulus*) era mayor que el módulo de almacenamiento a temperaturas elevadas; comportamiento que es típico de los líquidos (**Figura 61a**).<sup>154</sup> En todos los demás polímeros estudiados (*meta* o *para* sustituidos) el módulo de pérdida mostró valores más bajos que el módulo de almacenamiento lo que apuntaba a que se comportaban como especies sólidas en el rango de temperatura estudiado (ver como ejemplo el polímero derivado de **9d** en la **Figura 61b**).

Estos experimentos han confirmado que las monobenzoxazinas que contienen grupos orientadores *orto/para* en su estructura en las posiciones *meta* del anillo fenólico muestran

<sup>154</sup> Defize, T.; Thomassin, J. M.; Alexandre, M.; Gilbert, B.; Riva, R.; Jérôme, C. *Polymer*. **2016**, *84*, 234-242.

redes altamente reticuladas después de la polimerización en comparación con las *para*-sustituidas. Cabe remarcar que se observa un aumento notable de reticulación cuando el sustituyente es el átomo de flúor (bajo impedimento estérico.).



**Figura 61.** DMA del polímero derivado de benzoxazina a) **9b** y b) **9d**. Se representan el módulo de almacenamiento (verde) y pérdida (azul) y la Tan(delta)tan (rojo)

## 2.4. Resumen y conclusiones

Actualmente, el enfoque general para obtener polibenzoxazinas altamente reticuladas es el uso de monómeros bifuncionales. Sin embargo, las monobenzoxazinas son más fáciles de preparar y son más versátiles, pudiendo introducir en sus estructuras sustituyentes que pueden proporcionar temperaturas de polimerización menores y propiedades especiales a los materiales finales.

La presente investigación ha permitido sintetizar y caracterizar un total de 20 monómeros de 1,3-benzoxazinas con diferentes sustituyentes electroatrayentes y electrodonadores en las posiciones *para* y *meta* del anillo alcoxifenilo, entre las cuales 15 eran productos nuevos, mayoritariamente sustituidos en posiciones *meta*, no reportados previamente en la literatura. La caracterización completa de las nuevas monobenzoxazinas se realizó por RMN, FTIR y HRMS.

### Parte A

La determinación de las temperaturas de polimerización por DSC de 3-fenil-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benzoxazinas con diferentes sustituyentes en posiciones *para* y *meta* ha mostrado un comportamiento aparentemente aleatorio. Sin embargo, el análisis de los datos con la ayuda de la ecuación de Hammett ha permitido observar algunas tendencias claras que se pueden resumir de la siguiente manera: **1)** Tanto los grupos electroatrayentes como los grupos electrodonadores aceleran el proceso de polimerización. **2)** La gráfica de Hammett muestra una variación de pendiente indicativa de un cambio de mecanismo. **3)** Los grupos electroatrayentes parecen promover una apertura espontánea (o nucleofílicamente asistida) del anillo de oxazina. **4)** Con los sustituyentes electrodonadores la apertura del anillo de oxazina parece suceder a través de una protonación previa. **5)** Algunos compuestos no encajan en la representación de Hammett, lo que indica que debe tenerse en cuenta otro efecto, muy probablemente un efecto de autocatálisis debido a la acidez de los fenoles formados en el proceso de polimerización.

Teniendo en cuenta que la temperatura de polimerización es un elemento clave que impide un uso comercial más amplio de resinas termoestables derivadas de benzoxazinas, un conocimiento adecuado de los diferentes factores que afectan a la temperatura de

polimerización parece crucial. Nuestro trabajo proporciona algunas pistas mecanísticas para poder predecir los efectos de los sustituyentes, haciendo en principio posible diseñar resinas termoestables de benzoxazina que, con la ayuda de los catalizadores e iniciadores apropiados,<sup>107</sup> curarán a temperaturas significativamente más bajas de lo habitual.

## Parte B

Se ha estudiado el efecto que los sustituyentes (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, F) en posiciones *para* y *meta* del anillo fenólico de benzoxazinas pueden tener sobre la estructura y las propiedades de los materiales finales derivados de su polimerización, prestando especial atención a su efecto sobre la densidad de reticulación. Las nueve monobenzoxazinas estudiadas se polimerizaron sometiénolas a tratamiento térmico al vacío utilizando un mismo programa de curado y se caracterizaron por RMN y FTIR. Las propiedades de los materiales se analizaron mediante las técnicas de TGA, contenido en gel y DMA.

En primer lugar, se ha observado que la presencia de sustituyentes en posiciones *meta* reduce la  $T_{p(\text{peak})}$ ; cuando el sustituyente es flúor, la reducción ha sido de más de 40 °C. Además, hemos observado que cuando las monobenzoxazinas están sustituidas en posiciones *meta* los polímeros correspondientes presentan mayores rendimientos de carbón, aumentan su contenido en gel hasta un 84 %, y su  $T_g$  aumenta al mismo tiempo que la densidad de entrecruzamiento covalente. Cuando el grupo metilo es el sustituyente, los efectos estéricos reducen la densidad de reticulación. Merece la pena destacar el notable efecto de la presencia de un átomo de flúor en la posición *meta* de una monobenzoxazina (orientación *para* y *meta*, y tamaño pequeño), que no sólo facilita la reacción de polimerización a temperaturas más bajas como se ha comentado anteriormente, sino que también activa el anillo aromático de tal manera que se promueven los procesos de reticulación. Esta benzoxazina podría incorporarse en otras mezclas de benzoxazinas (como material de dopaje) para aumentar la red final de reticulación.

Como resumen final podemos decir que, basándonos en una gran cantidad de experimentos, en este trabajo hemos aportado conocimientos interesantes relacionados con cómo el tipo y la posición de los sustituyentes en los anillos alcoxifenólicos que forman parte de las benzoxazinas, pueden definir mecanismos diferentes de reacción, a la vez que dar lugar a productos con diferentes  $T_g$  y densidades de reticulación.

## **Experimental part**



## 2.5. General procedures

### 2.5.1. Materials

Commercially available reagents obtained from Sigma Aldrich, Alfa Aesar, and Fluoro Chem were used as received. 1,3,5-triphenylhexahydro-1,3,5-triazine was prepared in our laboratories following a previously described protocol.<sup>97</sup>

### 2.5.2. Methods

#### Nuclear magnetic resonance

<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) were used to characterize benzoxazines and polybenzoxazines. The spectra were performed in chloroform-d (CDCl<sub>3</sub>) or dimethyl sulfoxide-d<sub>6</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>) using as internal standard tetramethylsilane. The instruments used were: a Bruker Advance DPX250 spectrometer (250 MHz <sup>1</sup>H NMR; 235.2 MHz <sup>19</sup>F NMR; 62.9 MHz <sup>13</sup>C NMR), or a Bruker Advance DPX360 spectrometer (360 MHz <sup>1</sup>H NMR; 90.5 MHz <sup>13</sup>C NMR), or a Bruker Advance III AV400 spectrometer (400 MHz <sup>1</sup>H NMR; 376.3 MHz <sup>19</sup>F NMR; 100.6 MHz <sup>13</sup>C NMR).

#### Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR)

Measurements were performed in a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer equipped with a MKII Golden Gate accessory, Specac, with a diamond crystal as ATR element at a nominal incidence angle 45° with a ZnSe lens. Single-beam spectra samples were obtained after averaging 16 scans in the range from 4000 to 600 cm<sup>-1</sup> with resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

#### High resolution mass spectra (HRMS)

The identification of some new benzoxazines were analyzed in *Universidad de Zaragoza* using a high-resolution Bruker MicroTOF-Q with electrospray ionization (HRMS-ESI).

#### Differential scanning calorimetry (DSC)

The calorimetric tests were carried out in TA Instrument Q20 using Tzero™ pans and lids calibrated with indium ( $T_m = 156.6$  °C,  $AH_m = 3.267$  kJ/mol). The thermogram was

recorded in a range of temperatures between 0 and 300 °C at a heating rate 10 °C/min, between 2 and 5 mg of the samples were used in all the tests.

#### **Thermogravimetric analysis (TGA)**

TGA were performed on a PerkinElmer TGA 8000<sup>TM</sup> instrument from room temperature up to 800 °C under nitrogen atmosphere, and a heating rate of 10 °C/min.

#### **Dynamic mechanical analysis (DMA)**

DMA were performed on a 2980 Dynamic Mechanical Analyzer from TA Instruments. The samples were measured using a heating rate of 2 K min<sup>-1</sup>, an oscillation frequency of 1 Hz and a strain below 0.1 %.

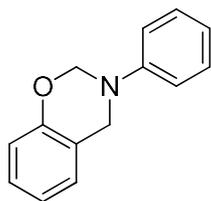
## 2.5.3 Experimental Description

### 2.5.3.1. General procedure for the synthesis of benzoxazines

0.032 mol of 1,3,5-triphenylhexahydro-1,3,5-triazine,<sup>97</sup> 0.1 mol of corresponding phenol, and 0.1 mol of paraformaldehyde were placed in a round bottom flask and the mixture was heated provided with magnetic stirring (Method A) (for benzoxazines **9b**(**m5** and **m7**), **9d**(**m5** and **m7**), **9f** and **9f**(**m7**), **9h**(**m5** and **m7**) 15 mL of dioxane were added as solvent, Method B). Once the reaction was finished, followed by <sup>1</sup>H NMR, the crude was cooled and dissolved in diethyl ether, and washed three times with 2 M NaOH aqueous solution and three times with water. The organic phase was dried with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and after filtration the solvent was removed at low pressure, and the resulting solid was purified by flash chromatography or recrystallized (see *Annex 2*). Products obtained were compared with previously described in the literature (**9a**, **9b**, **9c** and **9h**,<sup>116</sup> and **9g**<sup>139</sup>).

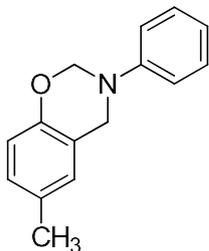
#### 2.5.3.1.1 Experimental details and spectroscopic data for benzoxazines synthesized by method A

**3-Phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9a.**<sup>116</sup> The resulting yellow oil was purified by flash chromatography (silica gel, hexane: DCM = 2:1 v/v as eluent), obtaining a white powder (1.90 g, 60 % yield).



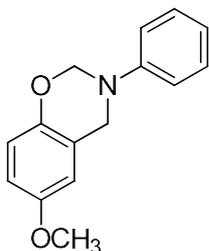
**Mp:** 57.4 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC), Mp (lit.<sup>116</sup>): 56-57 °C. **<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm):** 4.64 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.37 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.79-7.30 (complex abs., 9H, Ar-H). **IR (ATR)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>):** 1600, 1580, 1489, 1454, 1364, 1338, 1223, 1151, 1032, 933, 752, 691.

**6-Methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b.**<sup>116</sup> The resulting product was crystallized from hexane, obtaining a white powder (2.96 g, 71 % yield).



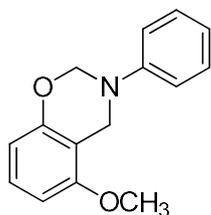
**Mp:** 47.5 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC), Mp (lit.<sup>116</sup>): 55-56 °C. **<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm):** 2.25 (s, 3H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.60 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.34 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.71 (d,  $J = 10$  Hz, 1H, Ar-H), 6.83 (s, 1H, Ar-H), 6.92 (t,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H). **IR (ATR)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>):** 1601, 1493, 1455, 1416, 1365, 1326, 1298, 1258, 1219, 1168, 1143, 1120, 1091, 1035, 941, 915, 884, 820, 796, 745, 687.

**6-Methoxy-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9c.**<sup>116</sup> The resulting orange oil was purified by flash chromatography (silica gel, hexane: DCM = 2:1 v/v as eluent), obtaining a light orange oil (13.15 g, 71 % yield).

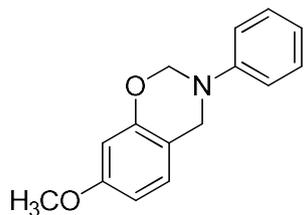


**<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm):** 3.77 (s, 3H, C<sub>Ar</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 4.63 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.34 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.59 (s, 1H, Ar-H), 6.76 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (m, 3H, Ar-H). **IR (ATR)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>):** 1655, 1599, 1493, 1429, 1367, 1328, 1273, 1256, 1221, 1191, 1143, 1036, 947, 914, 801, 755, 694.

**Methoxy-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines 9c(m<sub>5</sub>) and 9c(m<sub>7</sub>).** The resulting yellow oil was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: EA = 9.5:0.5 v/v as eluent). Total yield for *m*-OCH<sub>3</sub>(Bz): 48 % (1.15 g) (Product **9c(m<sub>5</sub>)**: white solid 37 % yield (888 mg) and product **9c(m<sub>7</sub>)**: white solid 11% yield (264 mg)).

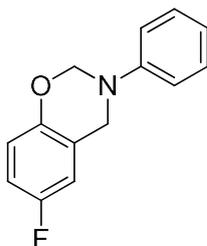
*5-Methoxy-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9c(m5)*

**Mp:** 91.2 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC).  **$^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ :** 3.81 (s, 3H, O- $\text{CH}_3$ ), 4.55 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 5.32 (s, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 6.42 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, Ar-H), 6.46 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.13-7.29 (m, 2H, Ar-H).  **$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ :** 46.6, 55.5, 79.1, 102.3, 109.7, 109.9, 118.3, 121.4, 127.8, 129.3, 148.6, 155.3, 156.7. **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 2901, 1589, 1497, 1470, 1456, 1435, 1375, 1268, 1237, 1032, 1105, 1070, 943, 892, 780, 771, 752, 696. **Anal. Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ :** C, 74.67 %; H, 6.37 %; N, 5.82 %. Found: C, 74.69 %; H, 6.39 %; N, 5.74 %.

*7-Methoxy-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9c(m7)*

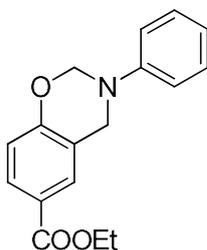
**Mp:** 82.5 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC).  **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ :** 3.73 (s, 3H, O- $\text{CH}_3$ ), 4.57 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 5.34 (s, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 6.37 (s, 1H, Ar-H), 6.48 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.90 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (app. t,  $J = 7.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-H).  **$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ :** 50.1, 55.4, 79.9, 101.9, 107.9, 113.1, 118.4, 121.5, 127.4, 129.4, 148.5, 155.2, 159.5. **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3004, 2889, 2834, 1620, 1591, 1501, 1442, 1405, 1363, 1269, 1246, 1203, 1145, 1077, 1030, 929, 834, 826, 814, 748, 689. **Anal. Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ :** C, 74.67 %; H, 6.37 %; N, 5.82 %. Found: C, 75.05 %; H, 6.48 %; N, 5.80 %.

**6-Fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9d.** The obtained product was purified by crystallization in hexane (1.00 g, 50 % yield).



**Mp:** 48.2 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC).  **$^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ :** 4.61 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 5.34 (s, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-N}$ ), 6.73-6.86 (complex abs., 3H, Ar-H), 6.96 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (m, 2H, Ar-H).  **$^{13}\text{C RMN}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ :** 50.6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 1.5$  Hz), 79.7, 113.0 (d,  $J_{\text{C-F}} = 22.9$  Hz), 114.8 (d,  $J_{\text{C-F}} = 23.0$  Hz), 118.1 (d,  $J_{\text{C-F}} = 7.75$  Hz), 118.5, 121.8, 121.9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 6.5$  Hz), 129.5, 148.4, 150.5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 2.1$  Hz), 157.01 (d,  $J_{\text{C-F}} = 240$  Hz).  **$^{19}\text{F NMR}\{^1\text{H}\}$  (235.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ :** -123.28. **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3068, 2989, 2910, 2862, 1603, 1487, 1431, 1364, 1217, 918, 687. **HRMS (ESI/Q-TOF)  $m/z$ :**  $[\text{M}+\text{H}^+]$  Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FNO}$  230.0976; Found 230.0971.

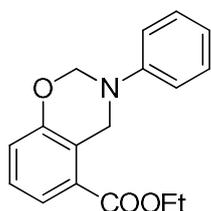
**Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-6-carboxylate, 9e.** The resulting yellow solid was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: DCM = 1:1 v/v as eluent), obtaining a yellow powder (2.55 g, 85 % yield).



**Mp:** 67.9 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC).  **$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ :** 1.36 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 4.33 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 4.66 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 5.41 (s, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-N}$ ), 6.81 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H), 6.94 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (s, 1H, Ar-H), 7.80 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H).  **$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90.5 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ :** 14.5, 50.6, 60.9, 80.3, 117.0, 118.7, 120.6, 122.1, 123.0, 129.0, 129.5, 129.8, 148.1, 158.5, 166.4. **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3029, 2993, 2918, 1691, 1604, 1582, 1498, 1367, 1280, 1236, 1214, 1198, 1160, 1039, 1024, 971, 940, 914, 768, 754, 691. **HRMS (ESI/Q-TOF)  $m/z$ :**  $[\text{M}+\text{Na}^+]$  Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3$ : 306.1101; Found 306.1099.

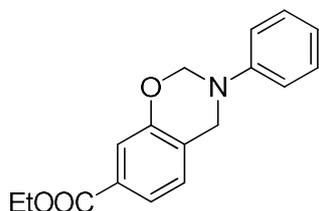
*Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-5-carboxylate, 9e(m<sub>5</sub>) and Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-7-carboxylate, 9e(m<sub>7</sub>)*. The resulting yellow oil was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: DCM = 7:3 v/v as eluent). Total yield for *m*-COOEt(Bz): 76 % (0.76 g) (Product **9e(m<sub>5</sub>)**): yellow oil 11 % yield (110 mg) and product **9e(m<sub>7</sub>)**): yellow solid 65% yield (650 mg).

*Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-5-carboxylate, 9e(m<sub>5</sub>)*



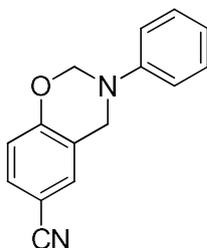
**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) δ(ppm):** 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 5.02 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.38 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.89-7.00 (complex abs., 2H, Ar-H), 7.10-7.17 (complex abs., 3H, Ar-H), 7.20-7.29 (complex abs., 2H, Ar-H), 7.60 (dd, *J* = 1.5 Hz, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H). **<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.5) δ(ppm):** 14.5, 50.3, 61.1, 79.2, 118.6, 121.7, 123.6, 123.7, 127.4, 128.7, 129.4, 148.4, 155.2, 166.8. **IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>):** 2980, 2900, 1709, 1589, 1582, 1496, 1460, 1261, 1184, 1146, 1030, 947, 754, 694, 631. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+Na<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NNaO<sub>3</sub> 306.1101; Found 306.1091.

*Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-7-carboxylate, 9e(m<sub>7</sub>)*



**Mp:** 63.6 °C (T<sub>m(onset)</sub>, DSC). **<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz) δ(ppm):** 1.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.33 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.66 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.41 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (s, 1H, Ar-H), 7.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H). **<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90.5) δ(ppm):** 14.5, 50.6, 60.9, 80.3, 116.9, 118.7, 120.6, 122.1, 123.0, 128.9, 129.5, 129.8, 148.1, 158.4, 166.4. **IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>):** 2982, 2904, 1708, 1601, 1576, 1501, 1287, 1267, 1246, 1200, 1126, 1096, 1022, 980, 969, 901, 887, 873, 873, 756, 745, 691. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+Na<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NNaO<sub>3</sub>: 306.1101; Found 306.1099.

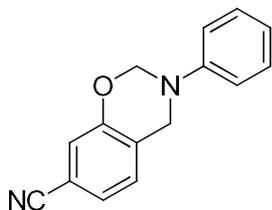
**3-Phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-6-carbonitril, 9g.**<sup>139</sup> The crude was purified by flash column chromatography (silica gel, hexane: DCM = 1:1 v/v as eluent) obtaining a white powder (0.20 g, 28 % yield).



**Mp:** 116.8 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC), Mp (lit.<sup>139</sup>):119 °C ( $T_{m(\text{peak})}$ , DSC).

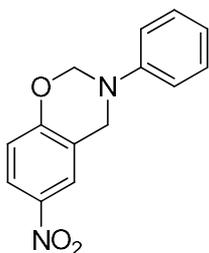
**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)  $\delta$ (ppm):** 4.64 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 5.43 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.85 (d,  $J = 10$  Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (complex abs., 3H, Ar-H), 7.40 (d,  $J = 10$  Hz, 1H, Ar-H). **IR (ATR)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>):** 2224, 1595, 1495, 1371, 1256, 1236, 1201, 1161, 1122, 1086, 1034, 968, 934, 911, 894, 830, 796, 753, 742, 690.

**3-Phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-7-carbonitrile, 9g(m7).** The resulting yellow oil was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: EA = 7:3 v/v as eluent), obtaining a pale brown powder (0.04 g, 35 % yield).



**Mp:** 94.9 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC). **<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)  $\delta$ (ppm):** 4.83 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.44 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 7.00-7.09 (complex abs., 2H, Ar H), 7.17 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.23-7.26 (complex abs., 2H, Ar-H), 7.30-7.37 (complex abs., 2H, Ar-H). **<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz)  $\delta$ (ppm):** 49.3, 79.4, 110.2, 116.4, 118.3, 121.7, 122.0, 123.8, 124.9, 128.2, 129.2, 147.4, 154.6. **IR (ATR)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>):** 3085, 3045, 2914, 2228, 1600, 1581, 1496, 1466, 1369, 1346, 1243, 1214, 1191, 1161, 1103, 1034, 1009, 978, 941, 891, 798, 783, 778, 759, 694, 653. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+Na<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>ONa 259.0842; Found 259.0841.

**6-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h.**<sup>116</sup> The resulting residue was purified by flash column chromatography (silica gel, hexane: DCM = 1:1 v/v as eluent), obtaining a yellow powder (1.32 g, 53 % yield).

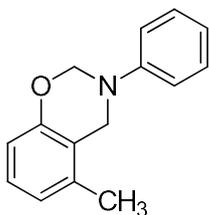


**Mp:** 128.4 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC), Mp (lit.<sup>116</sup>):128-129 °C. **<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm):** 4.70 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 5.47 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.26 (2H, Ar-H), 8.06-7.96 (m, 2H, Ar-H). **IR (ATR)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>):** 3022, 2915, 1957, 1912, 1864, 1787, 1720, 1599, 1581, 1502, 1488, 1462, 1451, 1431, 1385, 1345, 1224, 1185, 1155, 1126, 1097, 1034, 1080, 1034, 984, 971, 928, 904, 833, 818, 785, 760, 744, 714, 692, 622.

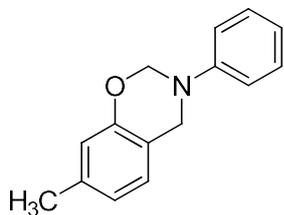
### 2.5.3.1.2. Experimental details and spectroscopic data for benzoxazines synthesized by method B.

**5-methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b(m<sub>5</sub>) and 7-methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b(m<sub>7</sub>).** The resulting yellow oil was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: EA = 9.5:0.5 v/v as eluent). Total yield for *m*-CH<sub>3</sub>: 56 % (1.26 g). (17:83). To identify each *meta* isomer, 2D NMR (COSY, HSQC, HMBC) experiments were performed, being able to determine the mixture isomers of 17:83 (*m*<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>(Bz): *m*<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>(Bz)).

#### **5-methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b(m<sub>5</sub>)**



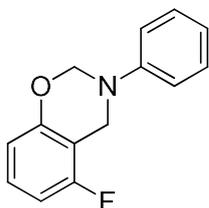
**<sup>1</sup>H RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm):** 2.22 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 4.53 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.32 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.66-6.78 (m, 1H, Ar-H), 6.85-6.96 (complex abs., 2H, Ar-H), 7.04 (t, 1H, Ar-H), 7.11 (d,  $J = 10.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, Ar-H). **<sup>13</sup>C RMN (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm):** 18.41, 49.00, 79.09, 114.83, 118.30, 118.40, 121.50, 122.45, 127.49, 129.40, 135.68, 148.80, 154.65.

*7-methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b(m7)*

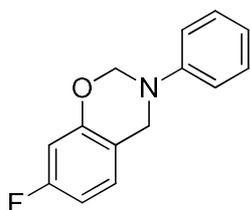
**<sup>1</sup>H RMN (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 2.27 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 4.60 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.35 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.63 (s, 1H, Ar-H), 6.66-6.78 (m, 1H, Ar-H), 6.85-6.96 (complex abs., 2H, Ar-H), 7.11 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, Ar-H). **<sup>13</sup>C RMN (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 21.30, 50.42, 79.60, 117.44, 117.93, 118.40, 121.50, 121.87, 126.64, 129.40, 138.02, 148.61, 154.29.

**IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>) of mixture 9b(m<sub>5</sub>)/ 9b(m<sub>7</sub>):** 3027, 2361, 1654, 1624, 1600, 1580, 1498, 1386, 1288, 1245, 1199, 1142, 1114, 1032, 982, 956, 894, 797, 758, 695, 631. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+Na<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NONa 248.2755; Found 248.1036.

*5-Fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9d(m<sub>5</sub>) and 7-fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9d(m<sub>7</sub>).* The resulting yellow oil was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: EA = 9.5:0.5 v/v as eluent). Total yield for *m*-F(Bz): 19 % (190 mg) (Product **9d(m<sub>5</sub>)**: yellow oil 13 % yield (130 mg) and product **9d(m<sub>7</sub>)**: yellow oil 6% yield (60 g)).

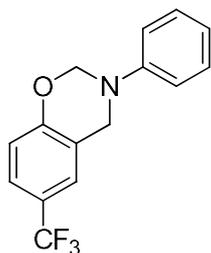
*5-Fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9d(m<sub>5</sub>)*

**<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm):** 4.62 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.38 (s, 2H, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.56-6.68 (complex abs., 2H, Ar-H), 6.94-7.02 (complex abs., 2H, Ar-H), 7.14 (d, *J* = 7.5 Hz, Ar-H), 7.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H). **<sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm):** 50.4, 79.9, 104.5 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 24.0 Hz), 108.3 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 22.0 Hz), 116.8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 3.8 Hz), 118.7, 122.0, 127.9 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 9.4 Hz), 129.6, 148.5, 155.6 (d, *J* = 12.5), 162.4 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 243.7). **<sup>19</sup>F NMR{<sup>1</sup>H} (235.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm):** -114.15. **IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>):** 1622, 1599, 1500, 1436, 1264, 1135, 1103, 1031, 991, 964, 631. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+H<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>FNO 230.0976; Found 230.0970.

7-Fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, **9d**(*m*<sub>7</sub>)

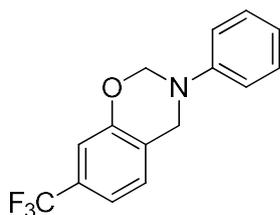
**<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm):** 4.66 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.36 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.58-6.64 (complex abs., 2H, Ar-H), 6.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.06 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.29 (t, *J* = 7.7, 2H, Ar-H). **<sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm):** 45.7, 79.6, 107.1 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 21.0 Hz), 109.3 (d, *J* = 22.0 Hz), 112.6 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 3.5 Hz), 118.5, 121.9, 128.1 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 10.2 Hz), 129.5, 148.3, 155.7 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 7.8 Hz), 159.7 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 243.9 Hz). **<sup>19</sup>F NMR{<sup>1</sup>H} (235.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm):** -119.72. **IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>):** 1623, 1598, 1495, 1467, 1369, 1345, 1256, 1234, 1160, 1020, 985, 949, 777, 754, 694, 631. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+H<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>FNO 230.0976; Found 230.0976.

**3-Phenyl-6-(trifluoromethyl)-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9f.** The resulting residue was purified by flash column chromatography (silica gel, 5% EA in hexane as eluent), affording a white solid (0.32 g, 57% yield).



**Mp:** 89.3 °C (T<sub>m(onset)</sub>, DSC). **<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz) δ(ppm):** 4.66 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N) 5.40 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.24-7.30 (m, 3H, Ar-H), 7.35 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H). **<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90.5 MHz) δ(ppm):** 50.6, 80.1, 117.4, 118.7, 121.1, 122.1, 123.0 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 32.7 Hz), 124.3 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 3.8 Hz), 124.4 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 271.2 Hz), 125.3 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 3.6 Hz), 129.5, 148.1, 157.2. **<sup>19</sup>F NMR{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 235.2 MHz) δ(ppm):** -62.09. **IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>):** 1625, 1594, 1494, 1375, 1326, 1255, 1235, 1209, 1189, 1140, 1125, 1073, 1029, 970, 937, 880, 825, 794, 760, 694. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+Na<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NNaO 302.0763; Found 302.0753.

**3-Phenyl-7-(trifluoromethyl)-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9f(m7).** The resulting yellow oil was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: EA = 1:1 v/v as eluent), affording the desired yellow solid (0.27 g, 18 % yield).



**Mp:** 51.3 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC).  **$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ :** 4.67 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.40 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 7.05 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (s, 1H, Ar-H), 7.09-7.12 (complex abs., 4H, Ar-H), 7.28 (app. t,  $J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H).  **$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ :** 50.6, 80.0, 114.1 (q,  $J_{C-F} = 3.9$  Hz), 117.2 (q,  $J_{C-F} = 3.7$  Hz), 118.6, 121.1, 123.9 (q,  $J_{C-F} = 272.8$  Hz), 124.8, 127.4, 129.5, 130.5 (q,  $J_{C-F} = 32.6$  Hz), 148.1, 154.7.  **$^{19}\text{F}$  NMR{ $^1\text{H}$ } (CDCl<sub>3</sub>, 376.3 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ :** -62.69. **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3039, 2825, 1587, 1505, 1494, 1433, 1324, 1271, 1224, 1156, 1134, 1065, 1026, 980, 957, 826, 754, 743, 695, 680. **HRMS (ESI/Q-TOF)  $m/z$ :** [M+H<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>NO 280.0944; Found 280.0929.

**5-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h(m5) and 7-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h(m7).** The resulting yellow oil was directly subjected to flash column chromatography (silica gel, hexane: DCM = 1:1 v/v as eluent). Total yield for *m*-NO<sub>2</sub>(Bz): 19 % (570 mg) (Product **9h(m5)**: yellow solid 11 % yield (330 mg) and product **9h(m7)**: yellow solid 8 % yield (240 mg)).

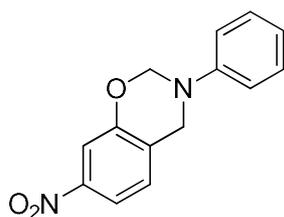
**5-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h(m5)**



**Mp:** 94.1 °C ( $T_{m(\text{onset})}$ , DSC).  **$^1\text{H}$  NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta(\text{ppm})$ :** 4.98 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.41 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.96 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.07-7.12 (complex abs., 3H, Ar-H), 7.20-7.29 (complex abs., 3H, Ar-H), 7.69 (dd,  $J = 1.3$  Hz,  $J = 8.0$  Hz 1H, Ar-H).  **$^{13}\text{C}$  NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta(\text{ppm})$ :** 49.8, 79.4, 117.6, 117.8, 118.9, 122.4, 123.1, 127.9, 129.5, 147.5, 147.8, 155.8. **IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 3101, 3059, 3013, 2908, 2850, 1597, 1514, 1477, 1450, 1342, 1331, 1298, 1240, 1225, 1181, 1163, 1152, 1029, 981, 944, 900, 830, 803, 771, 759, 736, 700, 688. **HRMS (ESI/Q-TOF)**

**m/z:** [M+Na<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>3</sub> 279.0740; Found 279.0729.

*7-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h(m7)*



**Mp:** 103.4 °C (T<sub>m(onset)</sub>, DSC). **<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz) δ(ppm):** 4.69 (s, 2H, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 5.41 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-N), 6.97 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.27 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.71 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-H). **<sup>13</sup>C NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 50.7, 80.2, 112.4, 115.8, 118.6, 122.3, 127.5, 128.3, 129.5, 147.7, 147.8, 154.8. **IR (ATR) ν(cm<sup>-1</sup>):** 3072, 2912, 1598, 1520, 1493, 1434, 1353, 1331, 1227, 1192, 1158, 1032, 961, 946, 898, 871, 814, 765, 737, 698. **HRMS (ESI/Q-TOF) m/z:** [M+Na<sup>+</sup>] Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>3</sub> 279.0740; Found 279.0736.

### 2.5.3.2. General procedure for the polymerization of benzoxazines

Benzoxazine monomers were melted and degassed under vacuum for 90 min. The curing program included several heating steps: 1 h heating from 60 °C to 180 °C, 2 h holding at 180 °C, 20 min heating from 180 °C to 200 °C and 2 h holding at 200 °C. This heating profile was selected in order to achieve complete polymerization monomers according to *Huntsman Corporation*.<sup>155</sup> Polymerizations were performed in rectangular silicon molds of 3.5 x 1.0 x 0.3 cm. Resulting polymers are quite brittle, translucent brown-orange materials.

<sup>155</sup> Huntsman Selector Guide, Araldite® Benzoxazine Thermoset Resins; Huntsman Corporation: Basel, Switzerland, 2009.



## **Annex 1**



# NMR and IR collection

## Compound II

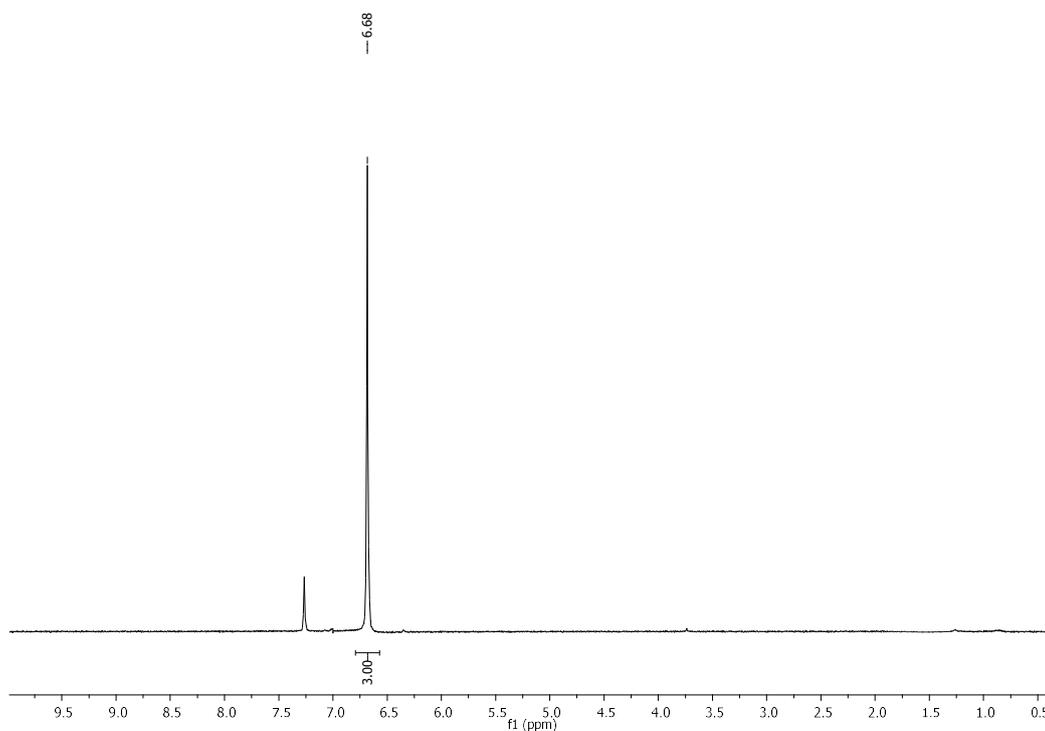


Figure A1.1. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **II** in CDCl<sub>3</sub>.

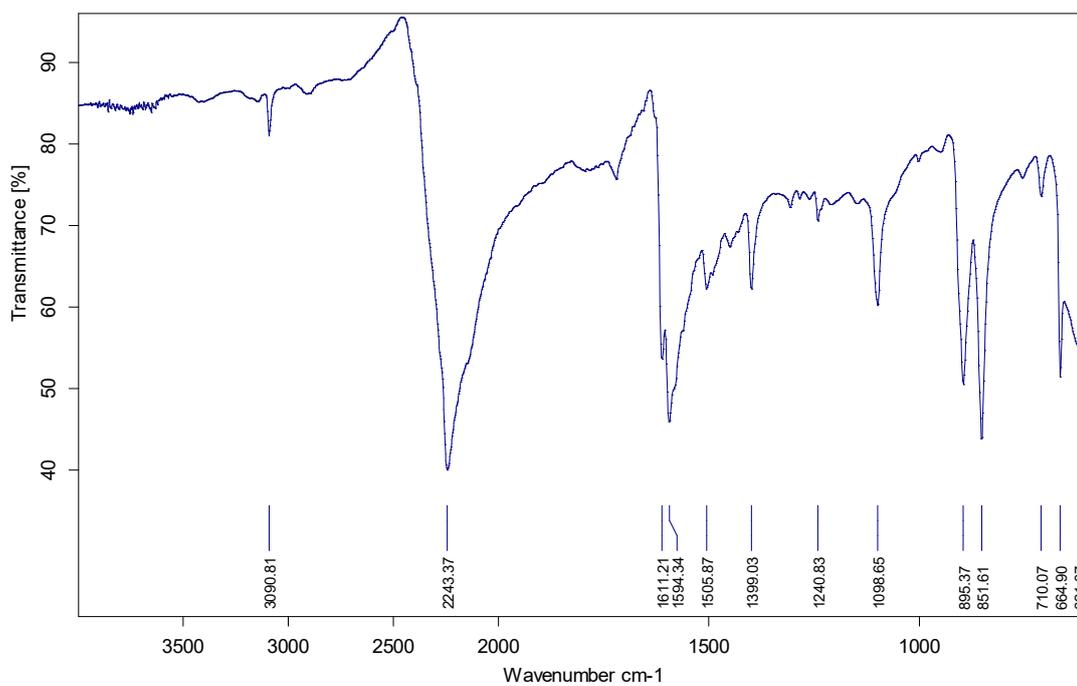
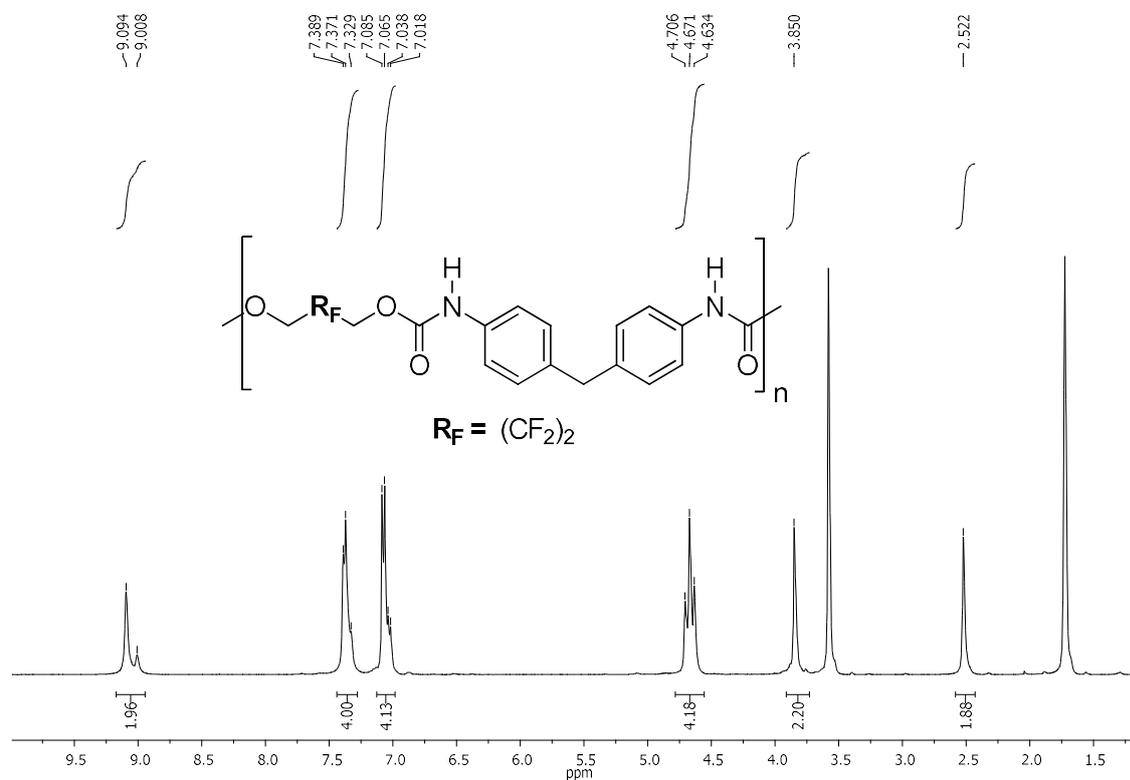
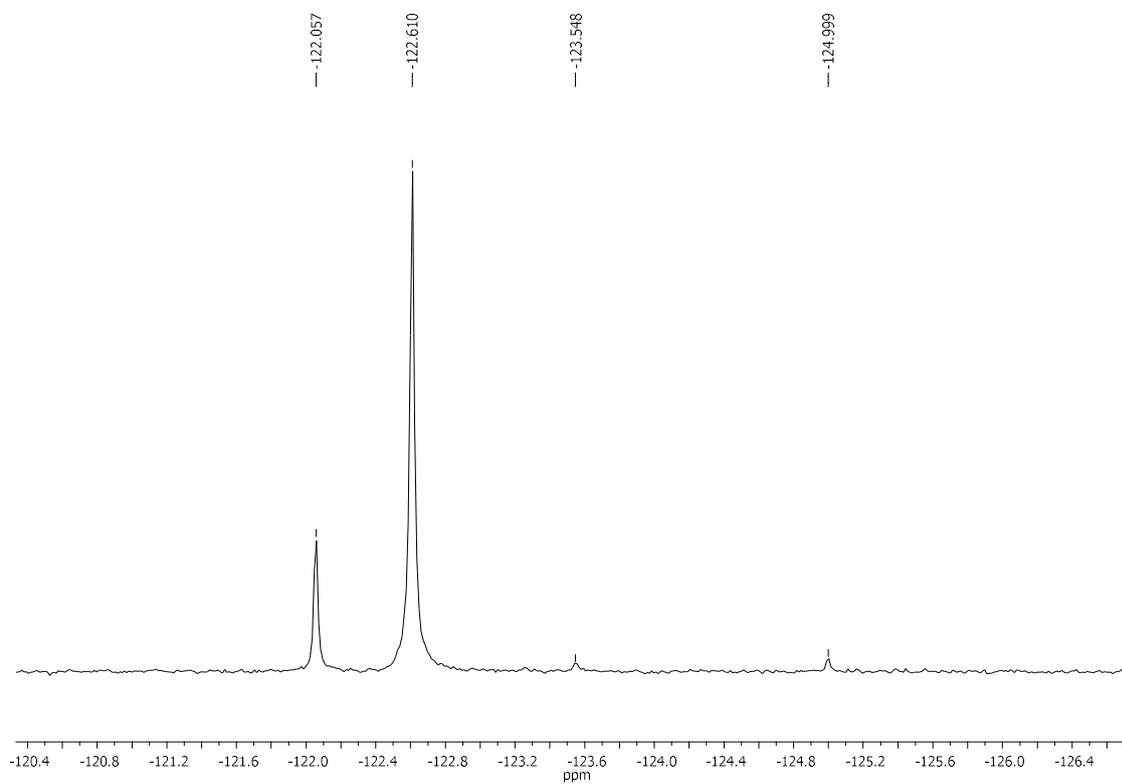


Figure A1.2. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **II**.

## Polymer I1

Figure A1.3.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) of I1 in  $\text{THF}-d_8$ .Figure A1.4.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $^1\text{H}$ ) (235.2 MHz) of I1 in  $\text{THF}-d_8$ .

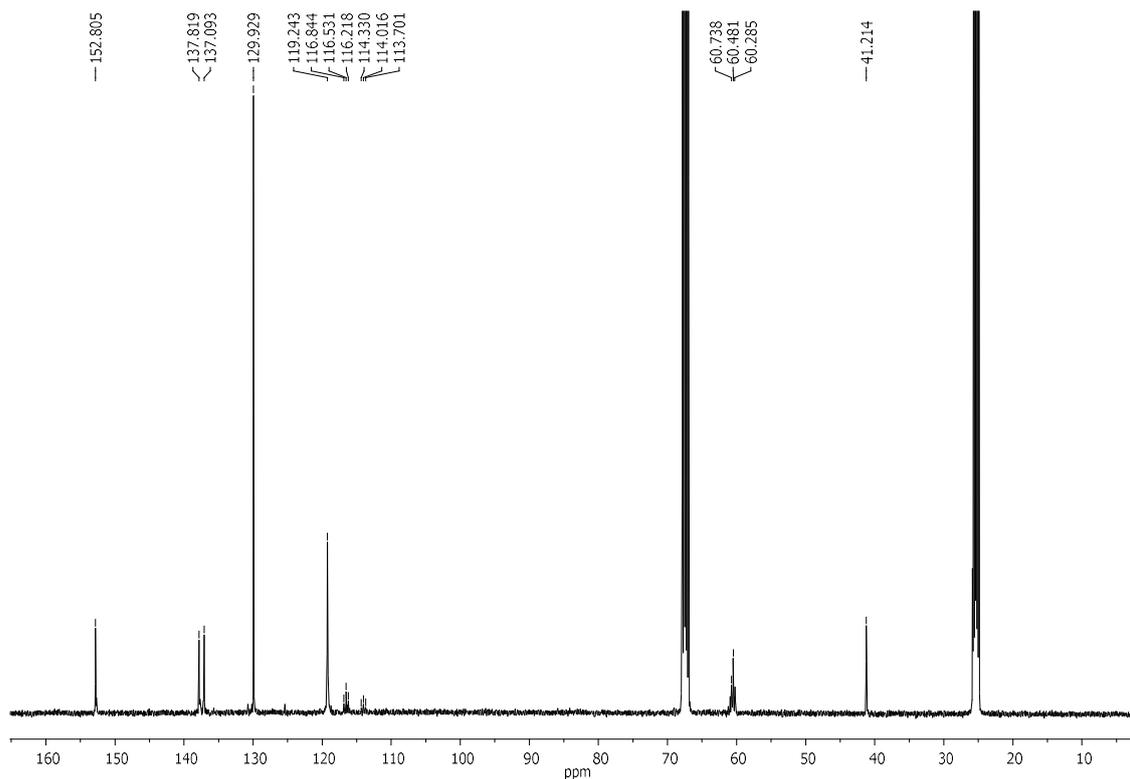


Figure A1.5.  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz) of **II** in  $\text{THF-d}_8$ .

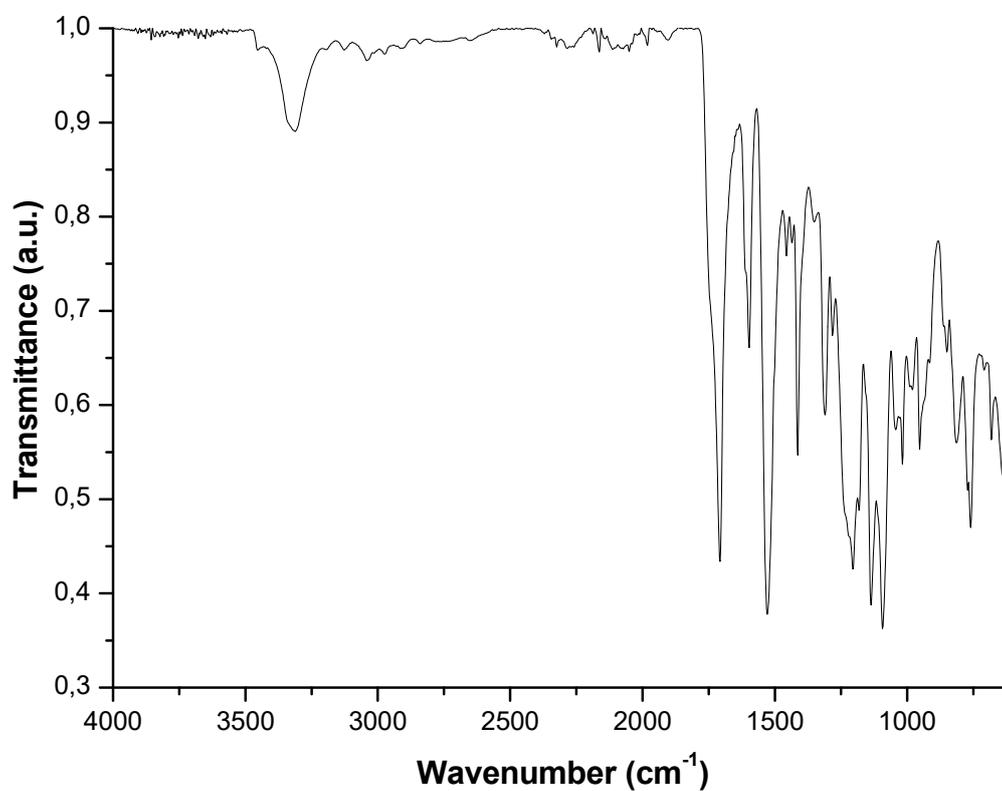
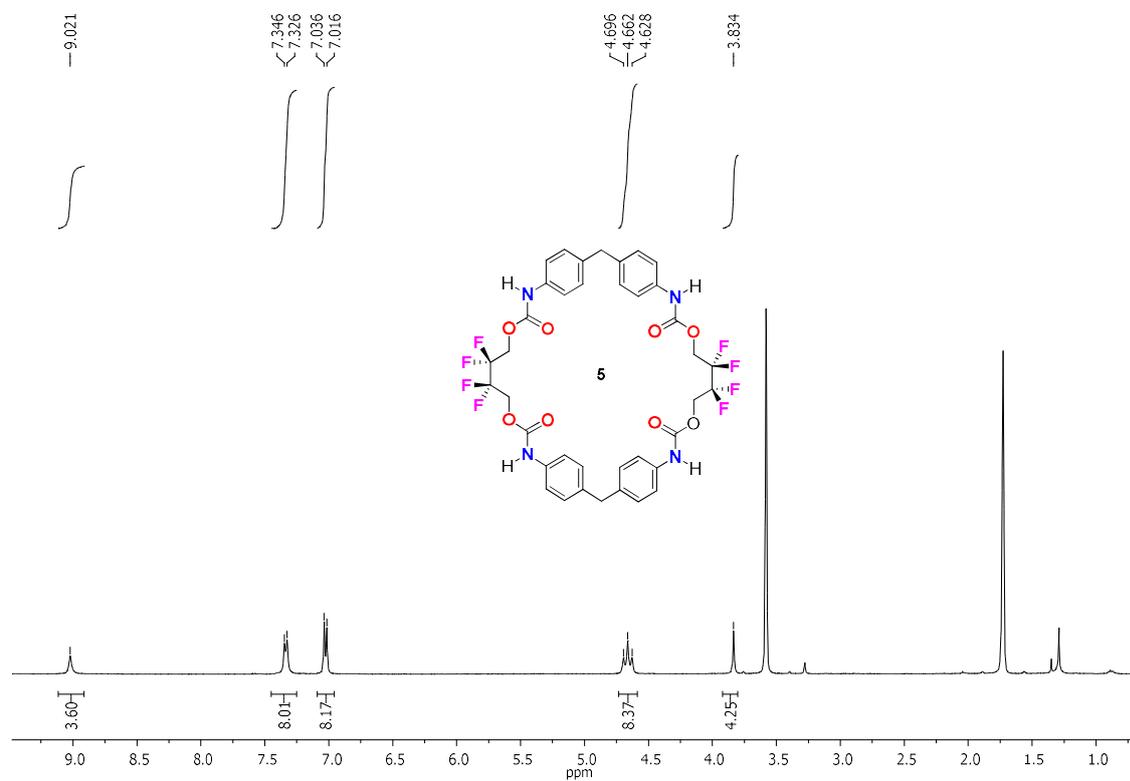
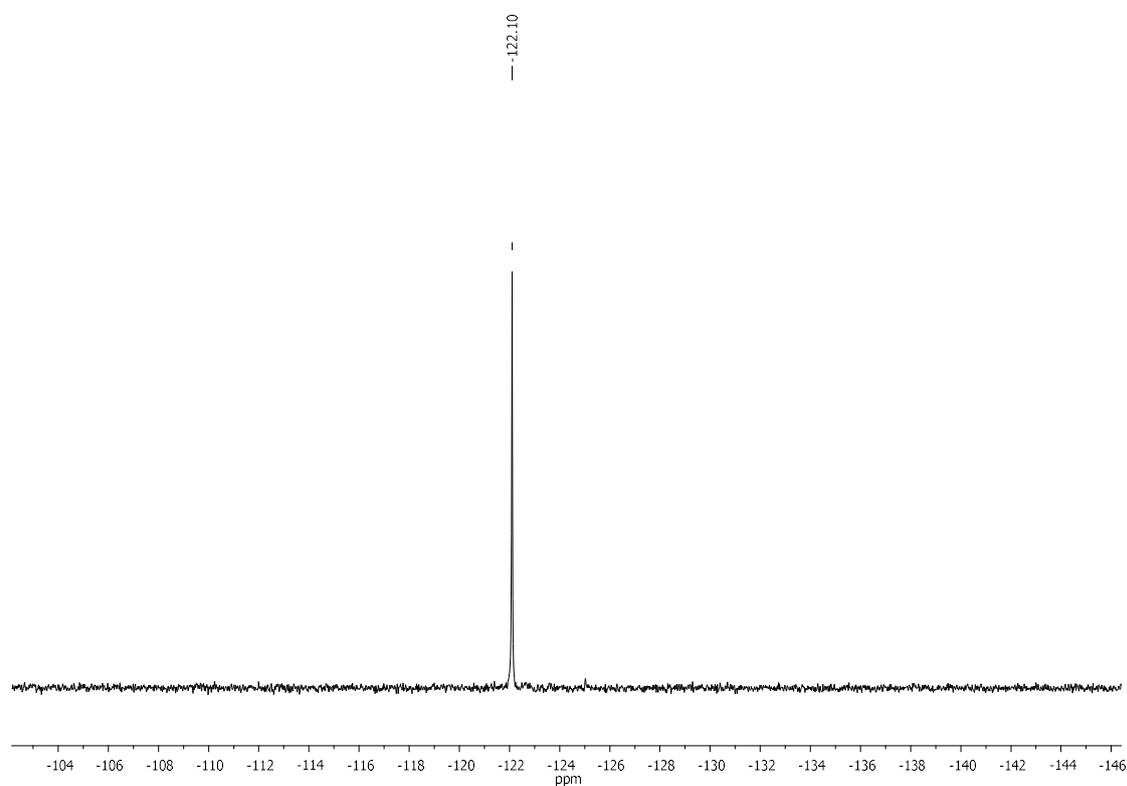


Figure A1.6. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **II**.

## Compound Subpr-I1

Figure A1.7. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz) of Subpr-I1 in THF-*d*<sub>8</sub>.Figure A1.8. <sup>19</sup>F NMR {<sup>1</sup>H}(235.2 MHz) of Subpr-I1 in THF-*d*<sub>8</sub>.

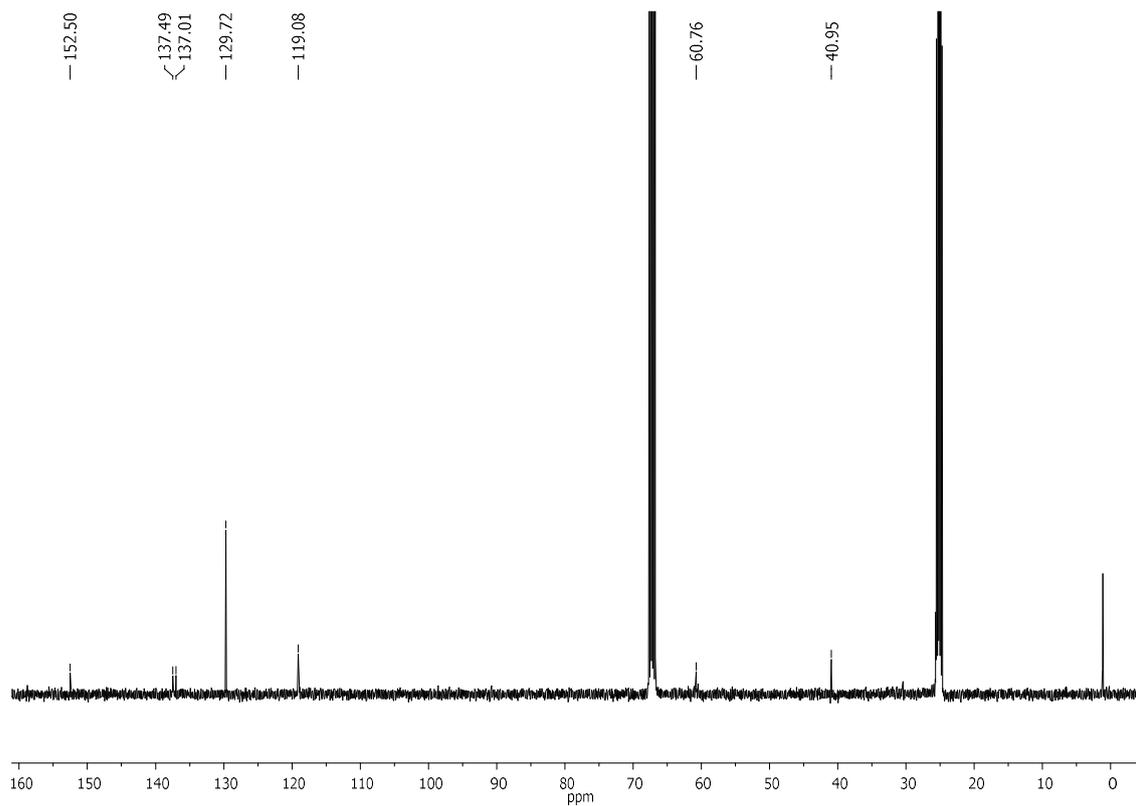


Figure A1.9.  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz) of Subpr-II in  $\text{THF-}d_8$ .

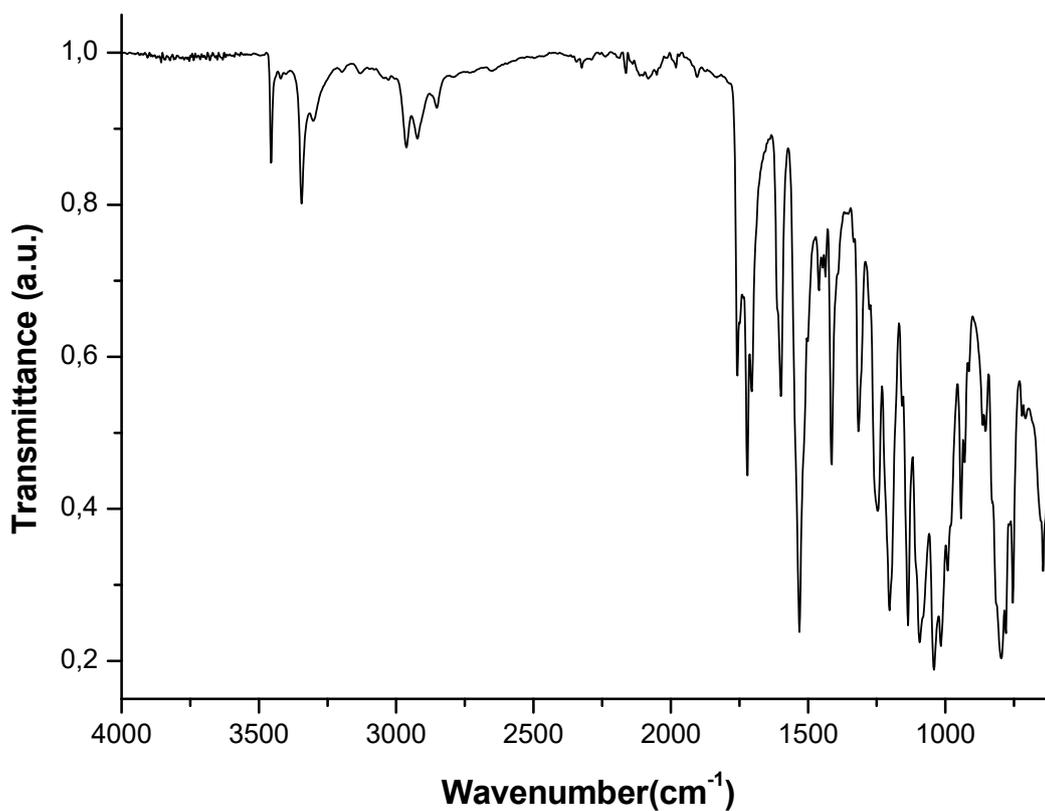


Figure A1.10. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of Subpr-II.

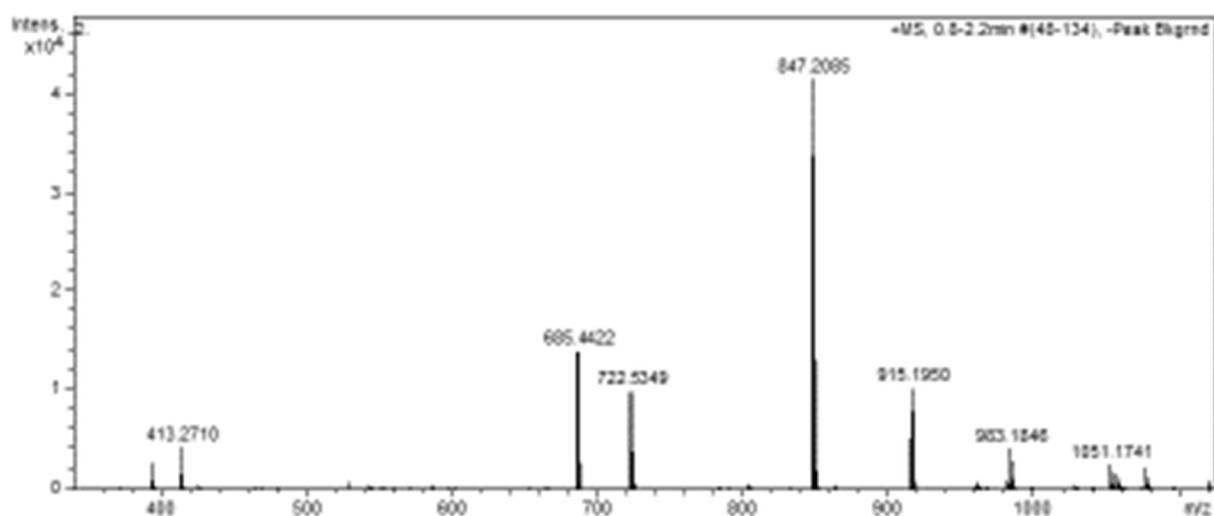


Figure A1.11. HRMS (ESI/Q-TOF) [ $M+Na^+$ ] of Subpr-I1.

## Polymer I2

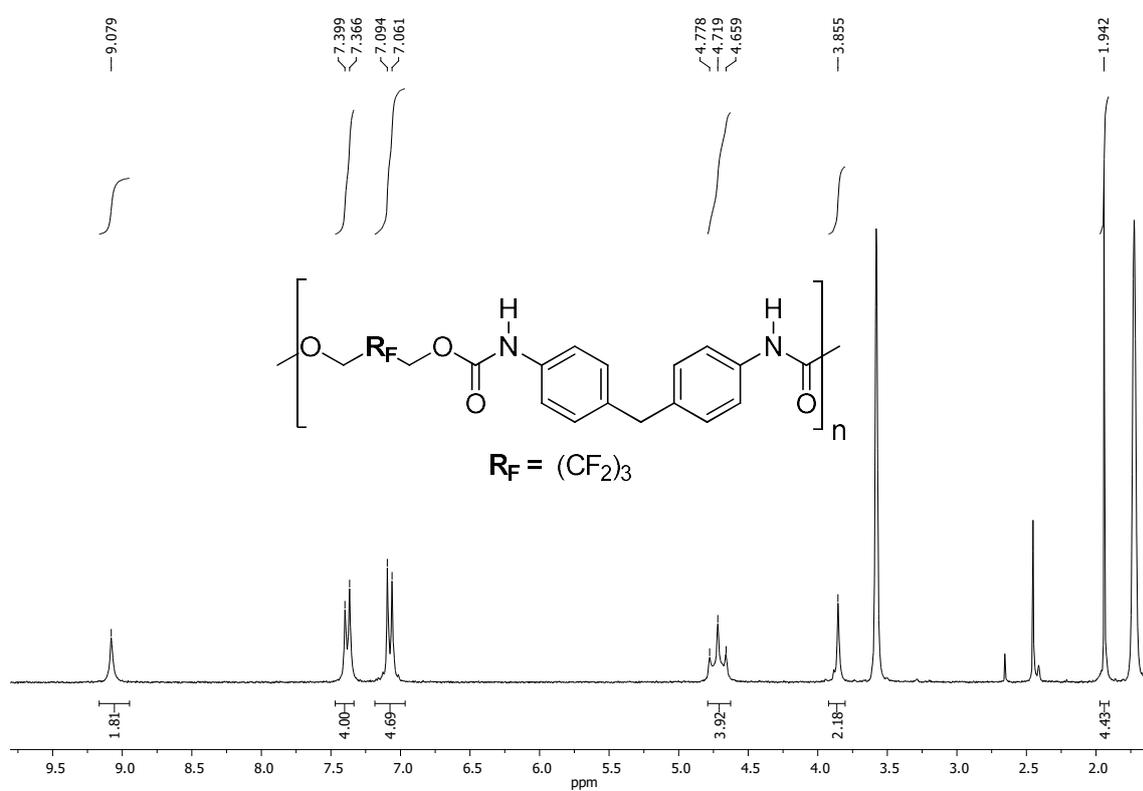


Figure A1.12.  $^1H$  NMR (250 MHz) of I2 in  $THF-d_8$ .

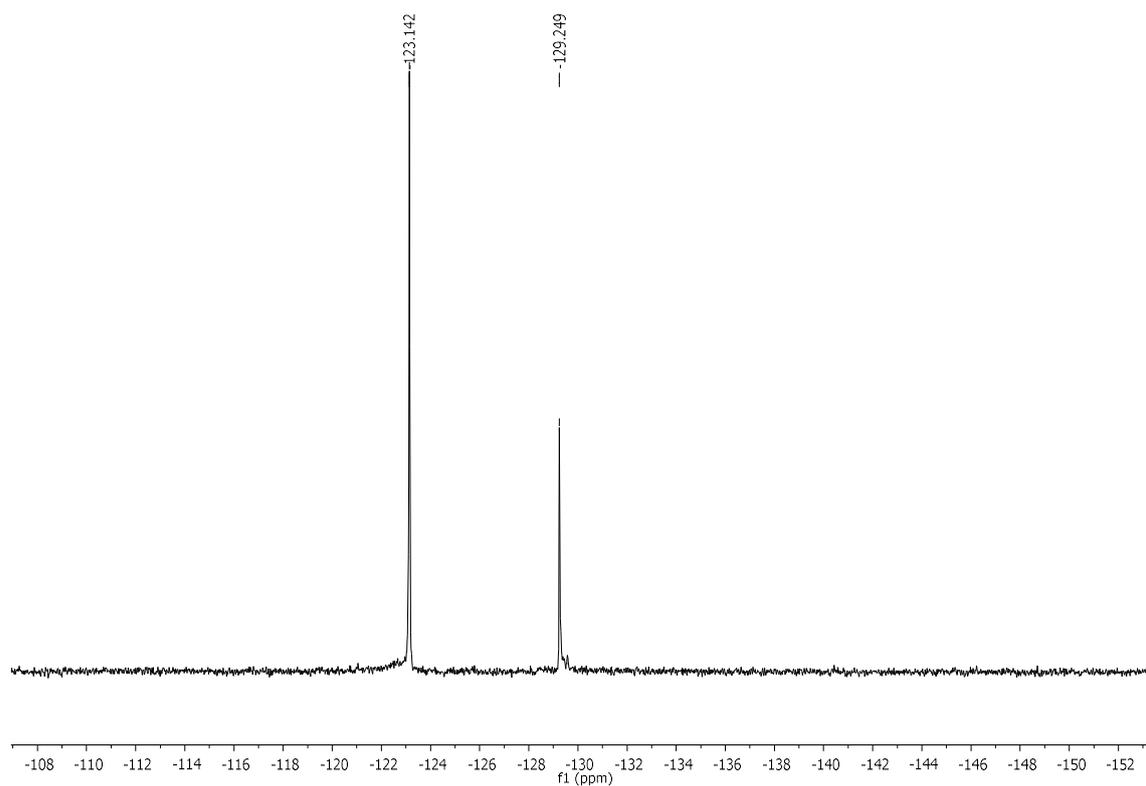


Figure A1.13.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $^1\text{H}$ ) (235.2 MHz) of **I2** in  $\text{THF-d}_8$ .

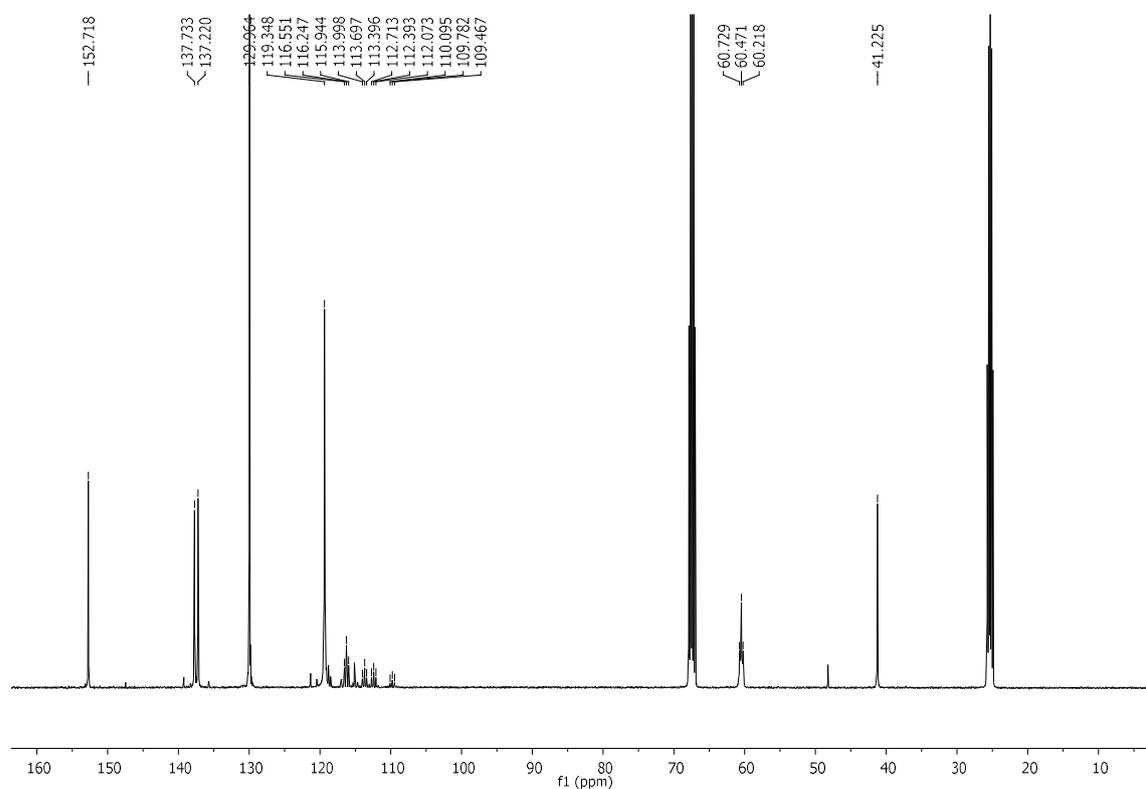
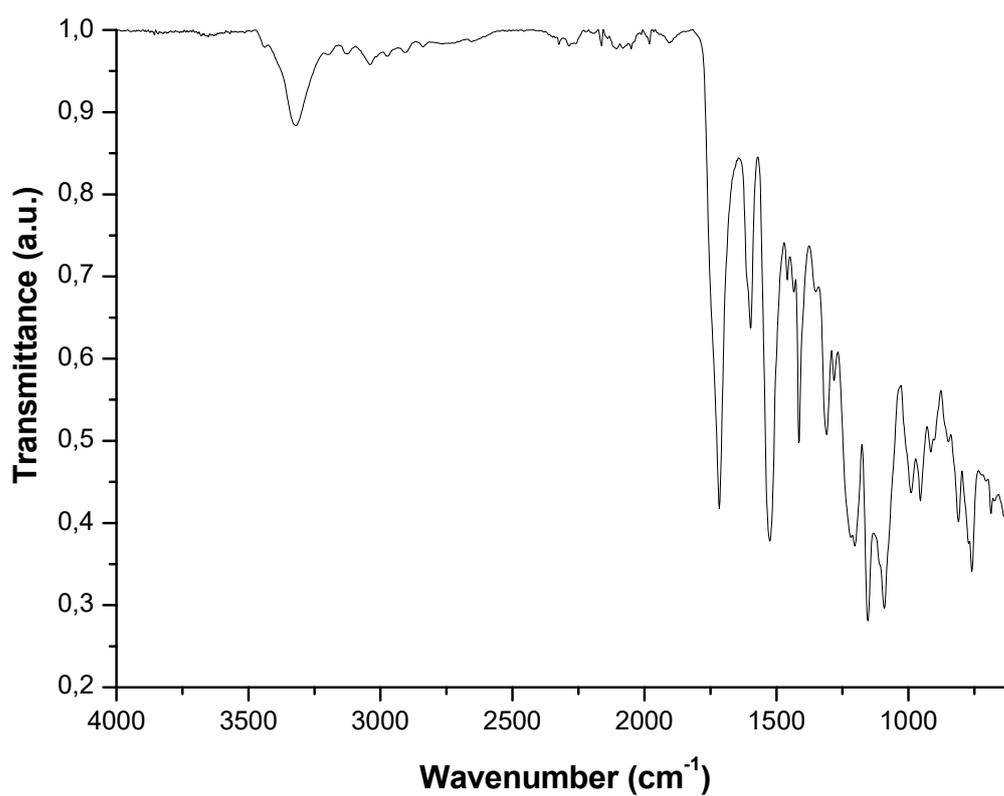
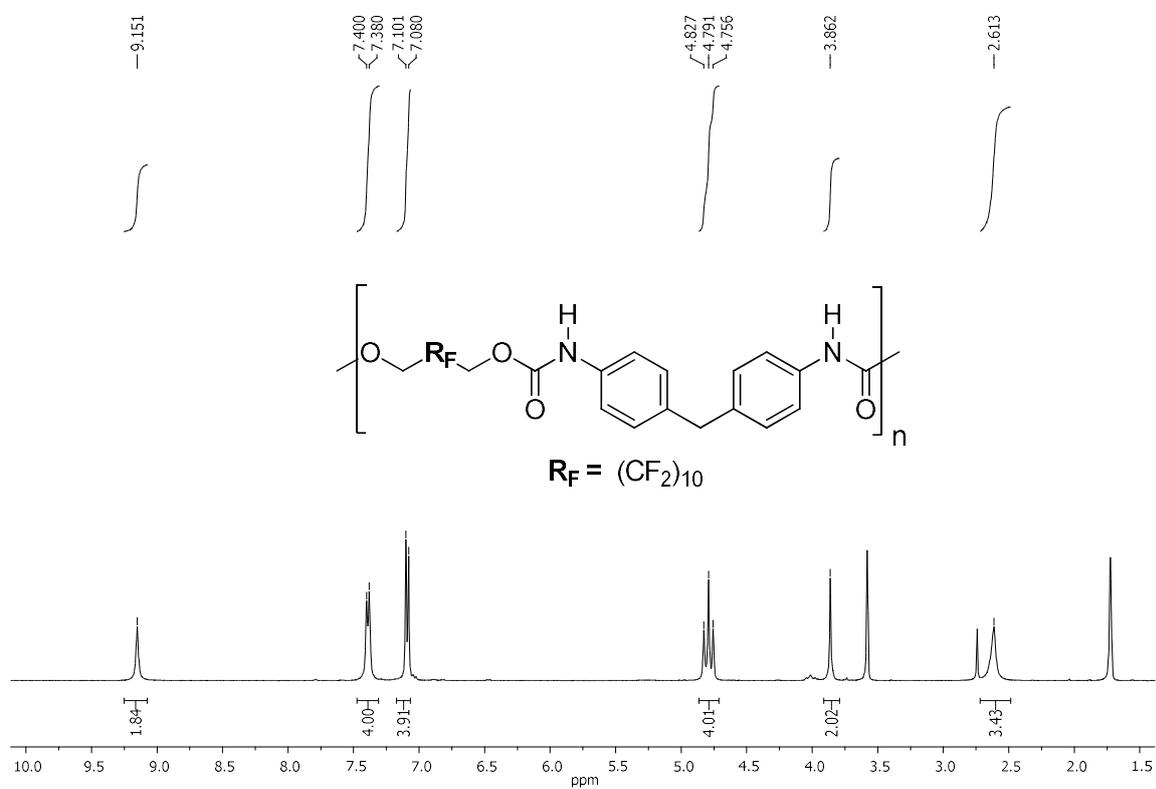


Figure A1.14.  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz) of **I2** in  $\text{THF-d}_8$ .

Figure A1.15. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **I2**.

### Polymer **I3**

Figure A1.16.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) of **I3** in  $\text{THF-d}_8$ .

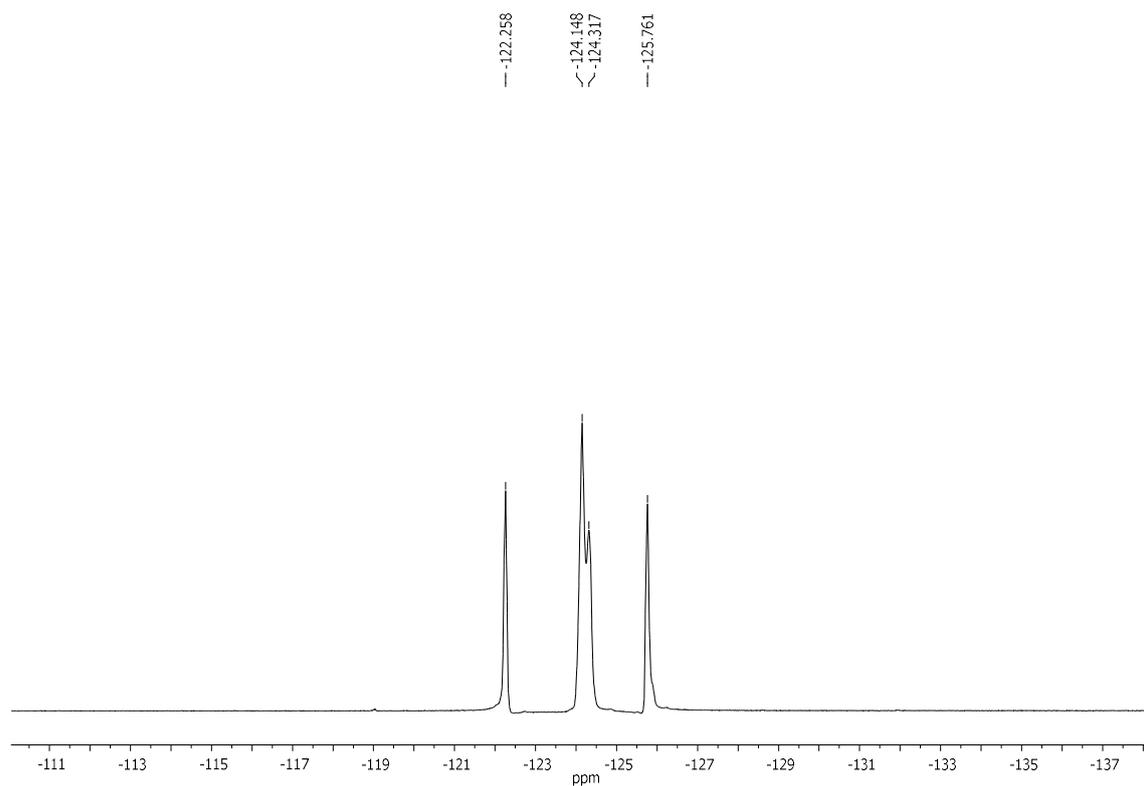


Figure A1.17.  $^{19}\text{F}$  NMR  $\{^1\text{H}\}$  (376.3 MHz) of **13** in THF- $d_8$ .

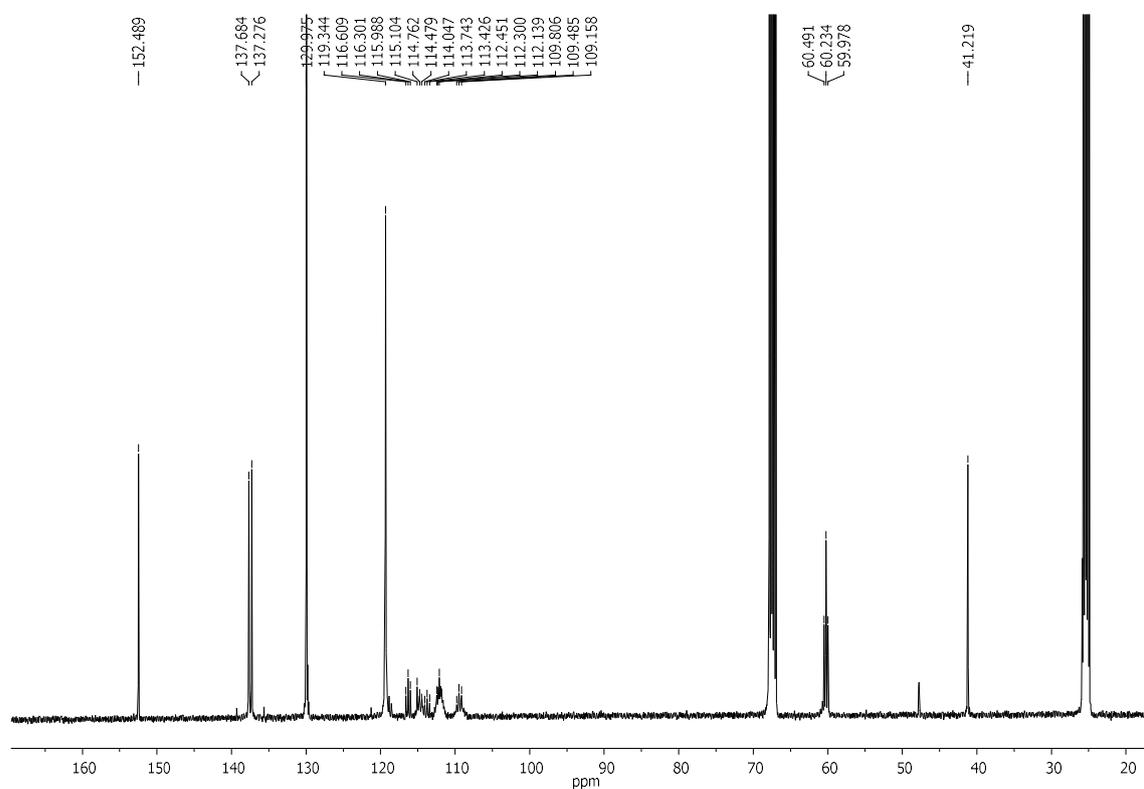
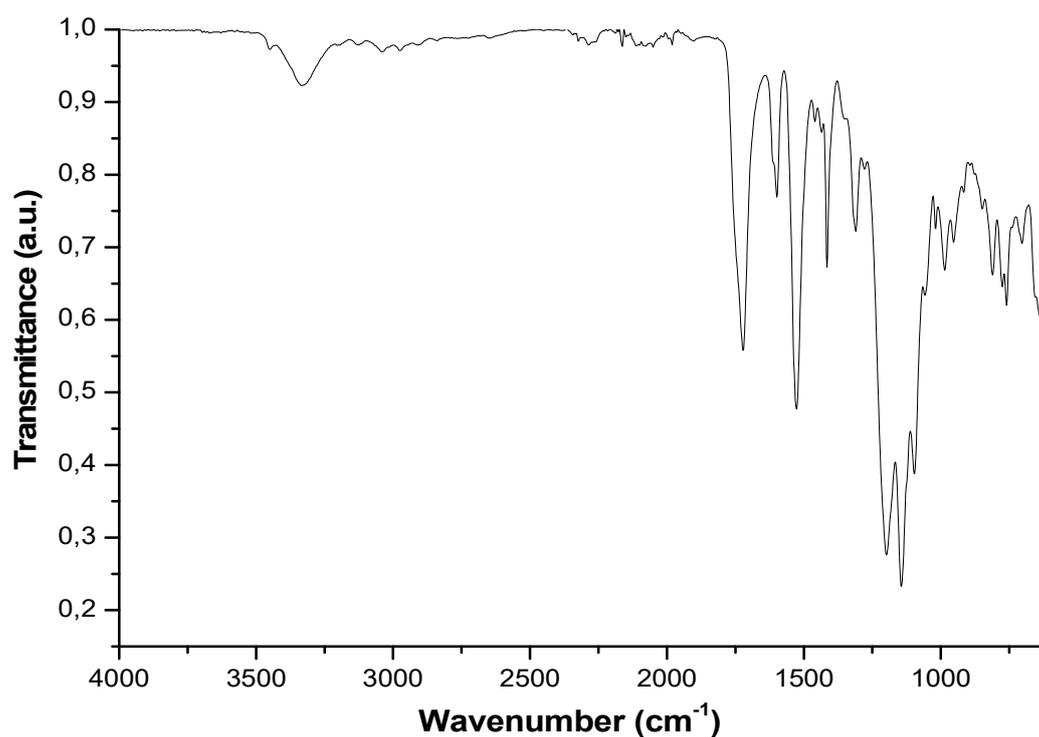
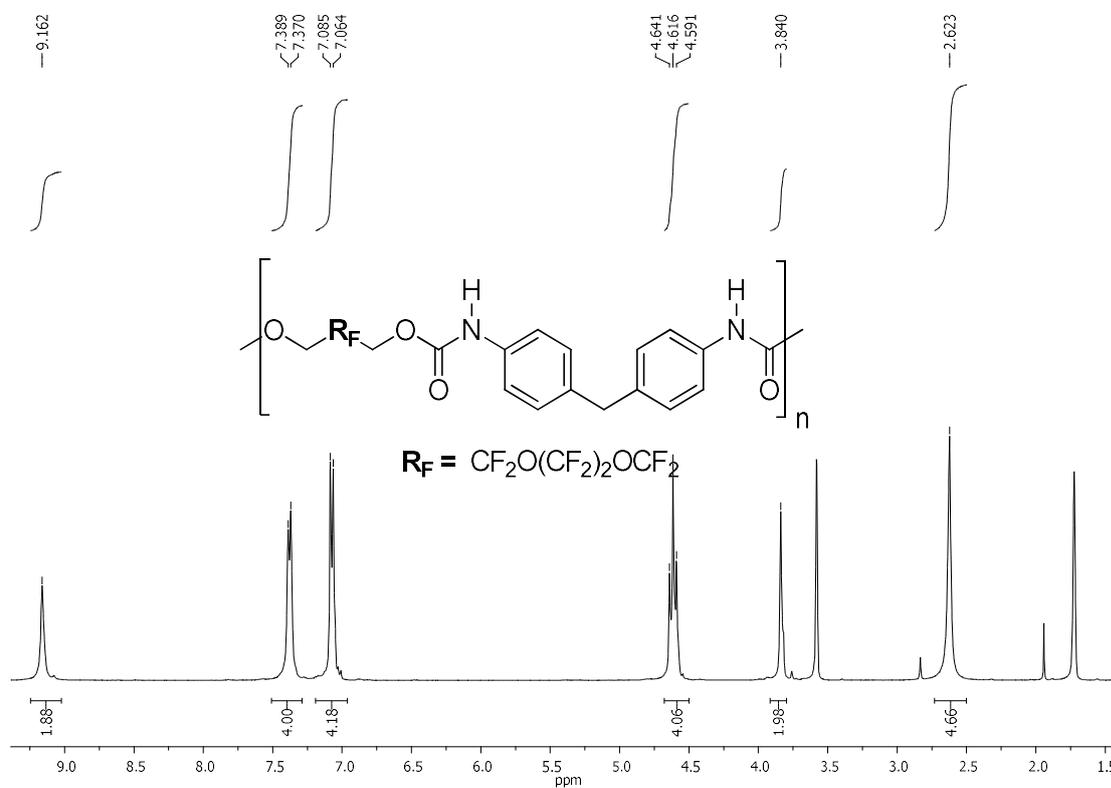


Figure A1.18.  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz) of **13** in THF- $d_8$ .

Figure A1.19. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of I3.

### Polymer I4

Figure A1.20.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) of I4 in  $\text{THF}-d_8$ .

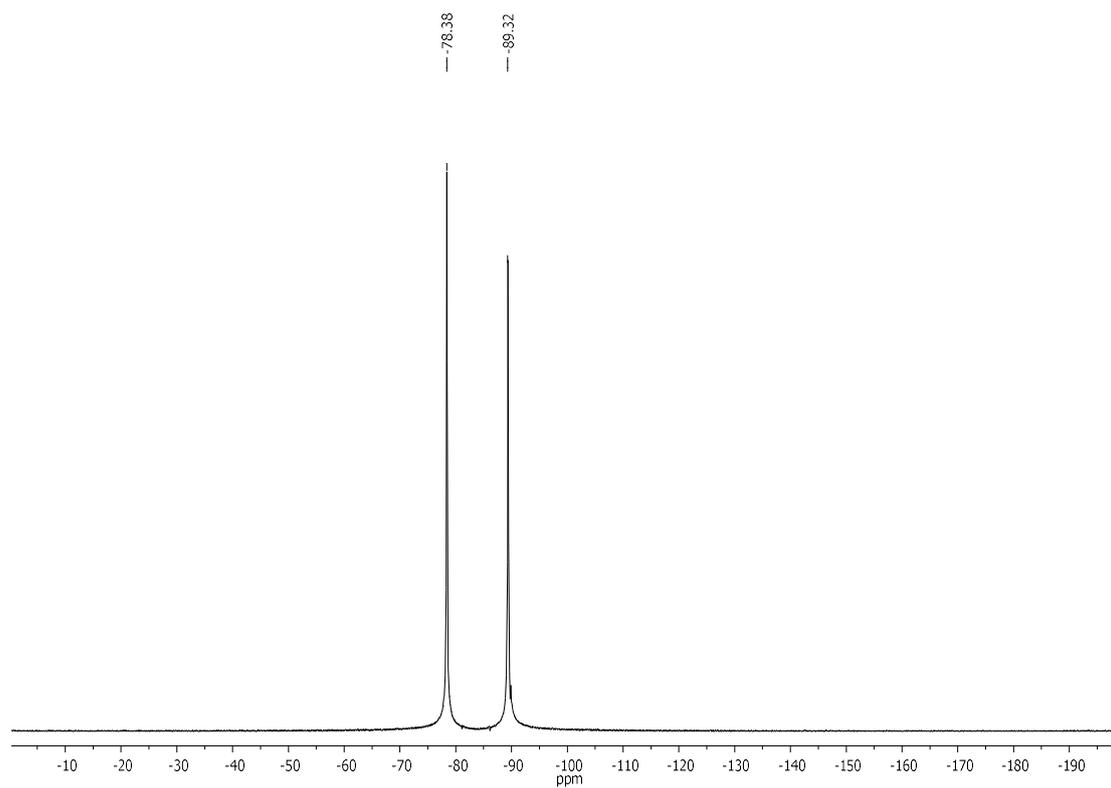


Figure A1.21.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $^1\text{H}$ ) (376.3 MHz) of **14** in THF- $d_8$ .

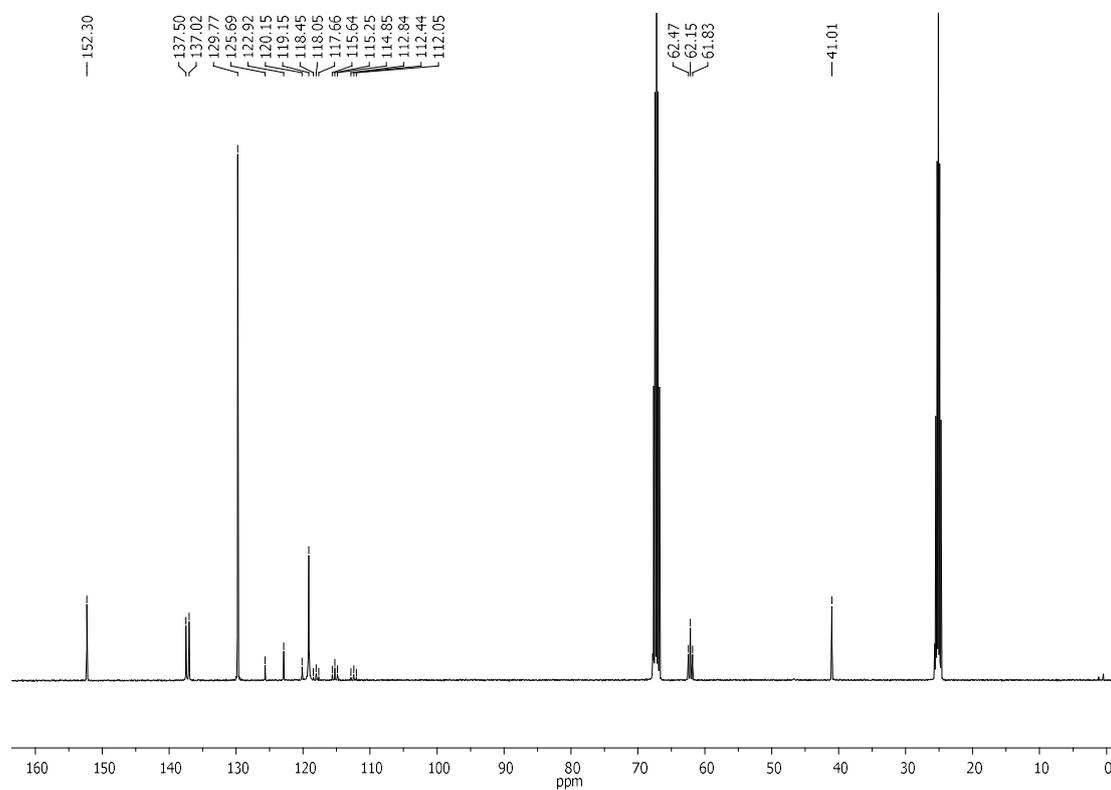


Figure A1.22.  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz) of **14** in THF- $d_8$ .

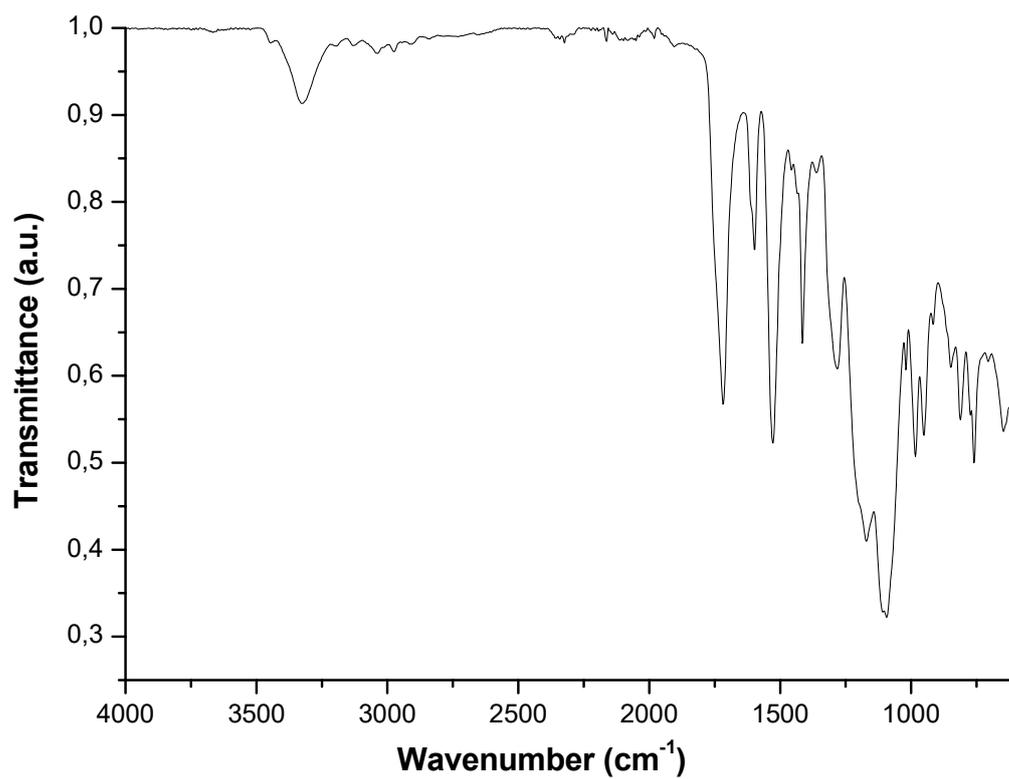
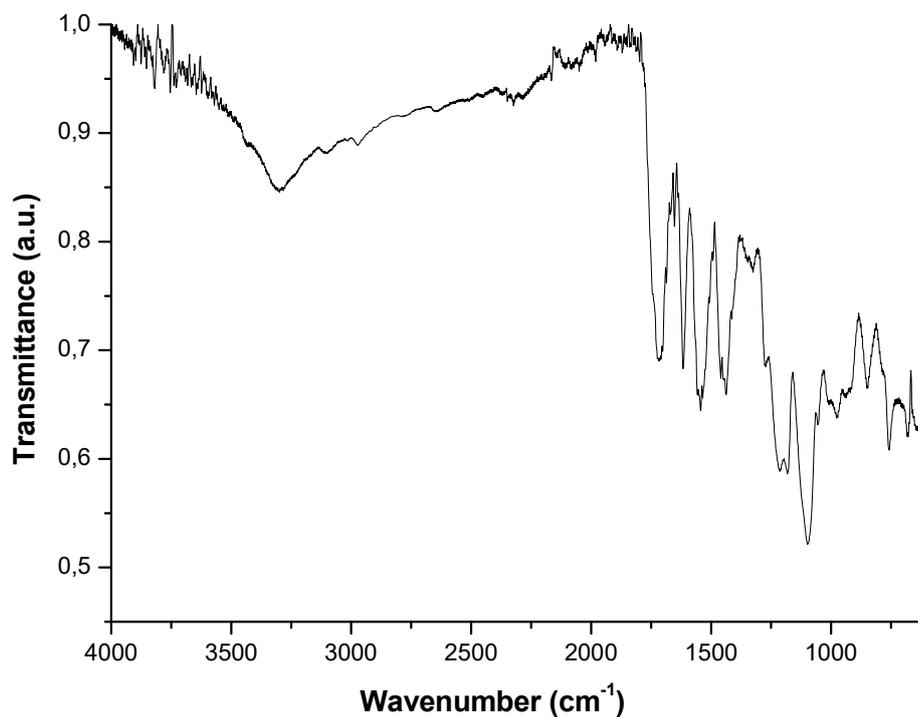
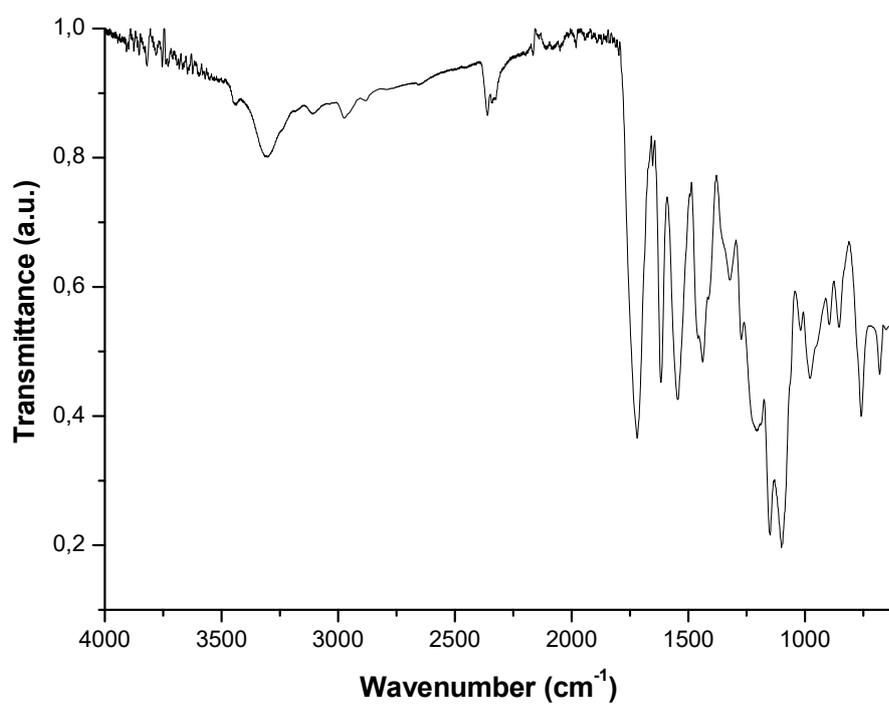
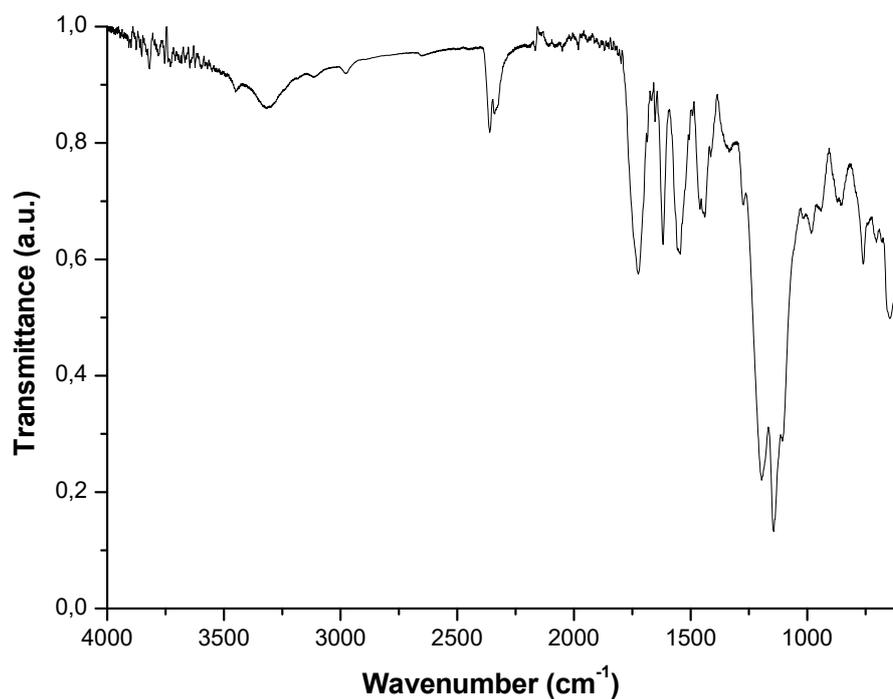
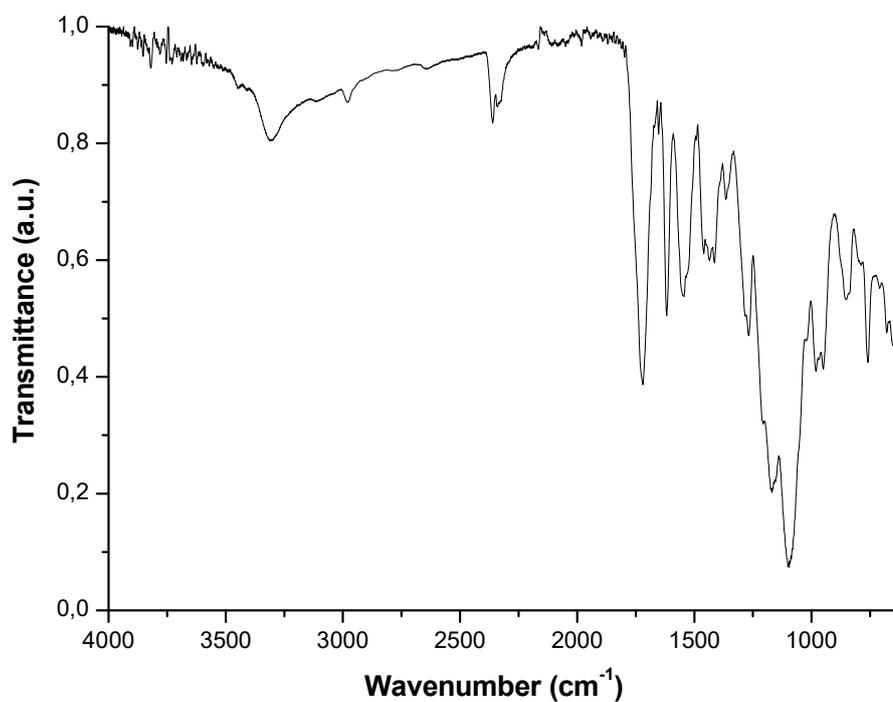
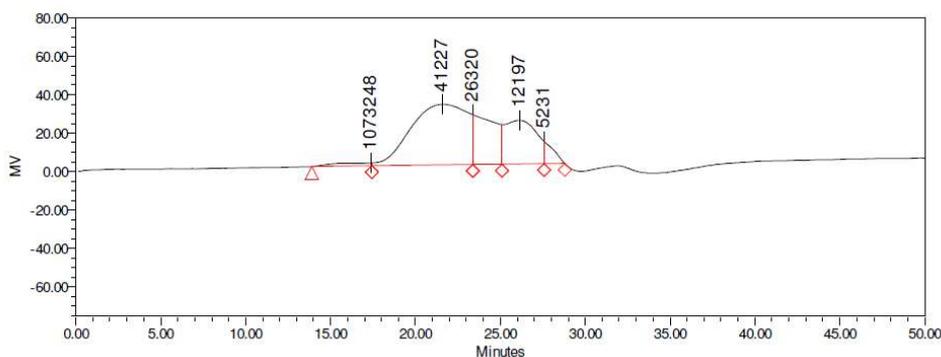


Figure A1.23. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of I4.

**Polymer III****Figure A1.24.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **III**.**Polymer II2****Figure A1.25.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **II2**.

**Polymer II3****Figure A1.26.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of II3.**Polymer II4****Figure A1.27.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of II4.

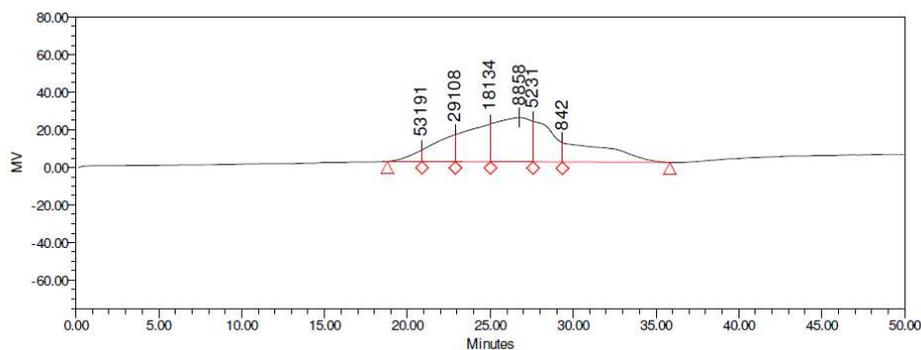
## GPC chromatograms of family A



GPC Results

	Retention Time (min)	Mw	Mn	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area
1	21.564	68345	45655	41227	162443	415225	1.496986	54.67
2	23.383	22165	21881	26320	22443	22713	1.012975	17.92
3	26.142	11696	10526	12197	12745	13606	1.111220	22.16
4	27.583	3820	3578	5231	4033	4212	1.067619	3.39

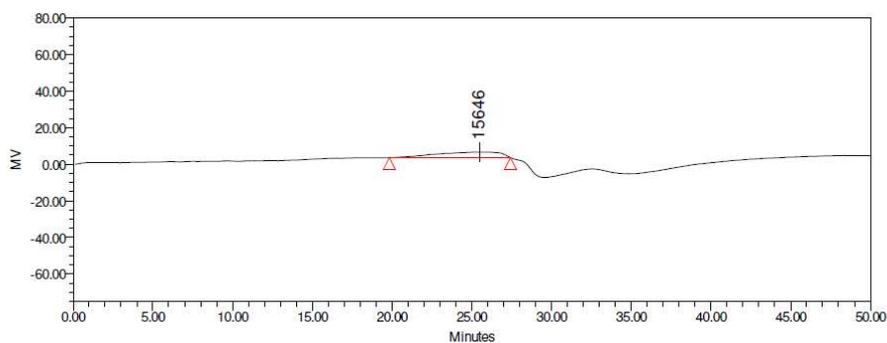
Figure A1.28. GPC chromatogram and results table of molecular weight of II.



GPC Results

	Retention Time (min)	Mw	Mn	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area
1	22.900	37012	36028	29108	38100	39266	1.027321	11.52
2	29.350	187	10	842	471	591	18.325341	19.09
3	25.017	23162	22747	18134	23580	23992	1.018230	19.70
4	26.783	11342	10016	8858	12595	13641	1.132398	30.85
5	27.583	2882	2254	5231	3439	3848	1.278667	16.19

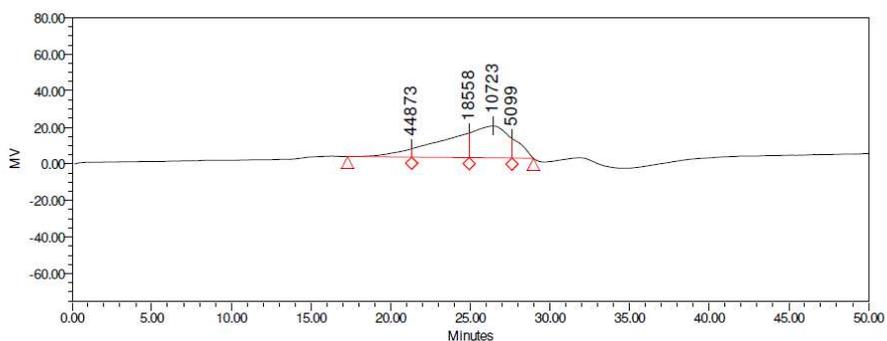
Figure A1.29. GPC chromatogram and results table of molecular weight of I2.



GPC Results

	Retention Time (min)	Mw	Mn	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area
1	25.495	21482	17184	15646	26509	32146	1.250162	100.00

Figure A1.30. GPC chromatogram and results table of molecular weight of I3.



GPC Results

	Retention Time (min)	Mw	Mn	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area
1	21.317	77927	64939	44873	108282	173499	1.199992	6.28
2	24.933	26975	25602	18558	28537	30220	1.053616	37.10
3	26.420	11705	10365	10723	12938	13957	1.129282	47.19

GPC Results

	Retention Time (min)	Mw	Mn	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area
4	27.617	3541	3243	5099	3801	4015	1.091757	9.43

Figure A1.31. GPC chromatogram and results table of molecular weight of I4.

## DSC thermograms

### Family A

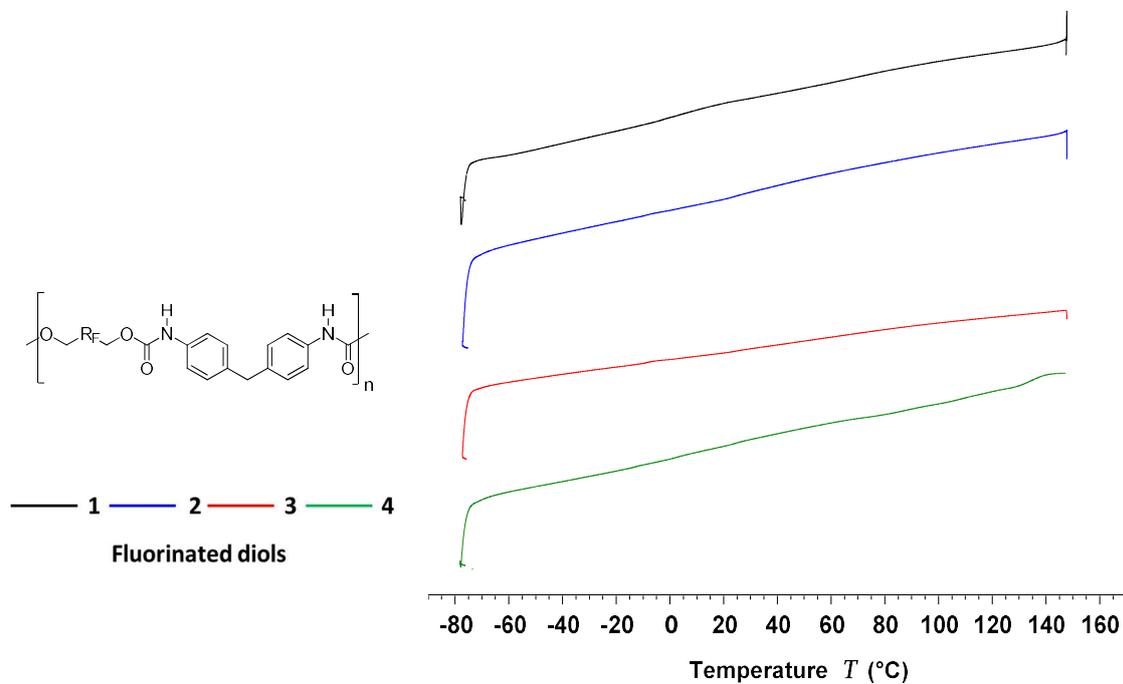


Figure A1.32. DSC thermogram of Family A.

### Family B

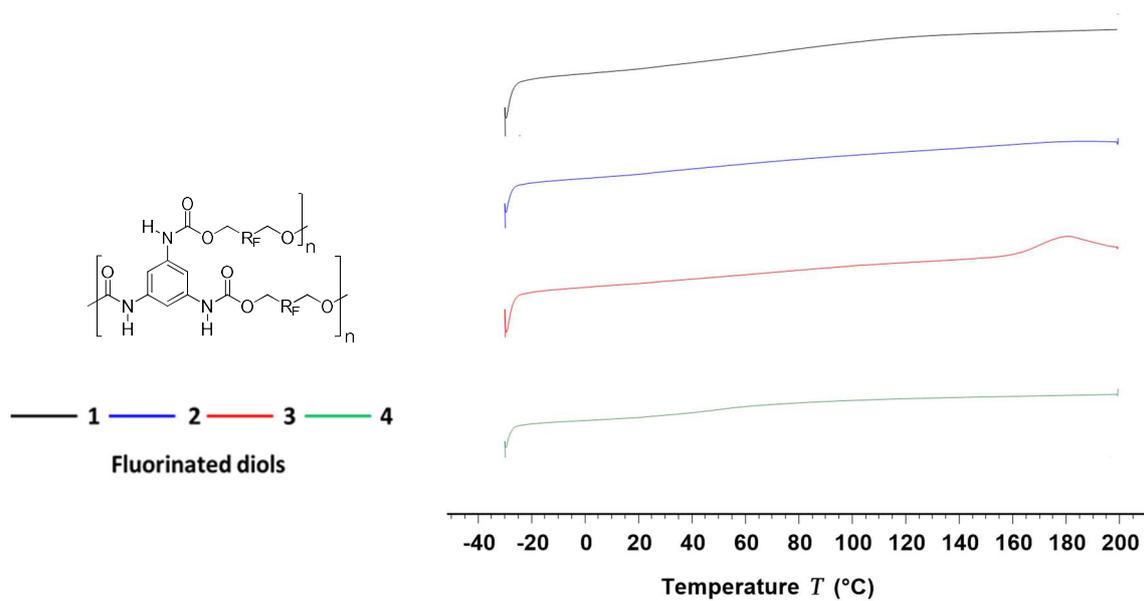


Figure A1.33. DSC thermogram of Family B.

# TGA thermograms

## Family A and B

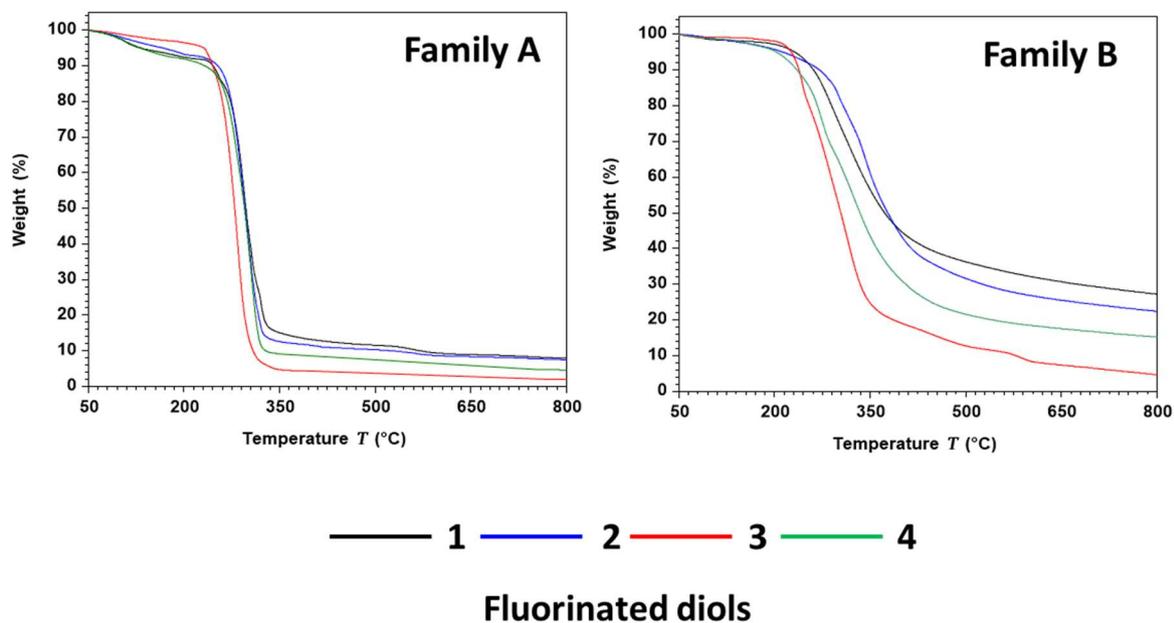


Figure A1.34. TGA thermogram of Family A and B.

## **Annex 2**



## NMR, IR and HRMS collection

### 3-Phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, **9a**<sup>116</sup>

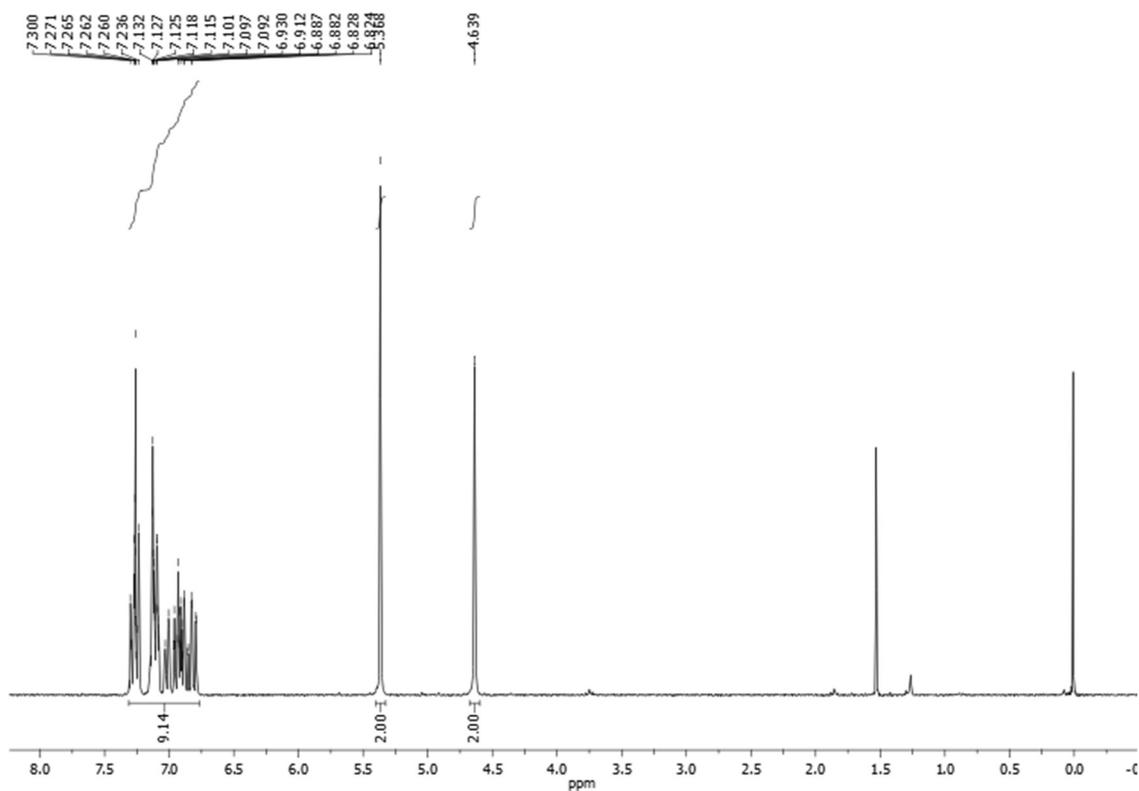


Figure A2.1. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9a** in CDCl<sub>3</sub>.

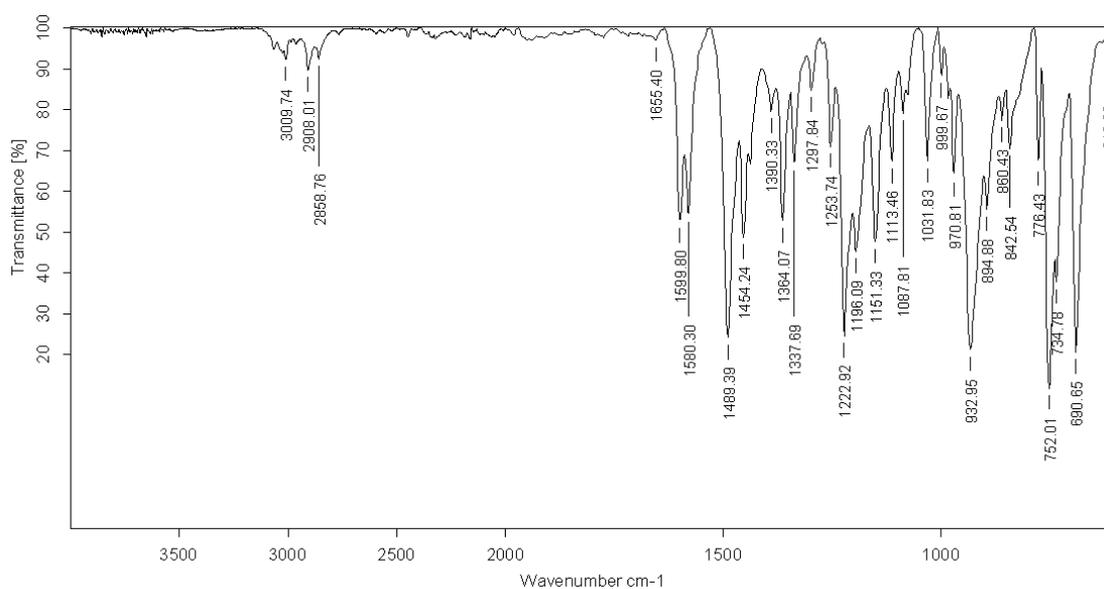
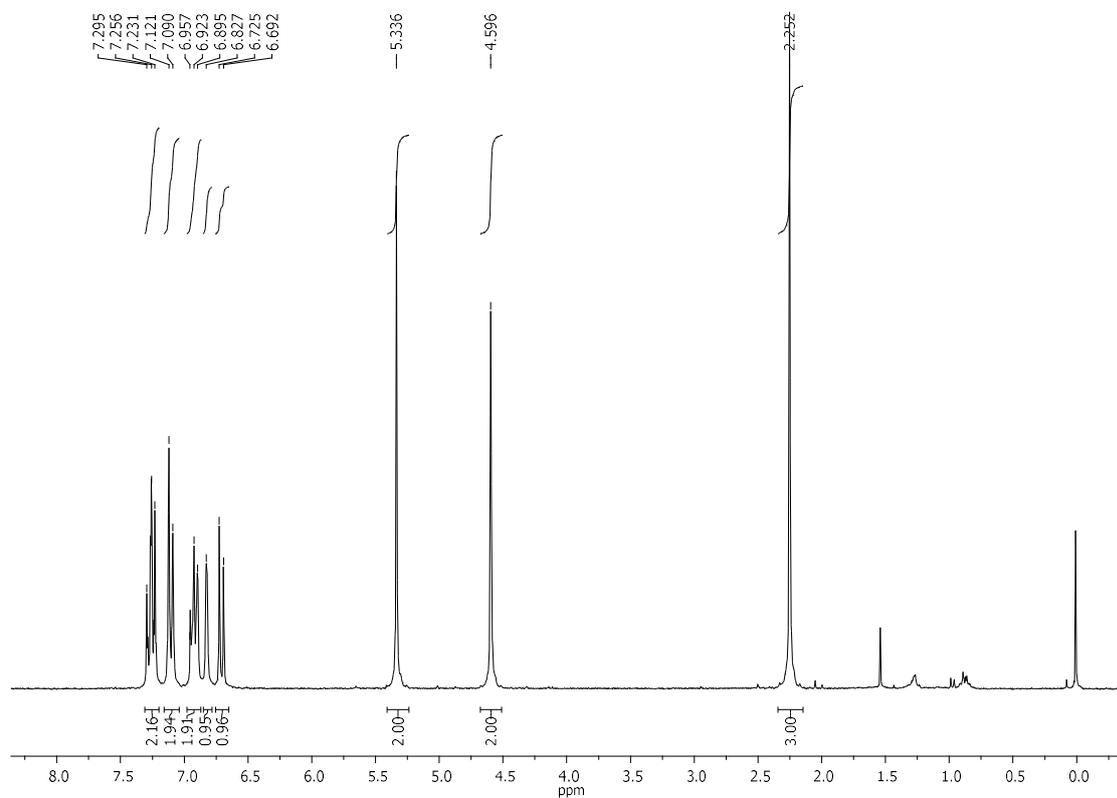
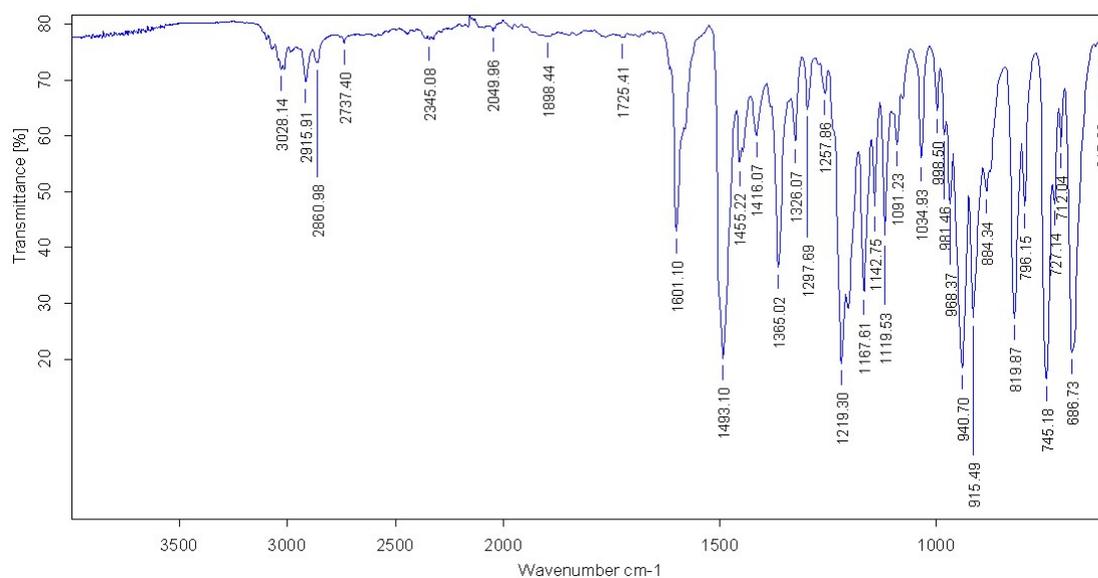
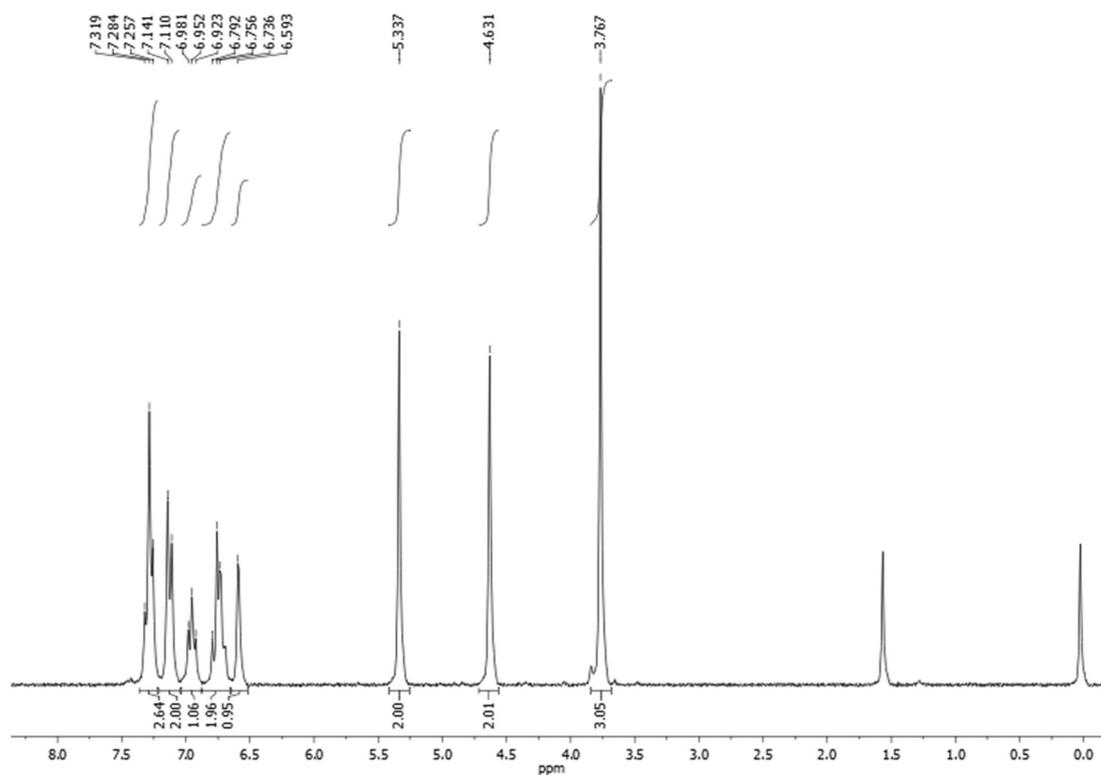
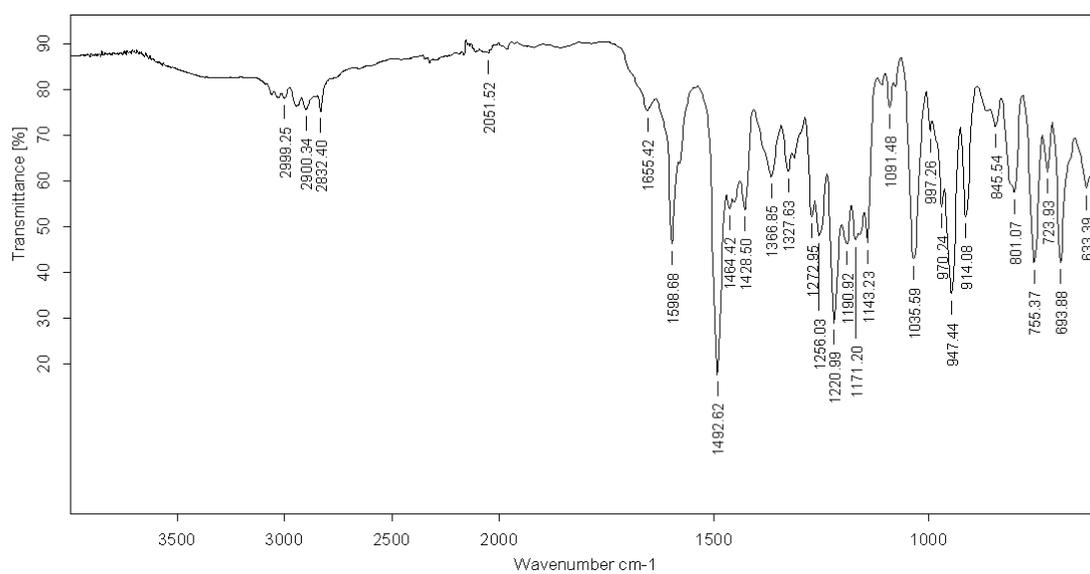
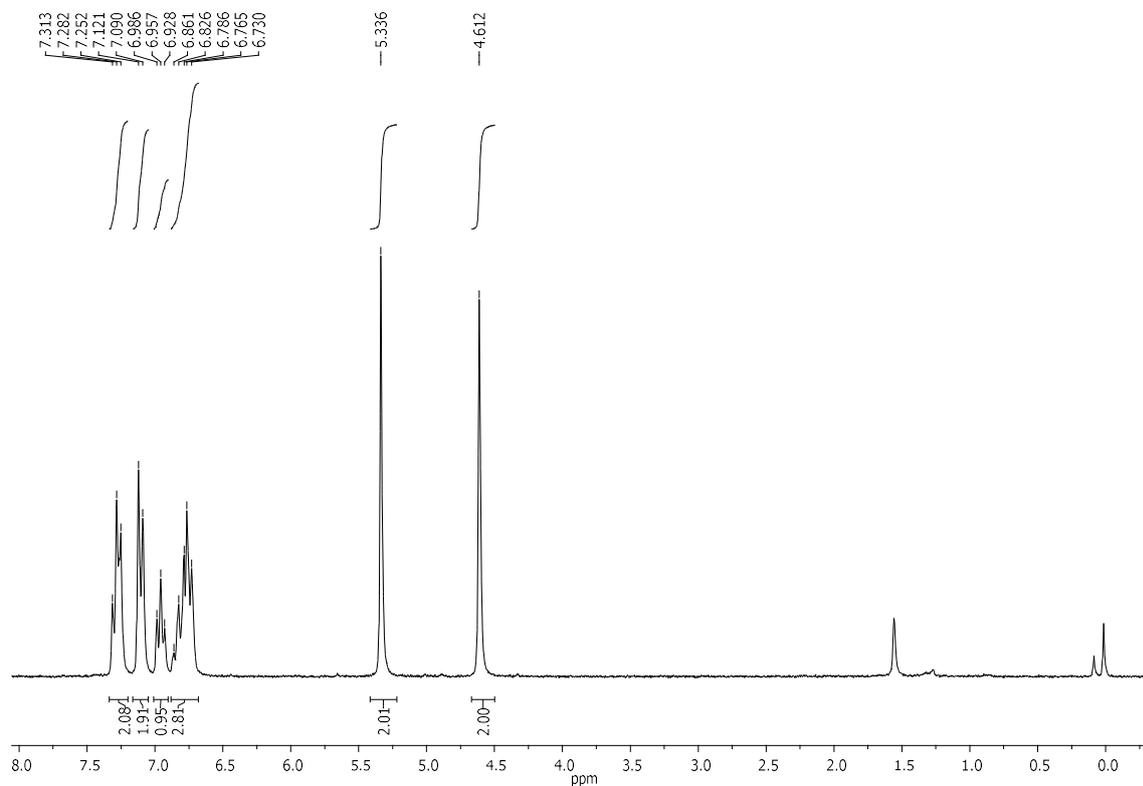
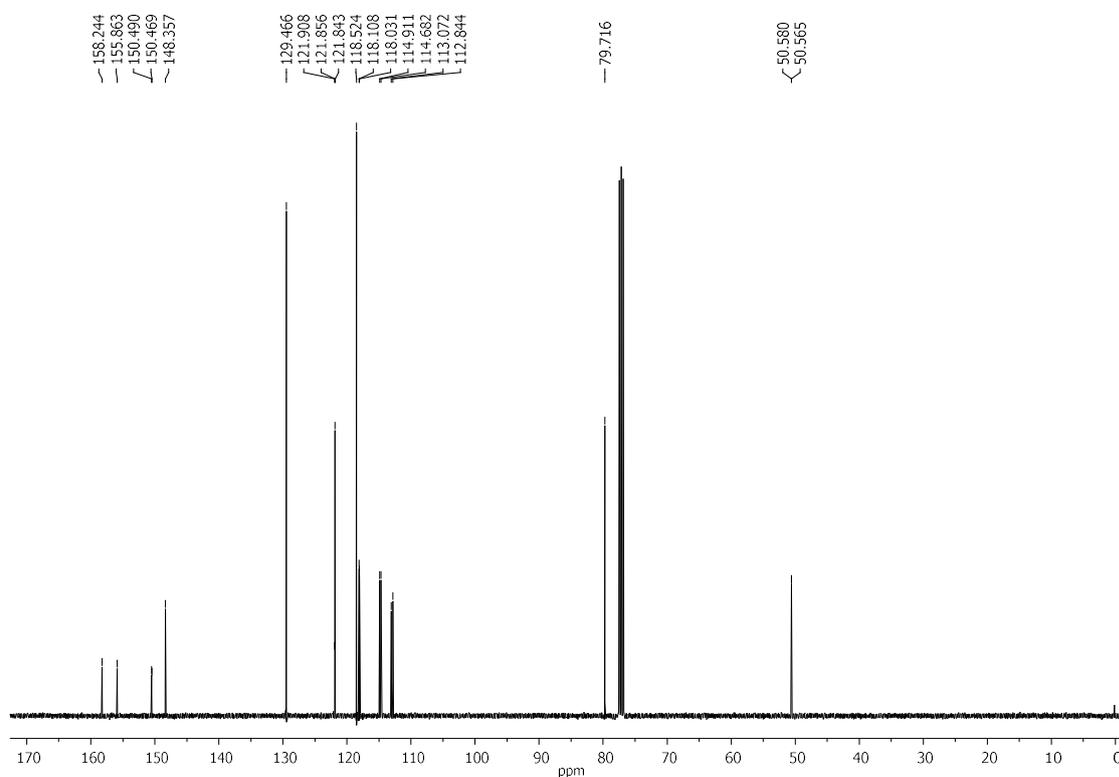


Figure A2.2. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9a**.

**6-Methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b<sup>116</sup>****Figure A2.3.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9b** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.4.** IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) of **9b**.

**6-Methoxy-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9c<sup>116</sup>****Figure A2.5.**  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) spectrum of **9c** in  $\text{CDCl}_3$ .**Figure A2.6.** IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) of **9c**.

**6-Fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9d****Figure A2.7.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9d** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.8.** <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz) spectrum of **9d** in CDCl<sub>3</sub>.

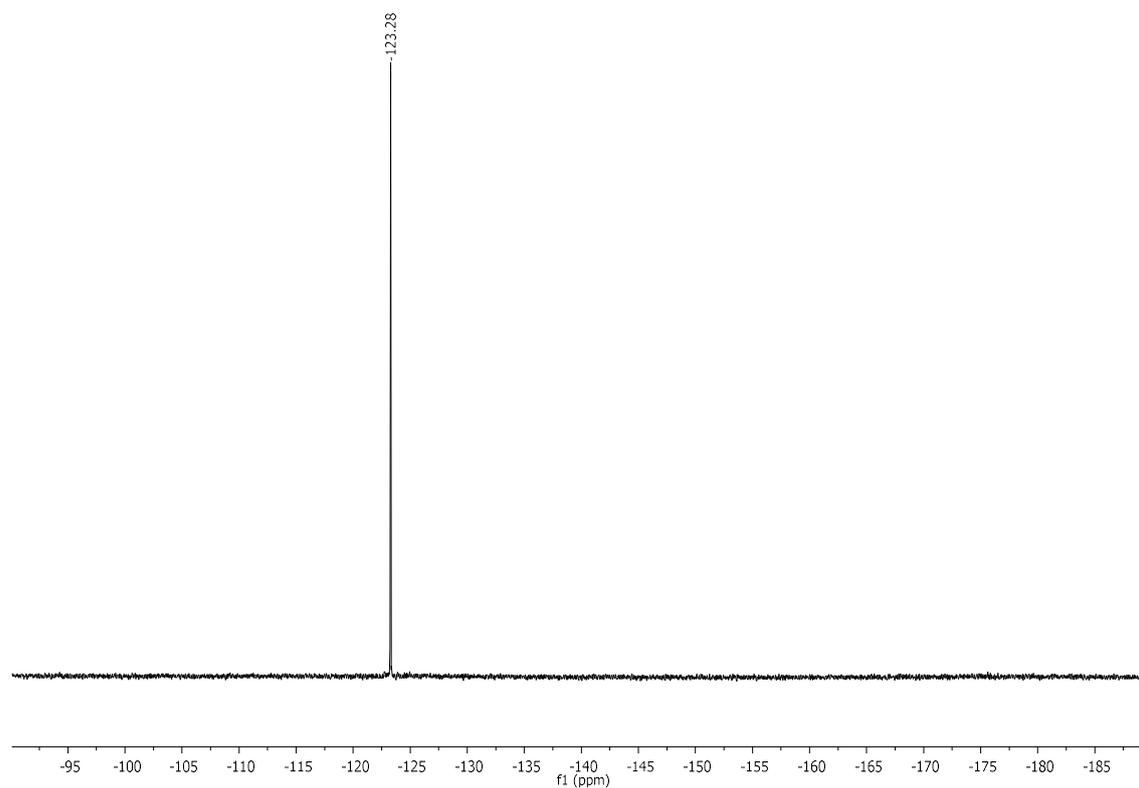


Figure A2.9.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\{^1\text{H}\}$ ) (235.2 MHz) spectrum of **9d** in  $\text{CDCl}_3$ .

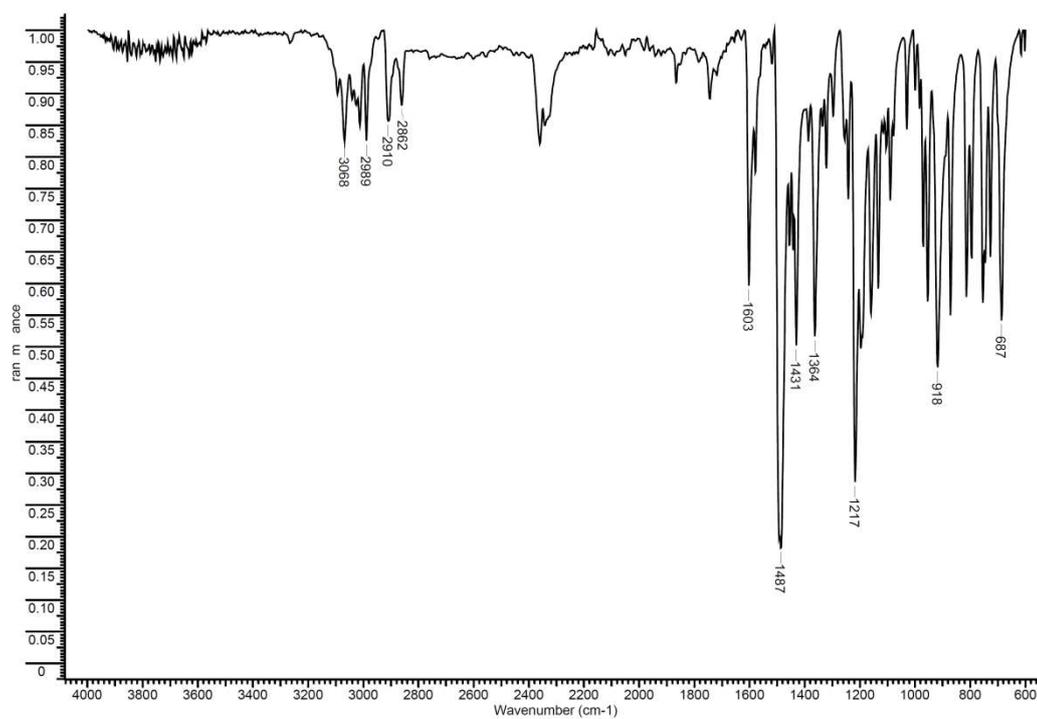
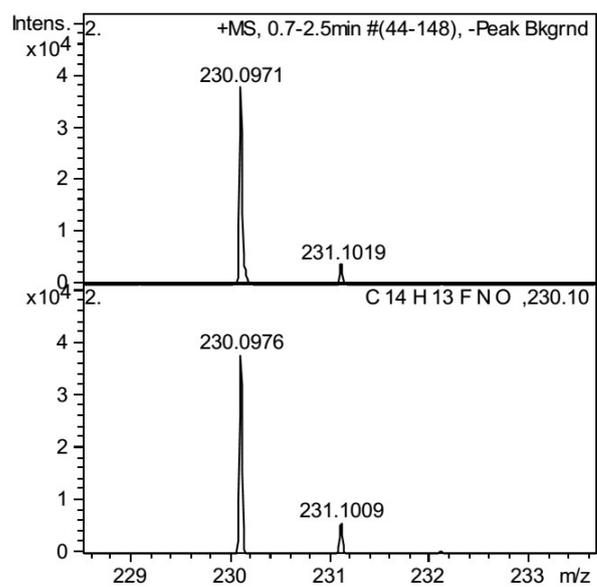
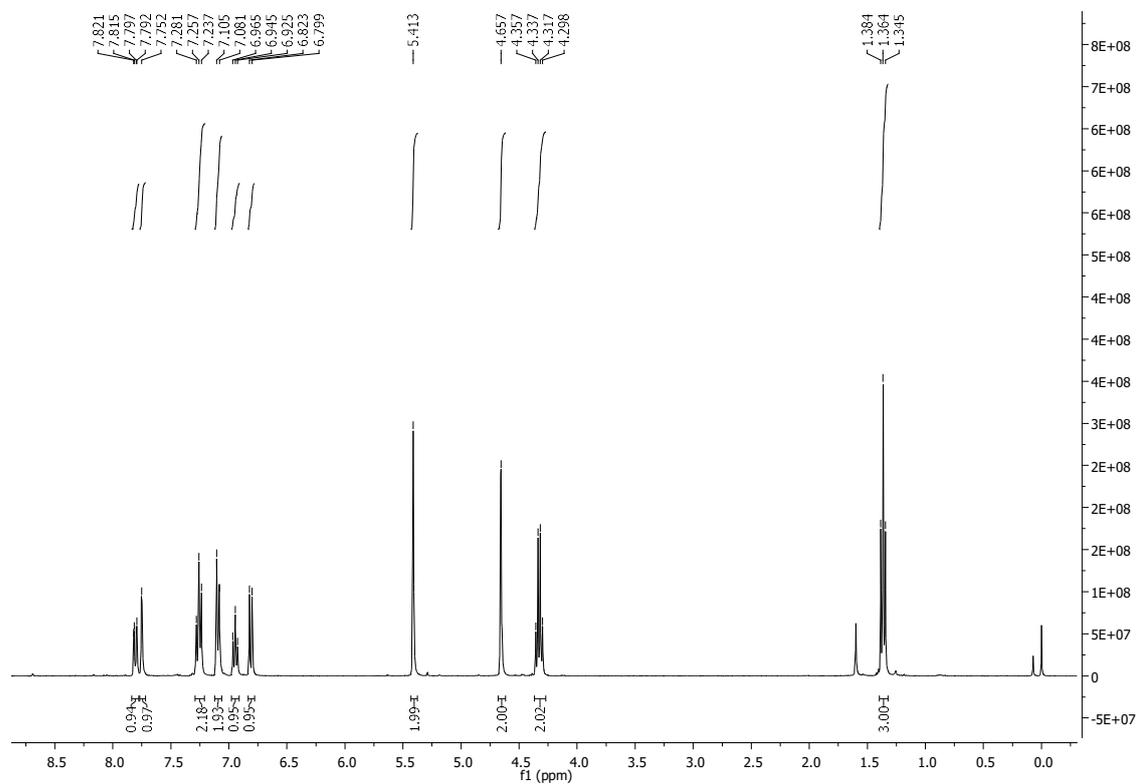
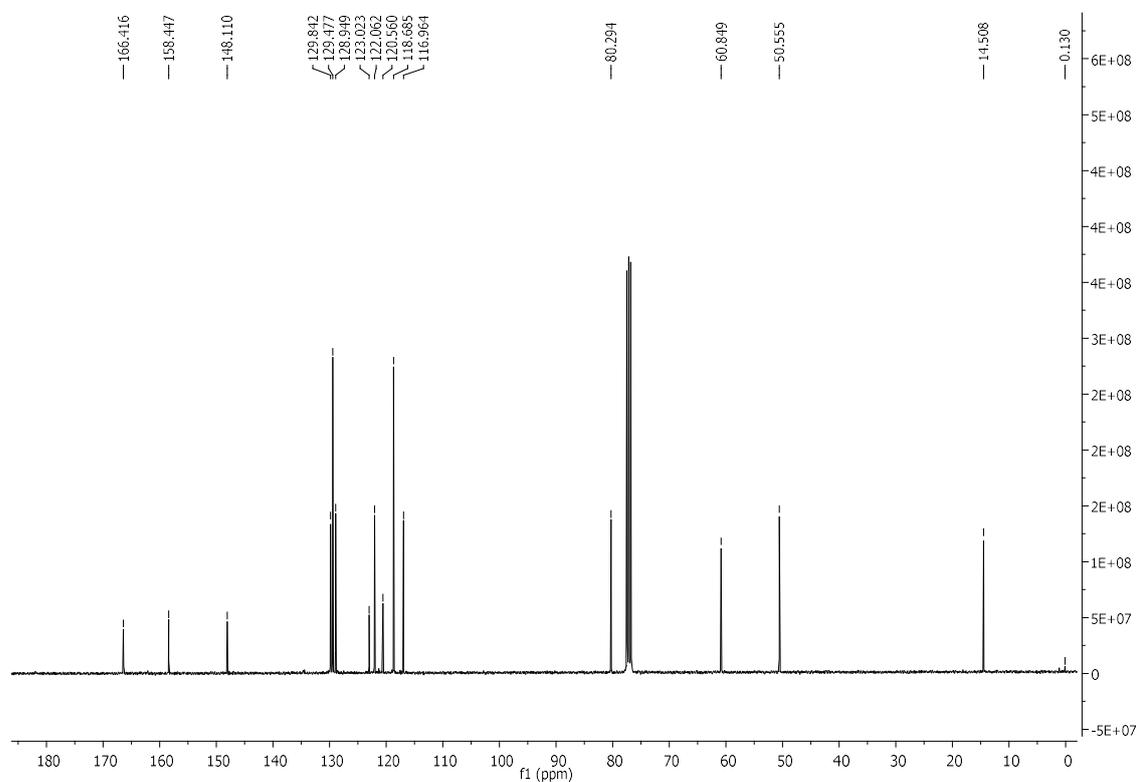


Figure A2.10. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9d**.



**Figure A2.11.** HRMS (ESI/Q-TOF)  $[M+H^+]$  of **9d**.

**Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-6-carboxylate, 9e****Figure A2.12.** <sup>1</sup>H NMR (360 MHz) spectrum of **9e** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.13.** <sup>13</sup>C NMR (90.5 MHz) spectrum of **9e** in CDCl<sub>3</sub>.

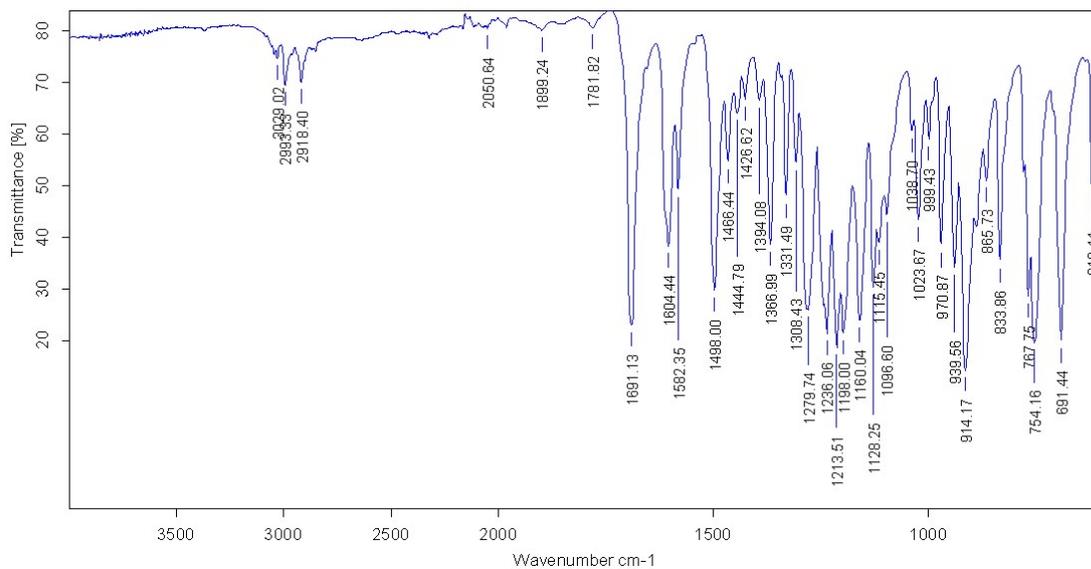


Figure A2.14. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9e**.

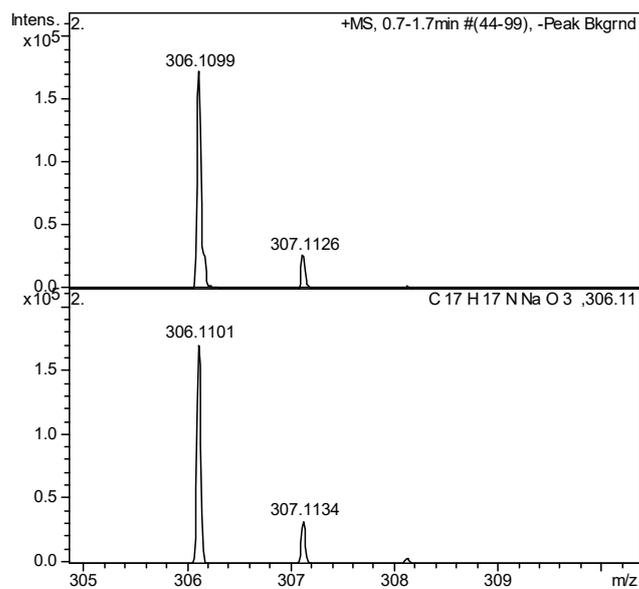
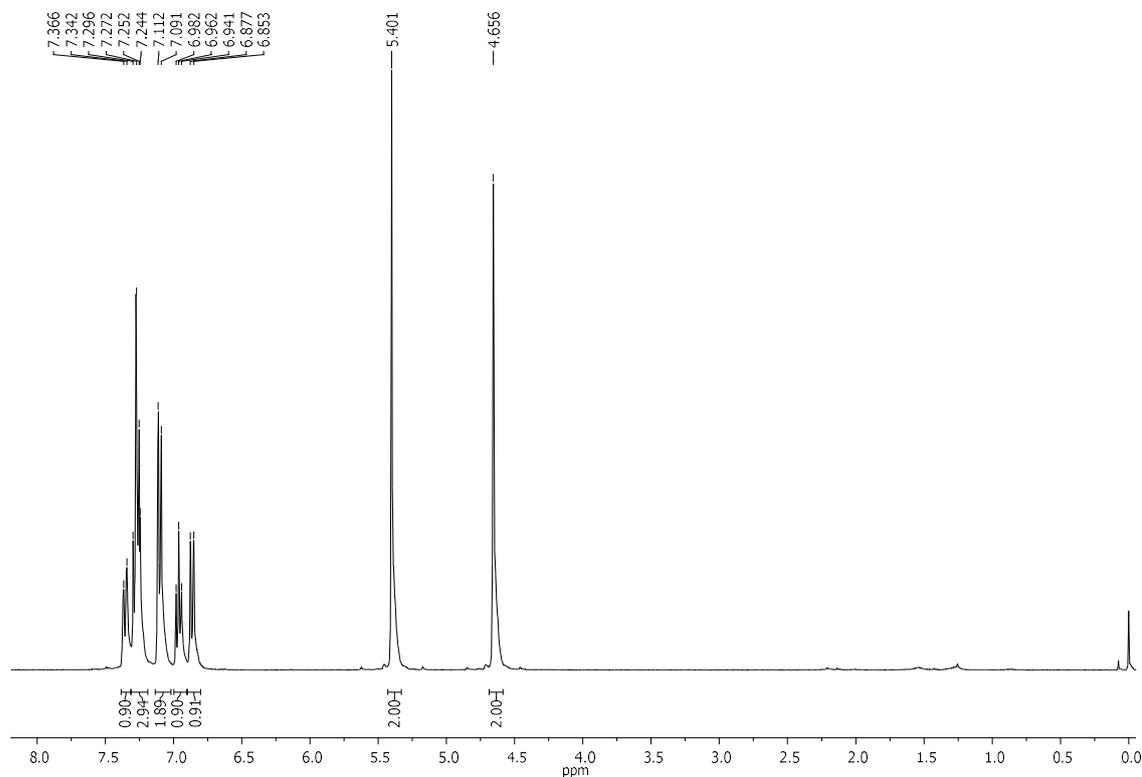
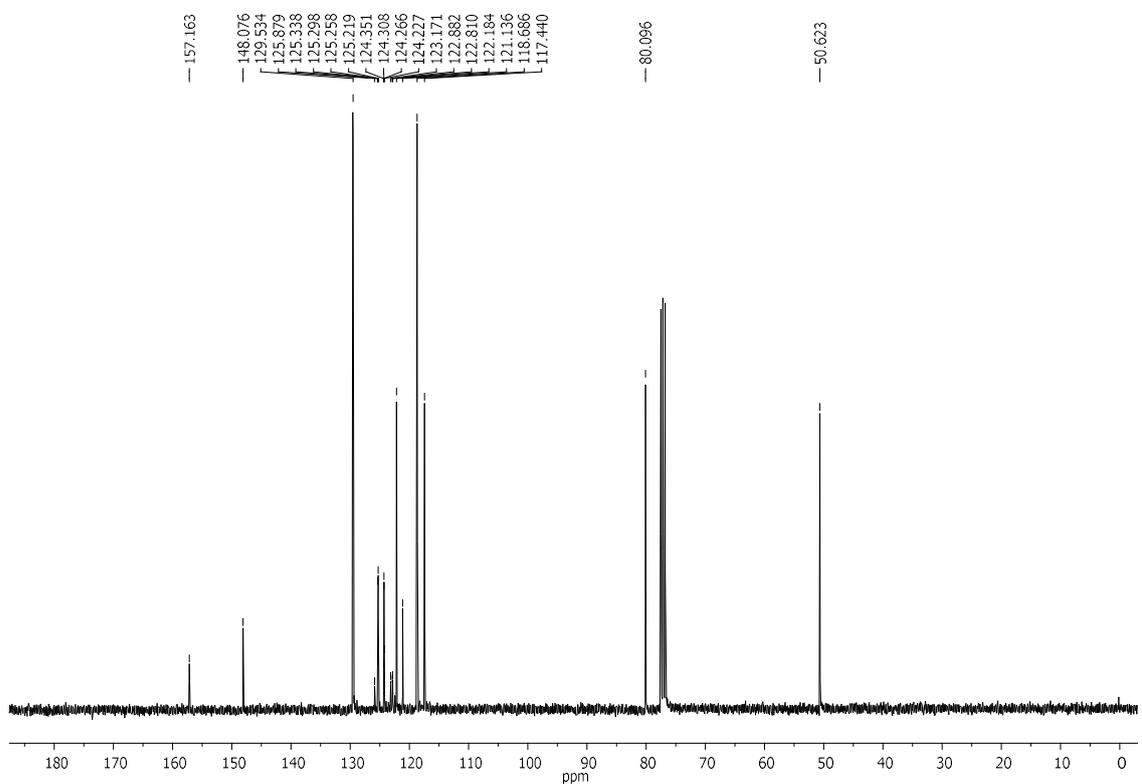


Figure A2.15. HRMS (ESI/Q-TOF)  $[\text{M}+\text{Na}^+]$  of **9e**.

**3-Phenyl-6-(trifluoromethyl)-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9f****Figure A2.16.** <sup>1</sup>H NMR (360 MHz) spectrum of **9f** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.17.** <sup>13</sup>C NMR (90.5 MHz) spectrum of **9f** in CDCl<sub>3</sub>.

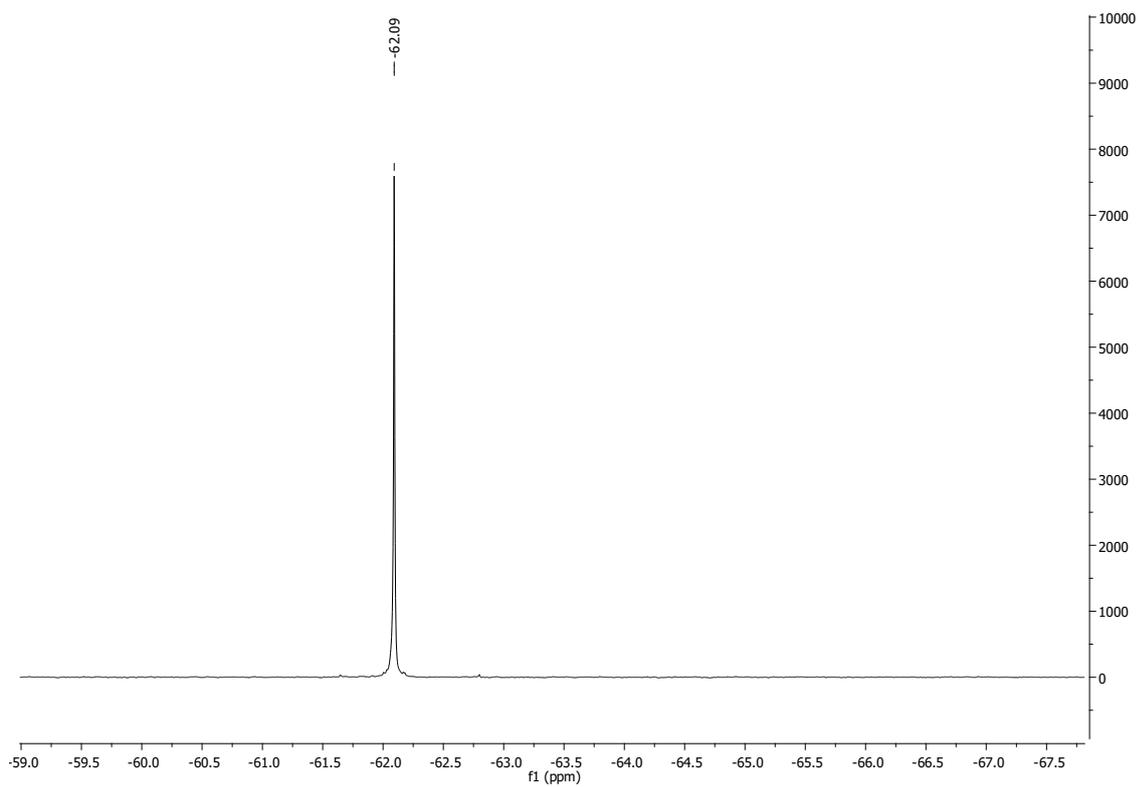


Figure A2.18.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $^1\text{H}$ ) (235.2 MHz) spectrum in  $\text{CDCl}_3$  of **9f**.

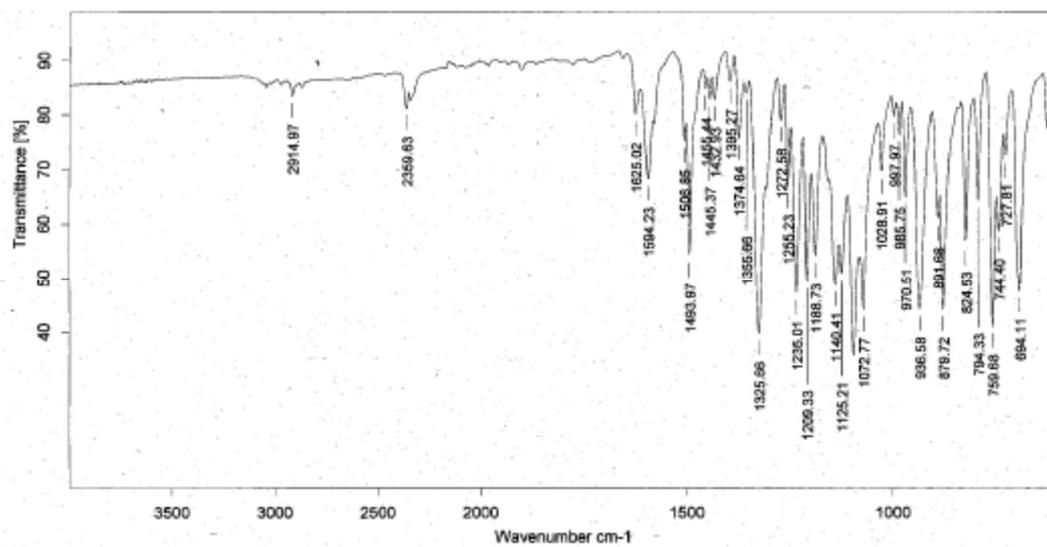
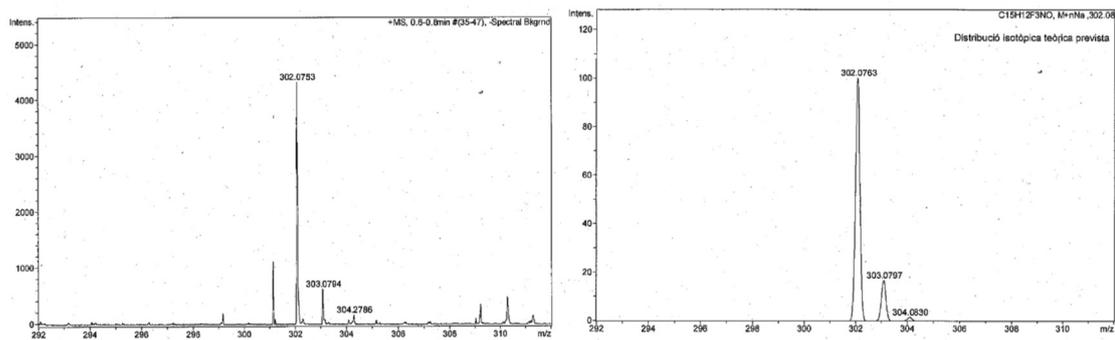
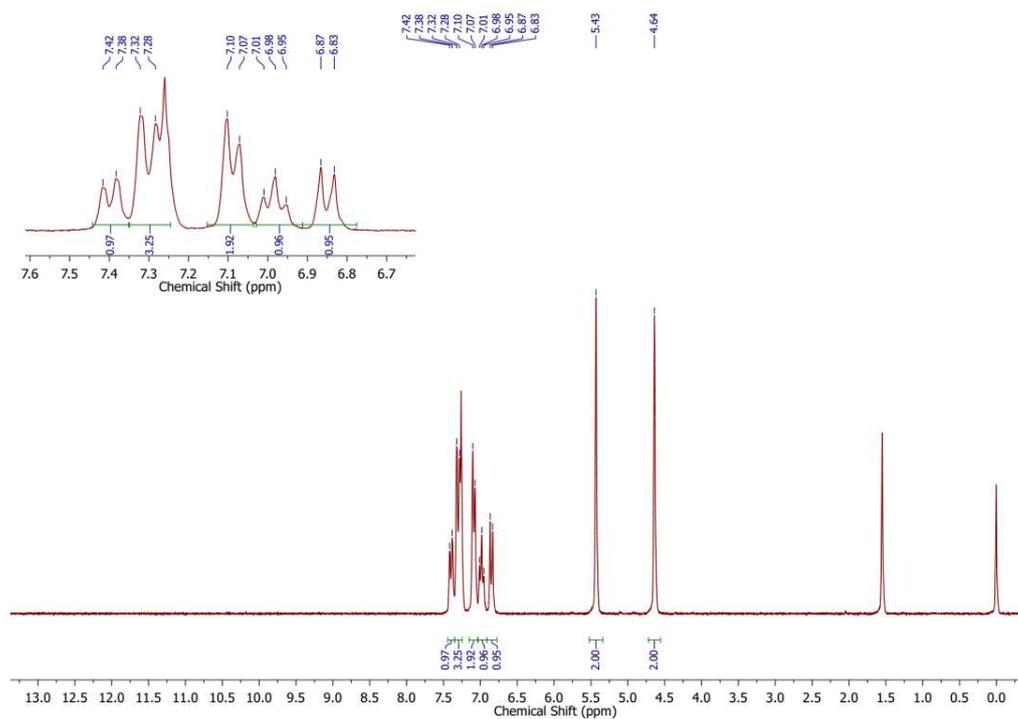
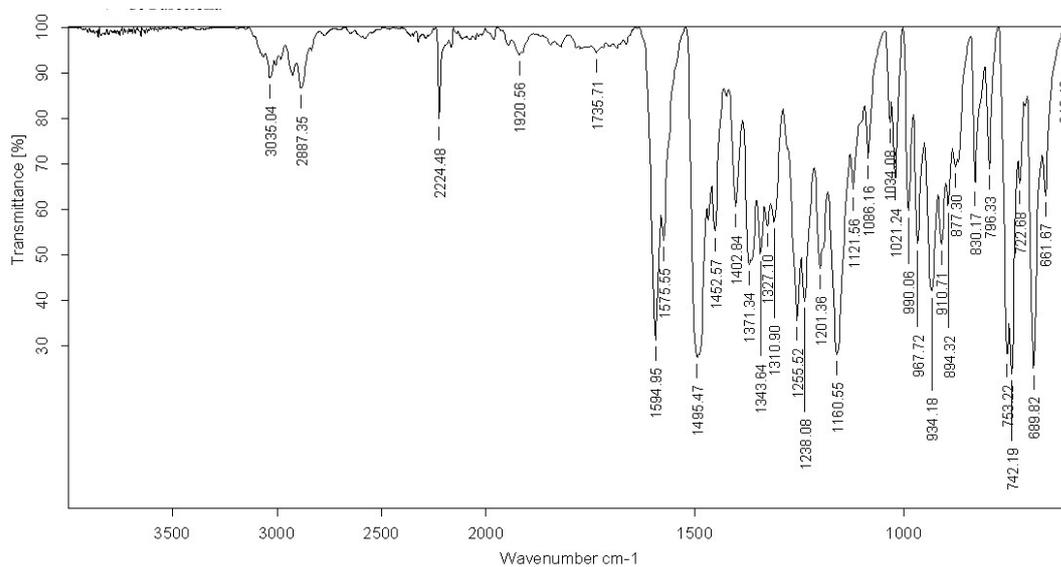
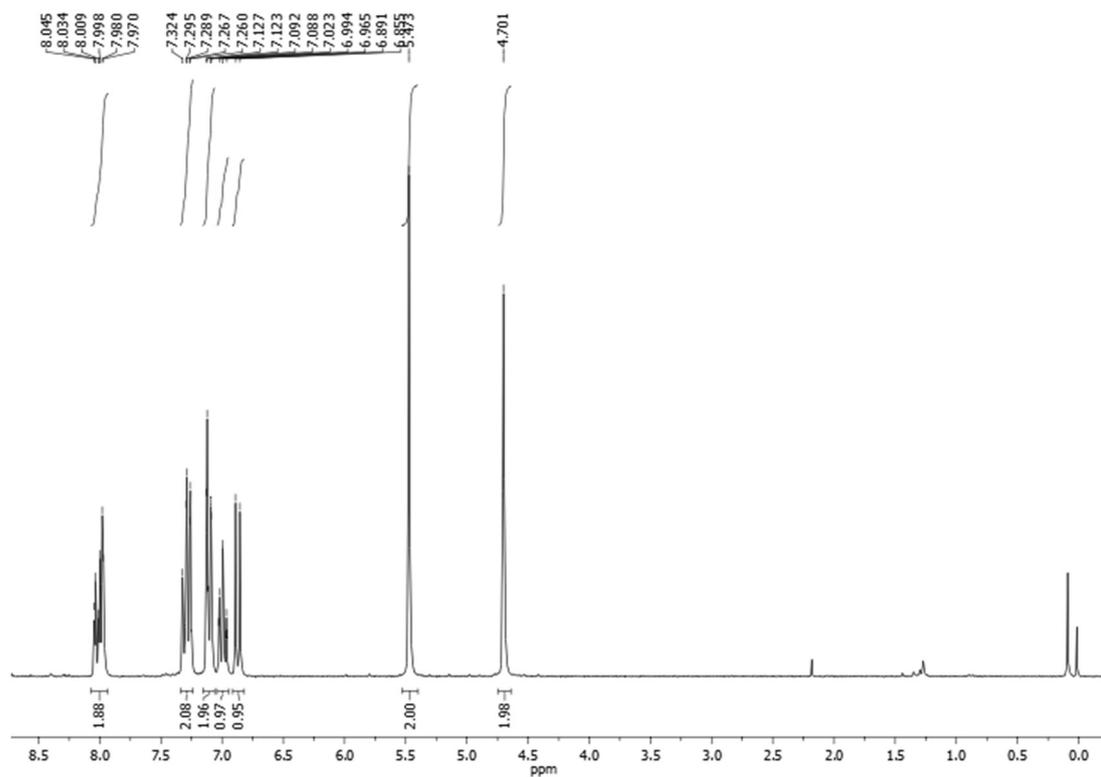
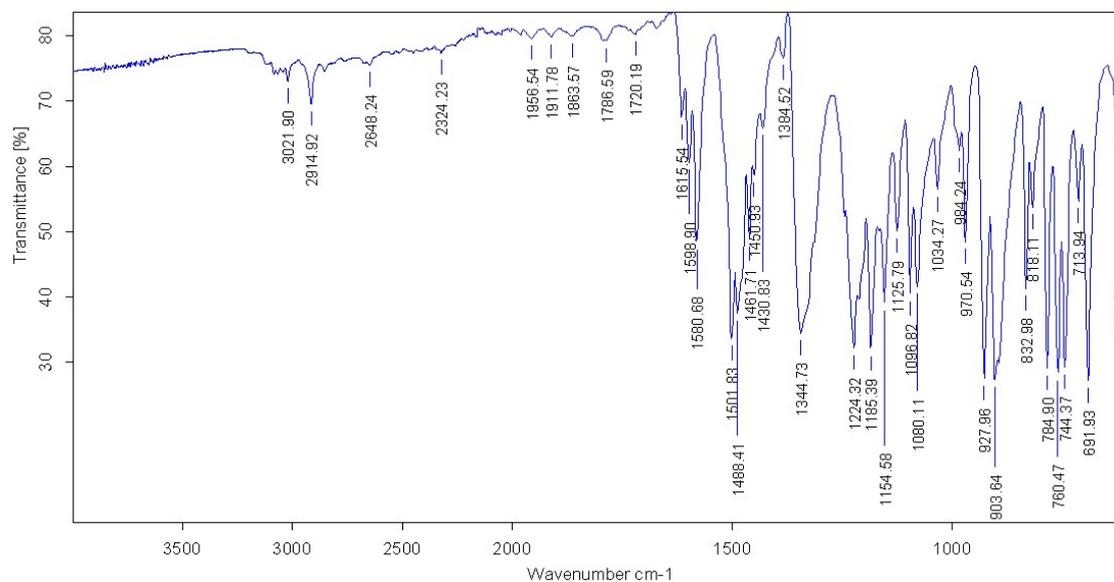


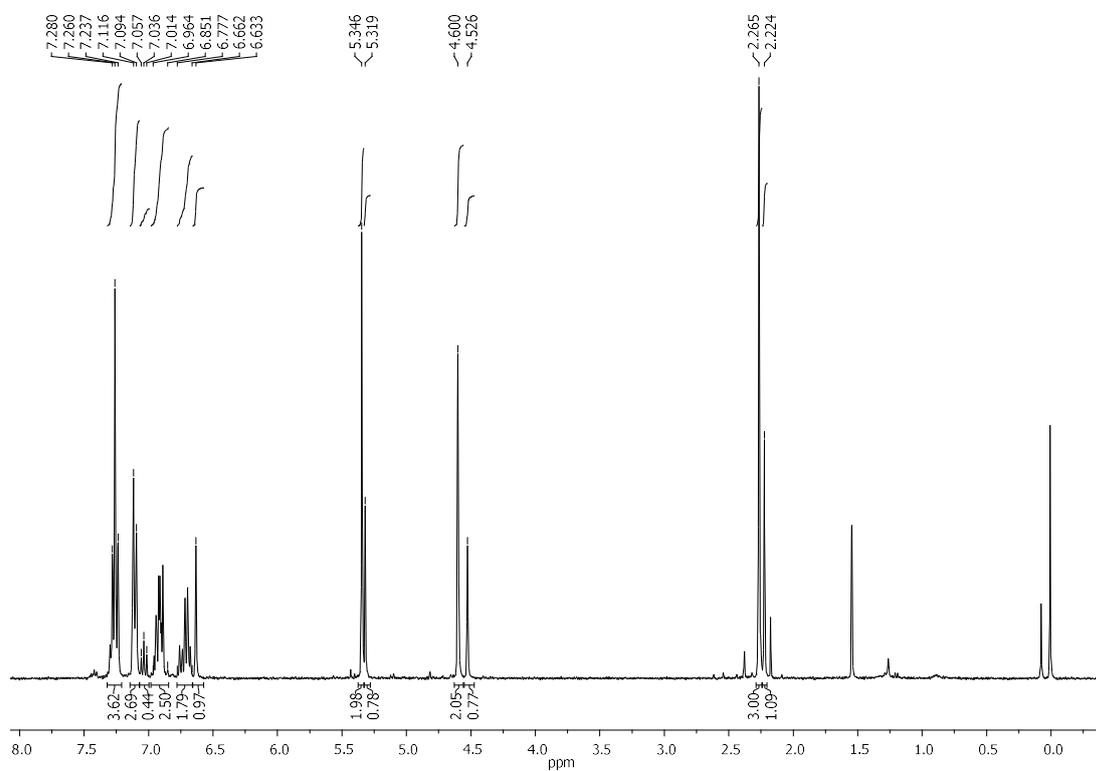
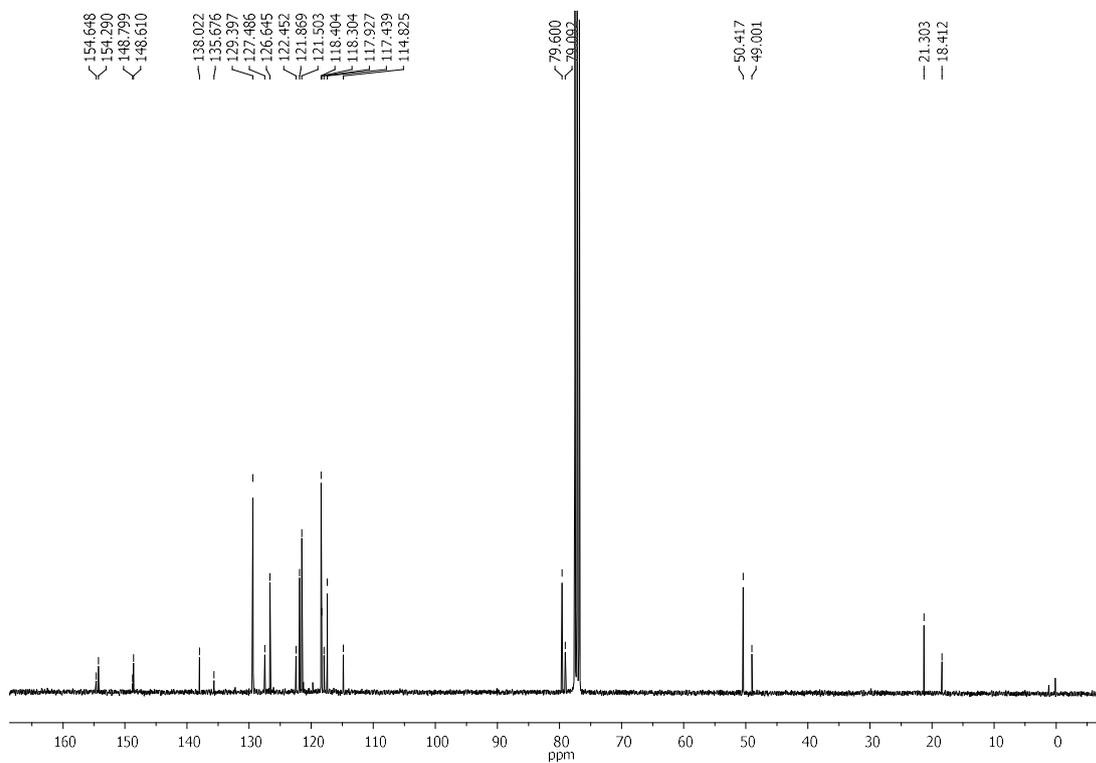
Figure A2.19. IR (ATR)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) of **9f**.



**Figure A2.20.** HRMS (ESI/Q-TOF)  $[M+Na]^+$  of **9f**.

**3-Phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-6-carbonitril, 9g<sup>139</sup>****Figure A2.21.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9g** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.22.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9g**.

**6-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h<sup>116</sup>****Figure A2.23.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9h** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.24.** IR (ATR)  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>) of **9h**.

**5-Methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b(m<sub>5</sub>) and 7-Methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9b(m<sub>7</sub>)****Figure A2.25.** <sup>1</sup>H NMR (360 MHz) spectrum of **9b(m<sub>5</sub>)** and **9b(m<sub>7</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.26.** <sup>13</sup>C NMR (90.5 MHz) spectrum of **9b(m<sub>5</sub>)** and **9b(m<sub>7</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

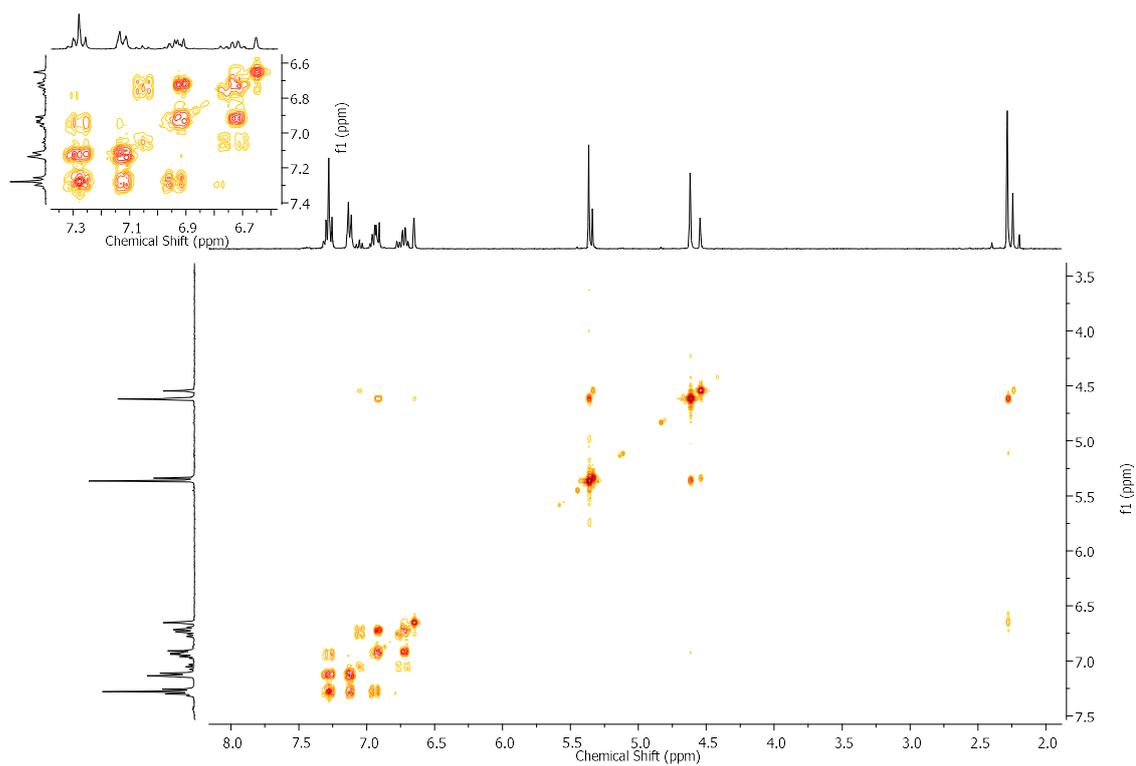


Figure A2.27.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (360 MHz) spectrum of **9b(ms)** and **9b(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

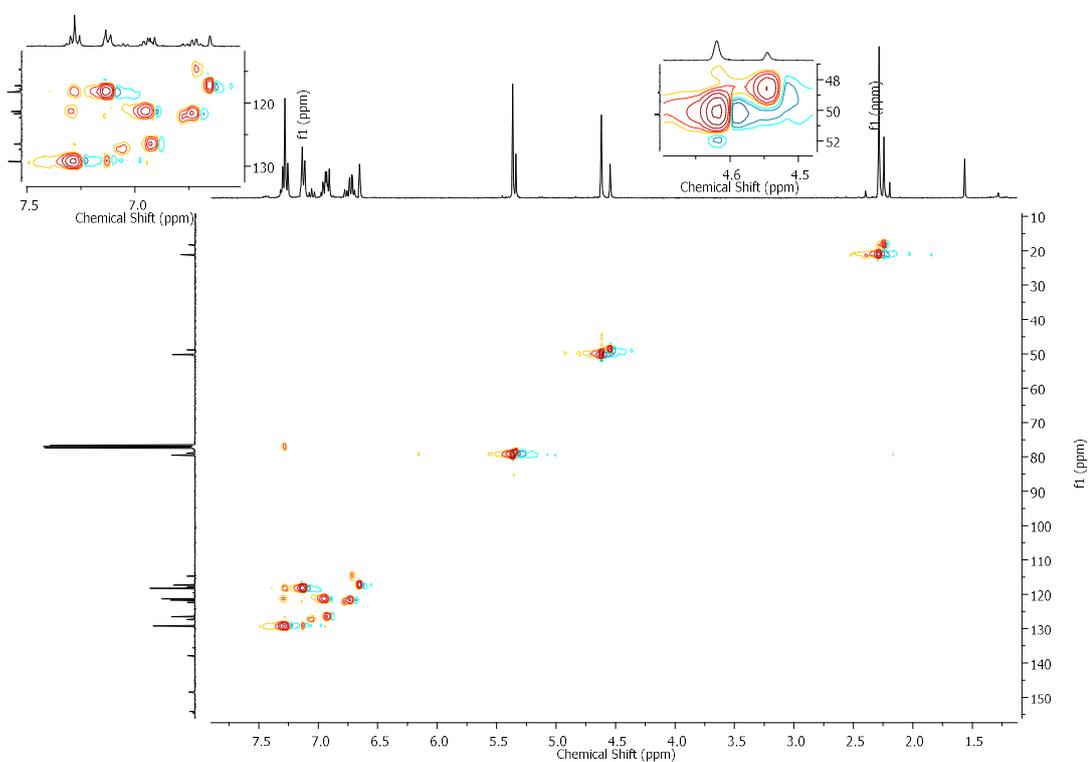


Figure A2.28. HSQC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9b(ms)** and **9b(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

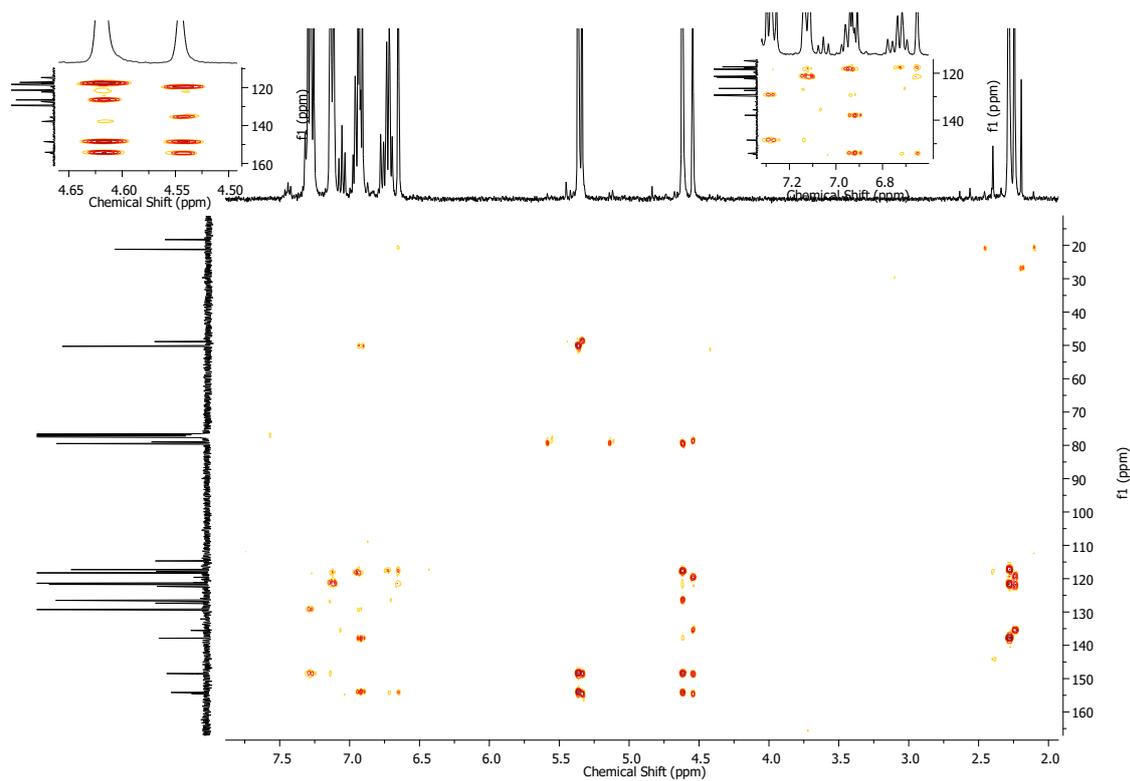


Figure A2.29. HMBC NMR (360/90.5) spectrum of **9b(m<sub>5</sub>)** and **9b(m<sub>7</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

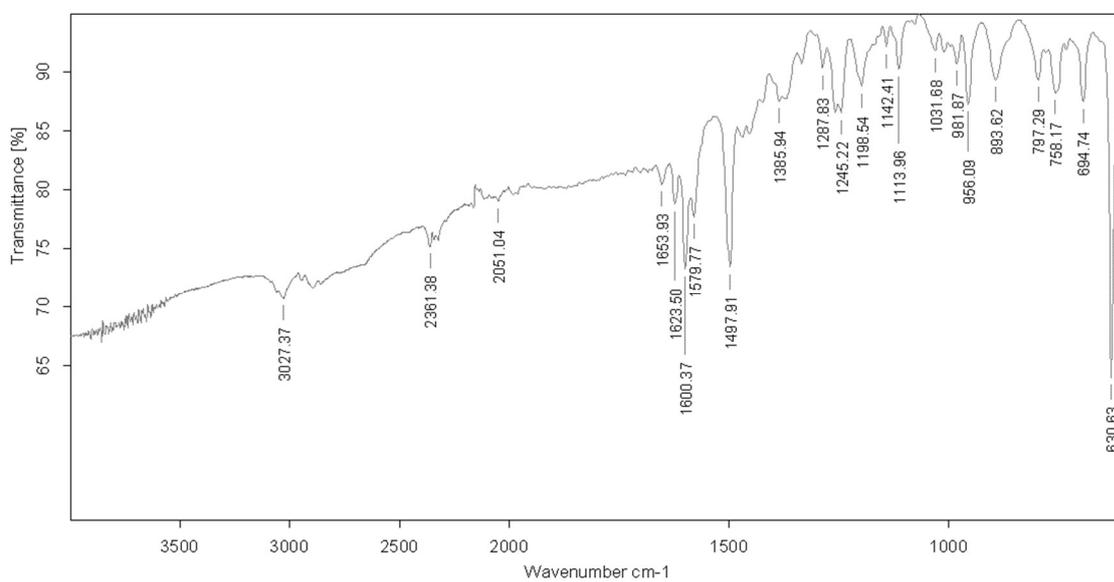


Figure A2.30. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9b(m<sub>5</sub>)** and **9b(m<sub>7</sub>)**.

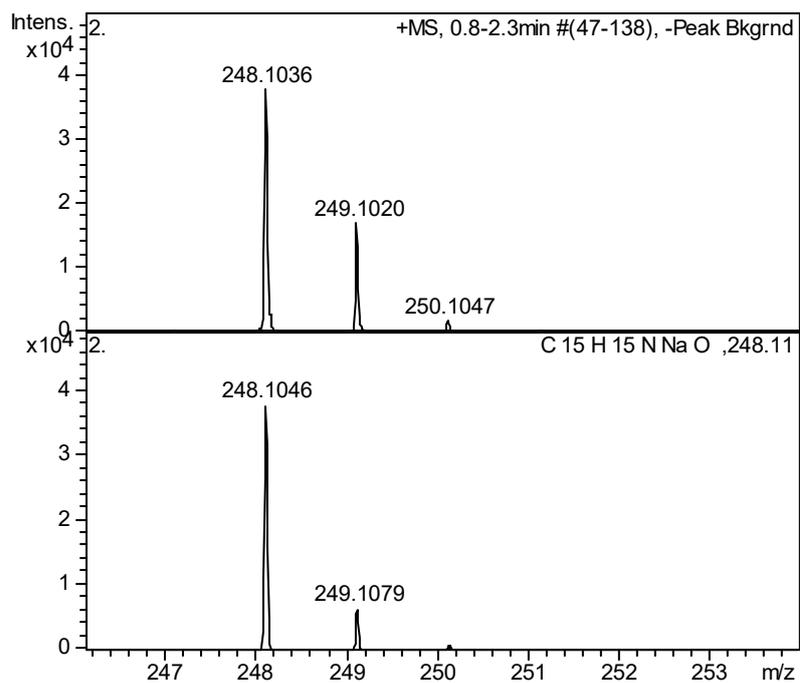
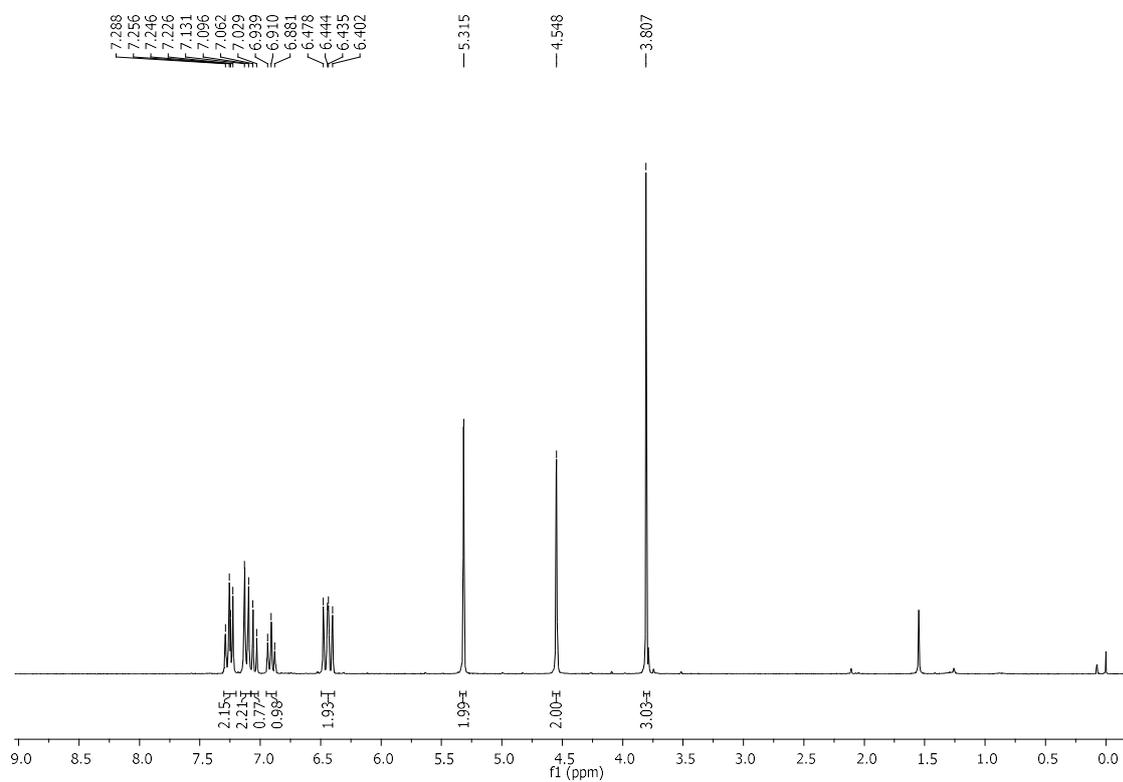
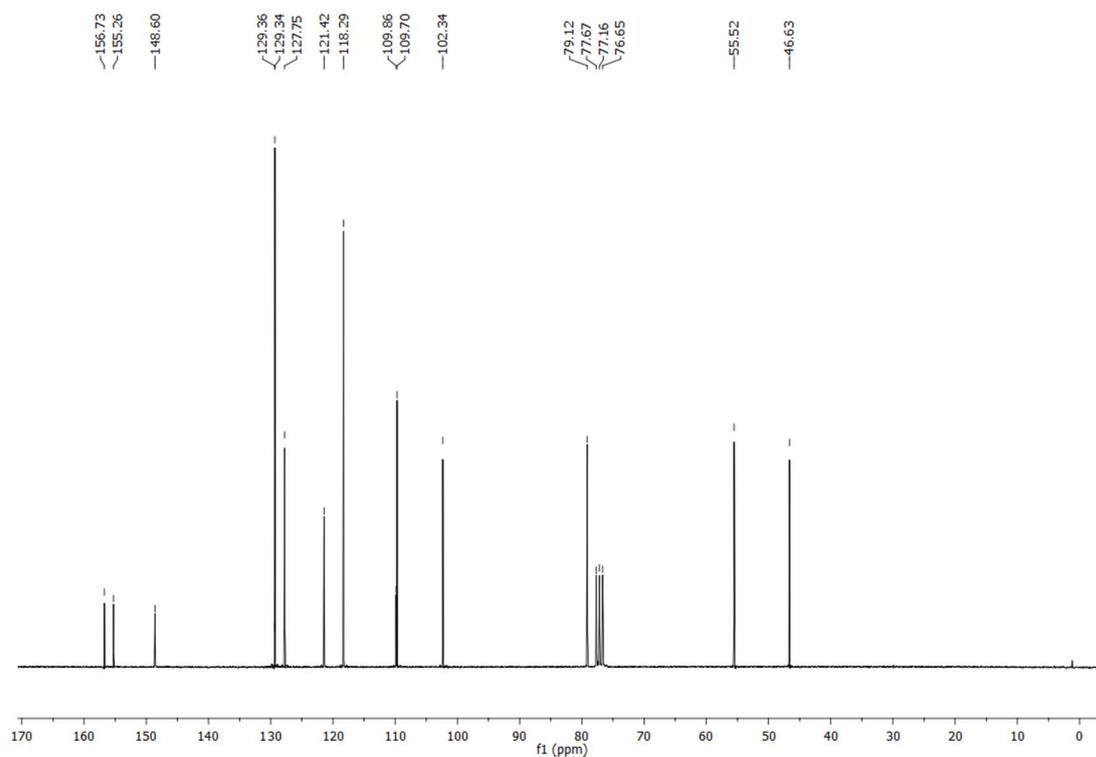


Figure A2.31. HRMS (ESI/Q-TOF)  $[M+H^+]$  of **9b(ms)** and **9b(m7)**.

**5-Methoxy-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9c(m<sub>5</sub>)****Figure A2.32.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9c(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.33.** <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz) spectrum of **9c(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

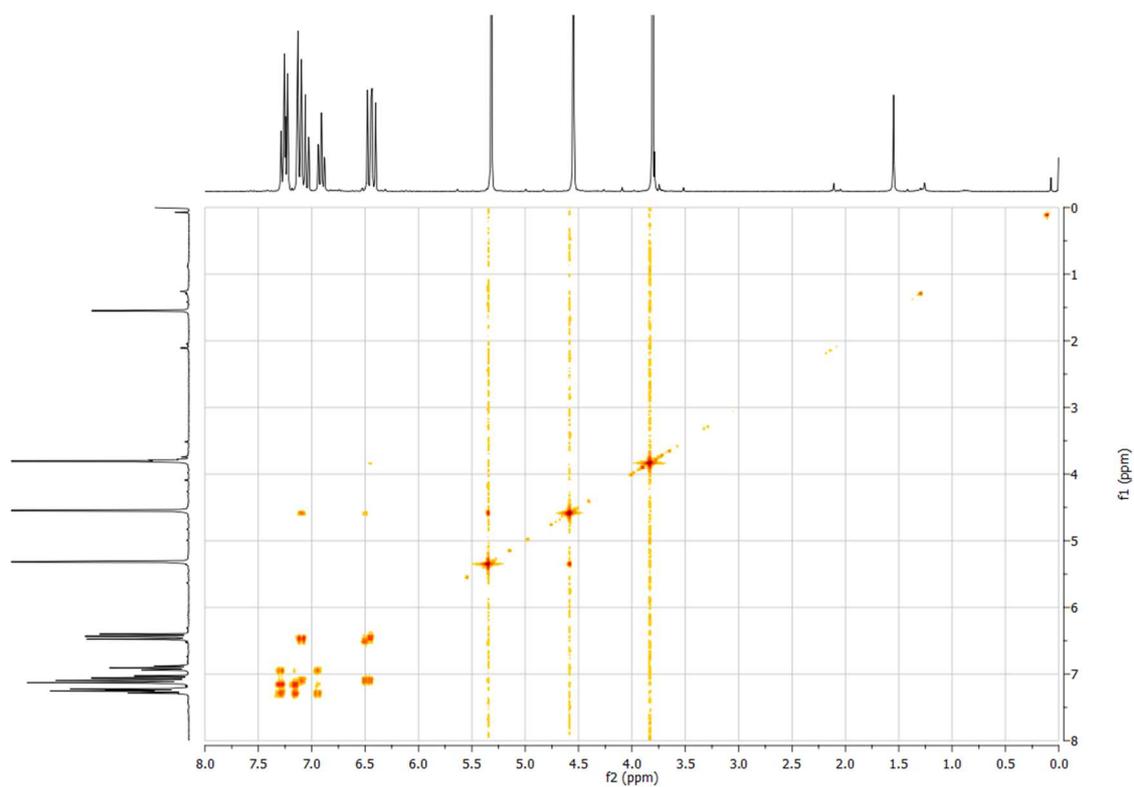


Figure A2.34.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (400 MHz) spectrum of **9c(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

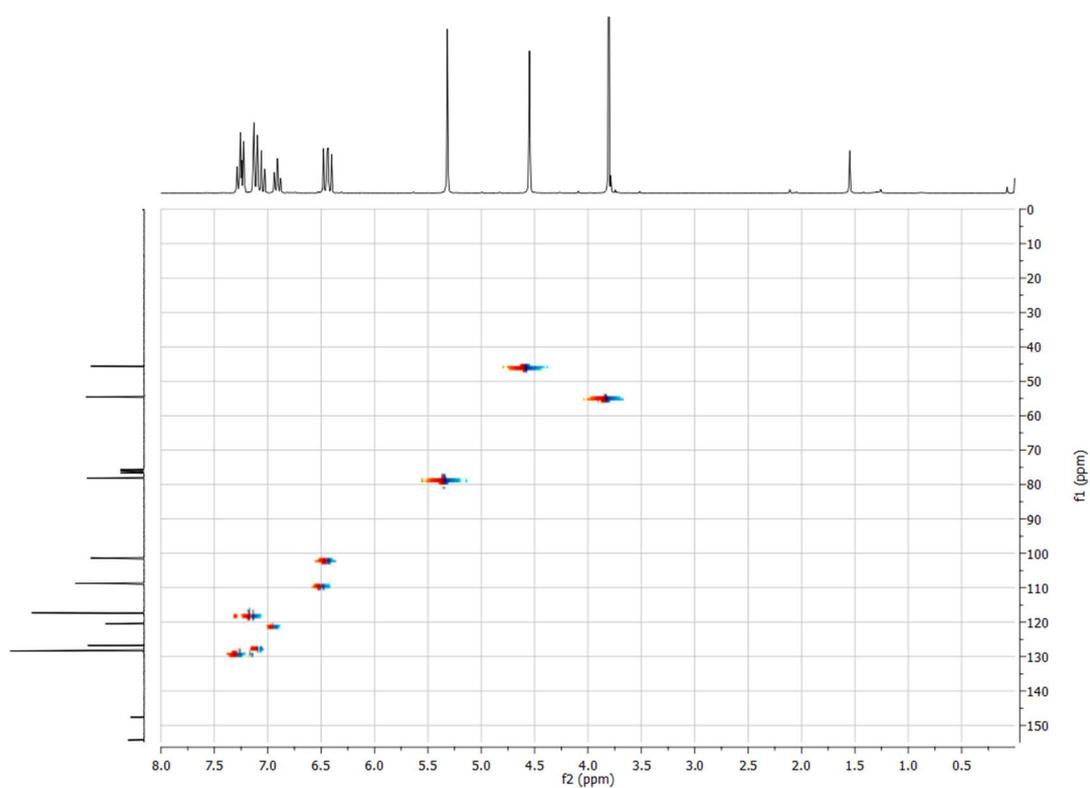


Figure A2.35. HSQC NMR (400/100.6 MHz) spectrum of **9c(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

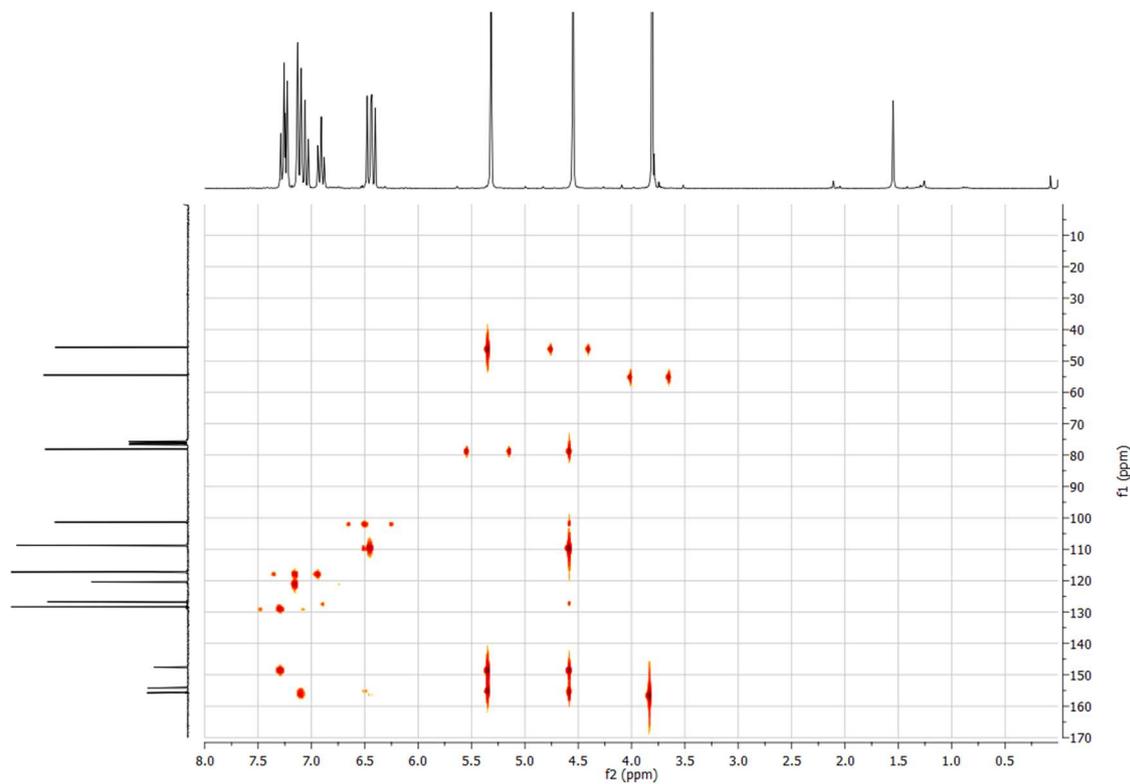


Figure A2.36. HMBC NMR (400/100.6 MHz) spectrum of **9c(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

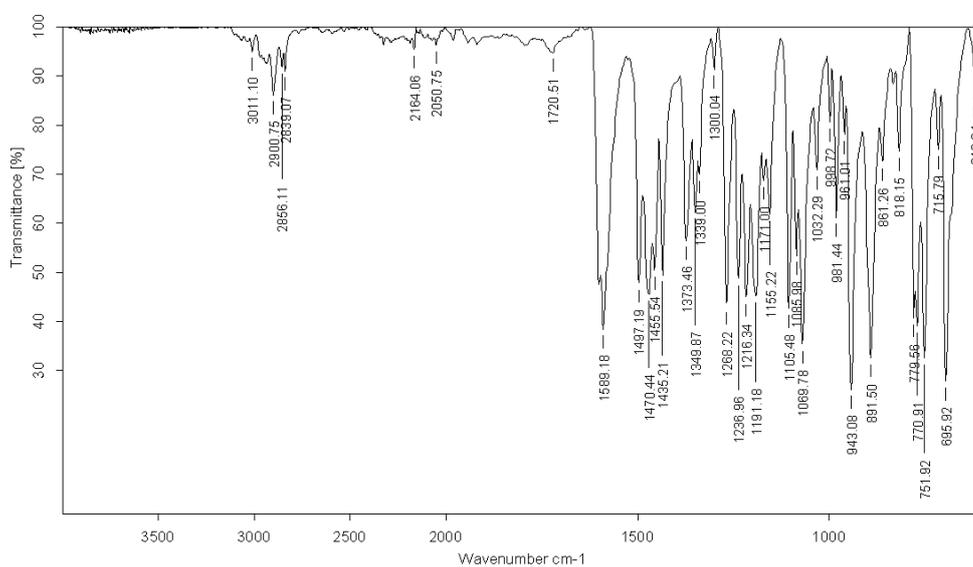
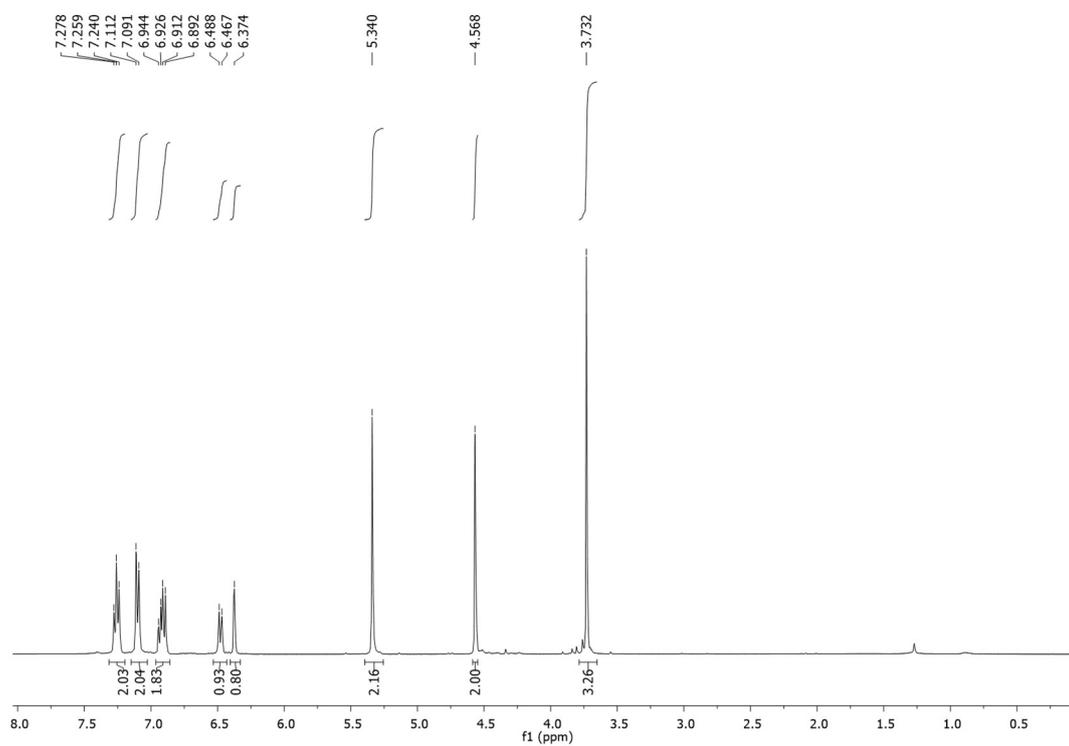
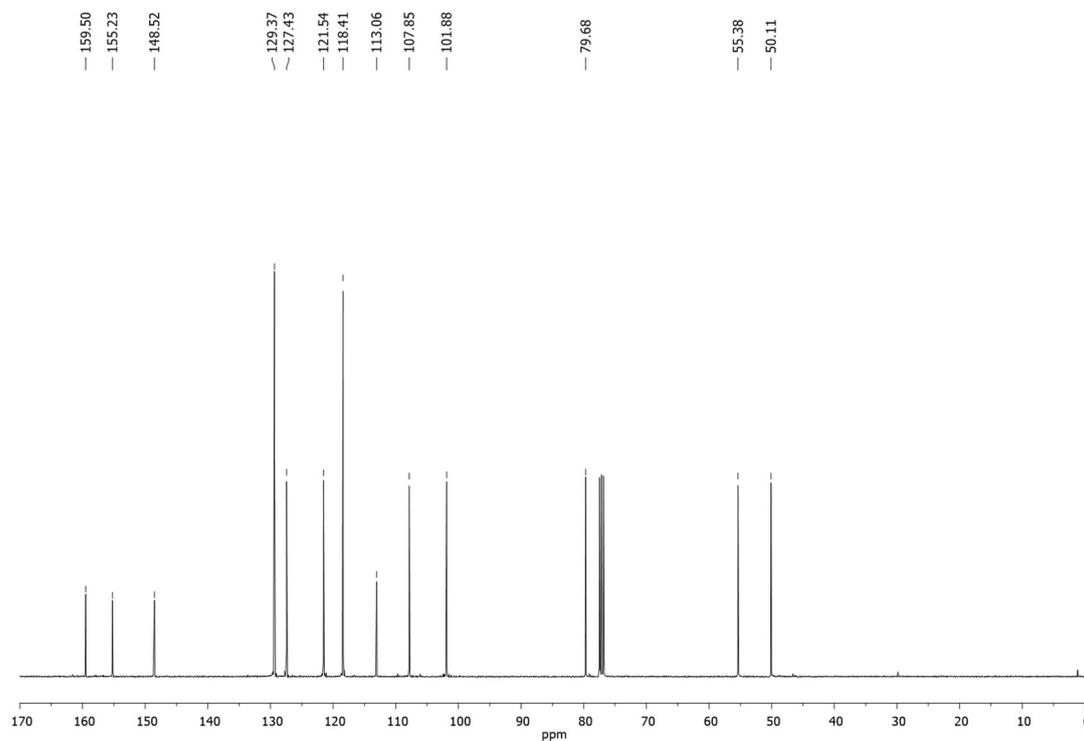


Figure A2.37. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9c(ms)**.

**7-Methoxy-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9c(m7)****Figure A2.38.**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) spectrum of **9c(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .**Figure A2.39.**  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz) spectrum of **9c(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

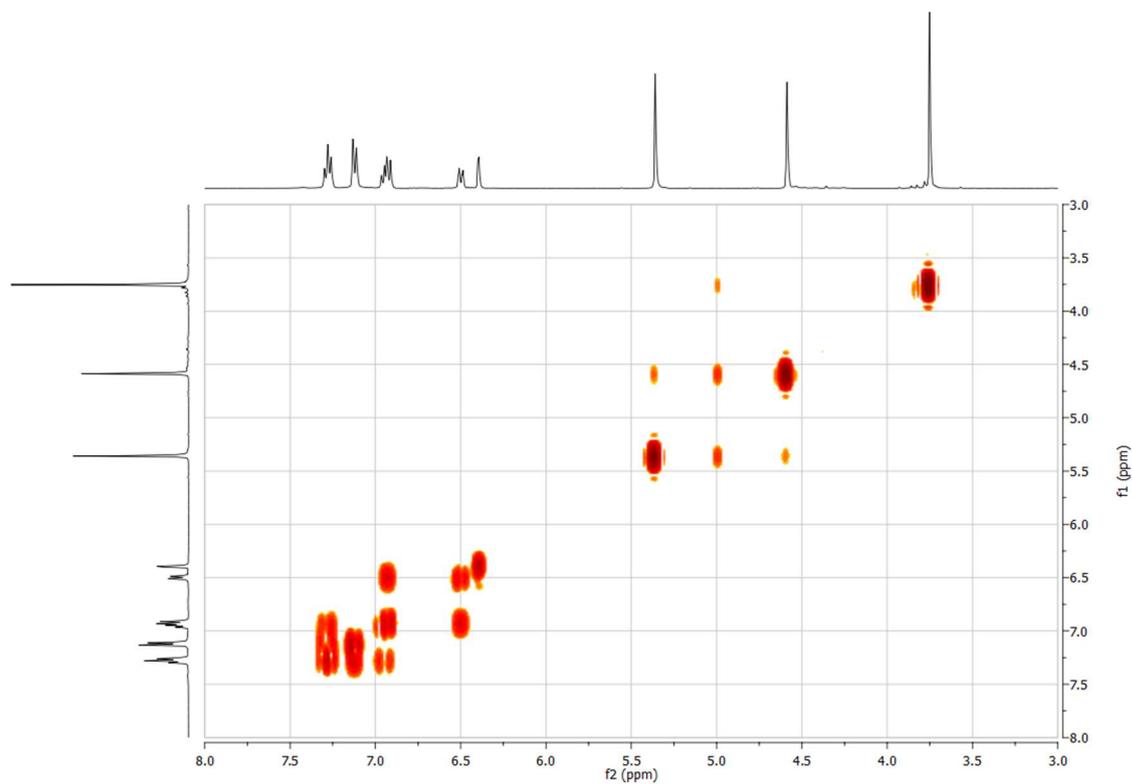


Figure A2.40.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (400 MHz) spectrum of **9c(m<sub>7</sub>)** in  $\text{CDCl}_3$ .

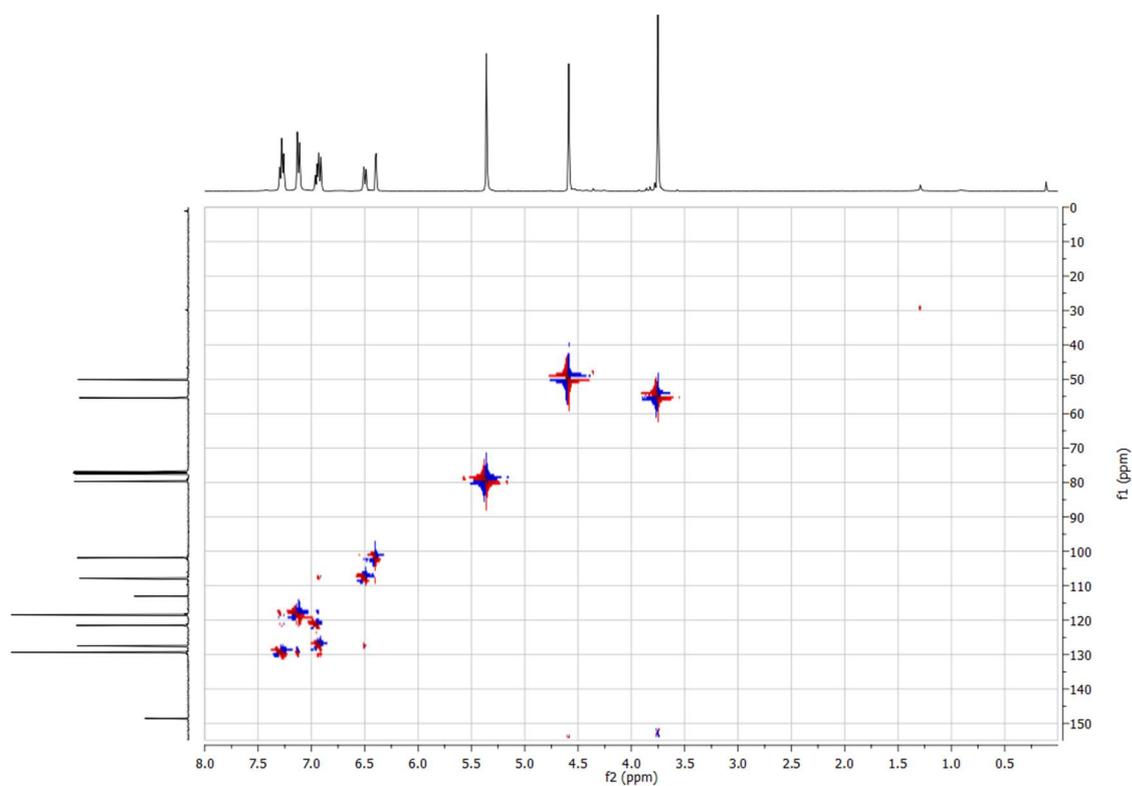


Figure A2.41. HSQC NMR (400/100.6 MHz) spectrum of **9c(m<sub>7</sub>)** in  $\text{CDCl}_3$ .

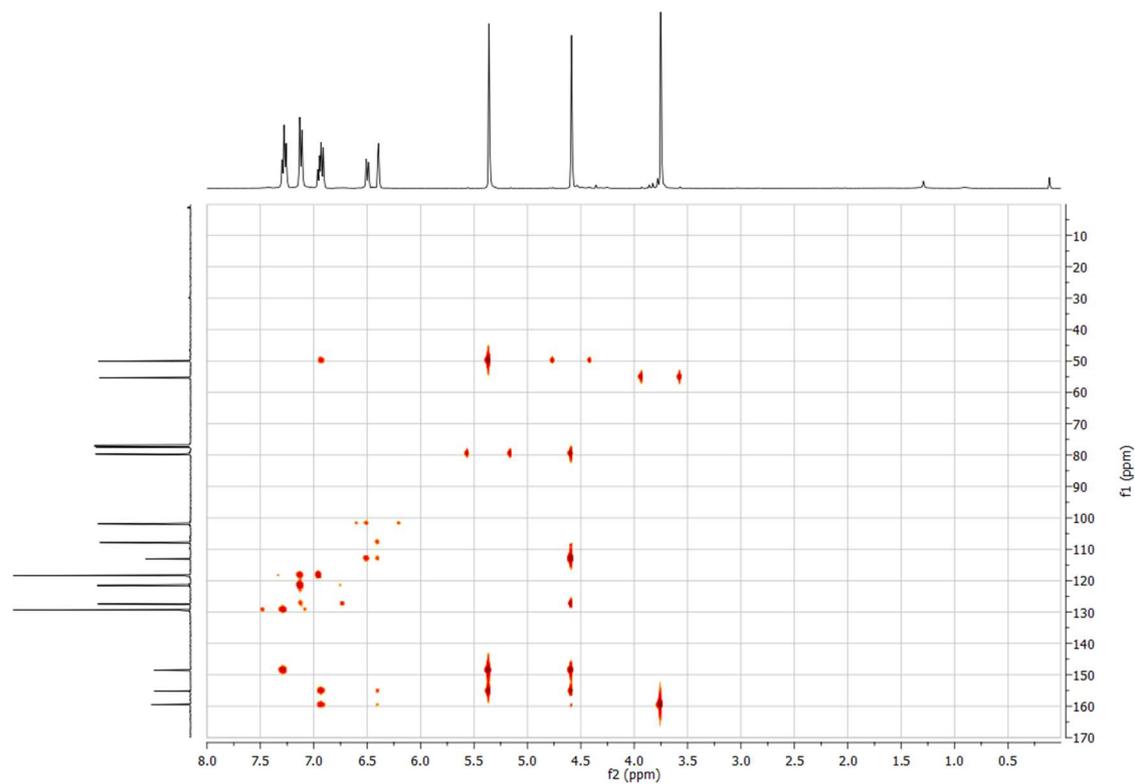


Figure A2.42. HMBC NMR (400/100.6 MHz) spectrum of **9c(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

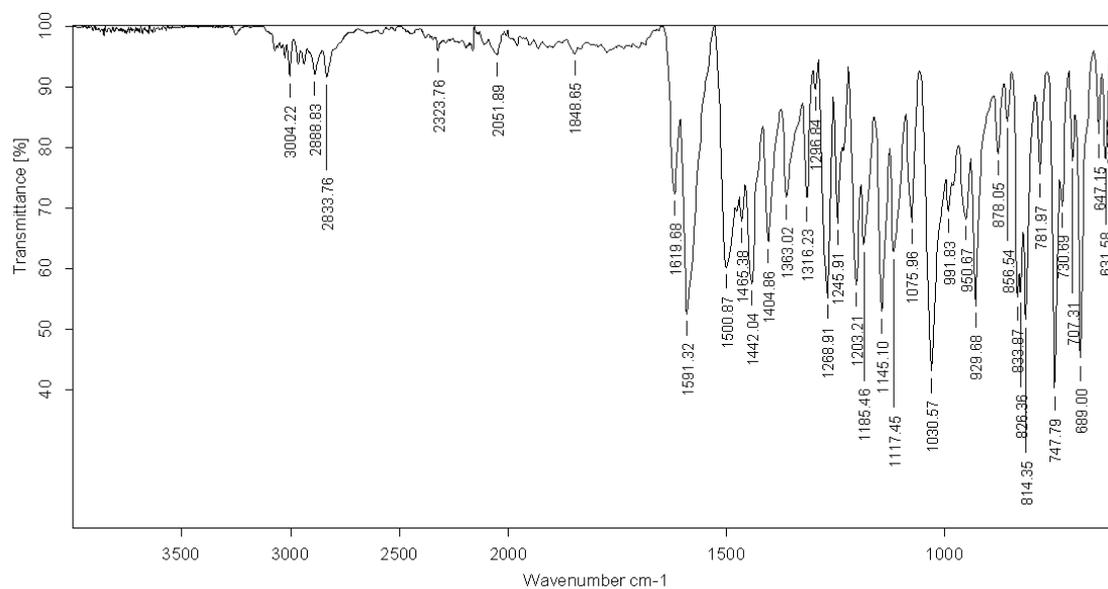
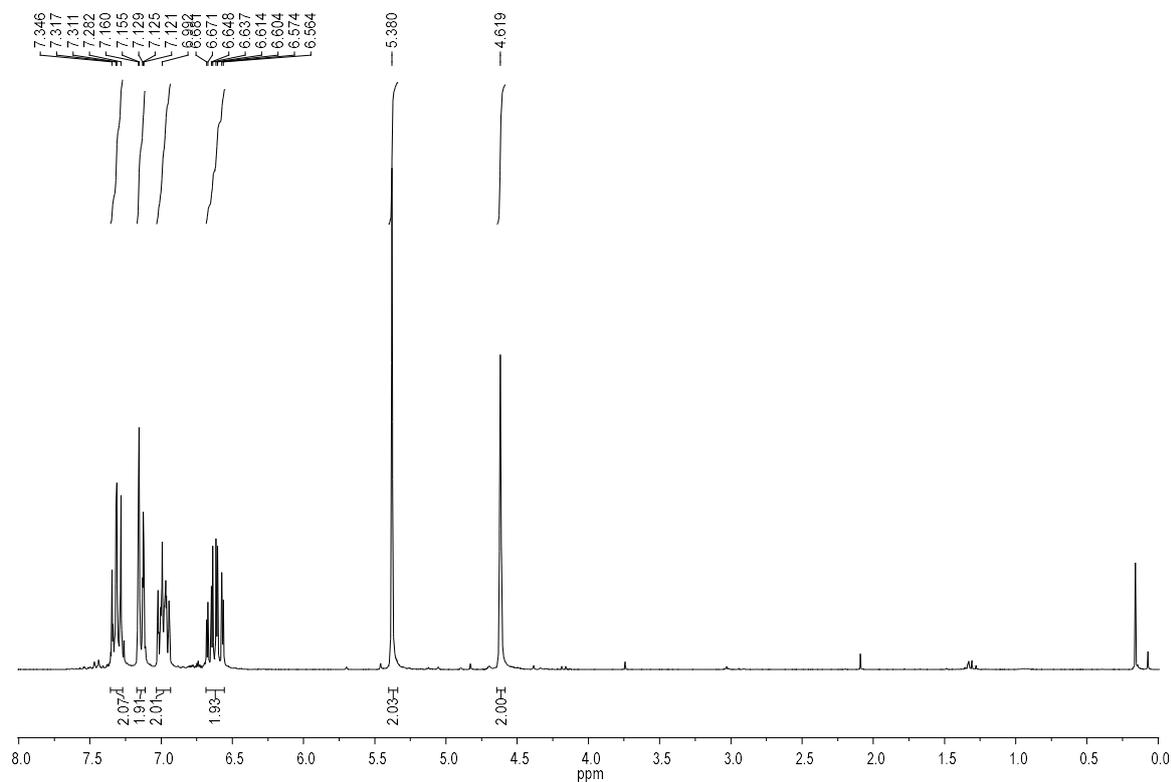
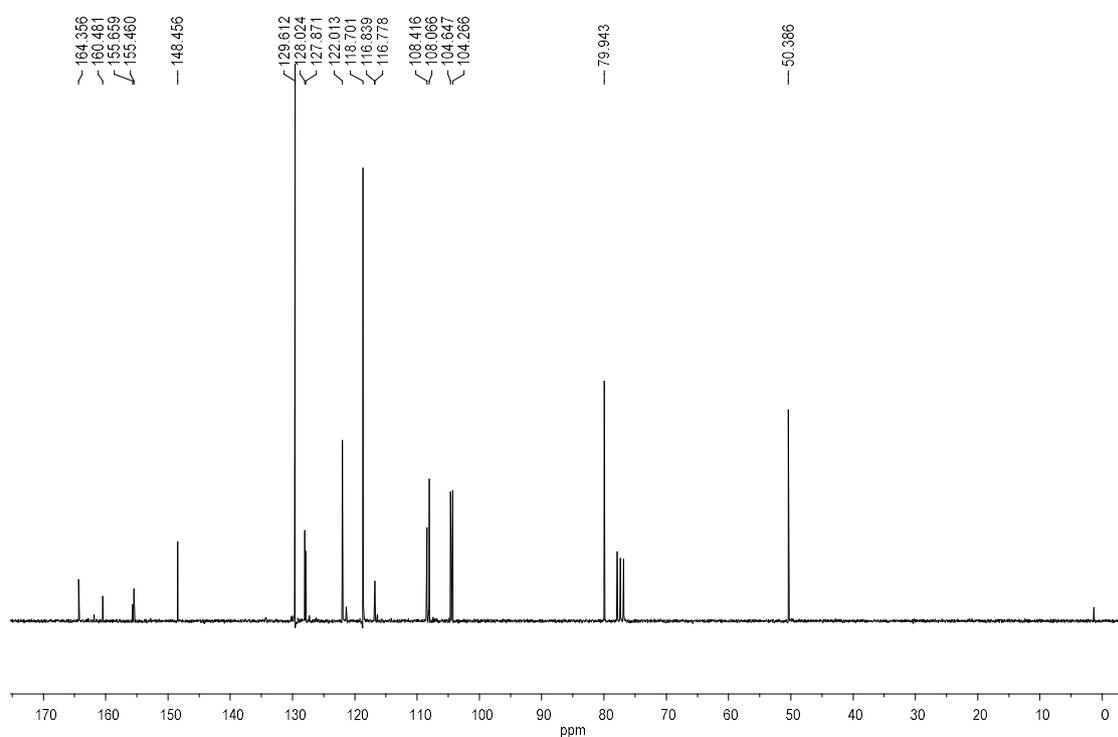


Figure A2.43. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9c(m7)**.

**5-Fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9d(m<sub>5</sub>)****Figure A2.44.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) of **9d(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.45.** <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz) of **9d(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

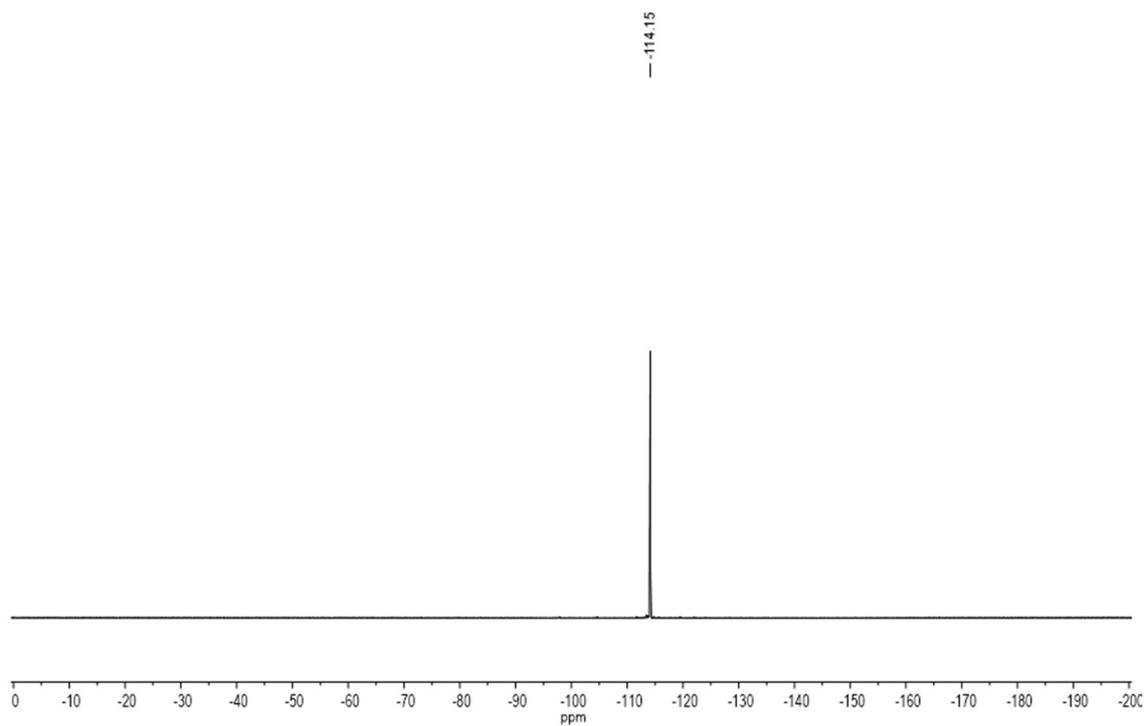


Figure A2.46.  $^{19}\text{F}$  NMR $\{^1\text{H}\}$  (235.2 MHz) of **9d(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

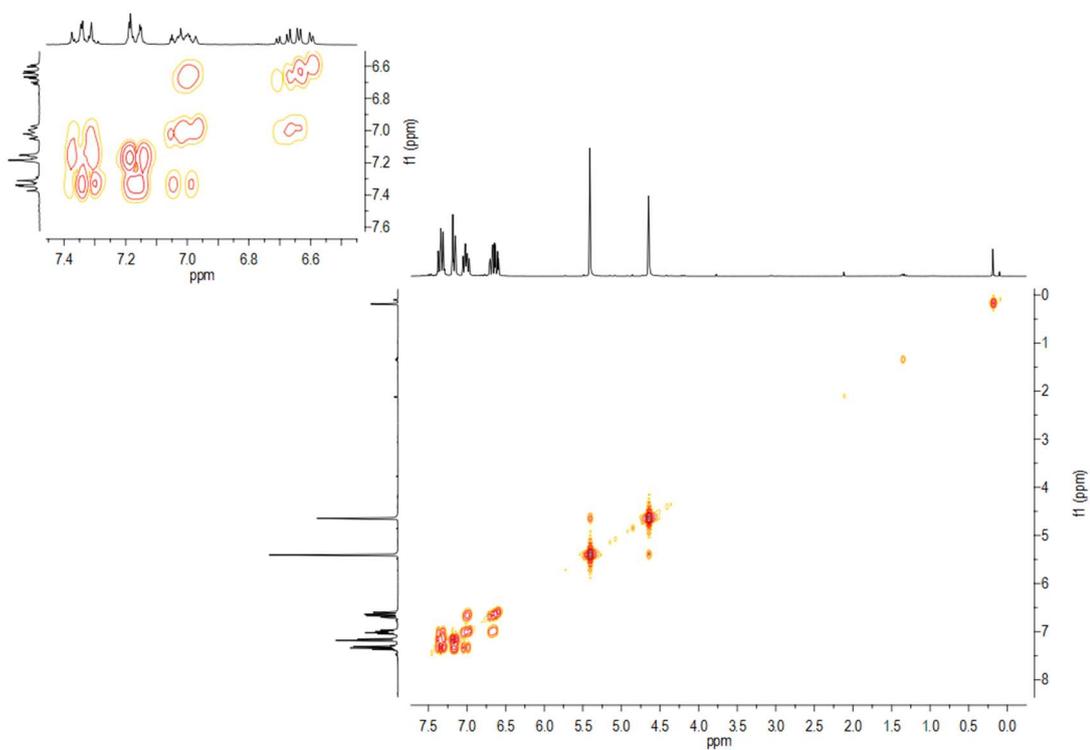
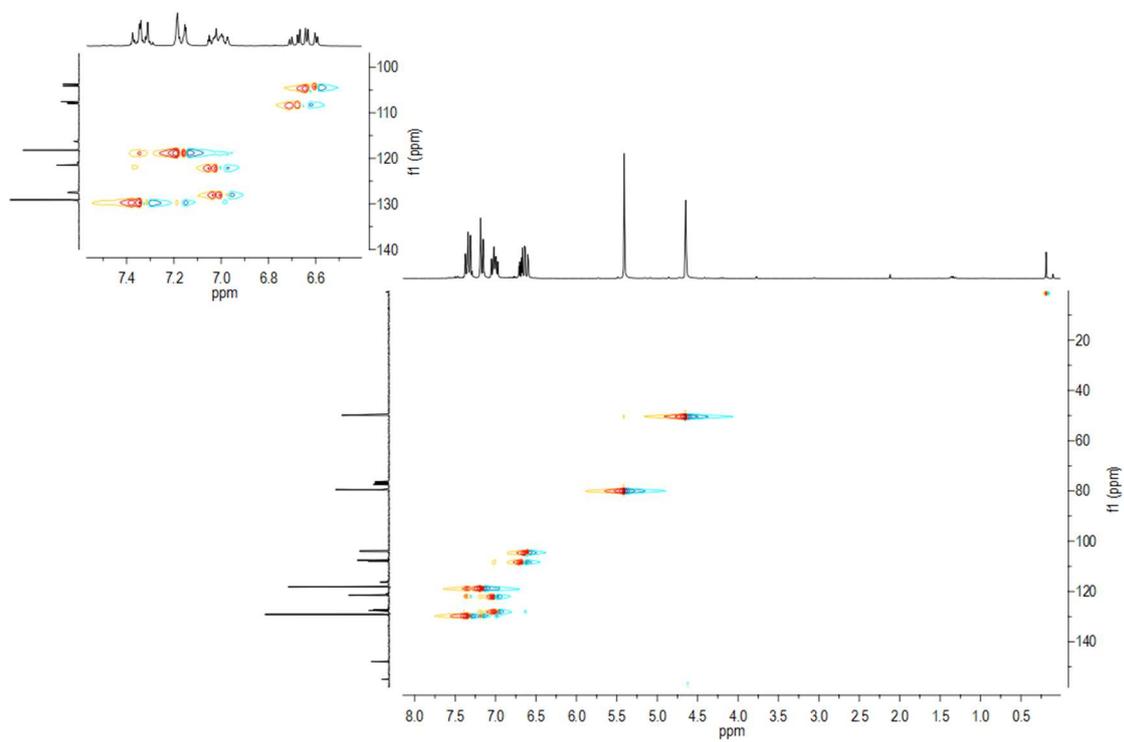
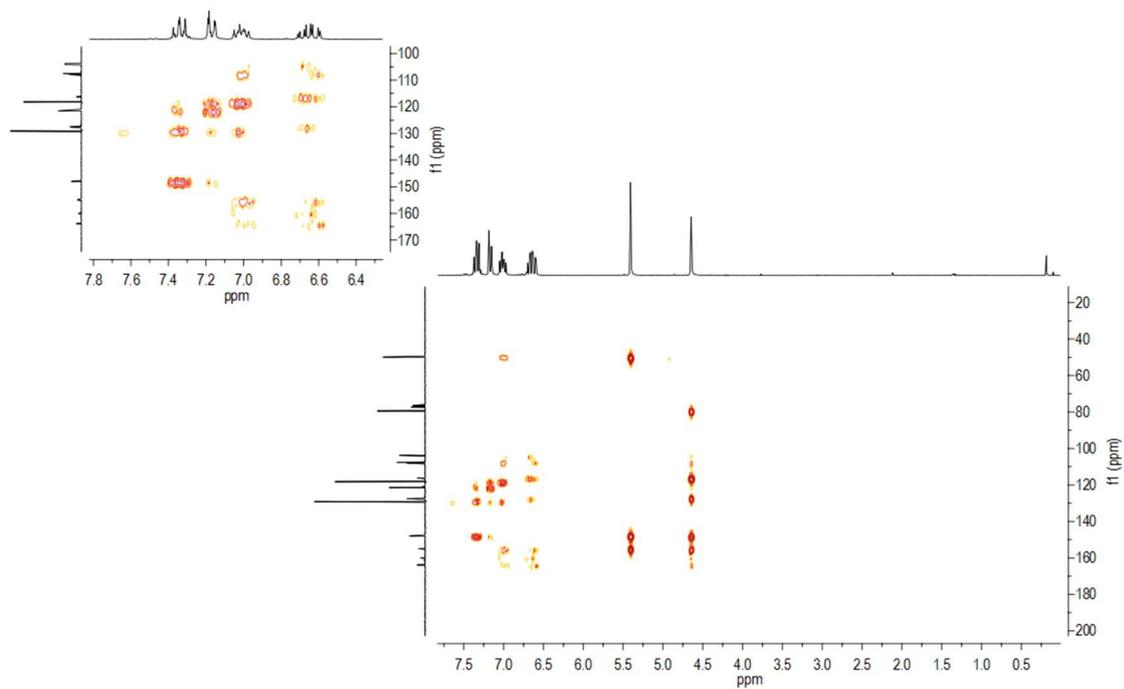


Figure A2.47.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (250 MHz) spectrum of **9d(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .



**Figure A2.48.** HSQC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9d(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.



**Figure A2.49.** HMBC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9d(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

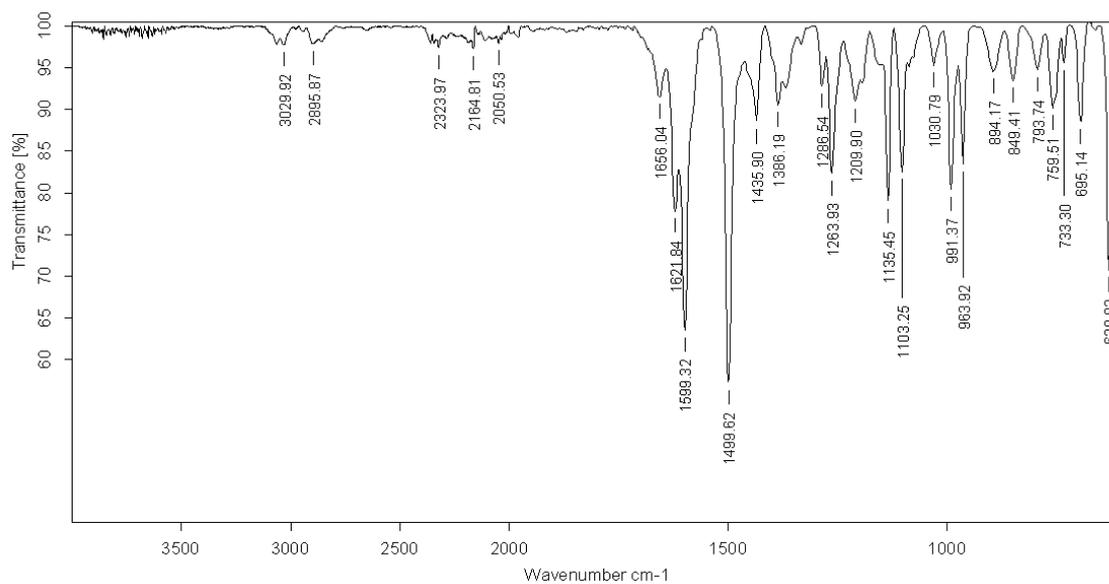


Figure A2.50. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9d(ms)**.

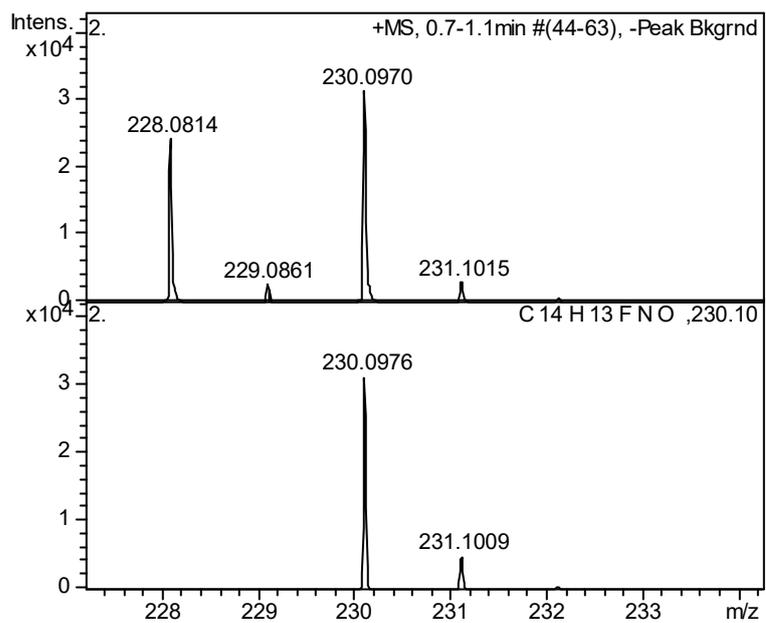
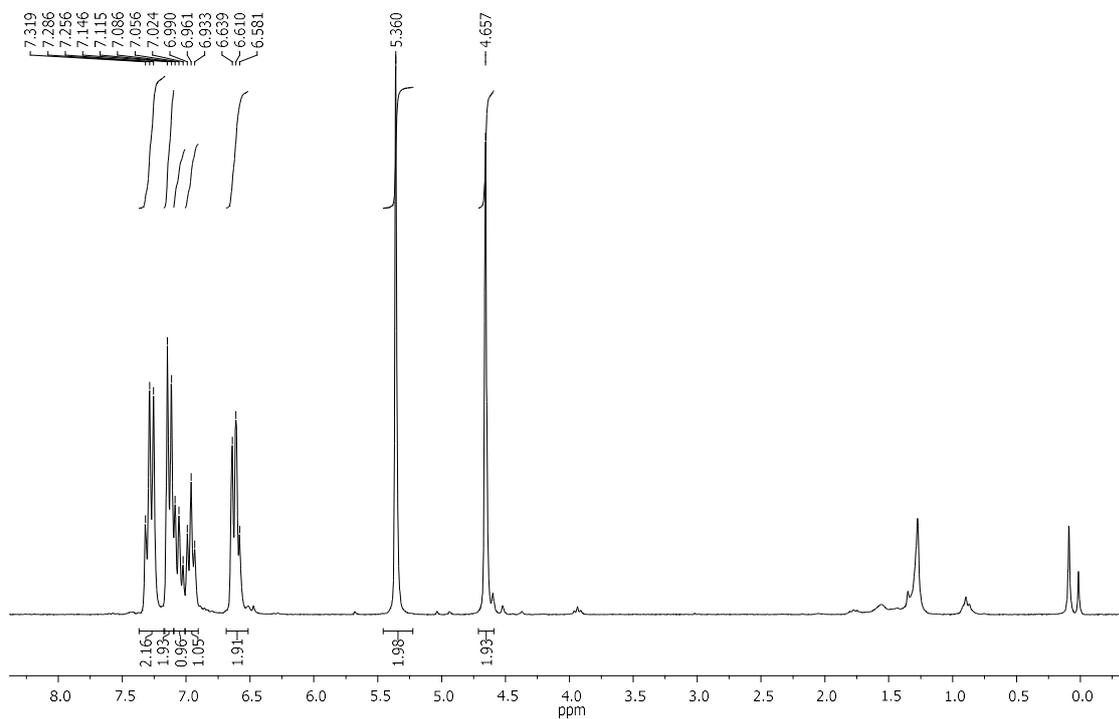
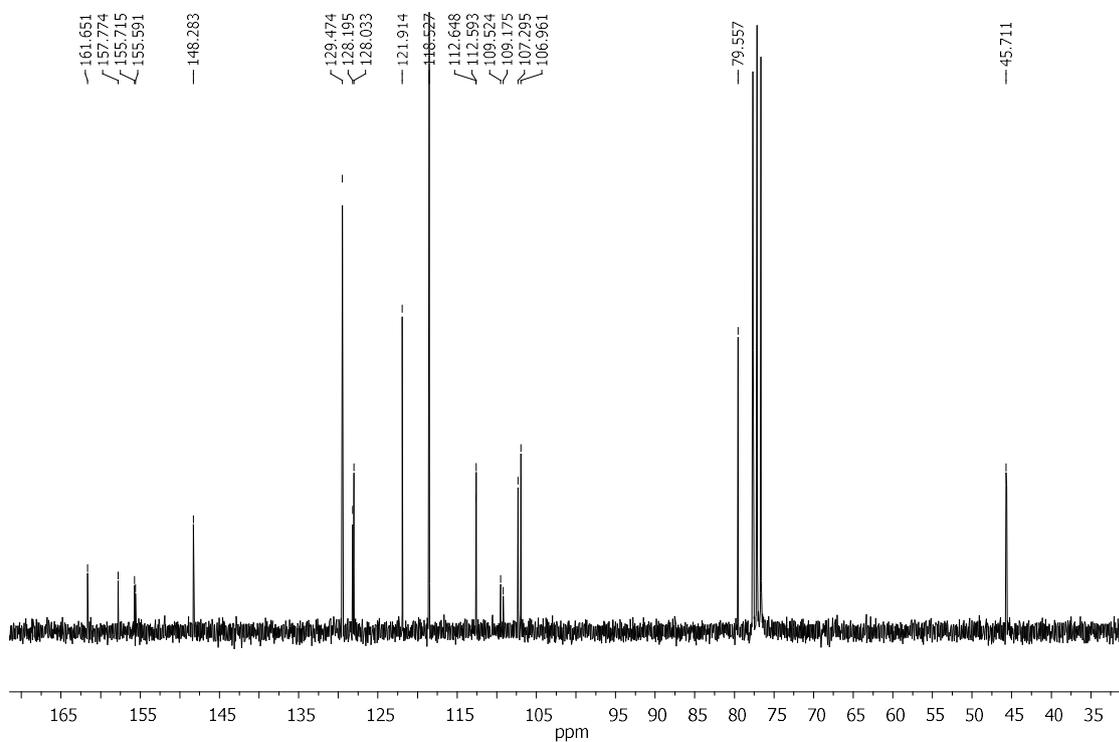


Figure A2.51. HRMS (ESI/Q-TOF)  $[\text{M}+\text{H}^+]$  of **9d(ms)**.

**7-Fluoro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9d(m7)****Figure A2.52.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9d(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.53.** <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz) spectrum of **9d(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.

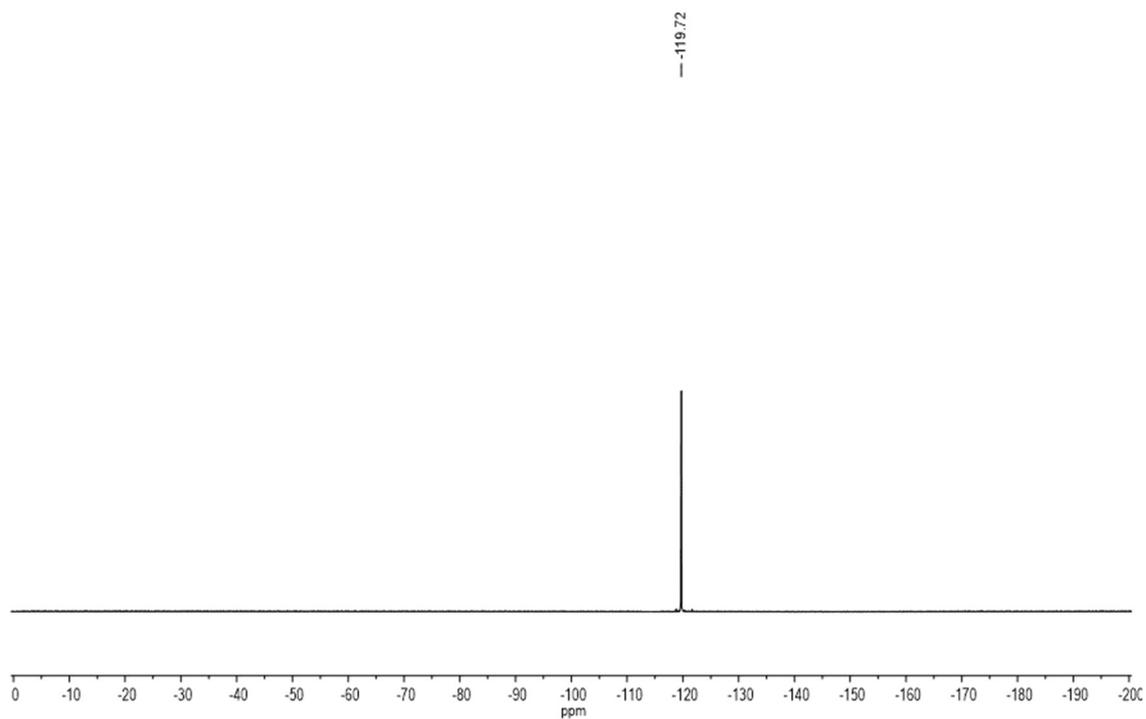


Figure A2.54.  $^{19}\text{F}$  NMR $\{^1\text{H}\}$  (235.2 MHz) spectrum of **9d(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

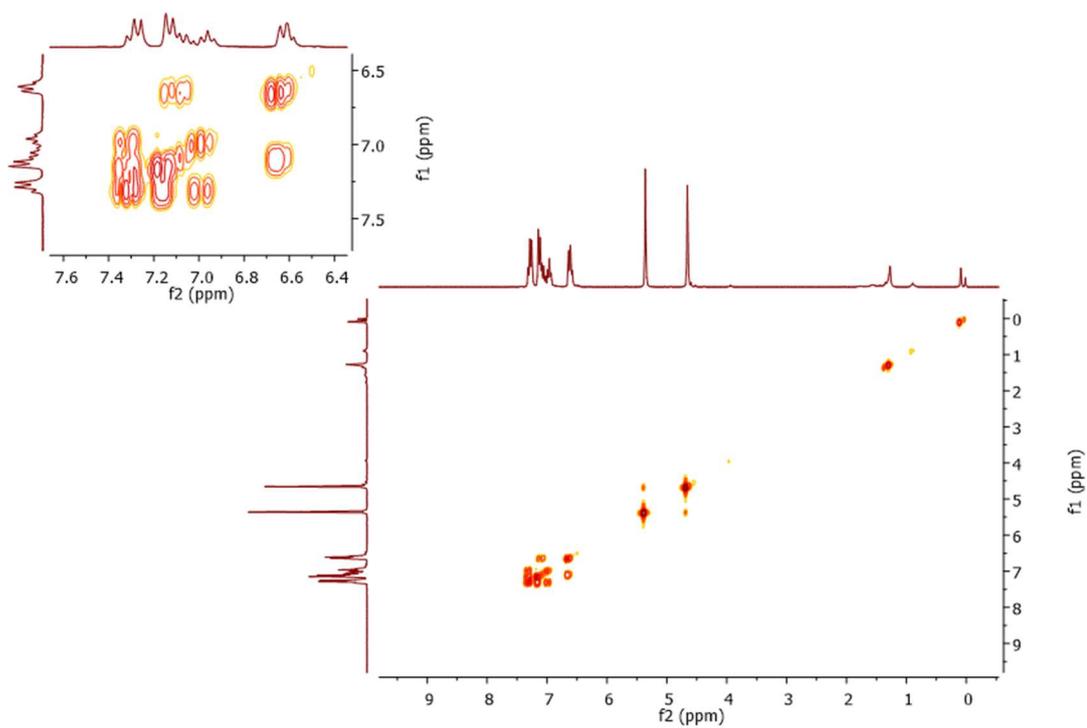


Figure A2.55.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (250 MHz) spectrum of **9d(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

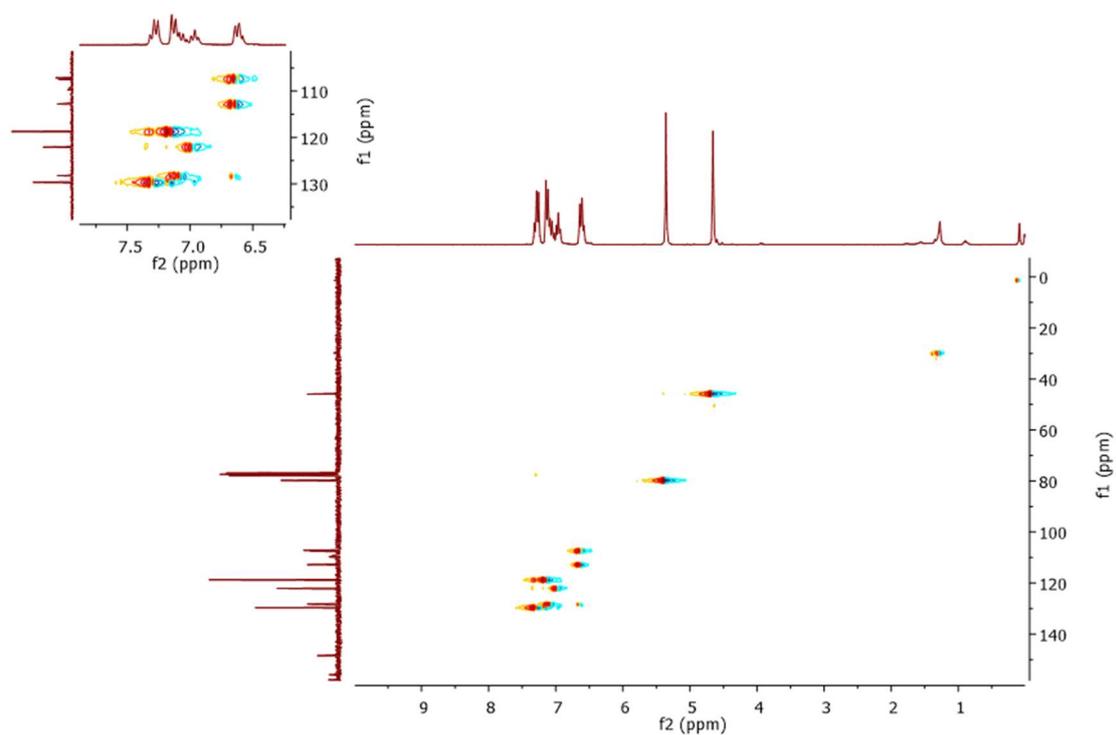


Figure A2.56. HSQC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9d(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

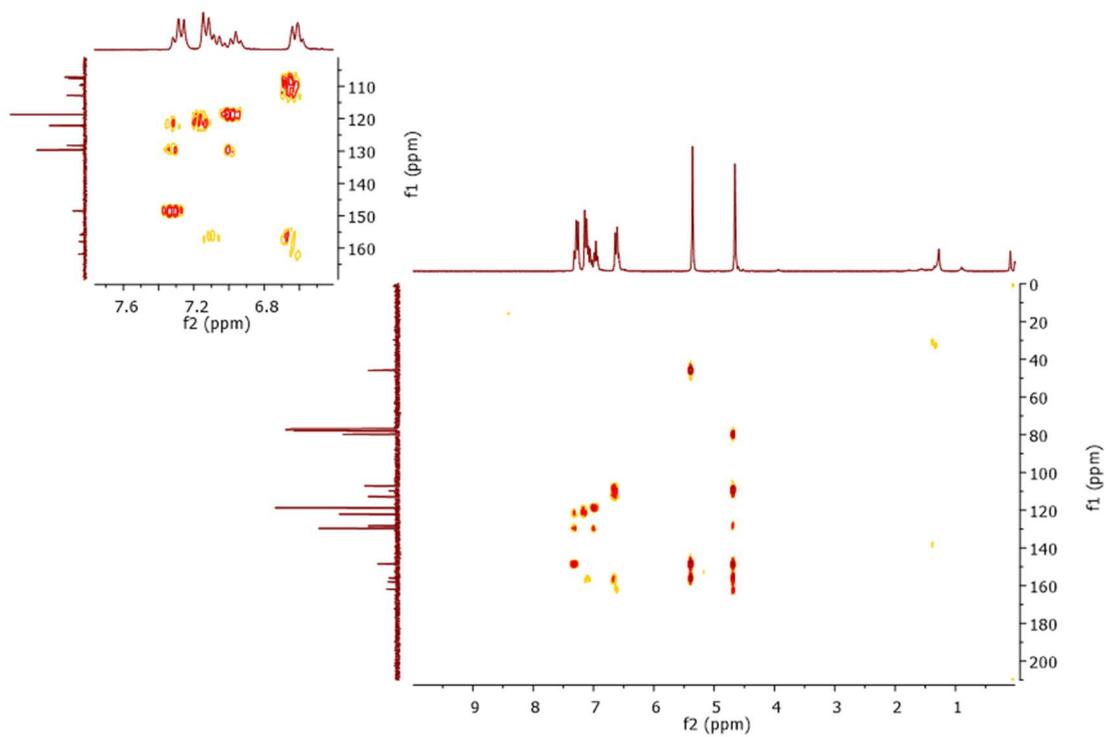


Figure A2.57. HMBC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9d(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

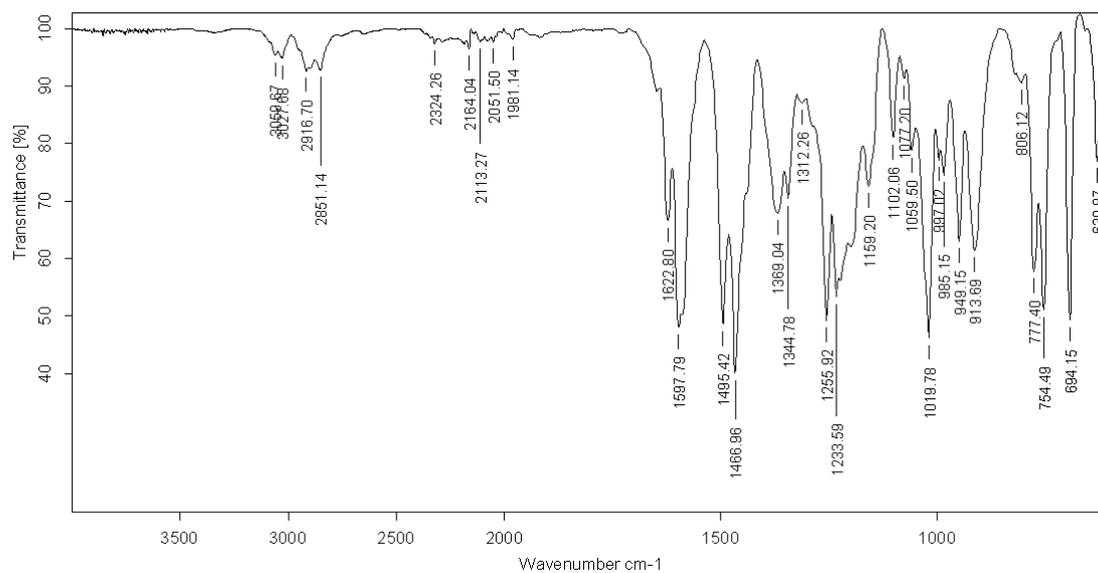


Figure A2.58. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of 9d(m7).

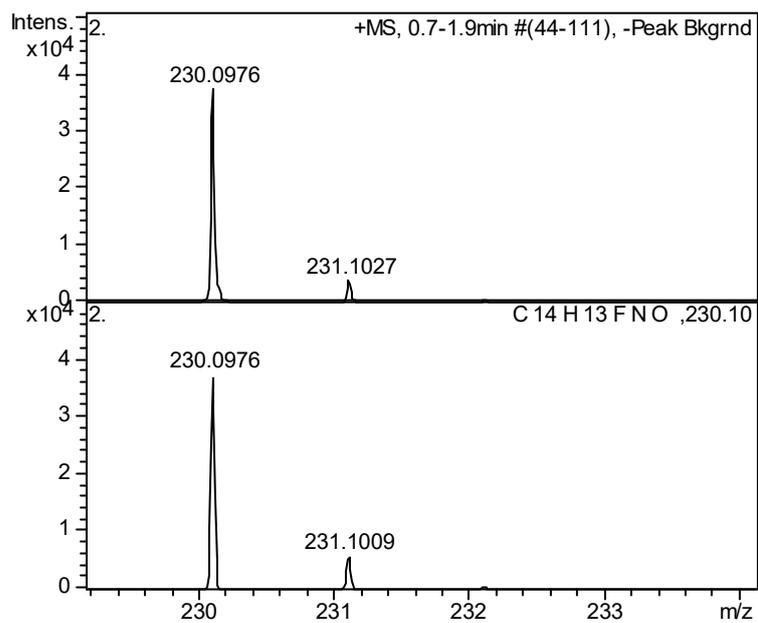
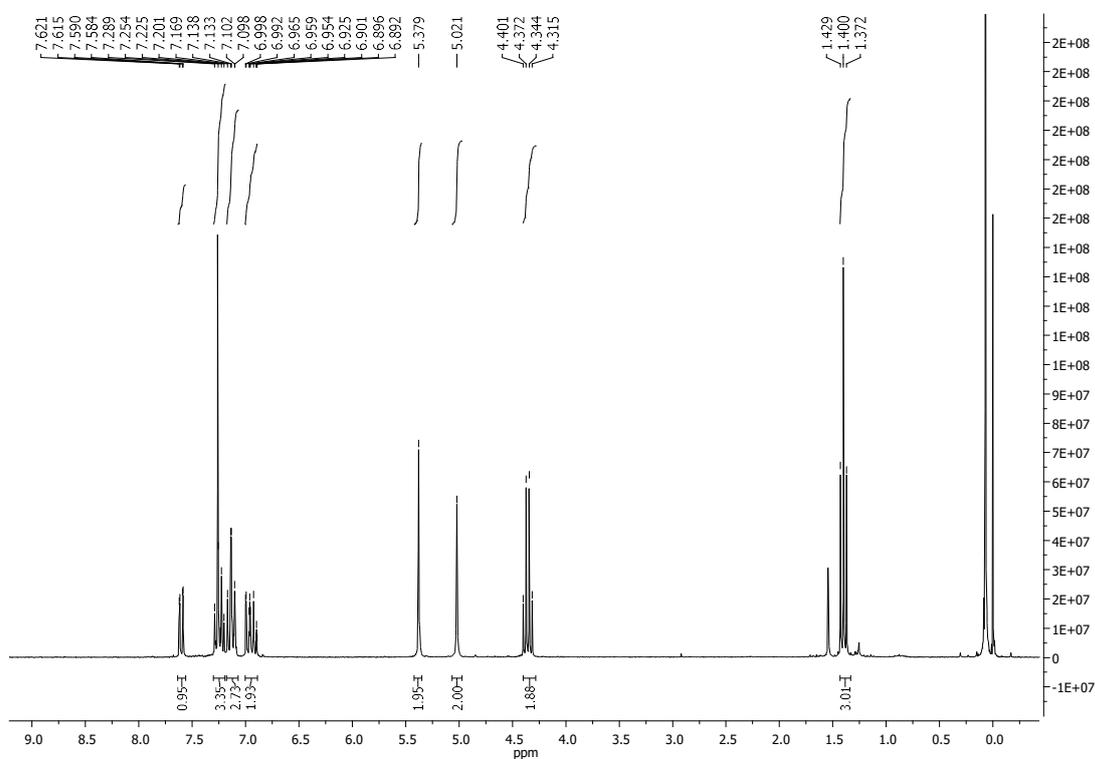
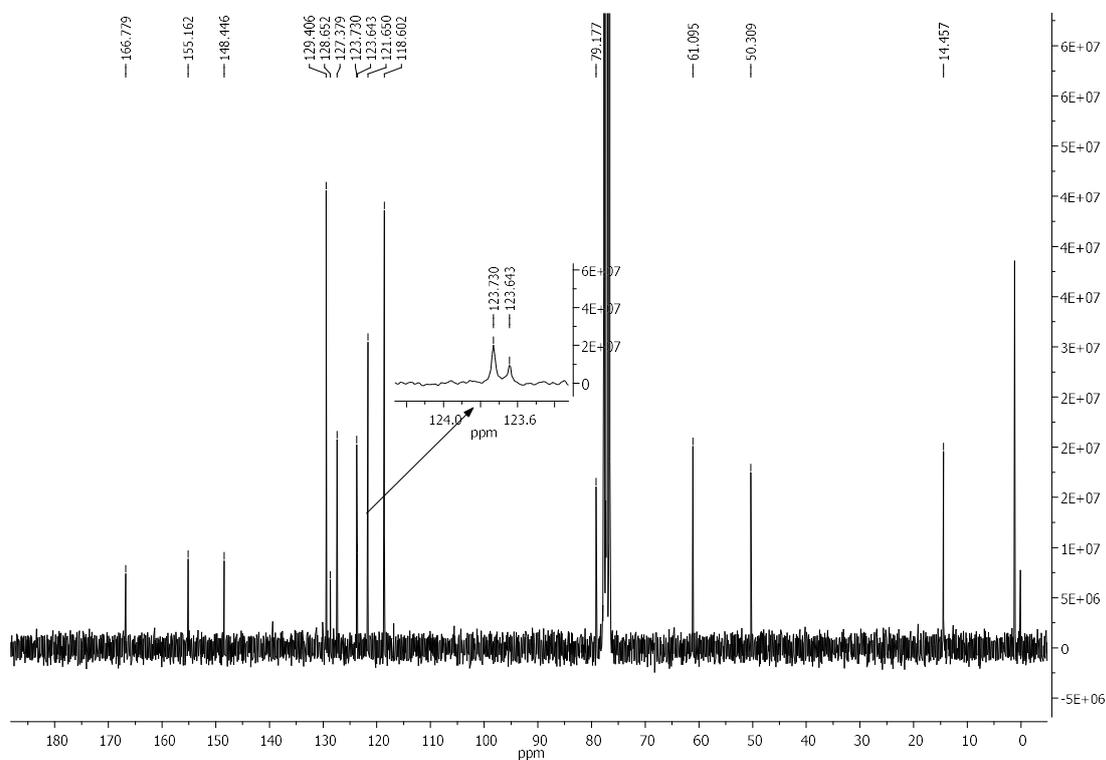


Figure A2.59. HRMS (ESI/Q-TOF)  $[M+H]^+$  of 9d(m7).

**Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-5-carboxylate, 9e(m<sub>5</sub>)****Figure A2.60.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9e(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.61.** <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz) spectrum of **9e(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

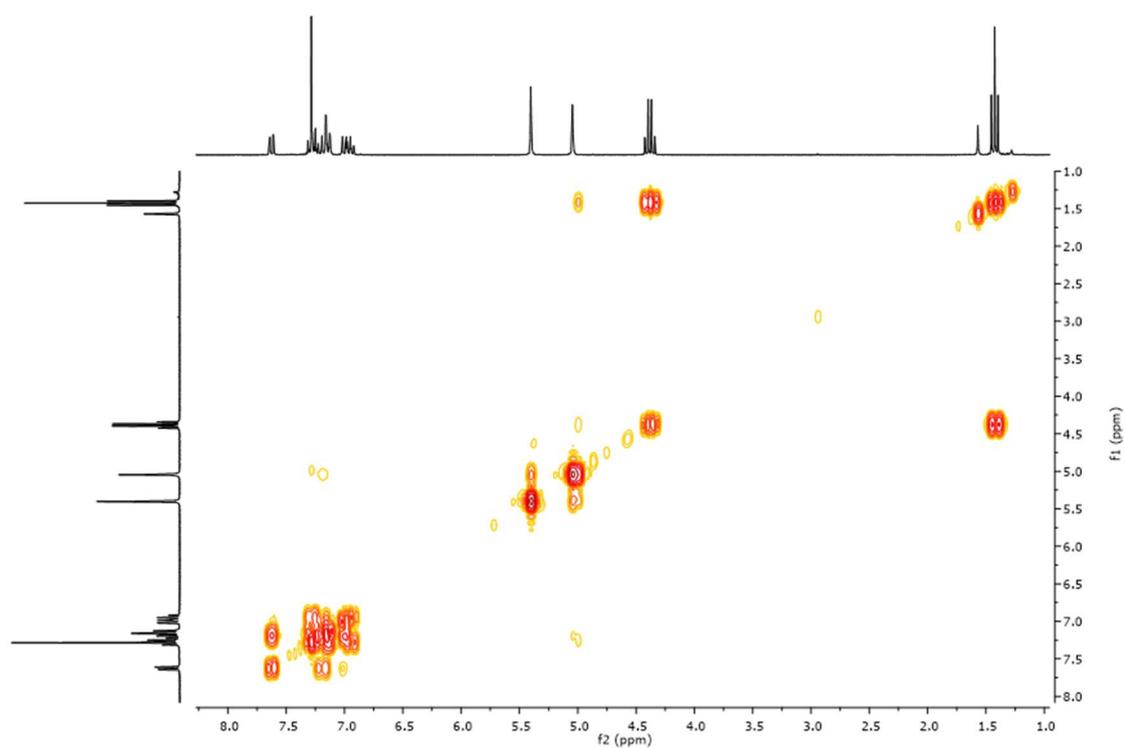


Figure A2.62.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (250 MHz) spectrum of **9e(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

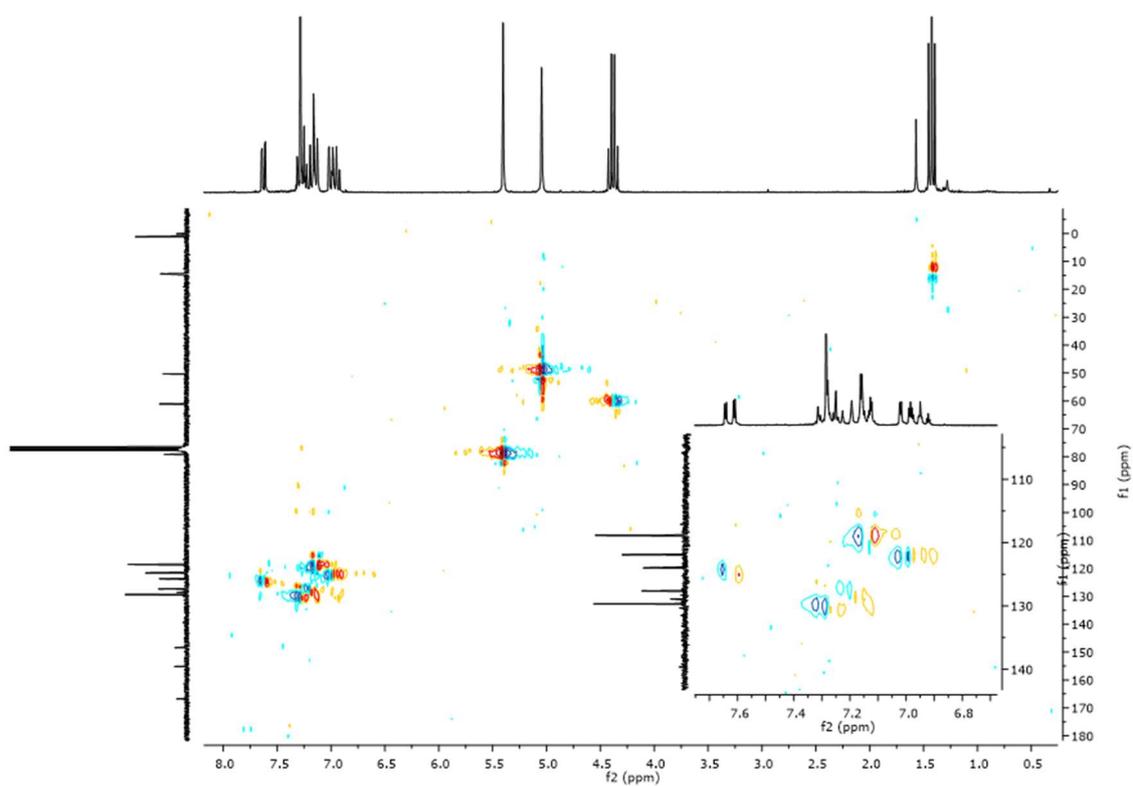


Figure A2.63. HSQC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9e(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

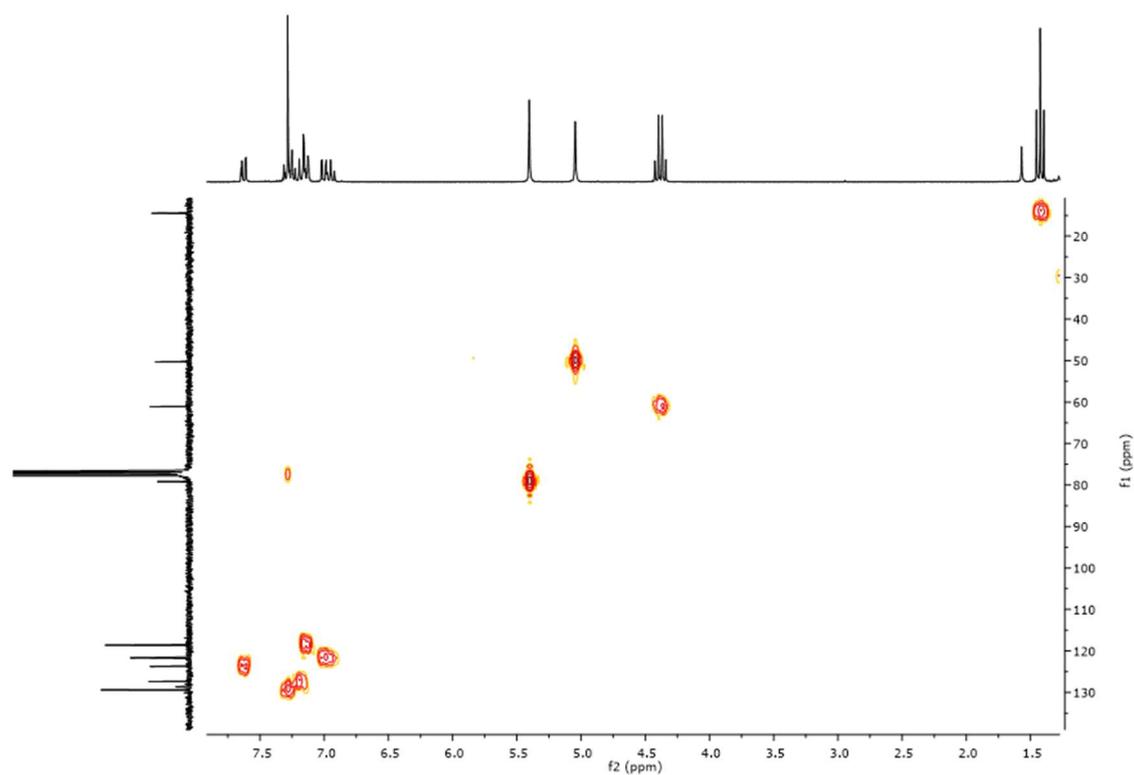


Figure A2.64. HMBC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of 9e(ms) in CDCl<sub>3</sub>.

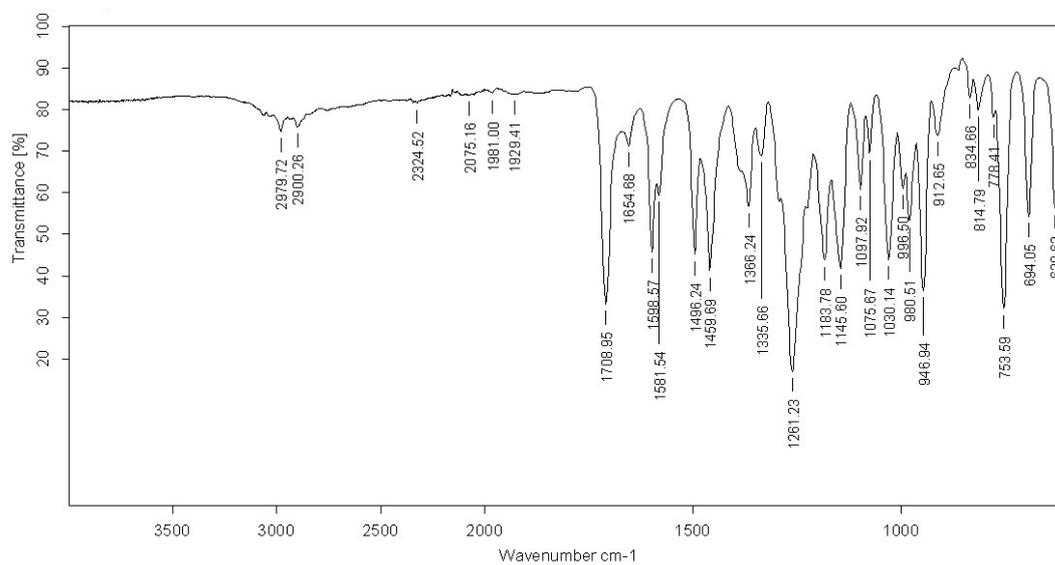


Figure A2.65. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of 9e(ms).

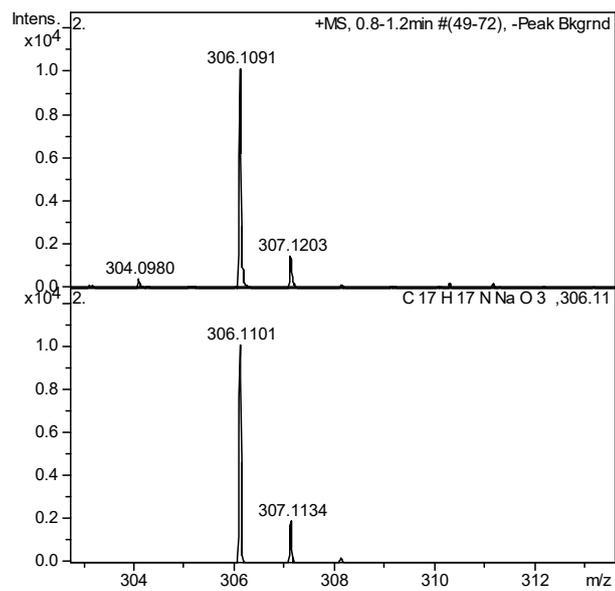
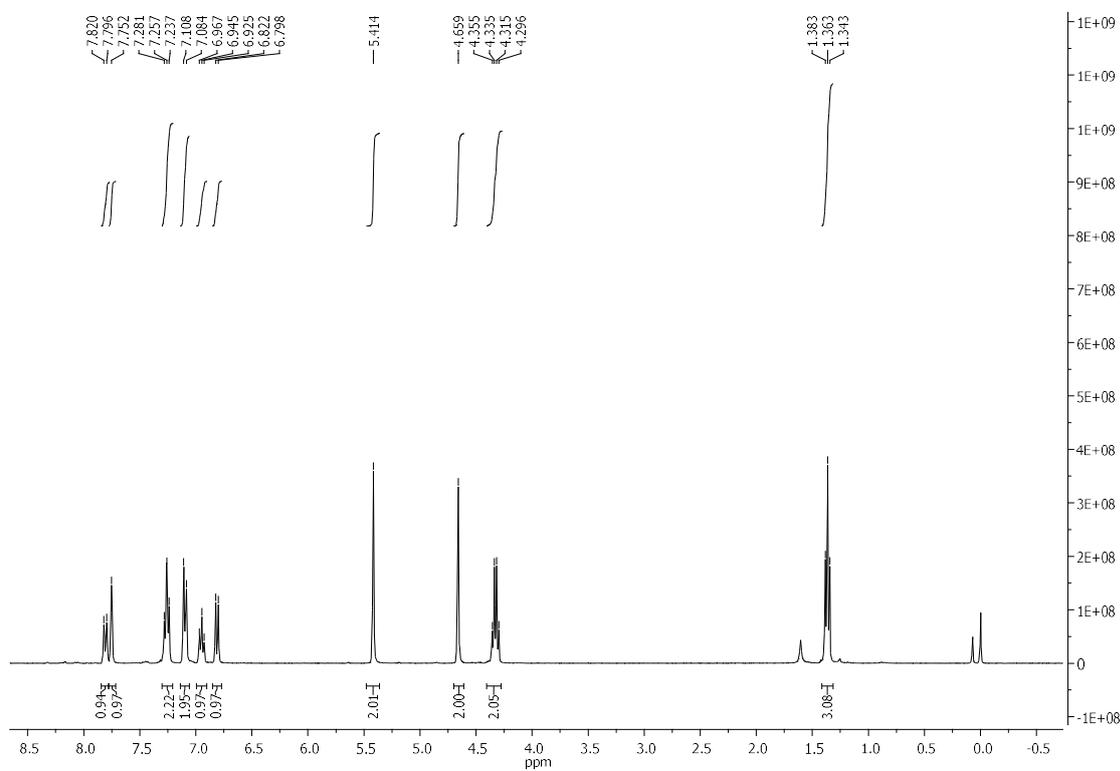
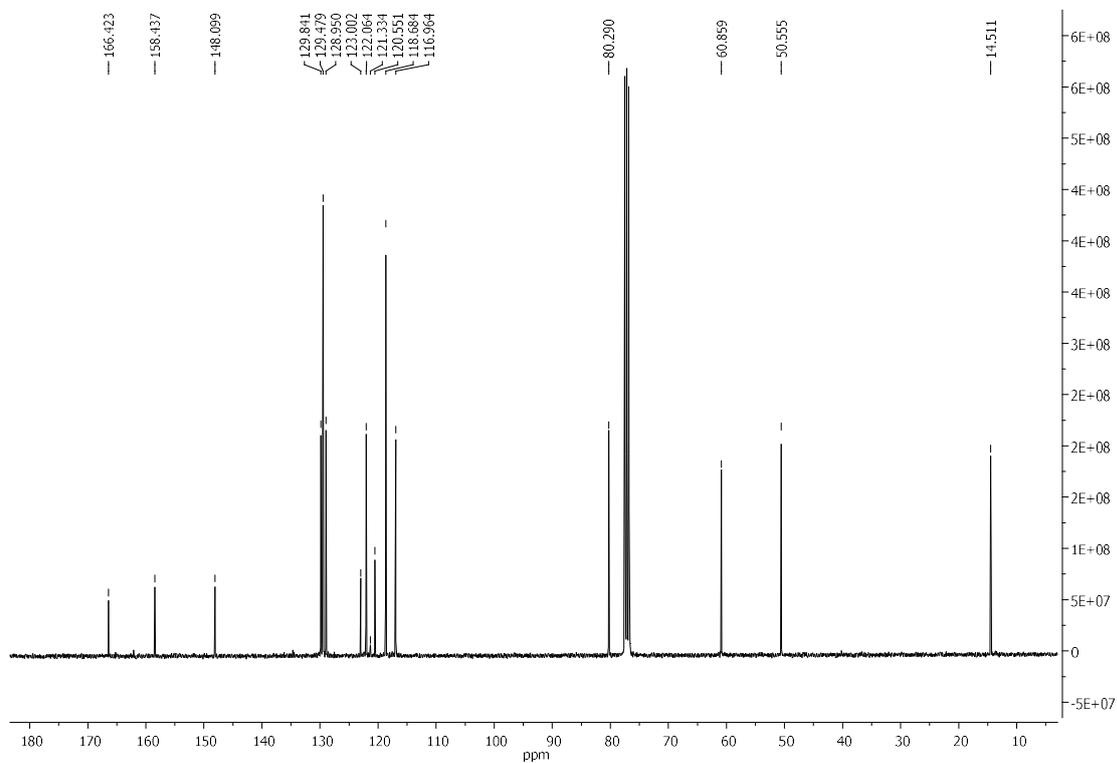


Figure A2.66. HRMS (ESI/Q-TOF)  $[M+Na^+]$  of 9e(ms).

**Ethyl 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-7-carboxylate, 9e(m7)****Figure A2.67.** <sup>1</sup>H NMR (360 MHz) spectrum of **9e(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.68.** <sup>13</sup>C NMR (90.5 MHz) spectrum of **9e(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.

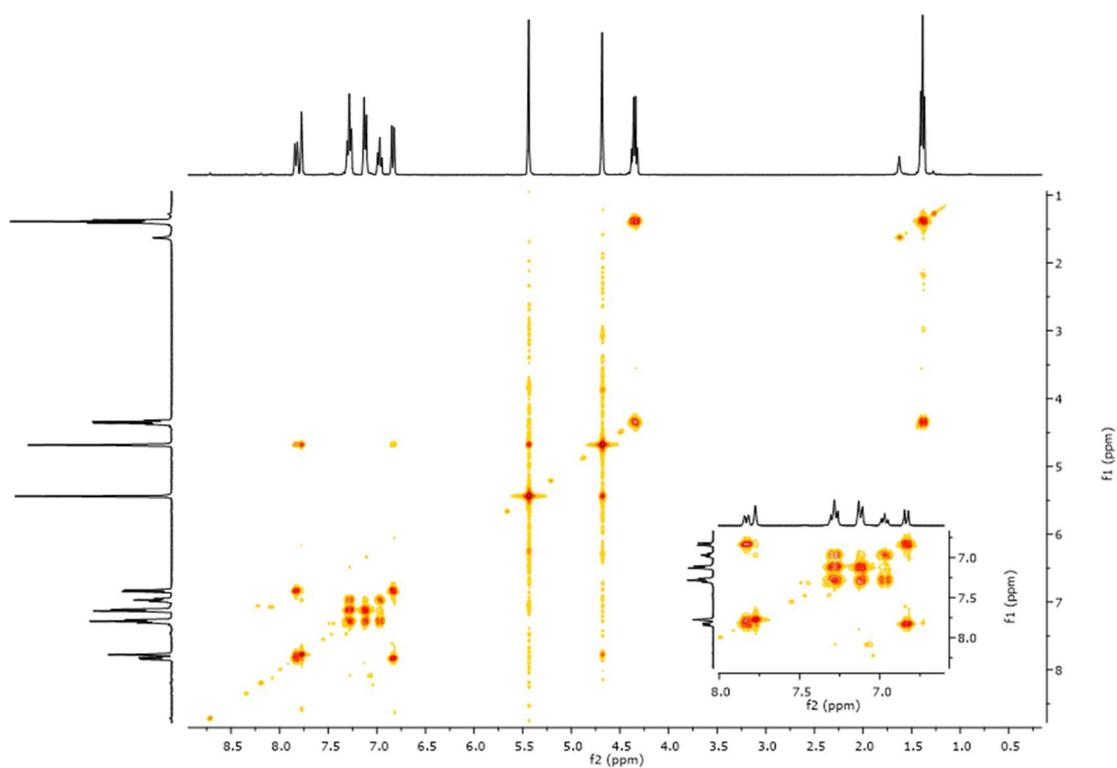


Figure A2.69.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (360 MHz) spectrum of **9e(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

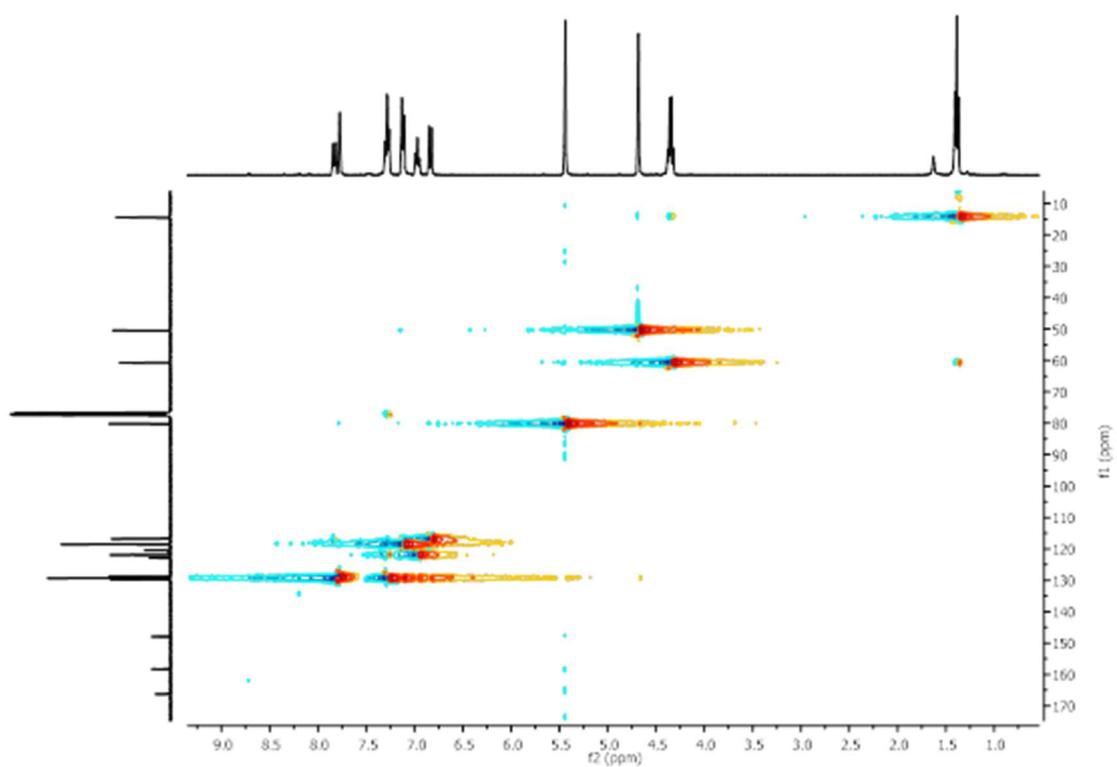


Figure A2.70. HSQC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9e(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

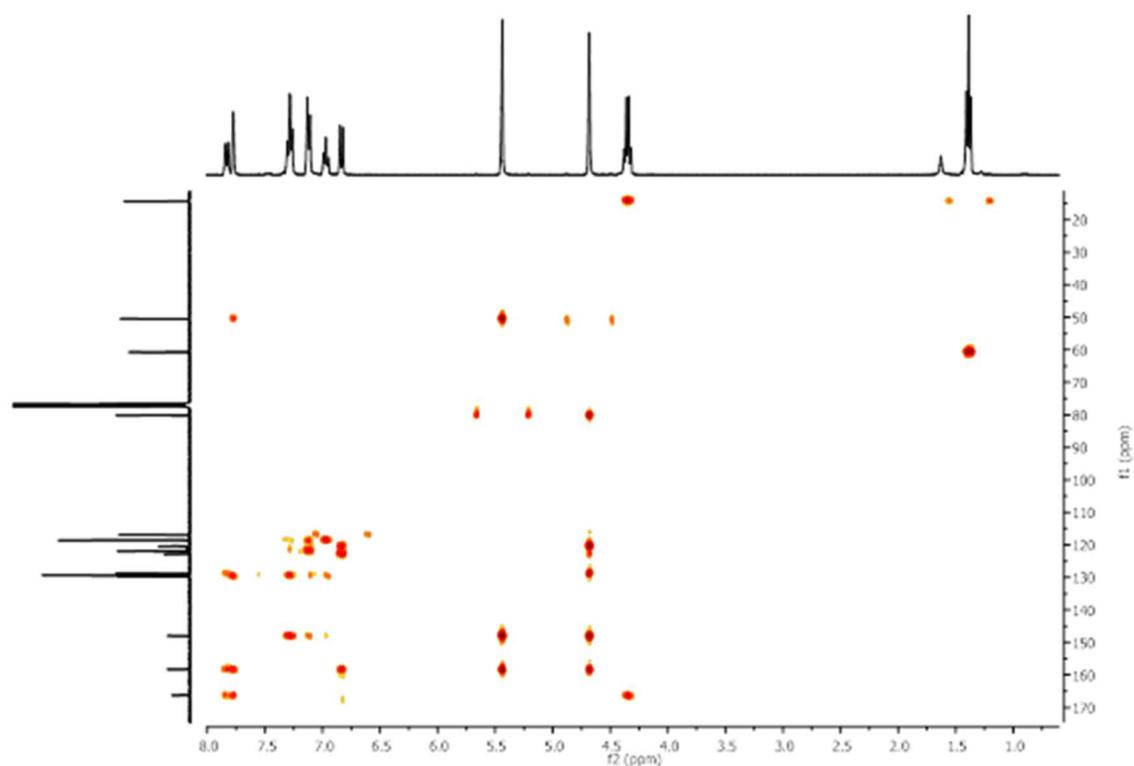


Figure A2.71. HMBC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9e(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

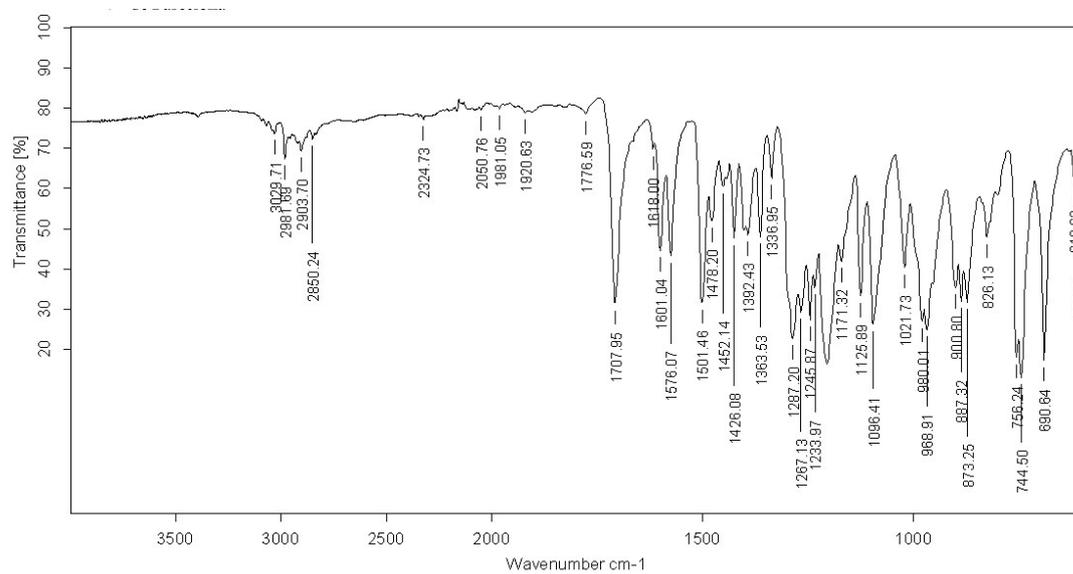


Figure A2.72. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9e(m7)**.

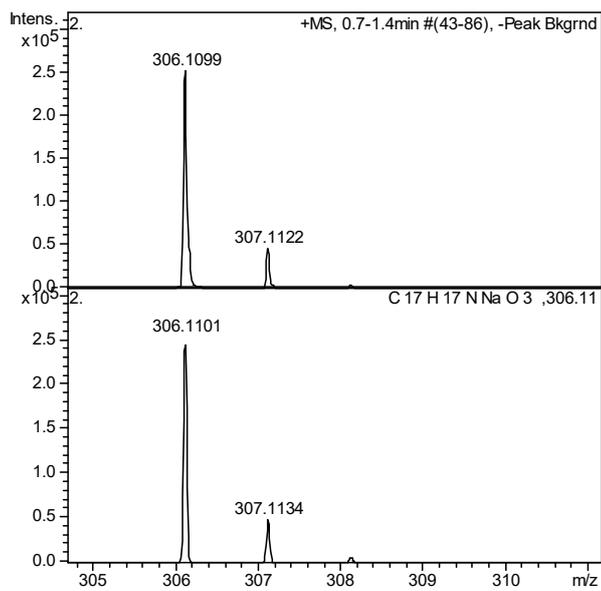
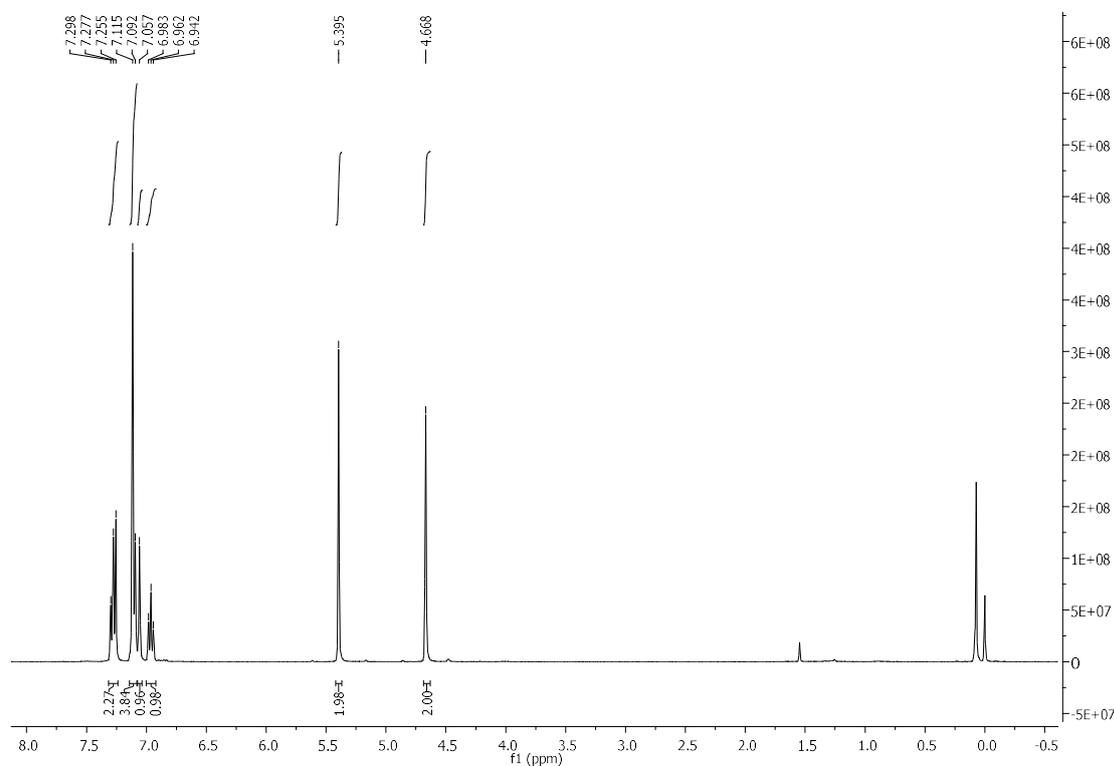
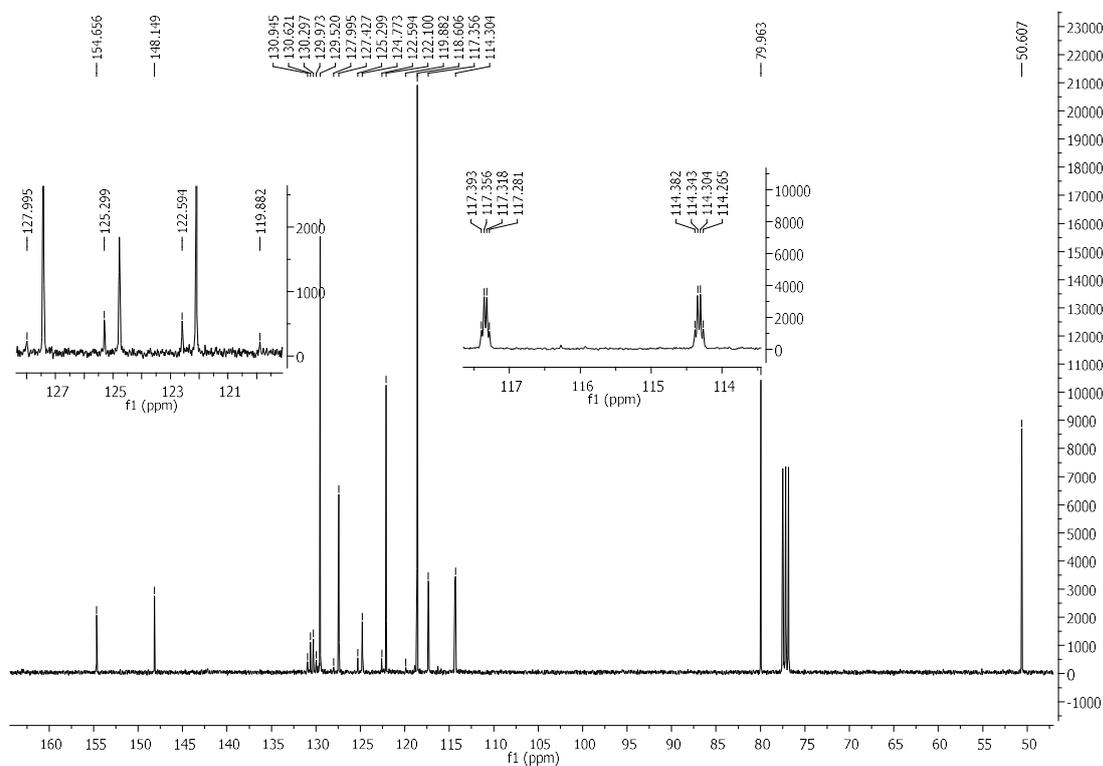


Figure A2.73. HRMS (ESI/Q-TOF) [M+H<sup>+</sup>] of 9e(m7).

**3-Phenyl-7-(trifluoromethyl)-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9f(m7)****Figure A2.74.** <sup>1</sup>H NMR (360 MHz) spectrum of **9f(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.75.** <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz) spectrum of **9f(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.

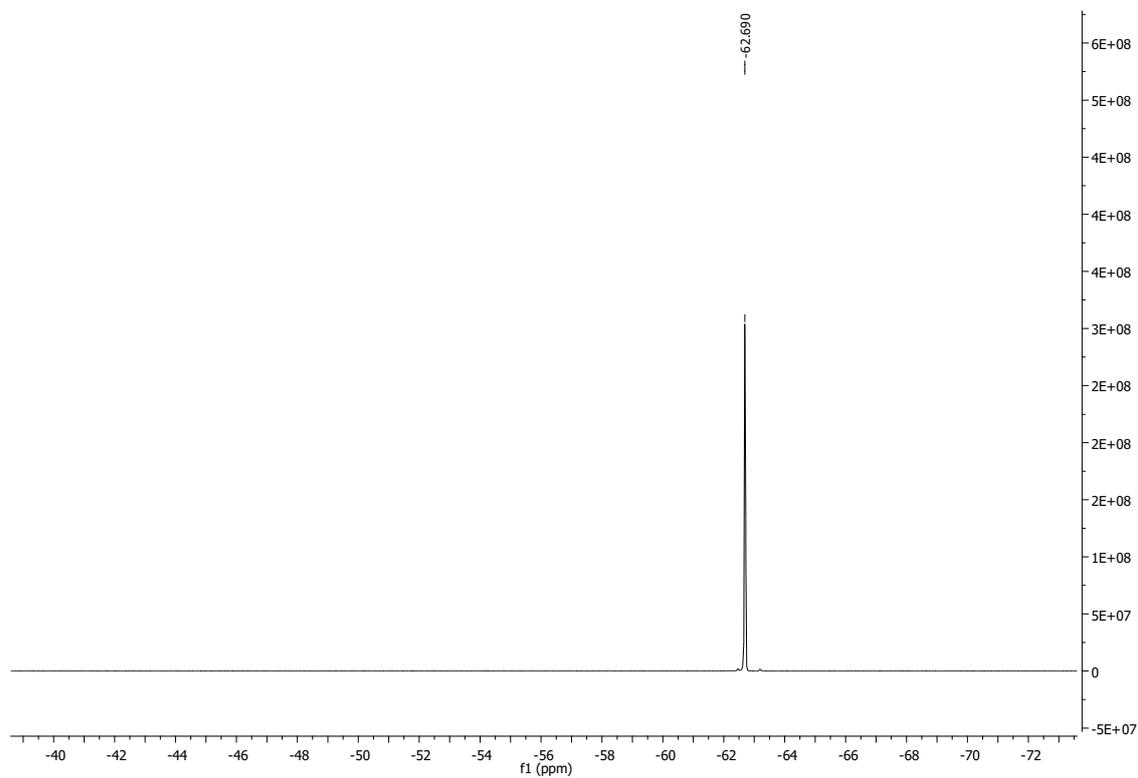


Figure A2.76.  $^{19}\text{F}$  NMR (376.3 MHz) spectrum of **9f(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

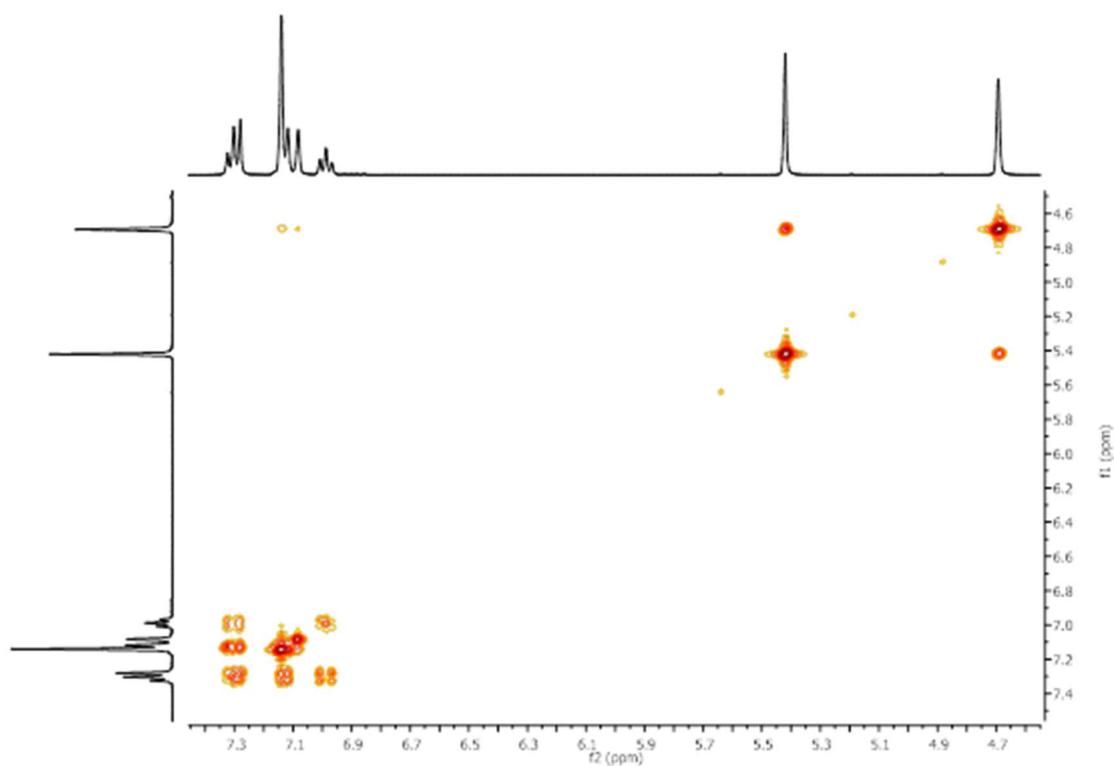


Figure A2.77.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (360 MHz) spectrum of **9f(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

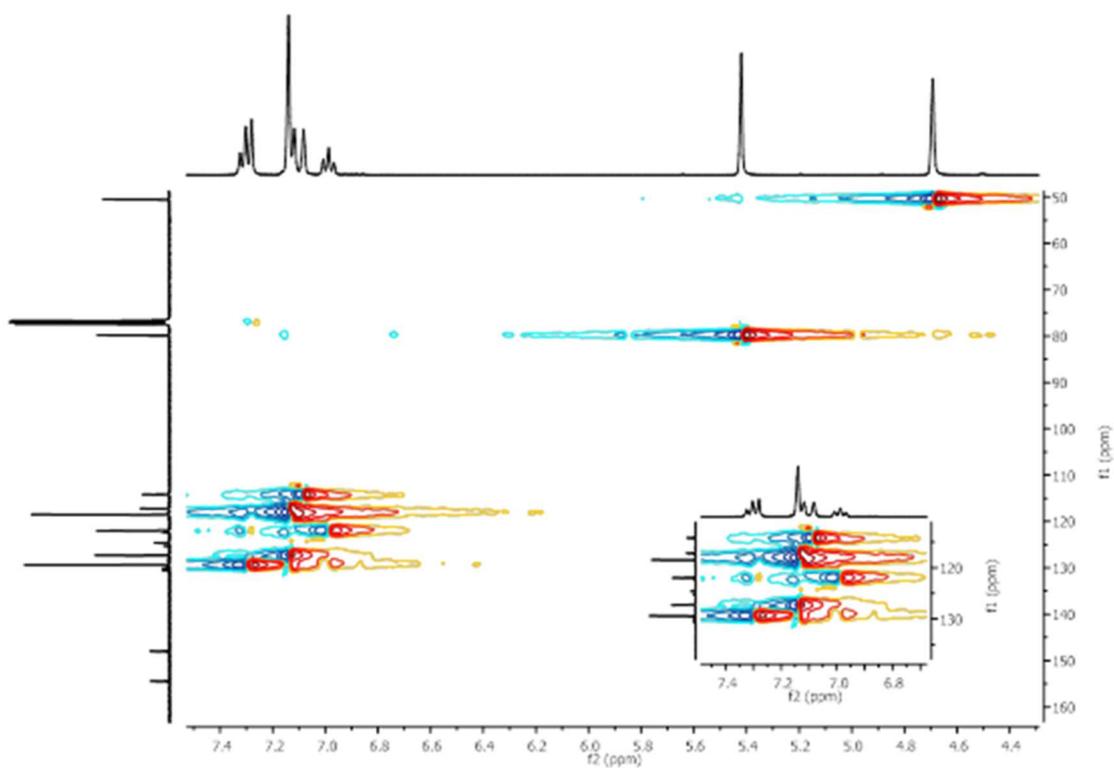


Figure A2.78. HSQC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9f(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

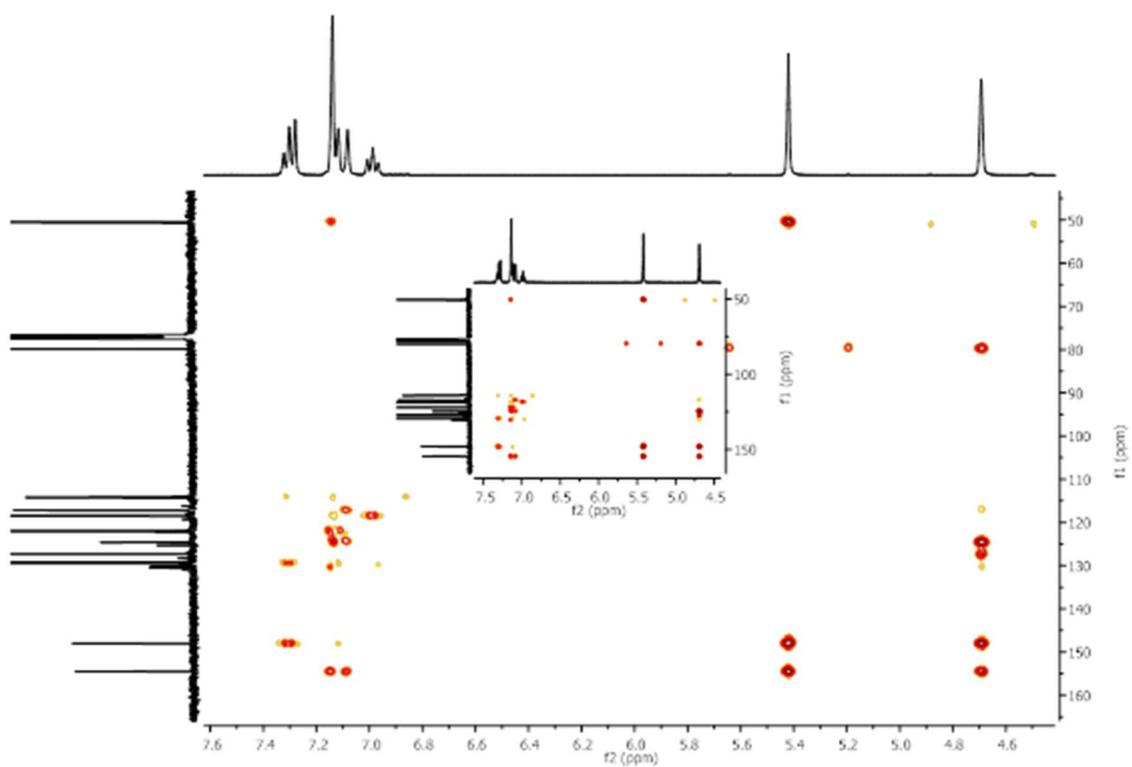


Figure A2.79. HMBC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9f(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

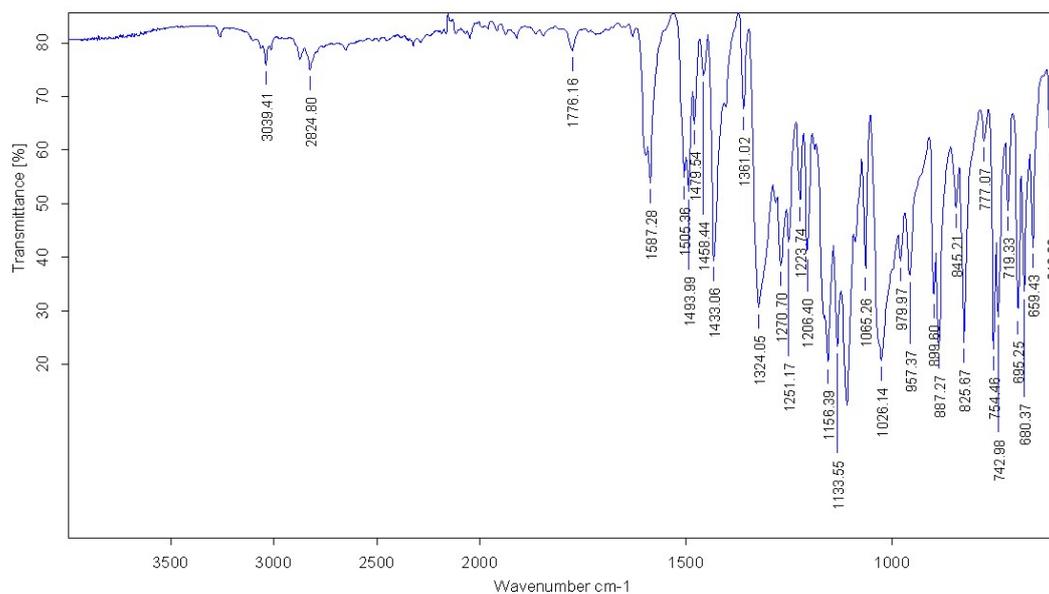


Figure A2.80. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of 9f(m7).

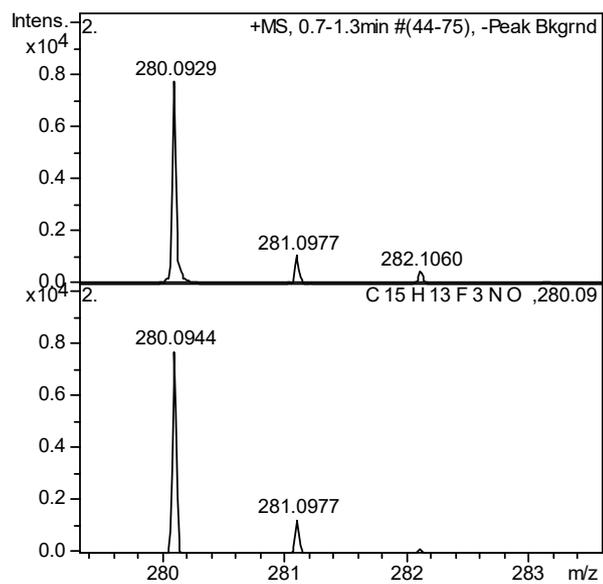
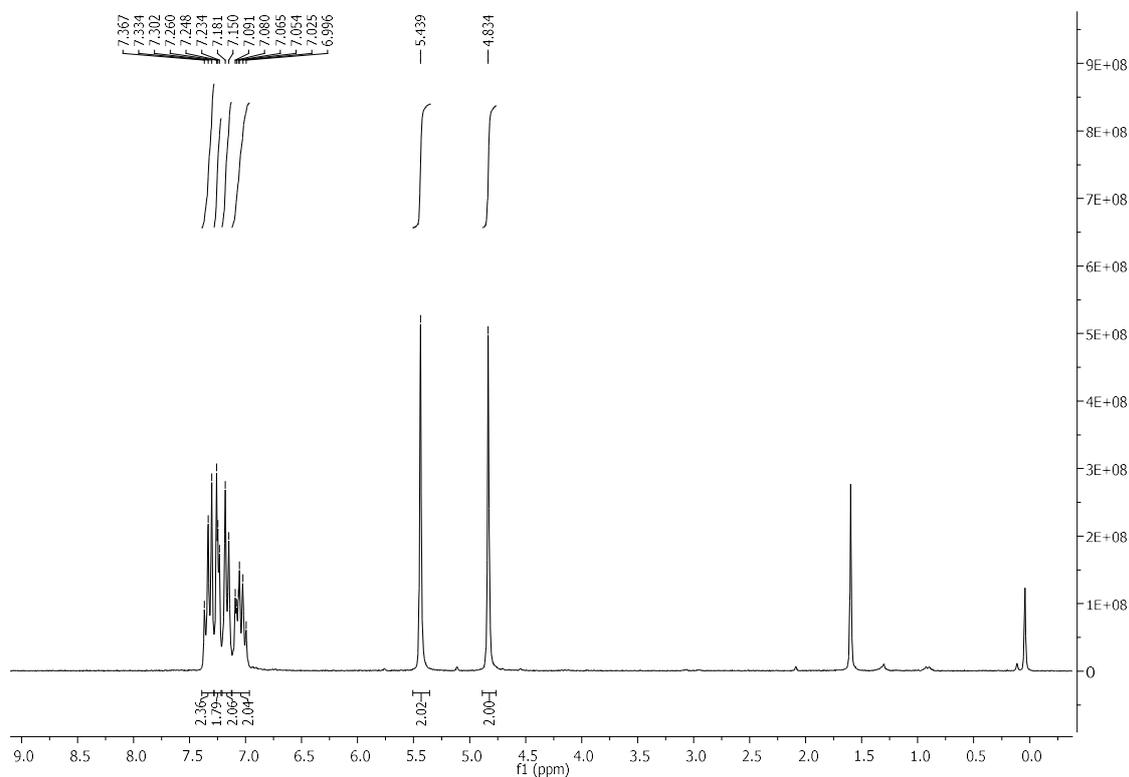
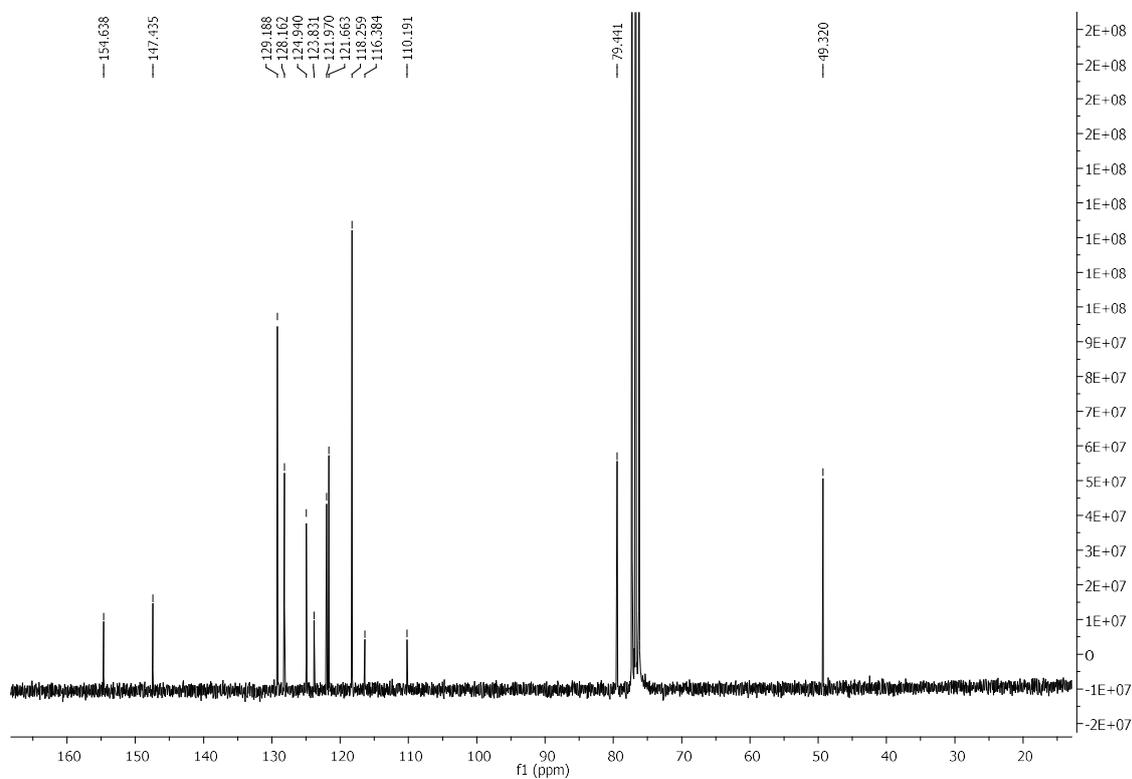


Figure A2.81. HRMS (ESI/Q-TOF)  $[M+H]^+$  of 9f(m7).

**3-Phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-7-carbonitrile, 9g(m7)****Figure A2.82.**  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) spectrum of **9g(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .**Figure A2.83.**  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz) spectrum of **9g(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

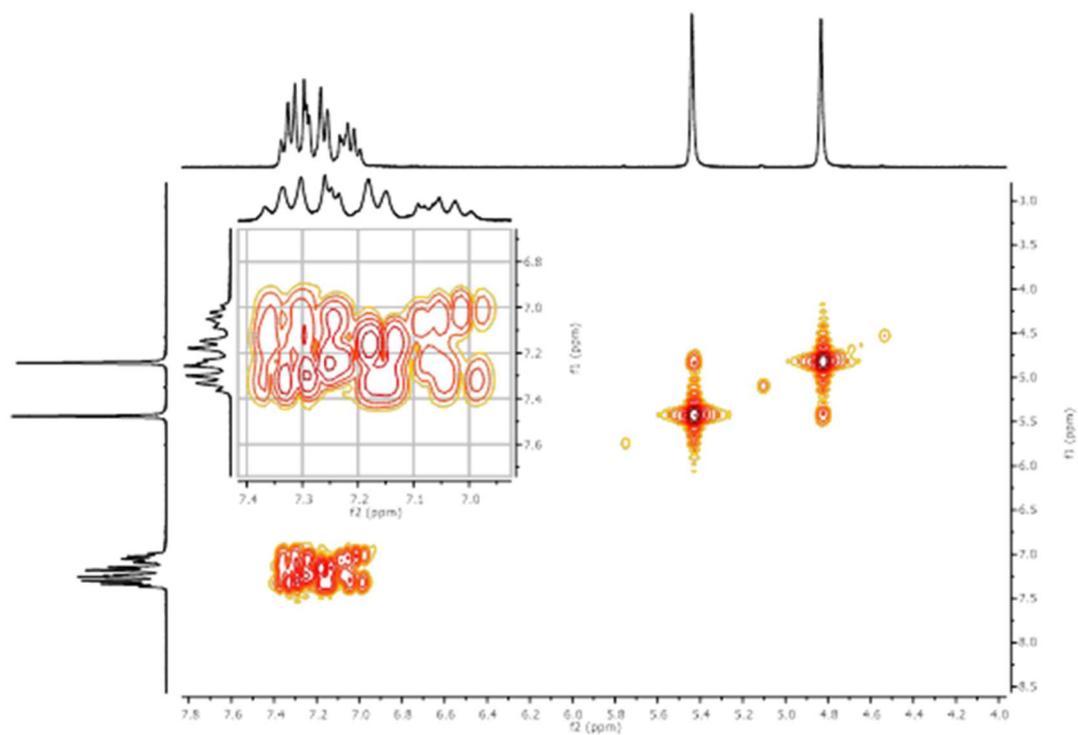


Figure A2.84. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY NMR (250 MHz) spectrum of **9g(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.

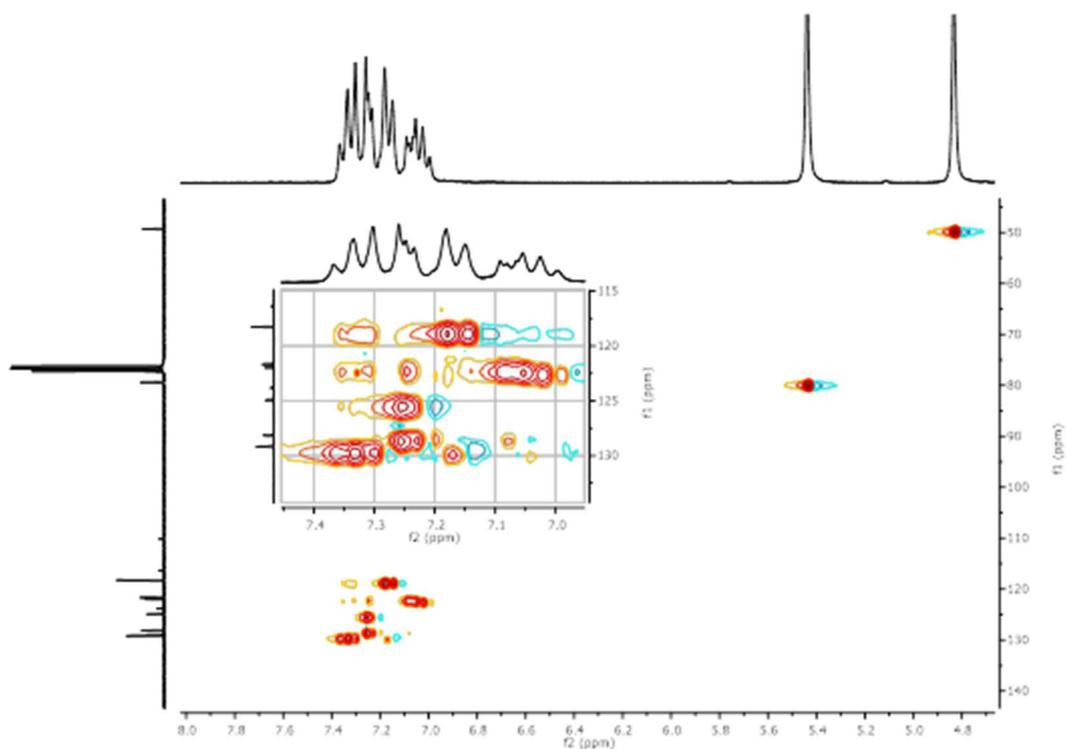


Figure A2.85. HSQC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9g(m7)** in CDCl<sub>3</sub>.

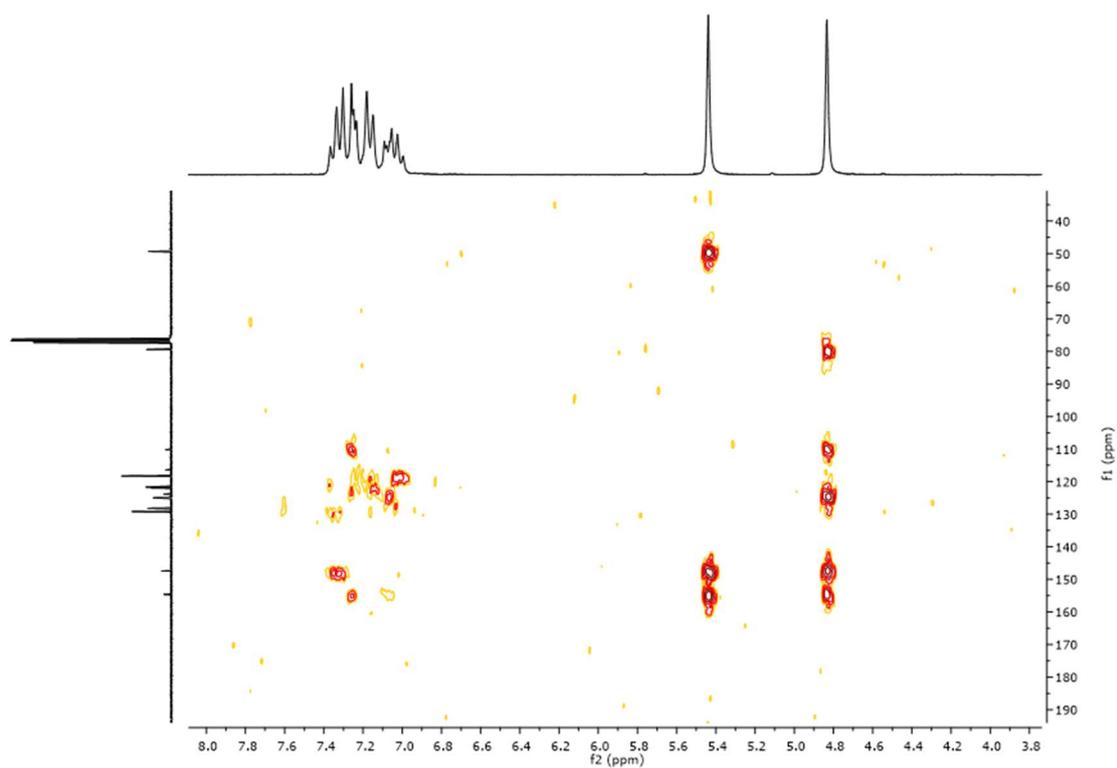


Figure A2.86. HMBC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9g(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

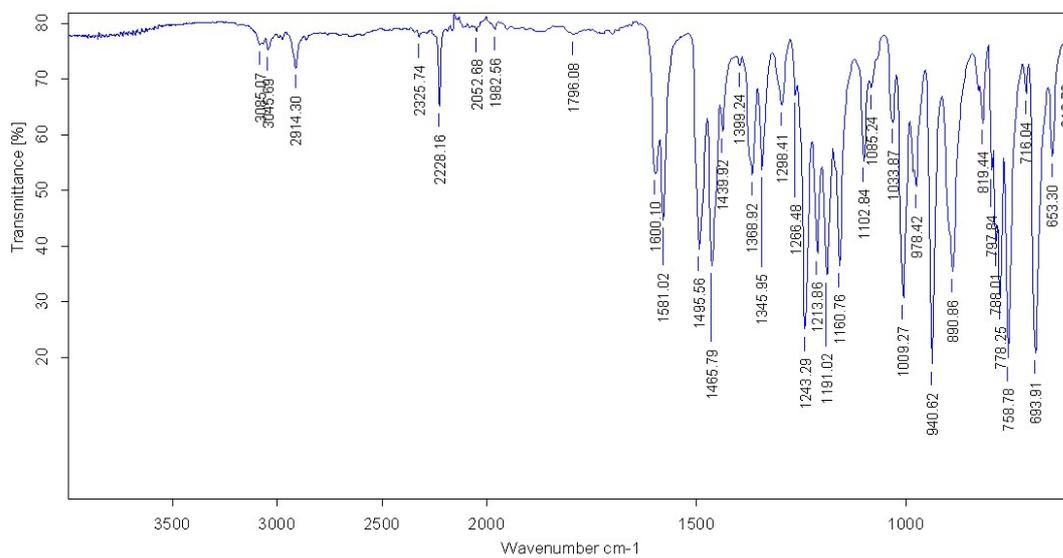


Figure A2.87. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9g(m7)**.

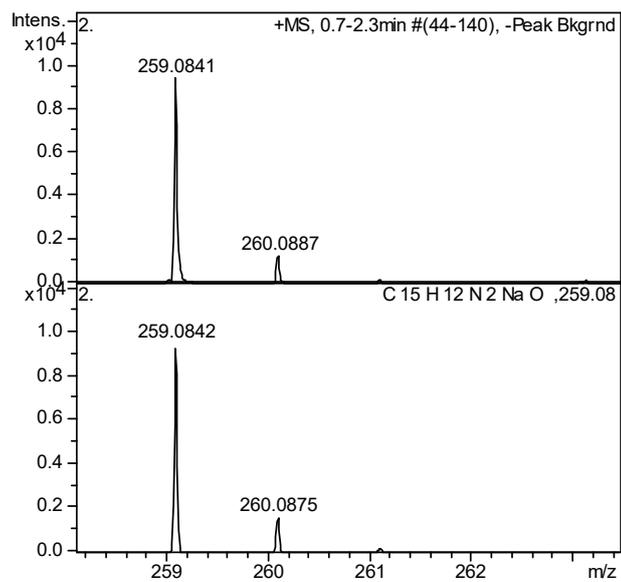
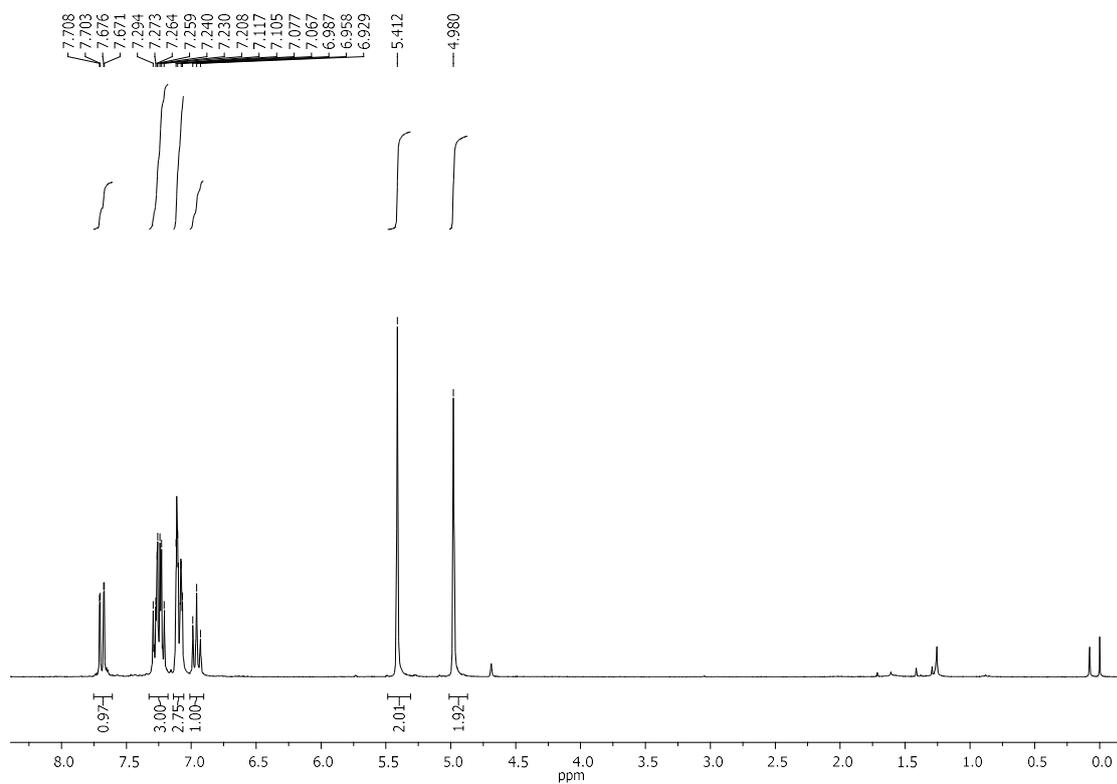
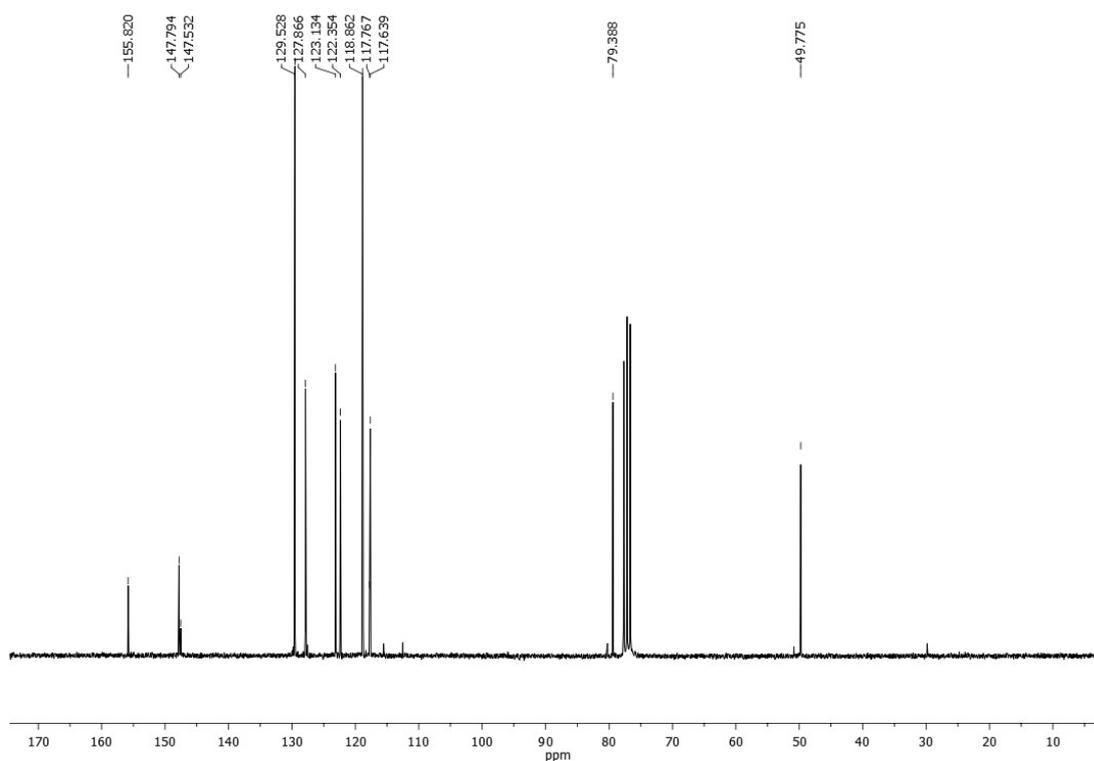


Figure A2.88. HRMS (ESI/Q-TOF) [M+Na<sup>+</sup>] of 9g(m7).

**5-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h(m<sub>5</sub>)****Figure A2.89.** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz) spectrum of **9h(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.90.** <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz) spectrum of **9h(m<sub>5</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

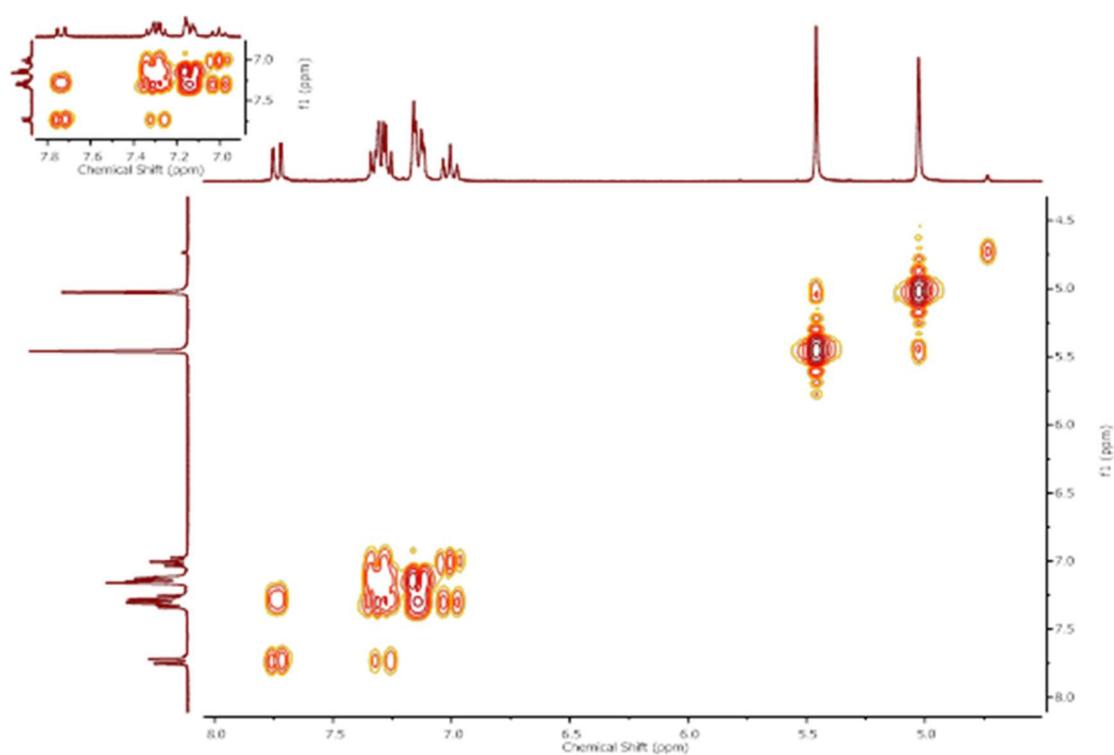


Figure A2.91.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (250 MHz) spectrum of **9h(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

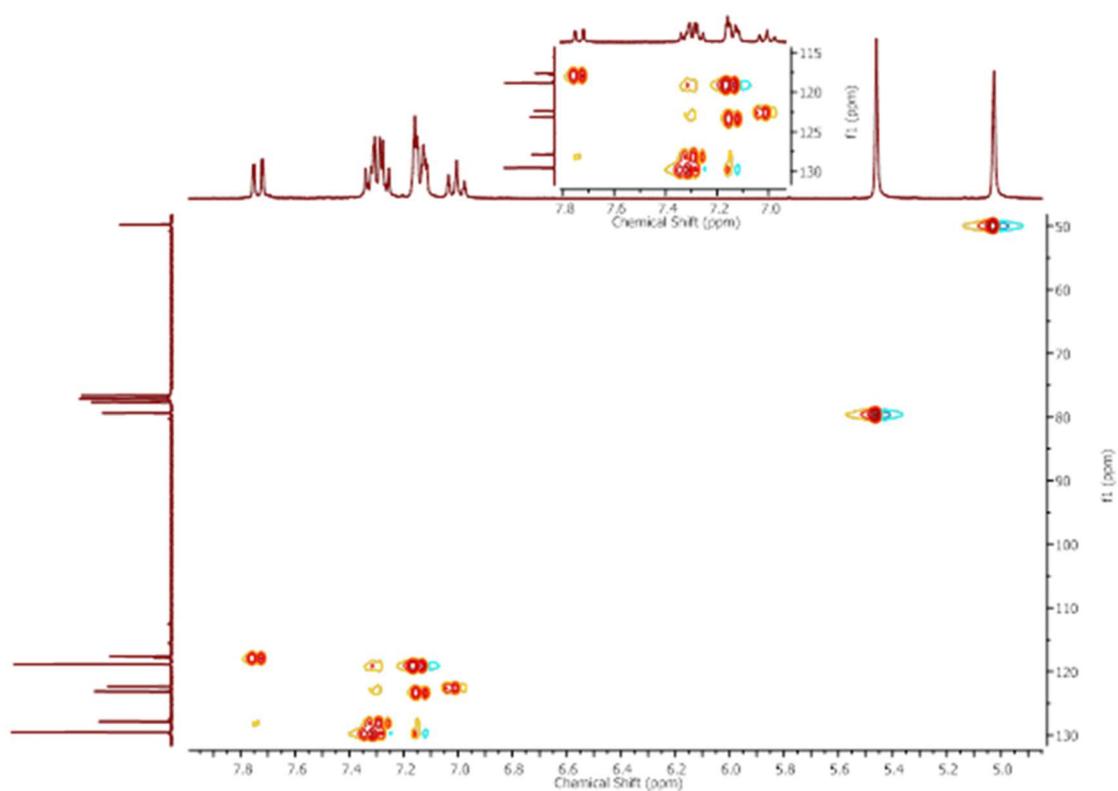


Figure A2.92. HSQC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9h(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

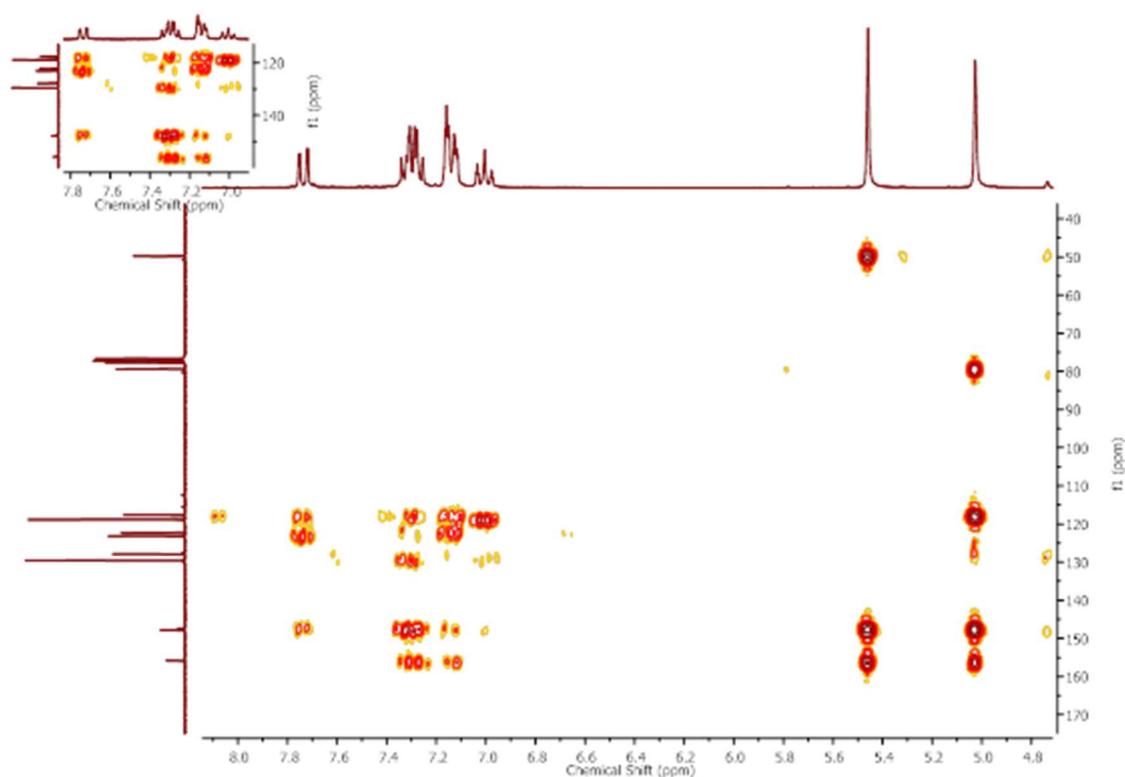


Figure A2.93. HMBC NMR (250/62.9 MHz) spectrum of **9h(ms)** in  $\text{CDCl}_3$ .

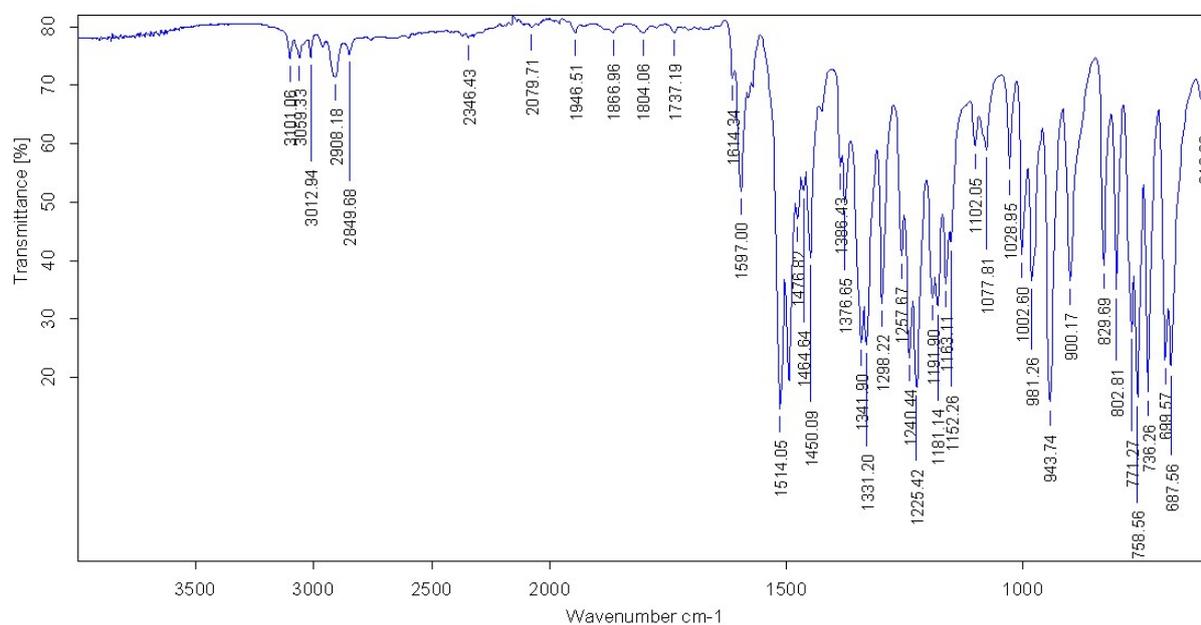


Figure A2.94. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9h(ms)**.

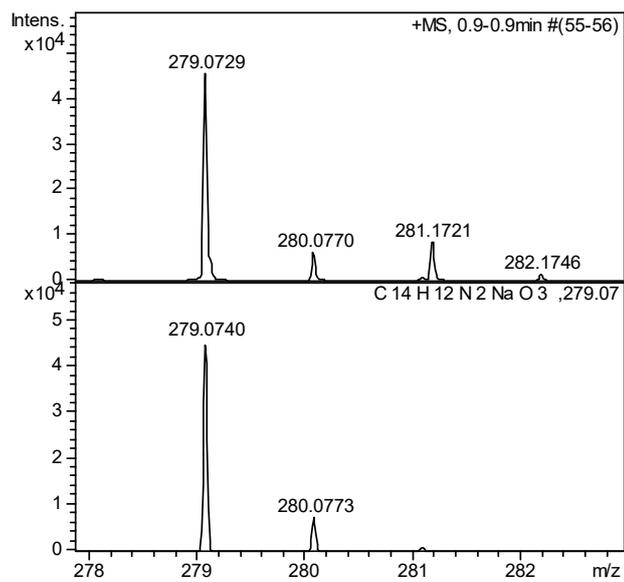
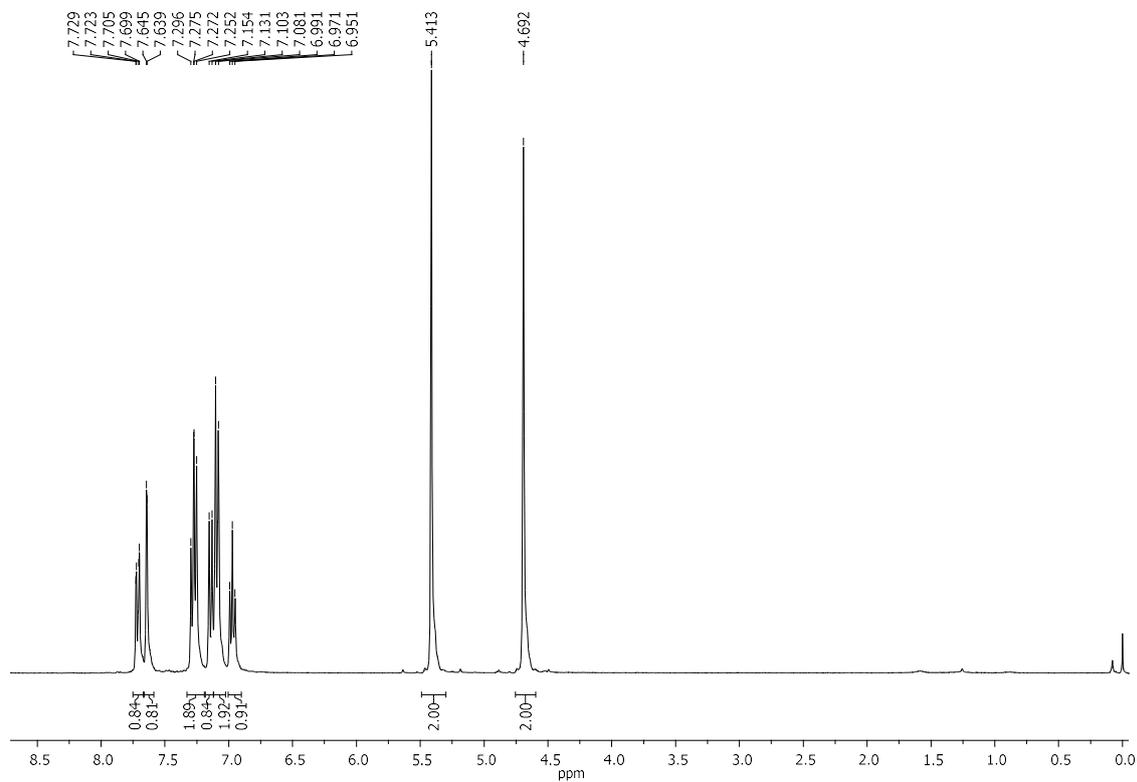
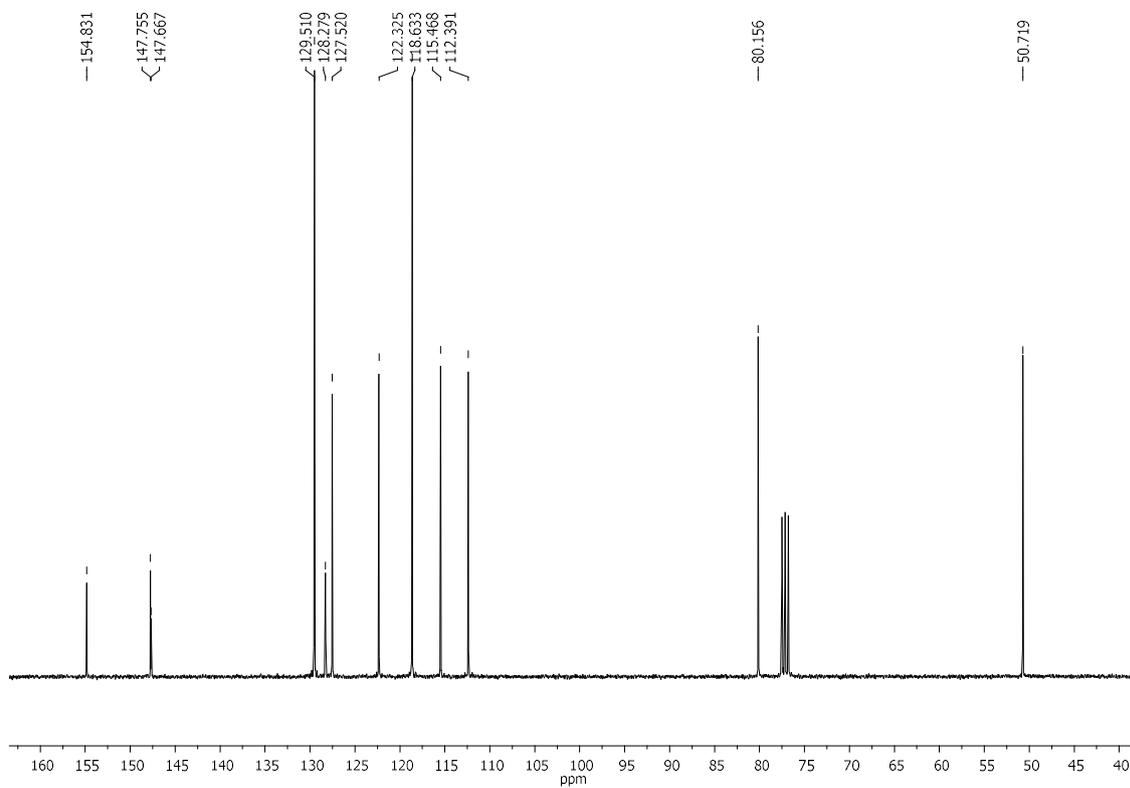


Figure A2.95. HRMS (ESI/Q-TOF)  $[M+Na^+]$  of **9h**(ms).

**7-Nitro-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine, 9h(m<sub>7</sub>)****Figure A2.96.** <sup>1</sup>H NMR (360 MHz) of **9h(m<sub>7</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.**Figure A2.97.** <sup>13</sup>C NMR (90.5 MHz) of **9h(m<sub>7</sub>)** in CDCl<sub>3</sub>.

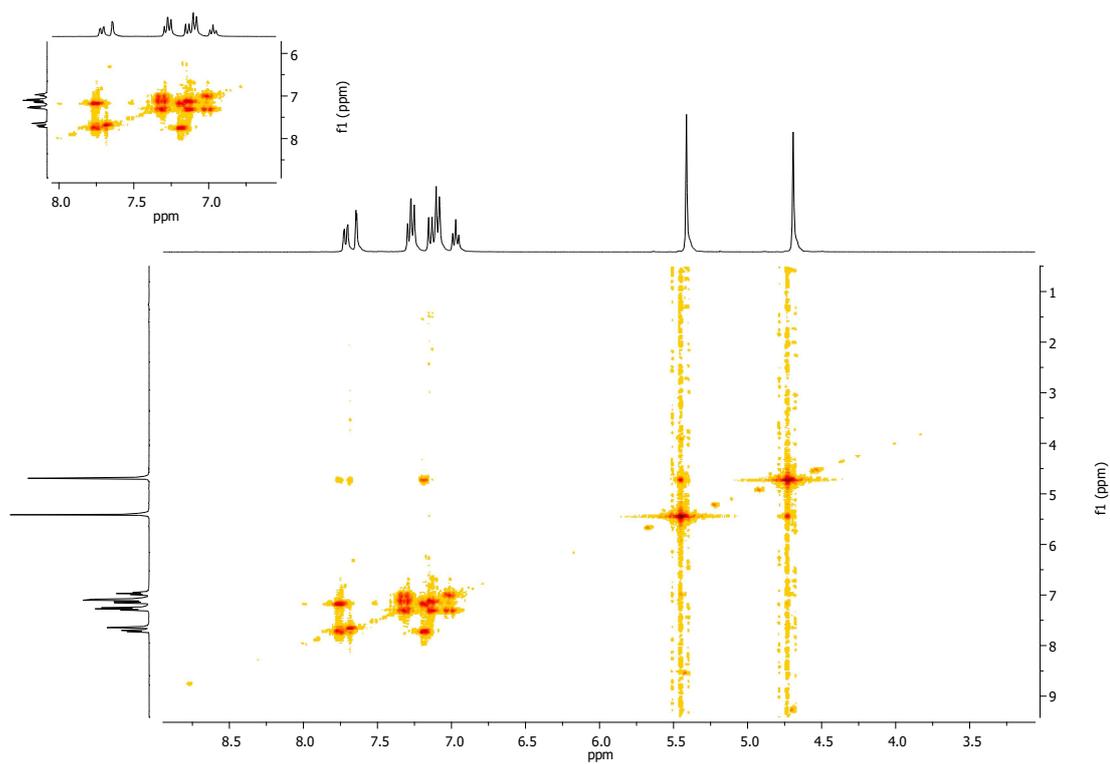


Figure A2.98.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR (250 MHz) spectrum of **9h(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

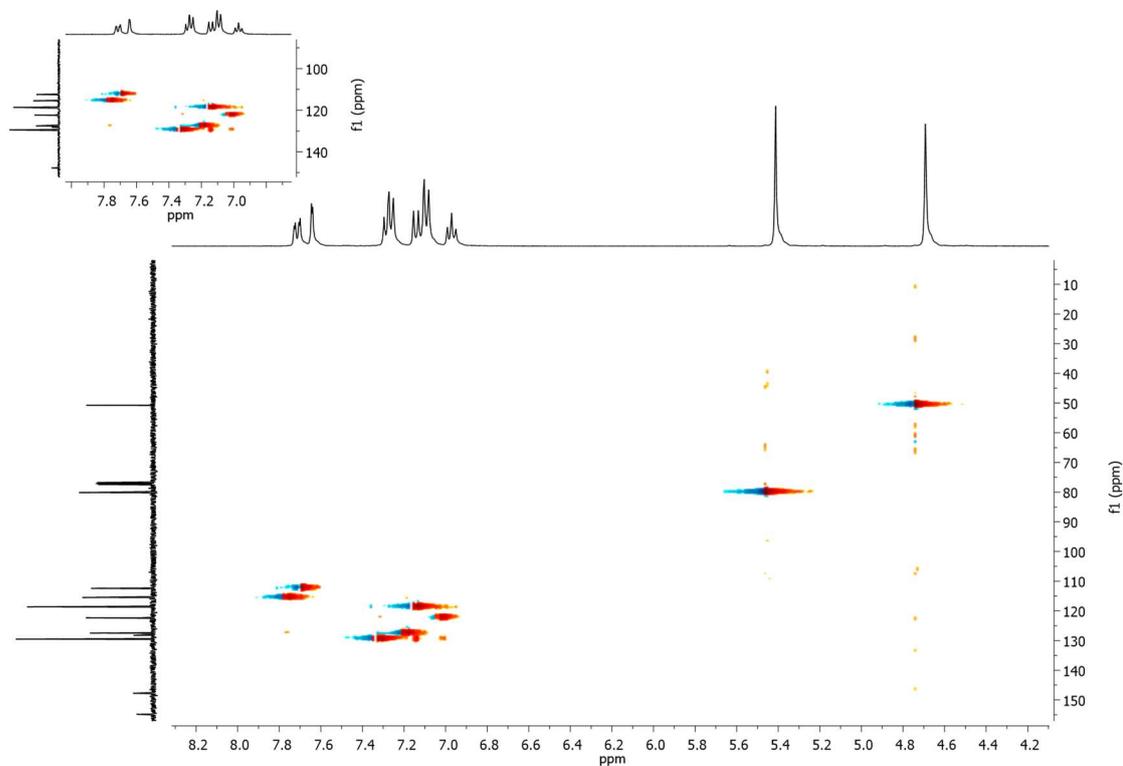


Figure A2.99. HSQC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9h(m7)** in  $\text{CDCl}_3$ .

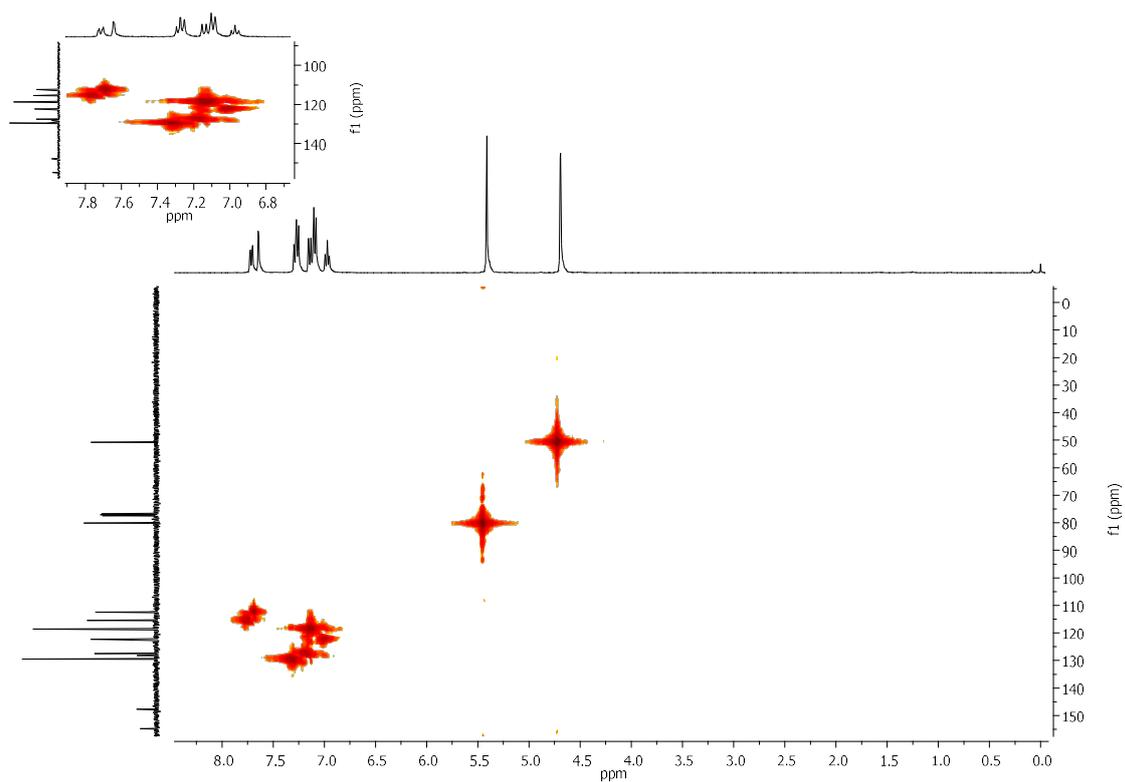


Figure A2.100. HMBC NMR (360/90.5 MHz) spectrum of **9h(m)** in  $\text{CDCl}_3$ .

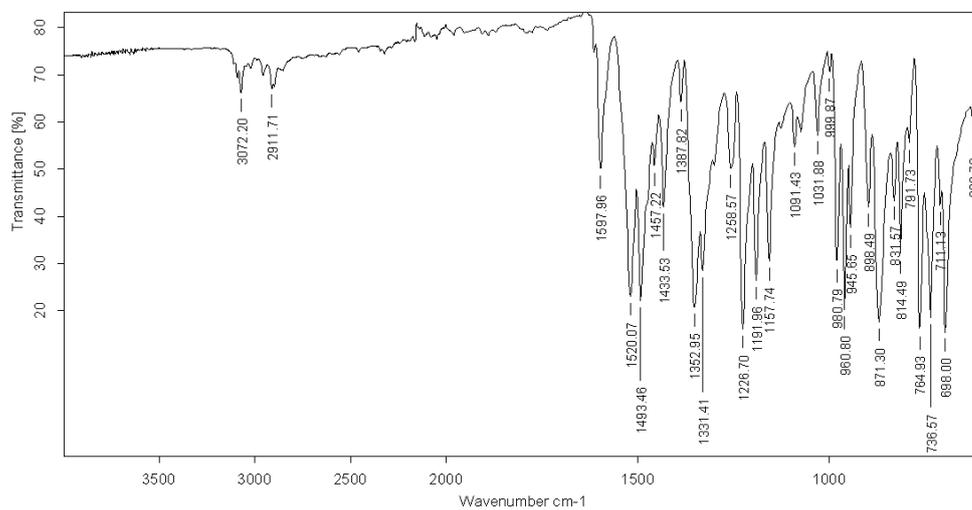
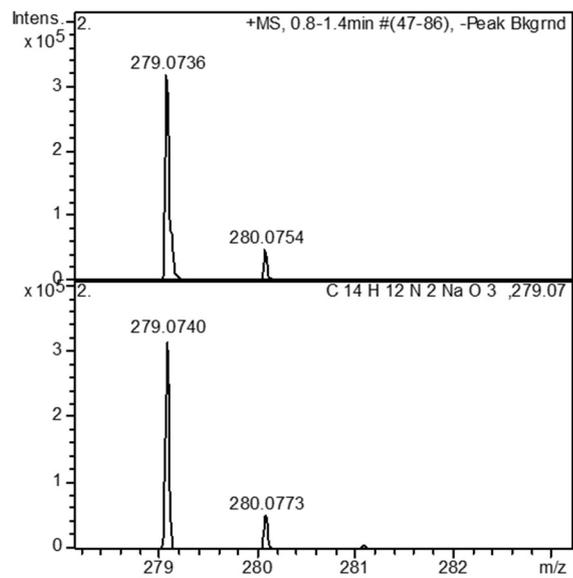


Figure A2.101. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of **9h(m)**.



**Figure A2.102.** HRMS (ESI)  $[M+Na^+]$  of **9h(m)**.

## DSC thermograms

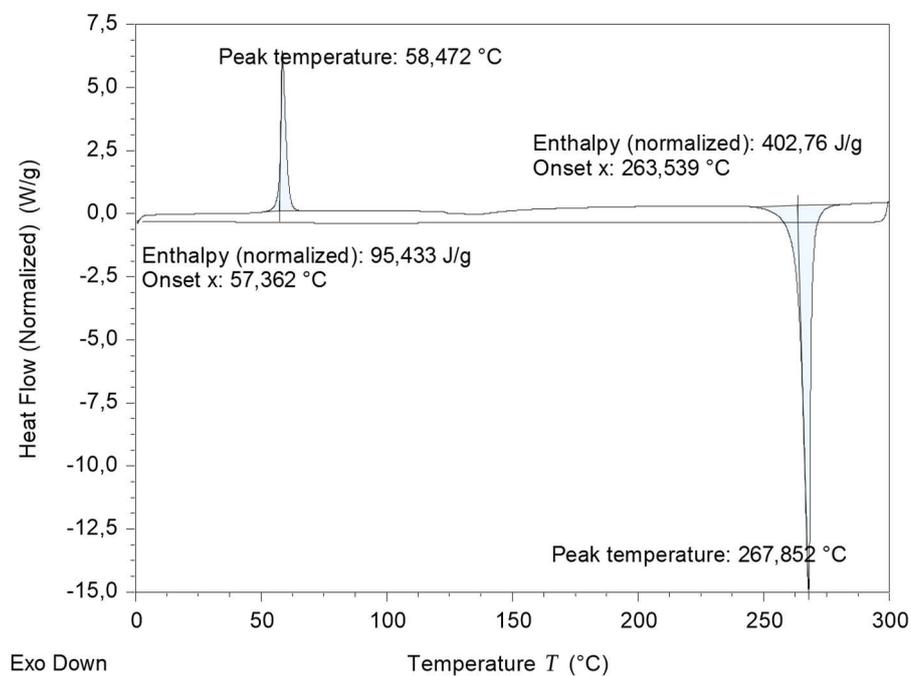


Figure A2.103. DSC thermogram of 9a.

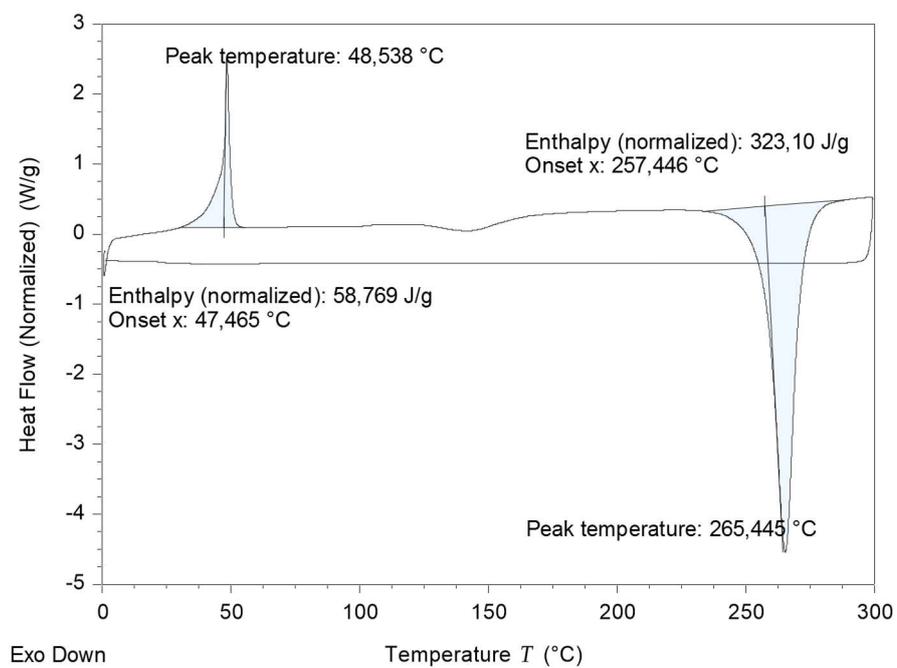
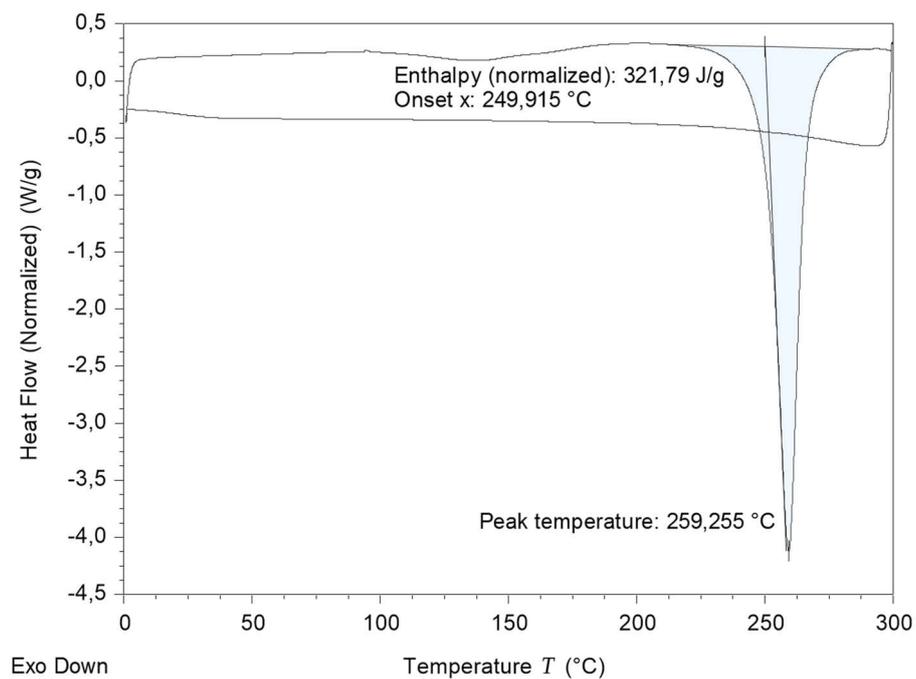
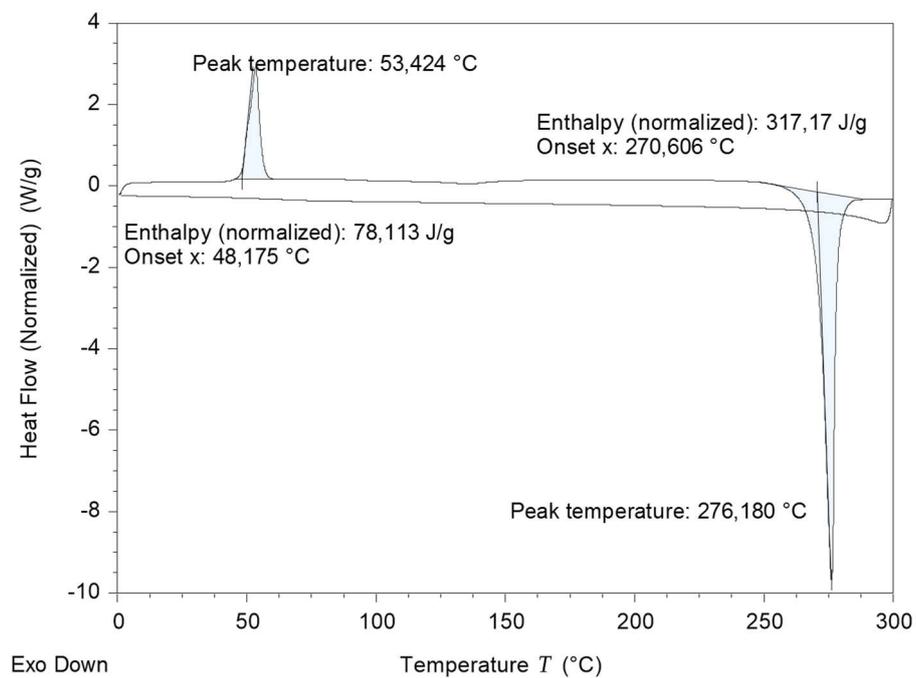


Figure A2.104. DSC thermogram of 9b.



**Figure A2.105.** DSC thermogram of 9c.



**Figure A2.106.** DSC thermogram of 9d.

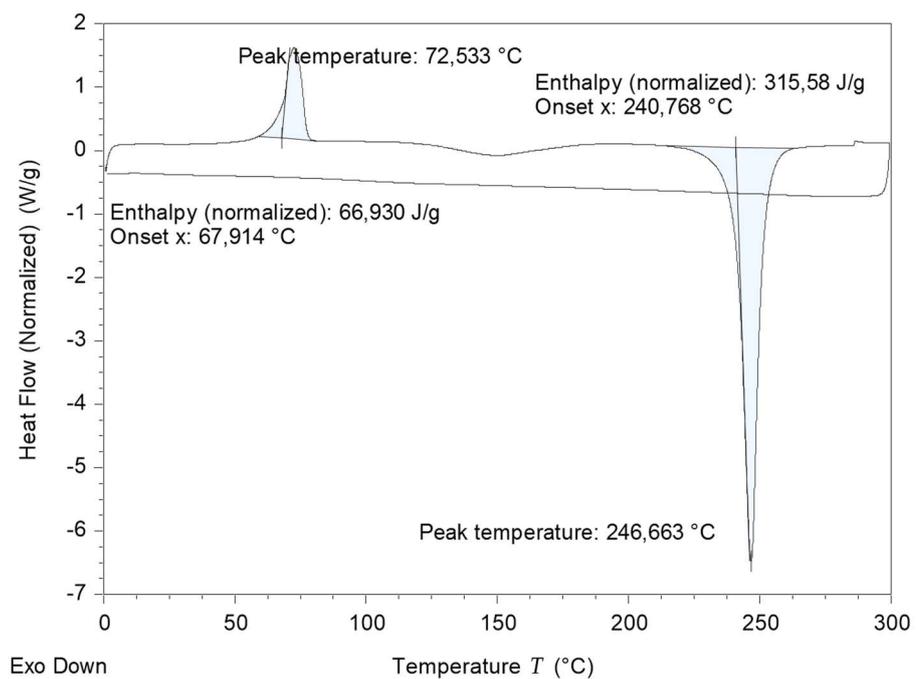


Figure A2.107. DSC thermogram of 9e.

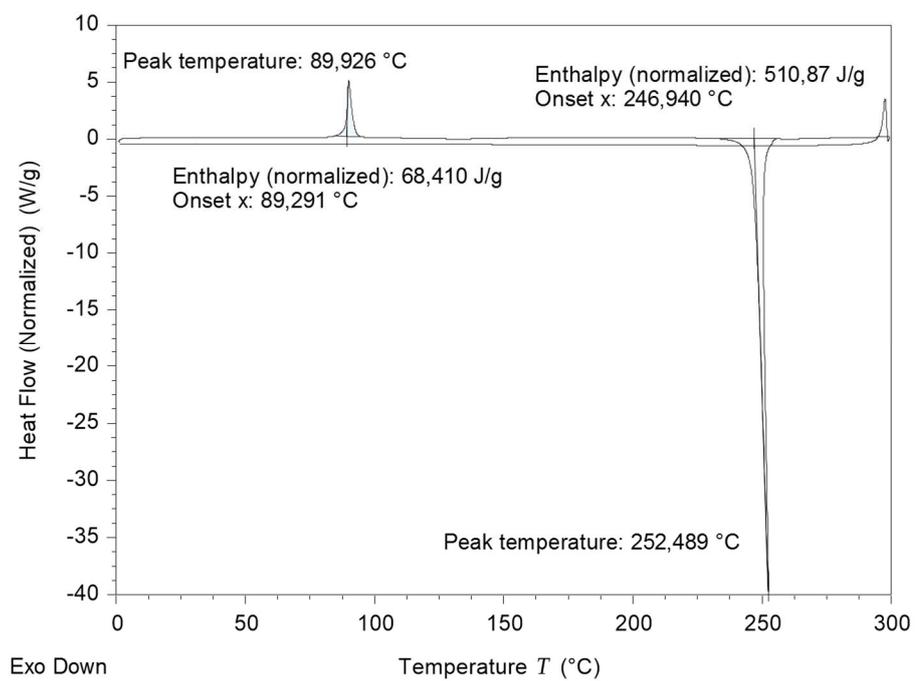
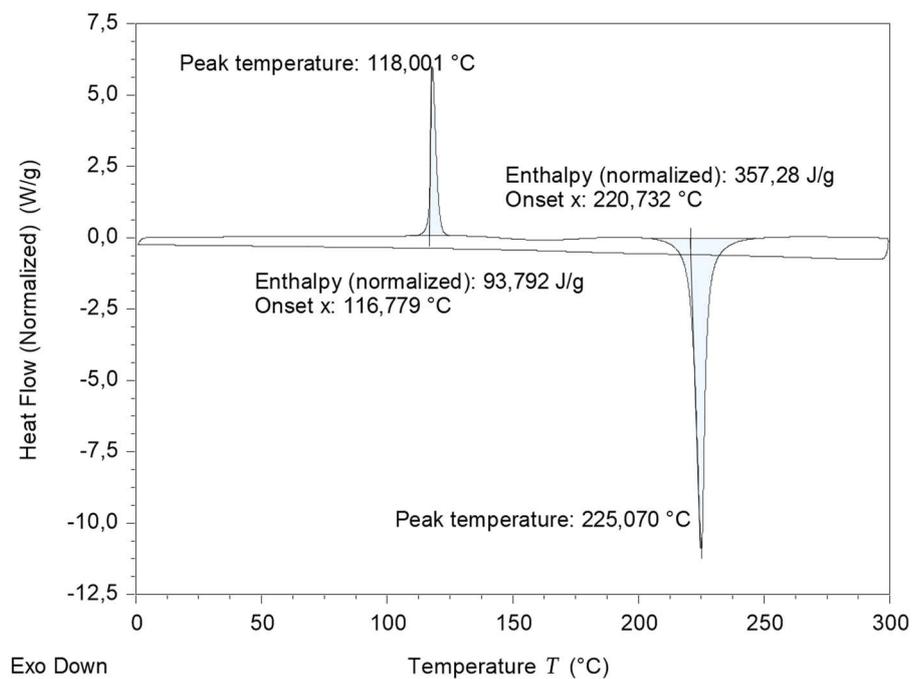
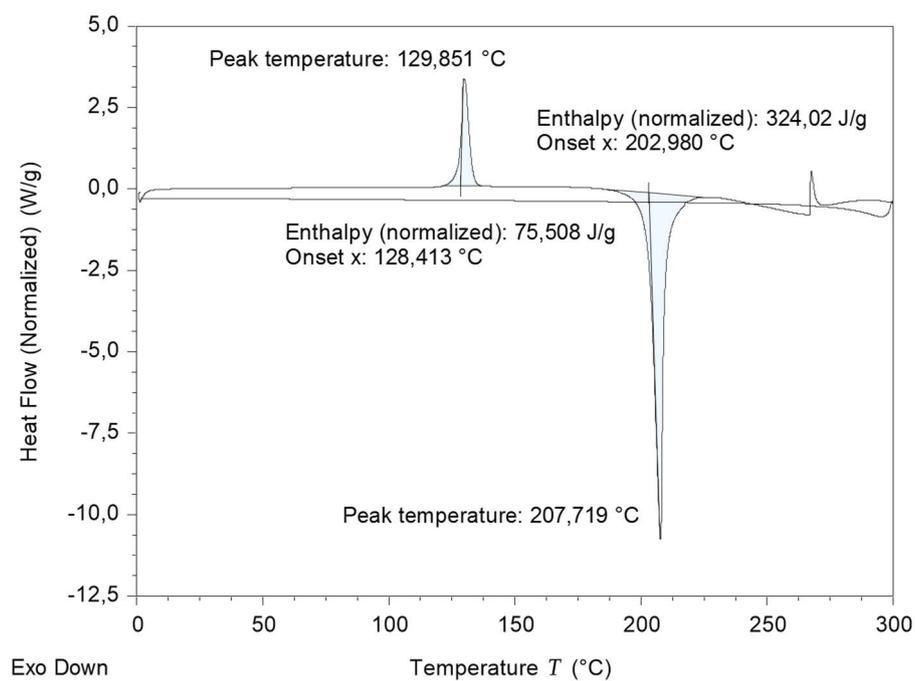


Figure A2.108. DSC thermogram of 9f.



**Figure A2.109.** DSC thermogram of 9g.



**Figure A2.110.** DSC thermogram of 9h.

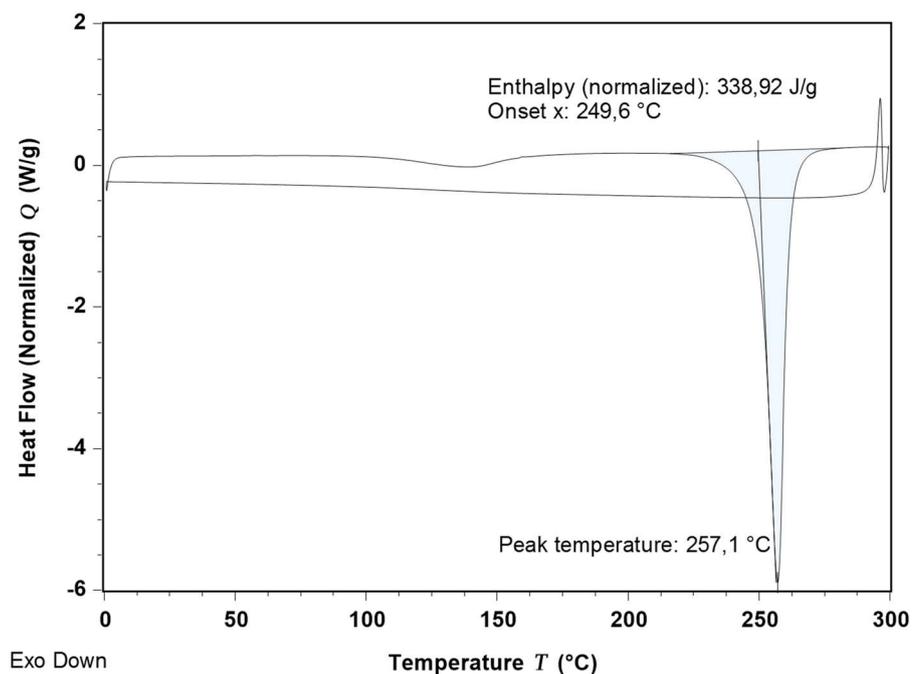


Figure A2.111. DSC thermogram of 9b(ms) and 9b(m7).

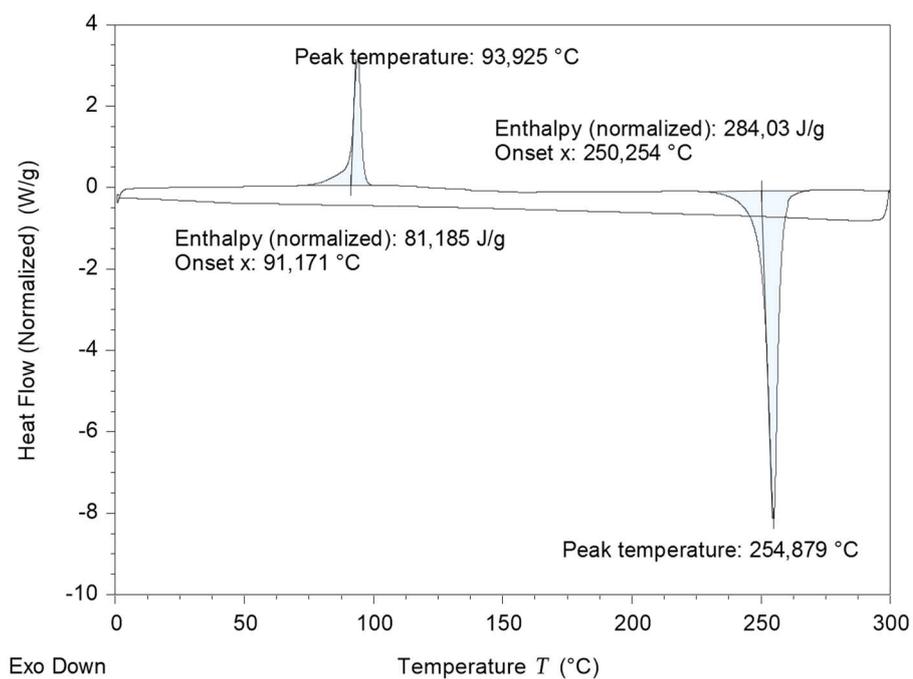


Figure A2.112. DSC thermogram of 9c(ms).

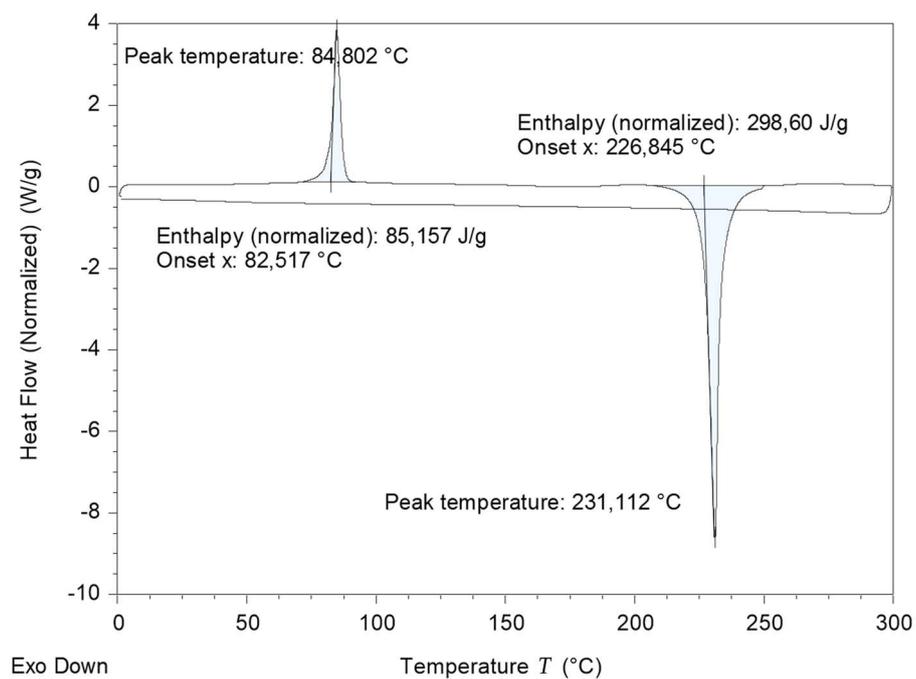


Figure A2.113. DSC thermogram of 9c(m7).

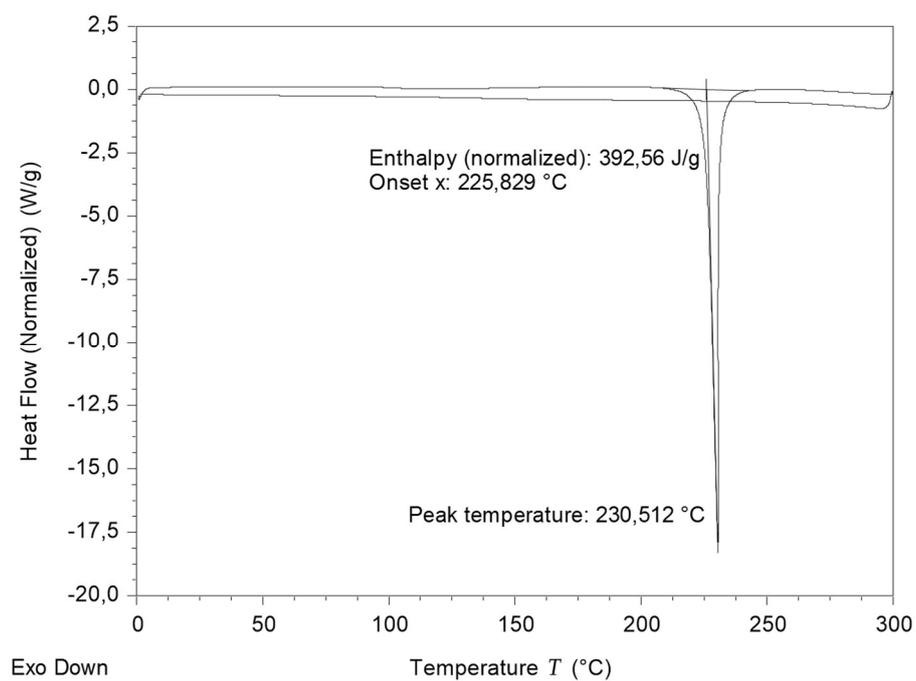
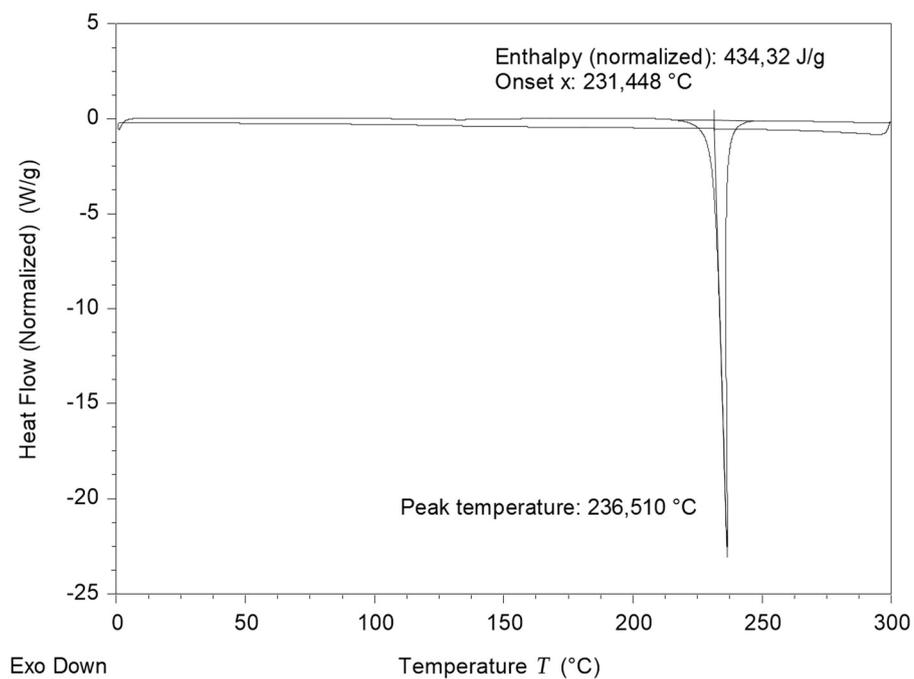
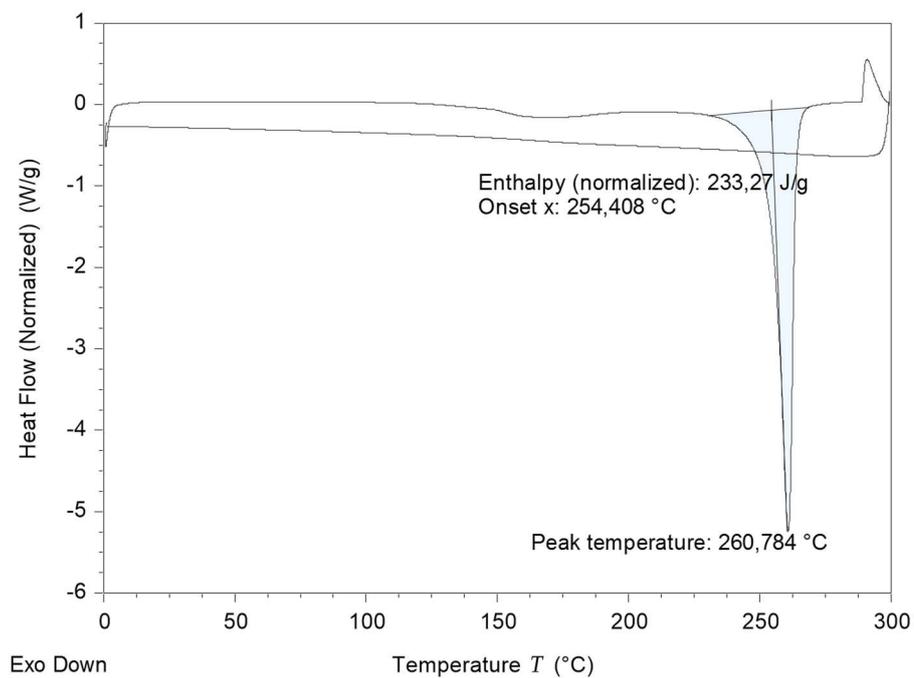


Figure A2.114. DSC thermogram of 9d(ms).



**Figure A2.115.** DSC thermogram of **9d(m7)**.



**Figure A2.116.** DSC thermogram of **9e(ms)**.

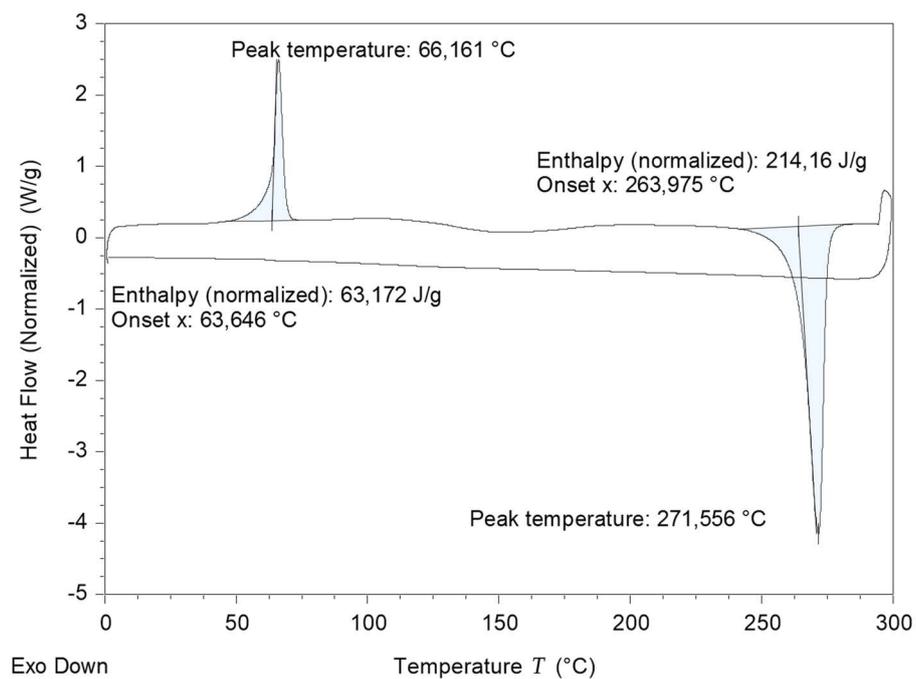


Figure A2.117. DSC thermogram of 9e(m7).

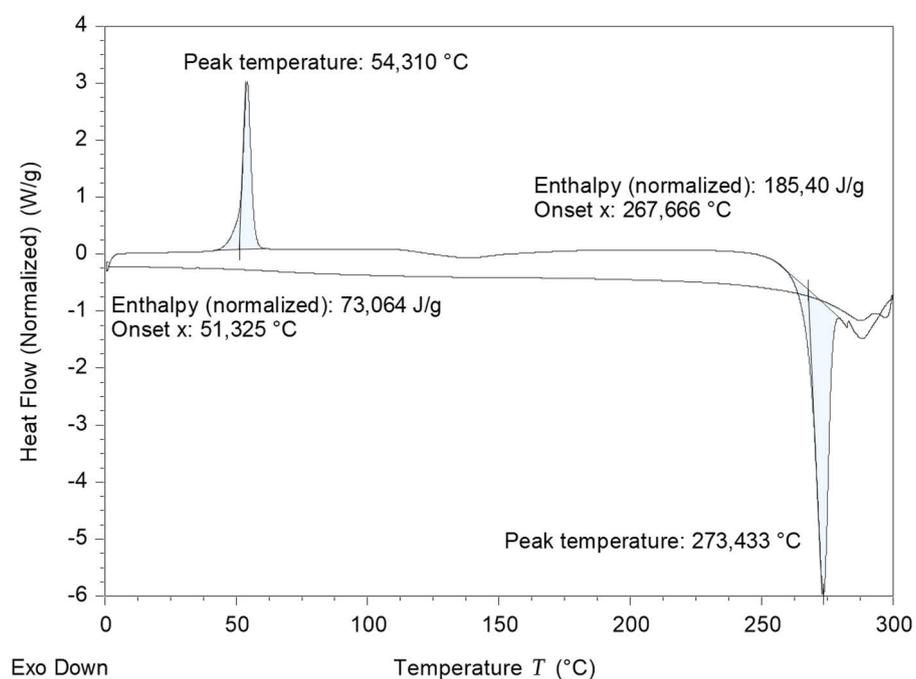
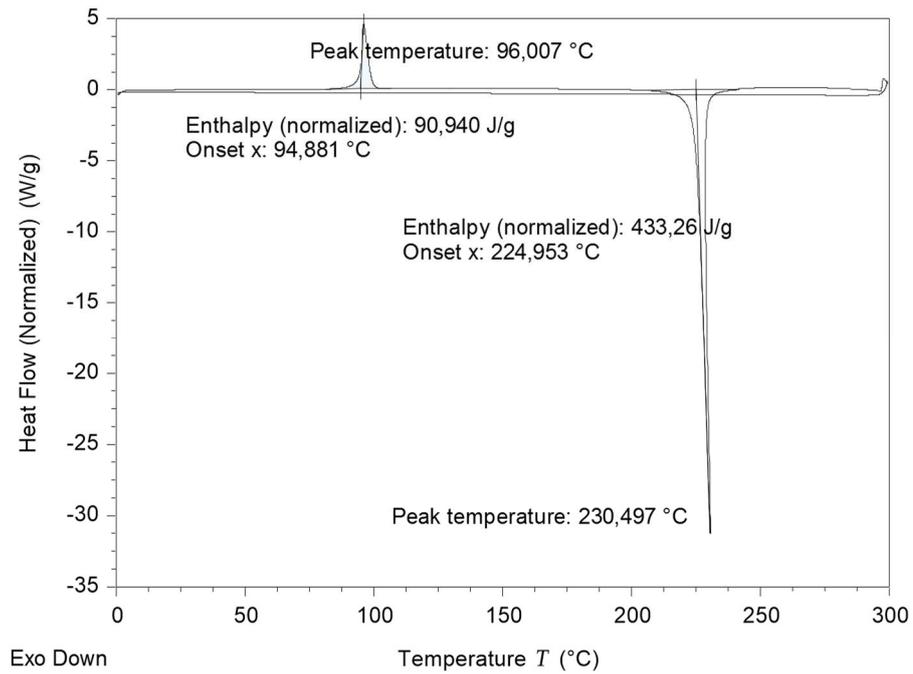
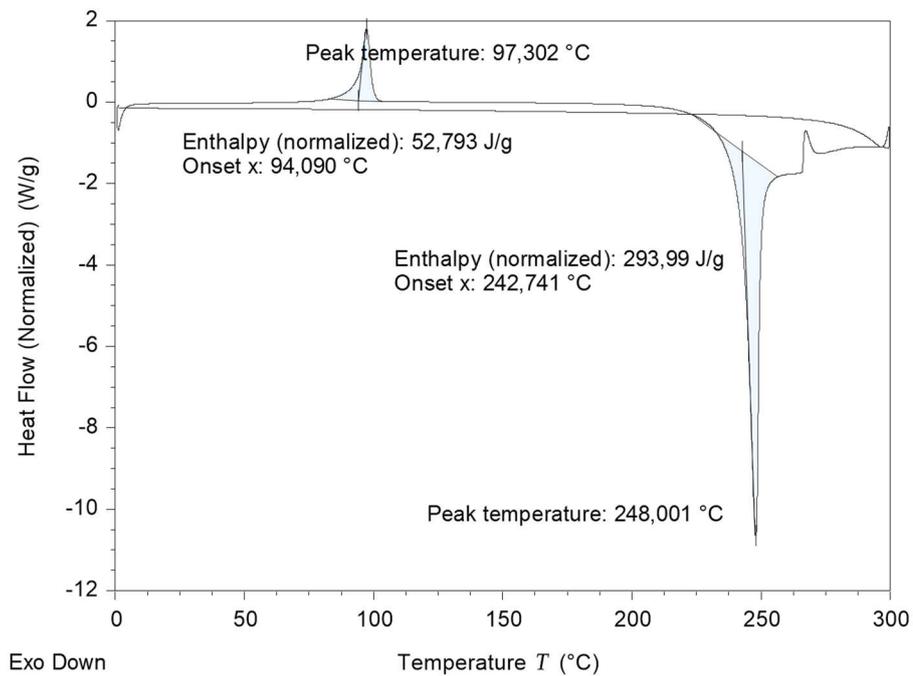


Figure A2.118. DSC thermogram of 9f(m7).



**Figure A2.119.** DSC thermogram of 9g(m7).



**Figure A2.120.** DSC thermogram of 9h(ms).

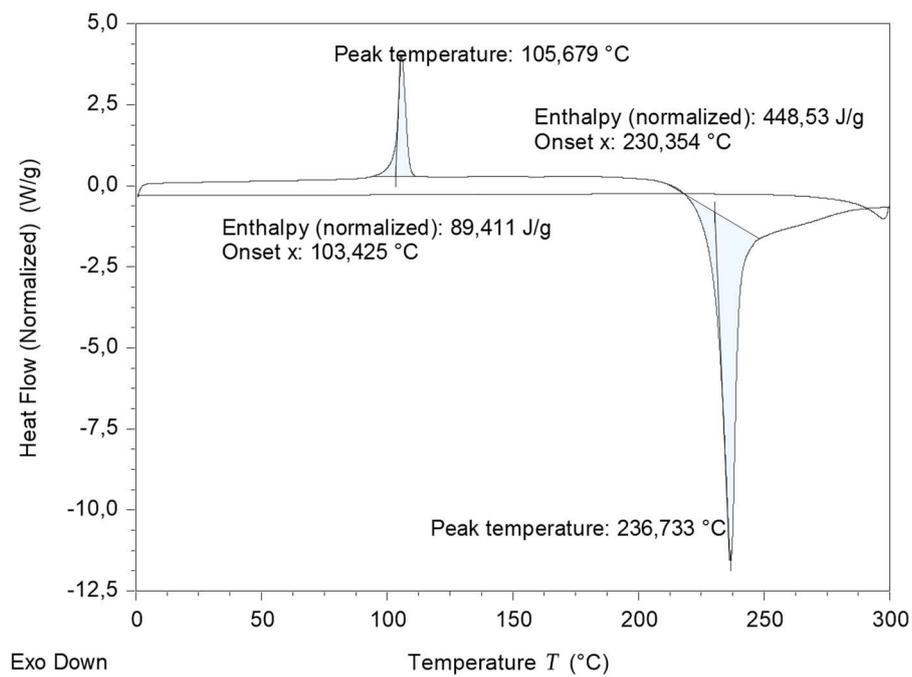


Figure A2.121. DSC thermogram of 9h(m7).

## $^1\text{H}$ -NMR spectra of polymers

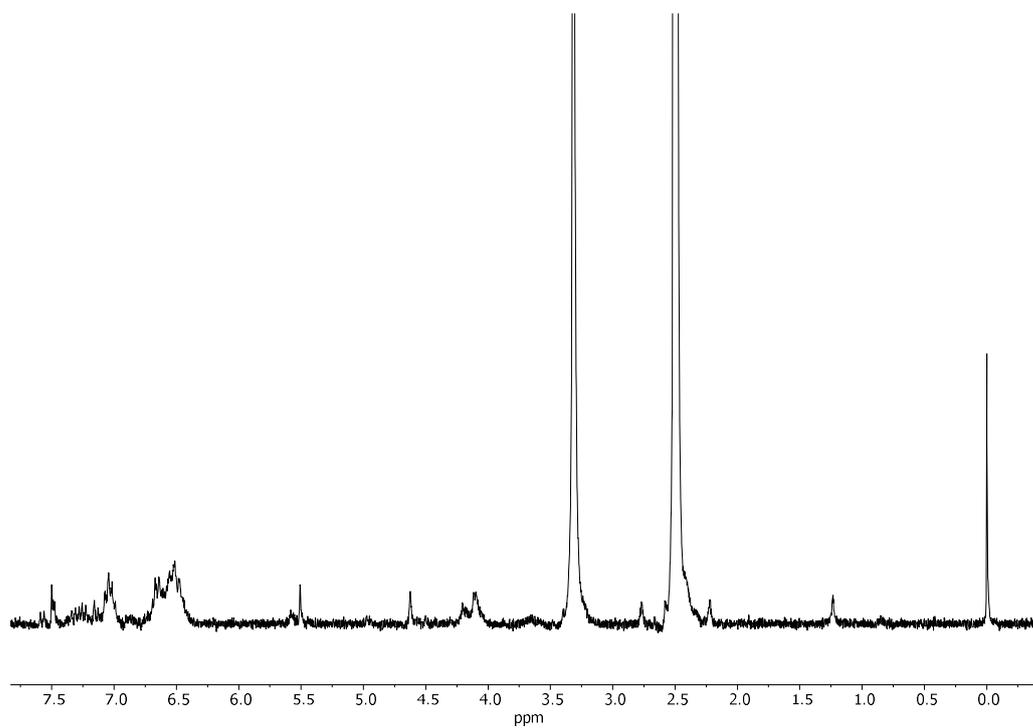


Figure A2.122.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) of polymer derived from **9b** in  $\text{DMSO-d}_6$ .

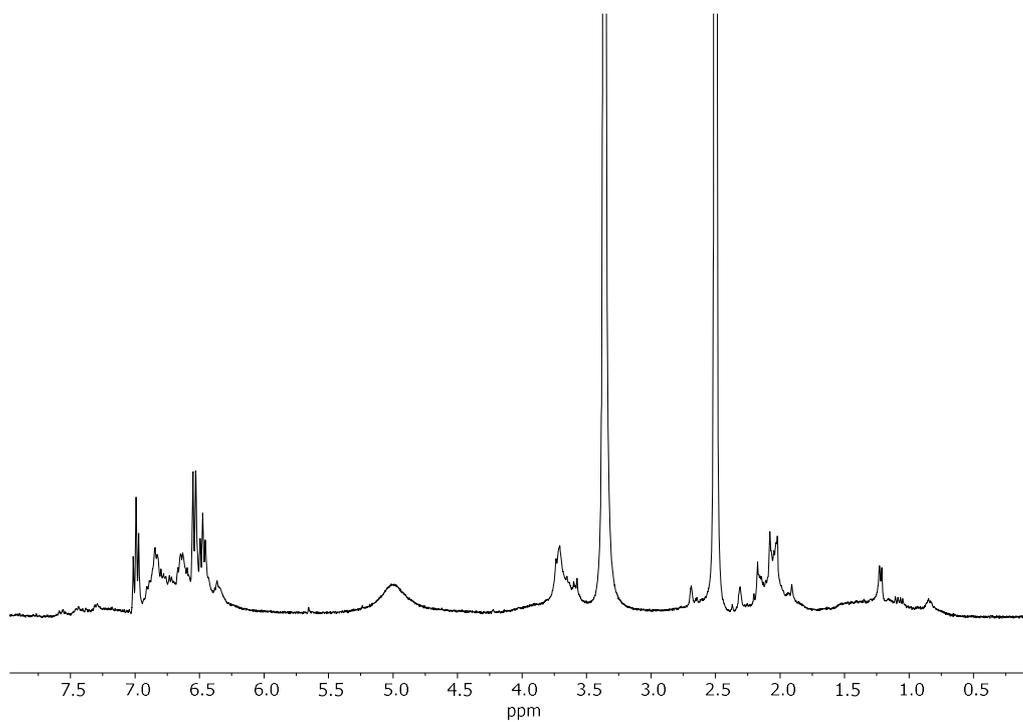
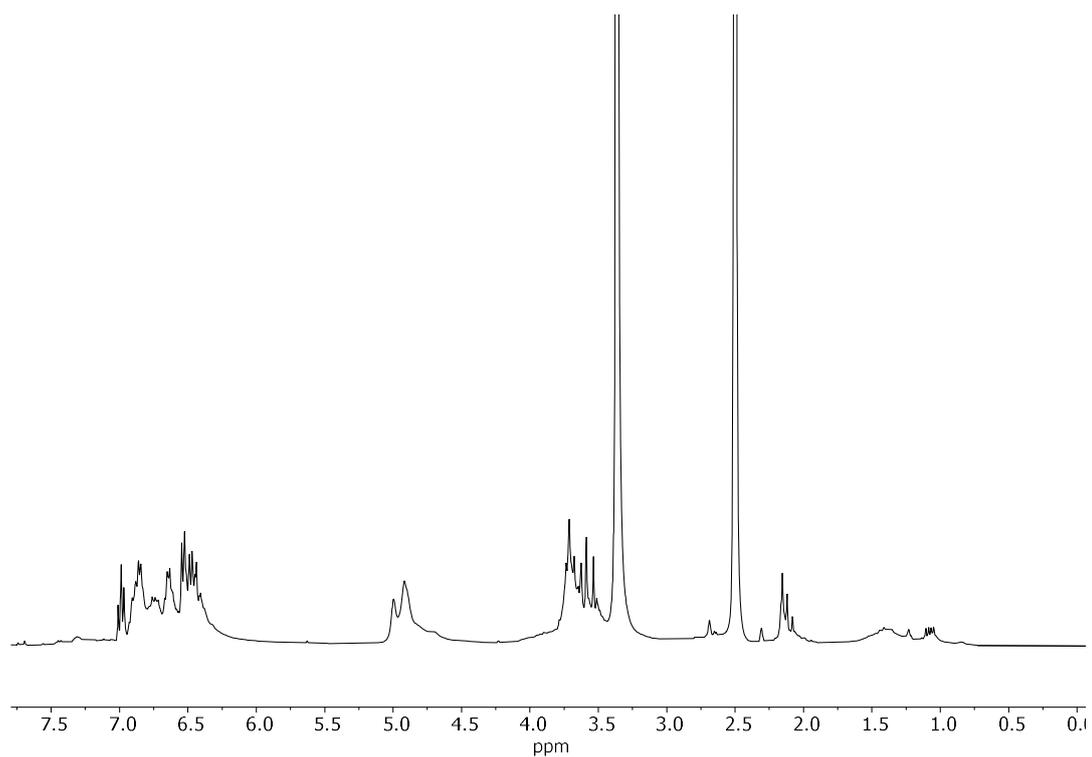
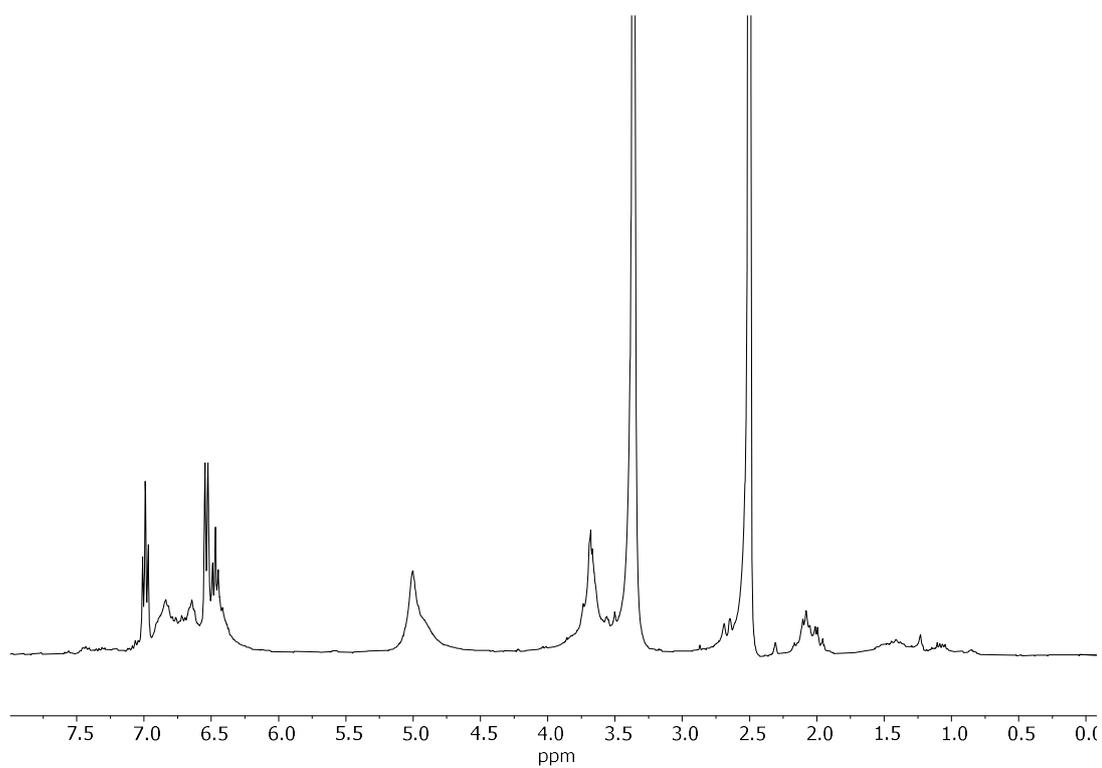


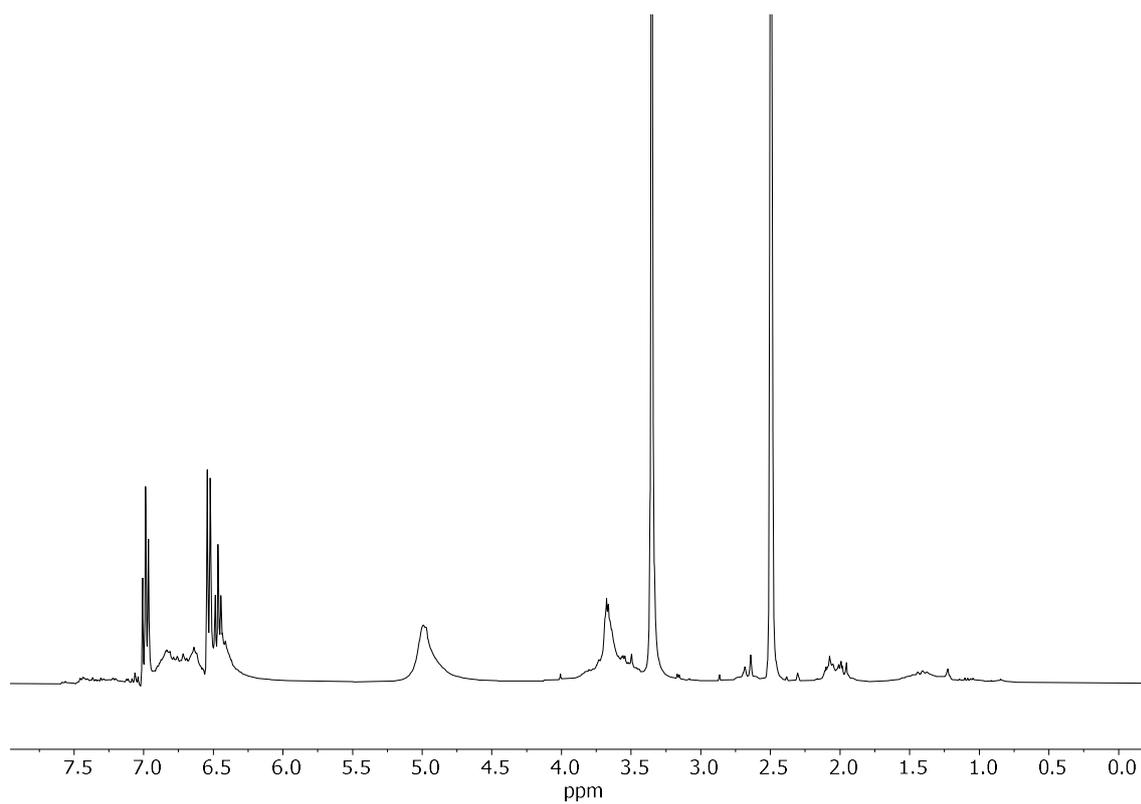
Figure A2.123.  $^1\text{H}$  NMR (360 MHz) of polymer derived from **9b(m<sub>5</sub>)** and **9b(m<sub>7</sub>)** in  $\text{DMSO-d}_6$ .



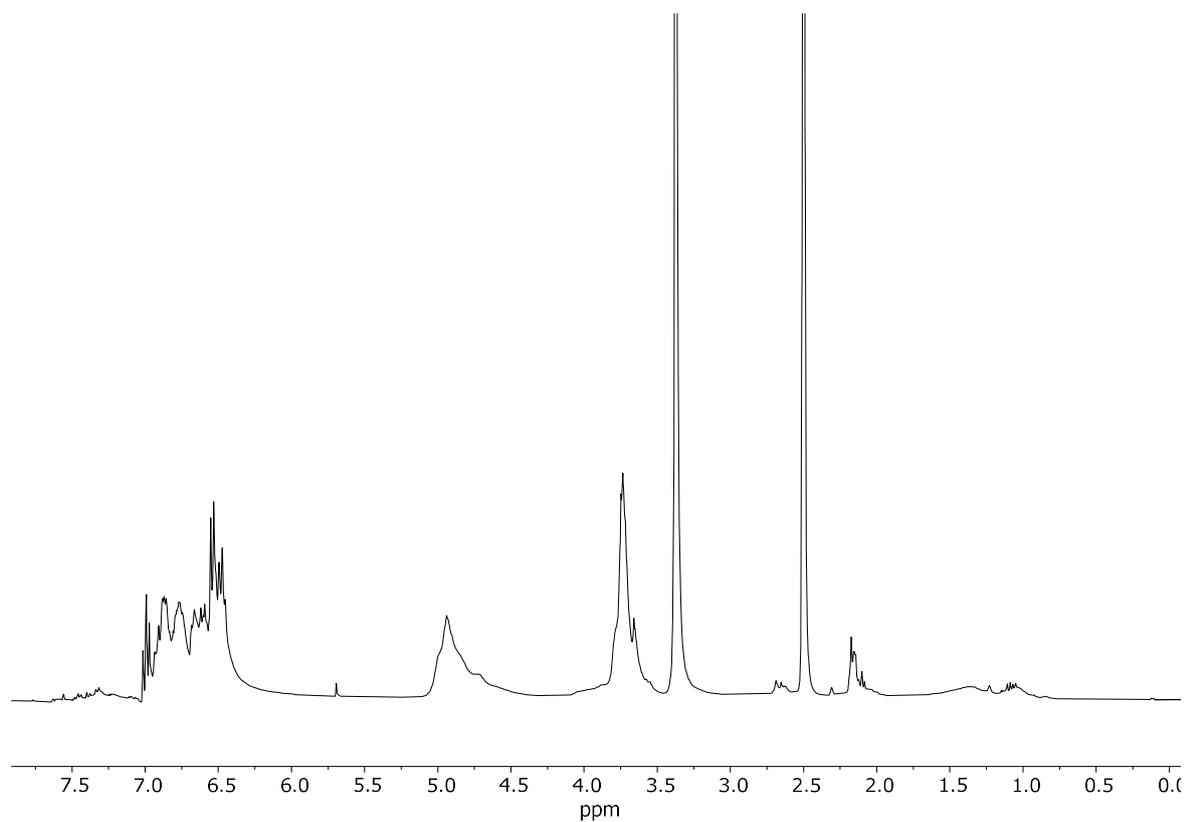
**Figure A2.124.**  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz) of polymer derived from **9c** in  $\text{DMSO-d}_6$ .



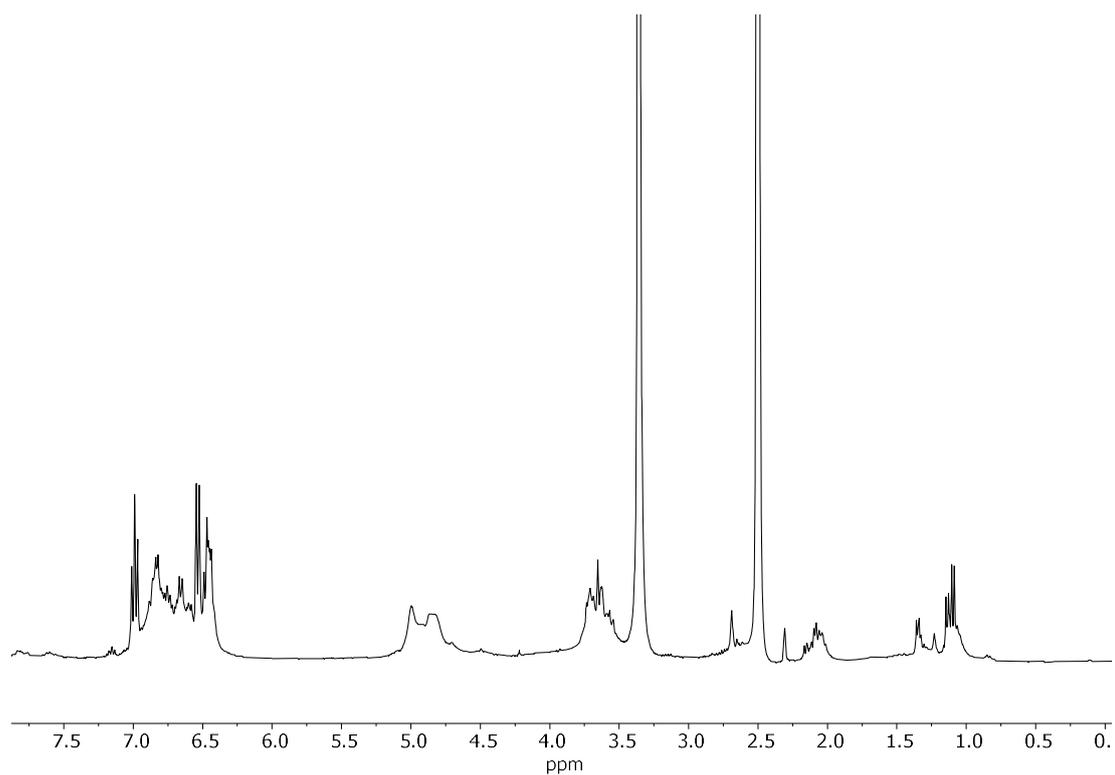
**Figure A2.125.**  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz) of polymer derived from **9c(ms)** in  $\text{DMSO-d}_6$ .



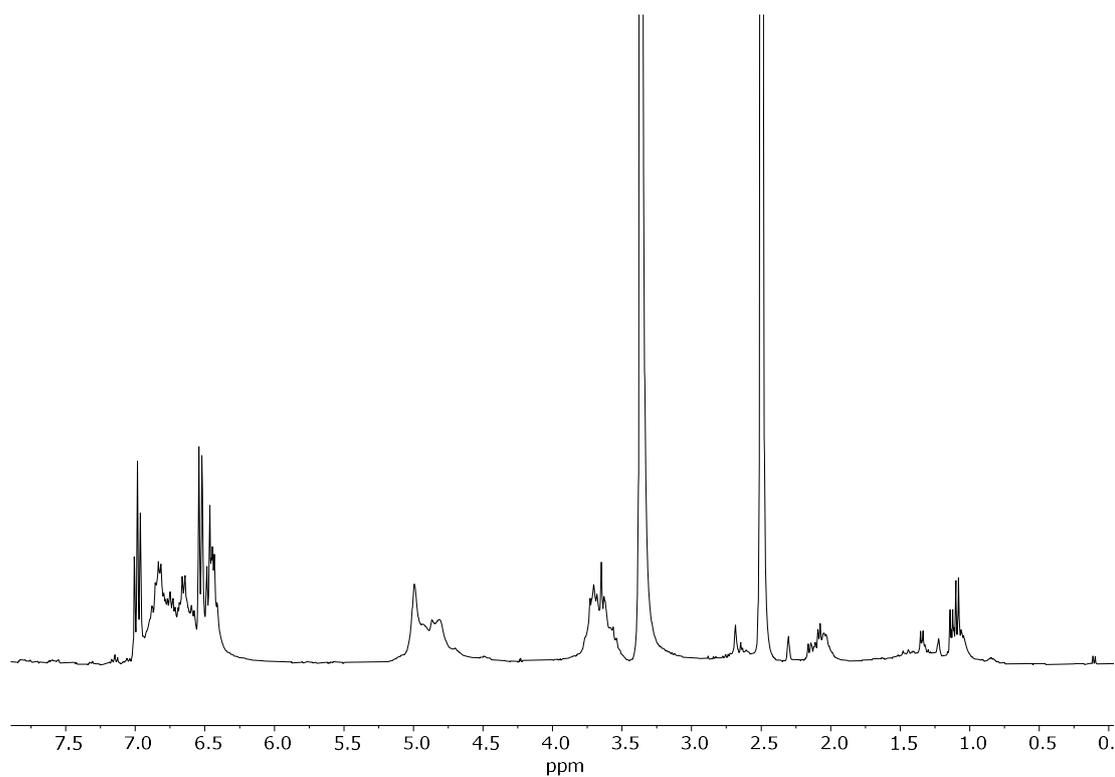
**Figure A2.126.**  $^1\text{H NMR}$  (360 MHz) of polymer derived from **9c(m<sub>7</sub>)** in  $\text{DMSO-d}_6$ .



**Figure A2.127.**  $^1\text{H NMR}$  (360 MHz) of polymer derived from **9d** in  $\text{DMSO-d}_6$ .

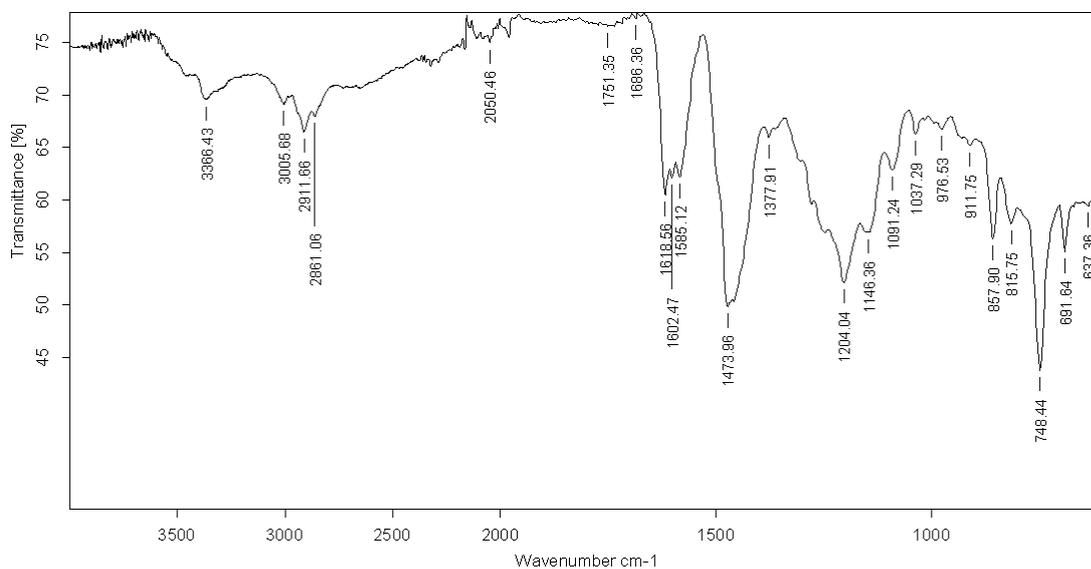


**Figure A2.128.**  $^1\text{H NMR}$  (360 MHz) of polymer derived from **9d(ms)** in  $\text{DMSO-d}_6$ .

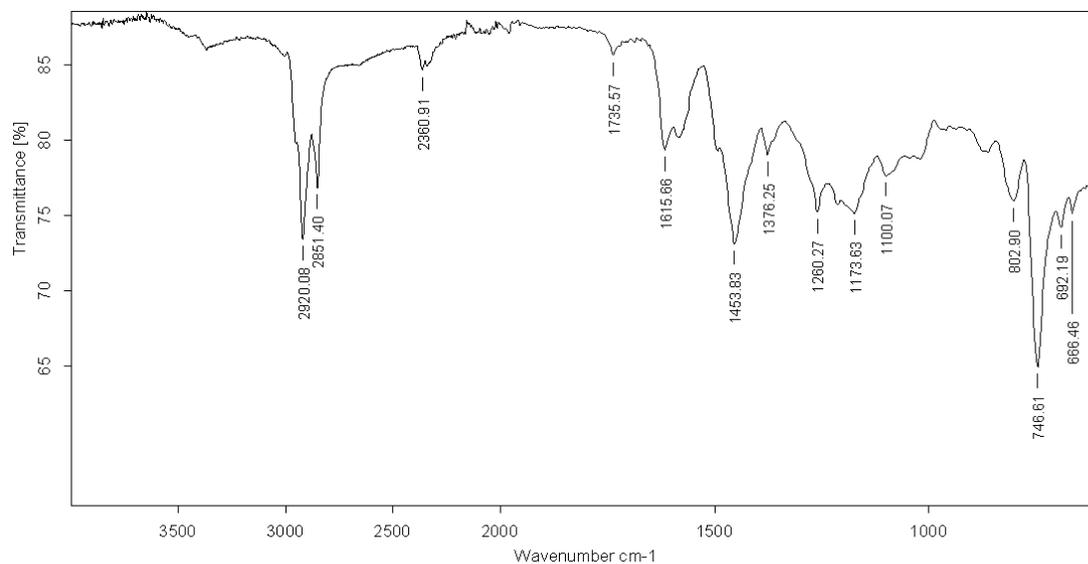


**Figure A2.129.**  $^1\text{H NMR}$  (360 MHz) of polymer derived from **9d(m7)** in  $\text{DMSO-d}_6$ .

## IR spectra of polymers



**Figure A2.130.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from **9b**.



**Figure A2.131.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from **9b(ms)** and **9b(m7)**.

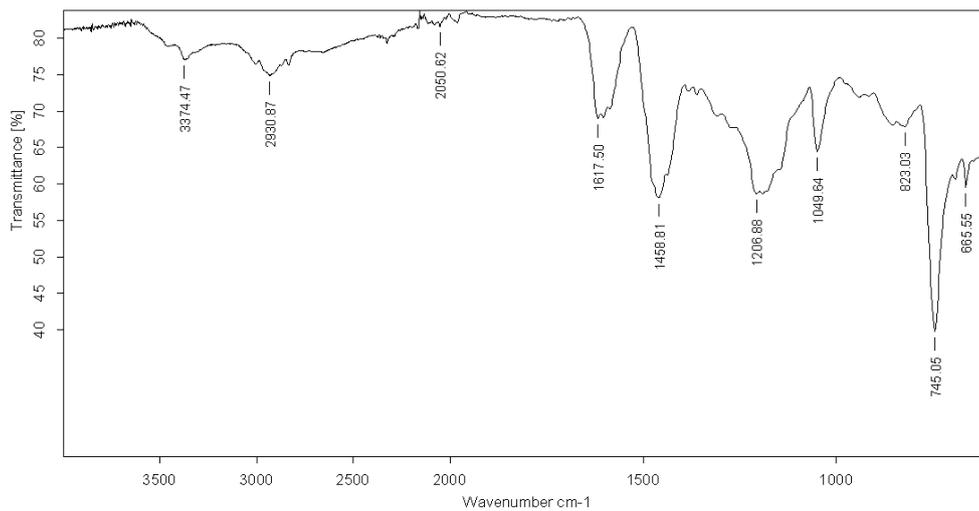


Figure A2.132. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from 9c.

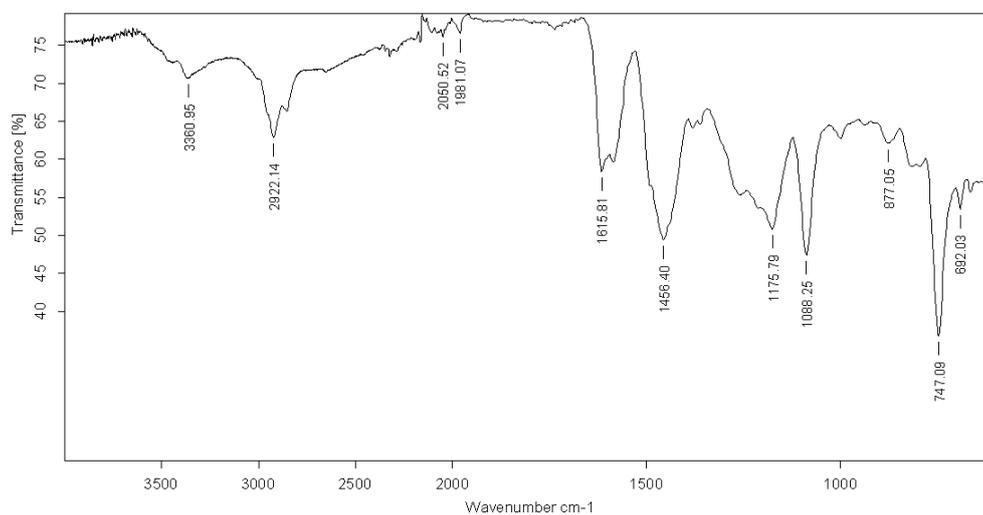


Figure A2.133. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from 9c(ms).

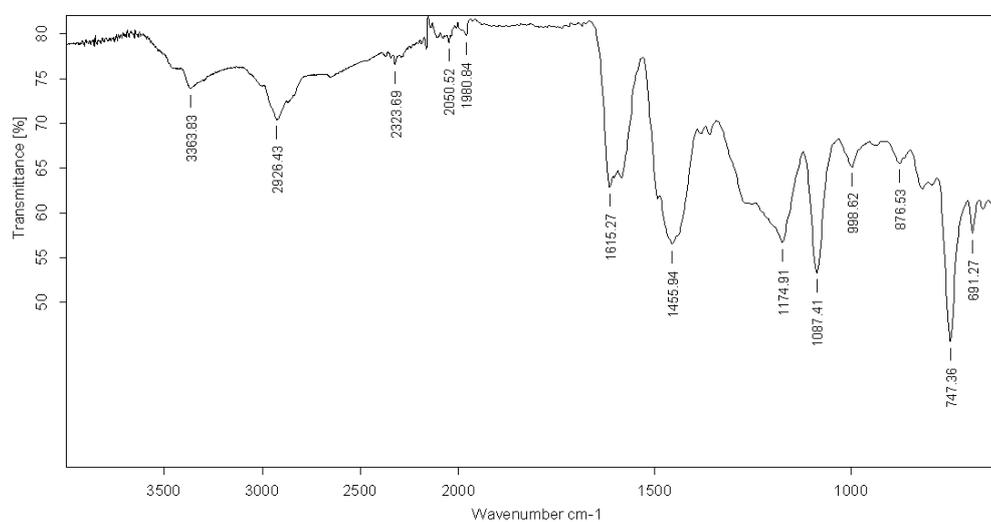


Figure A2.134. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from 9c(m7).

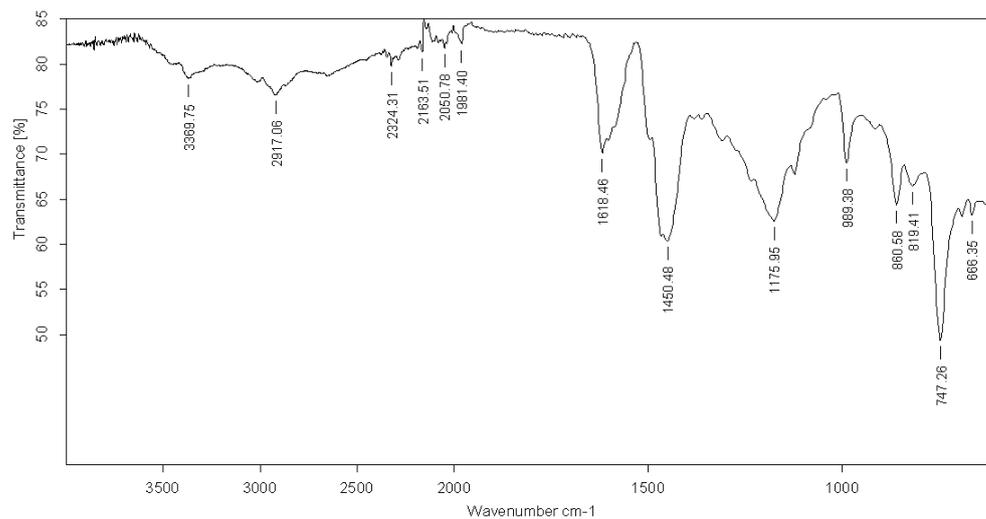


Figure A2.135. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from 9d.

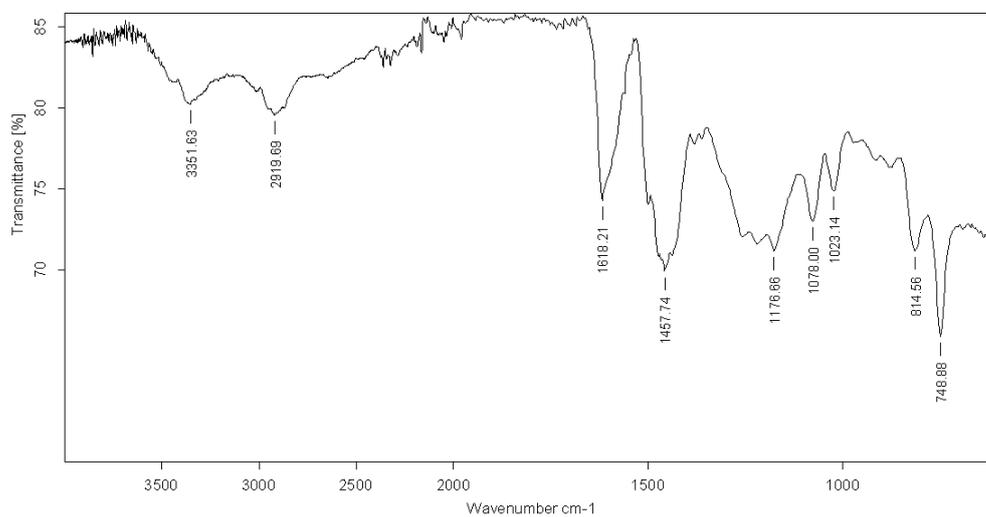


Figure A2.136. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from 9d(ms).

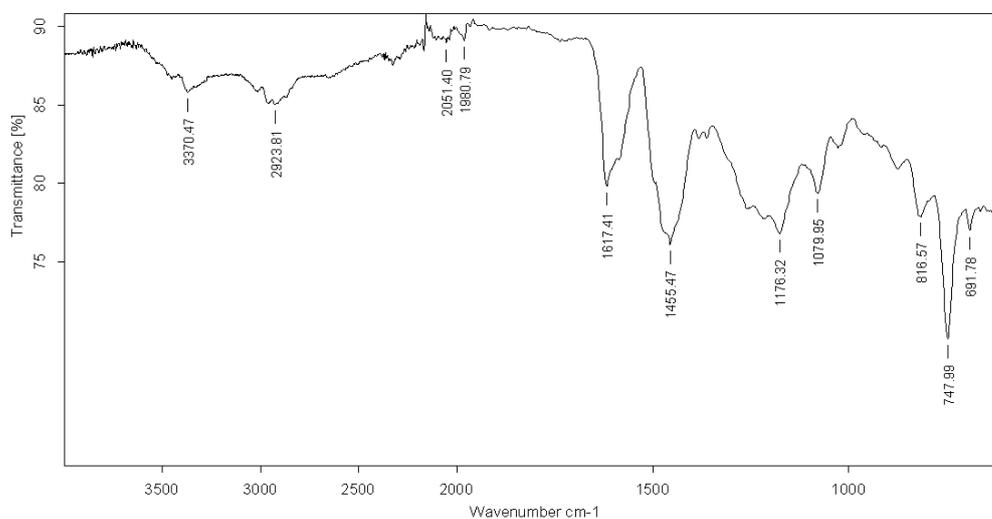
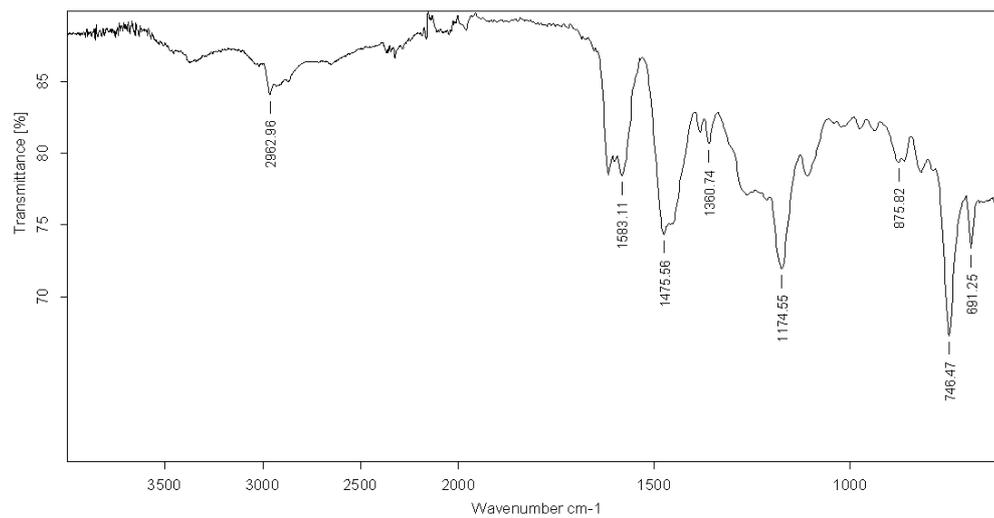


Figure A2.137. IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from 9d(m7).



**Figure A2.138.** IR (ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  of polymer derived from BPA-a.

## TGA thermograms of polymers

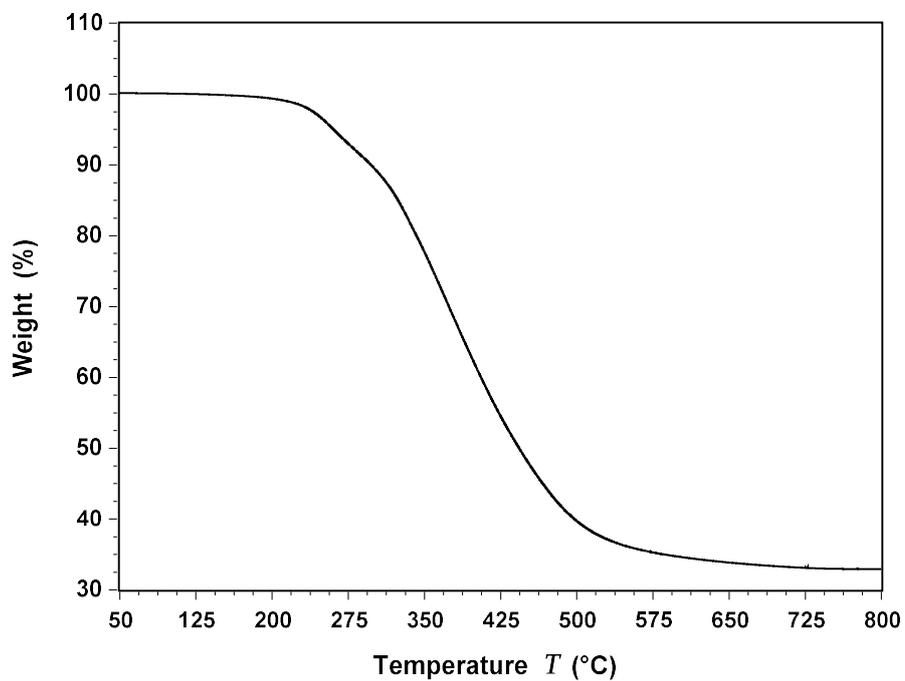


Figure A2.139. TGA thermogram of 9b.

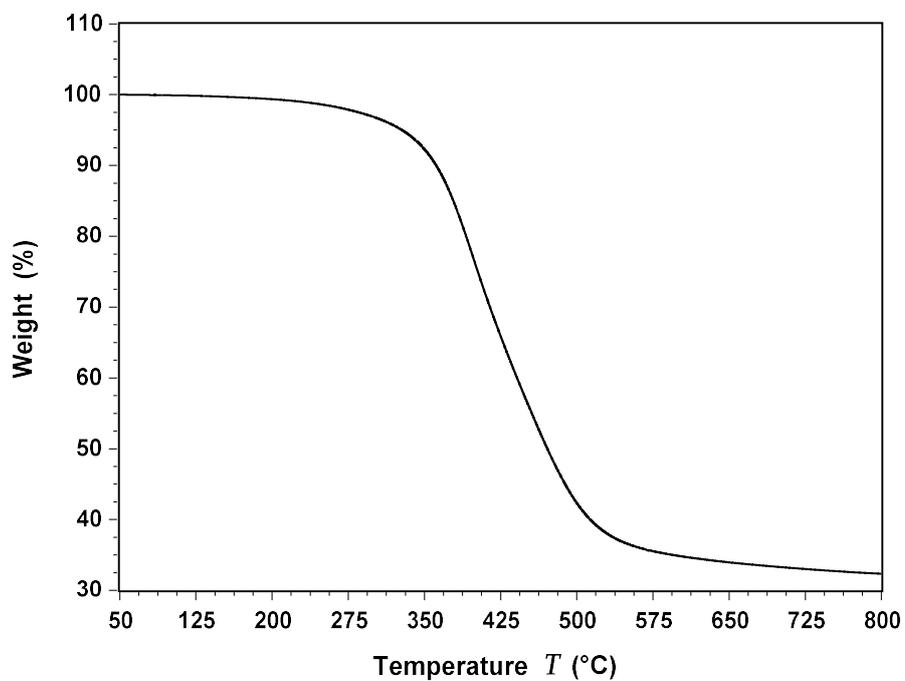


Figure A2.140. TGA thermogram of 9b(m<sub>5</sub>) and 9b(m<sub>7</sub>).

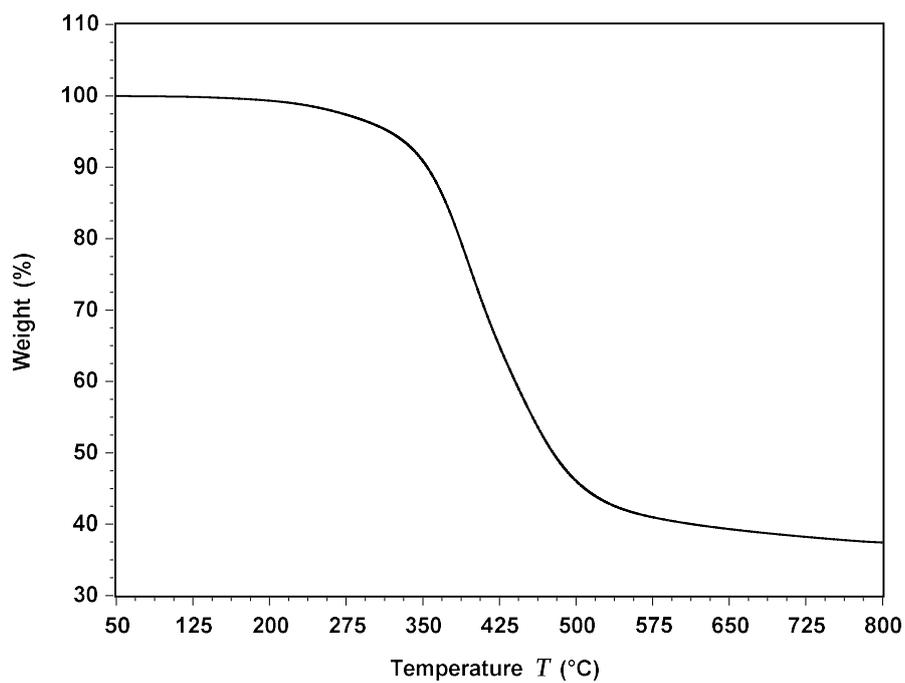


Figure A2.141. TGA thermogram of 9c.

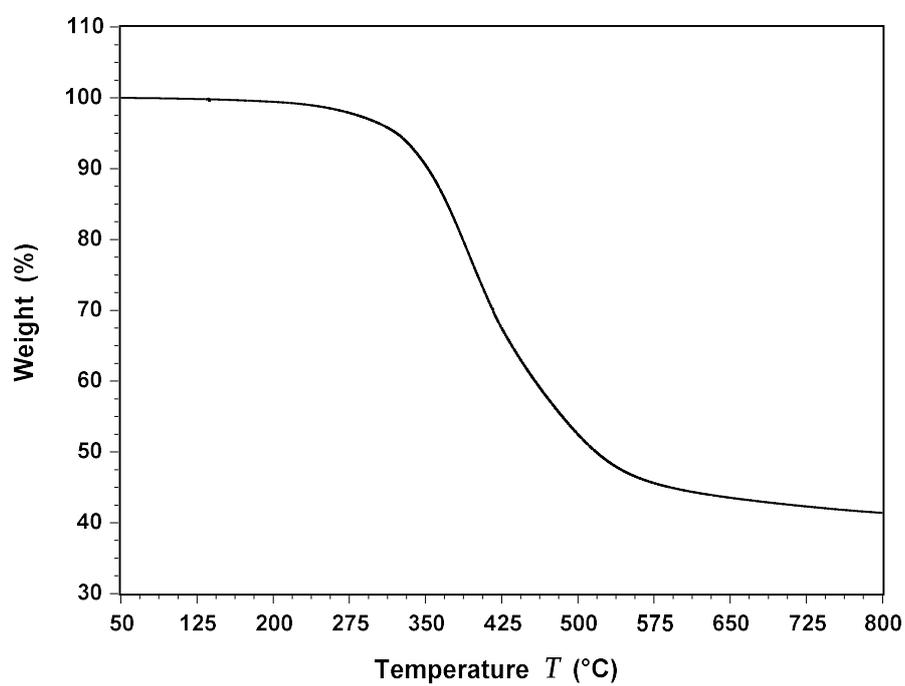


Figure A2.142. TGA thermogram of 9c(ms).

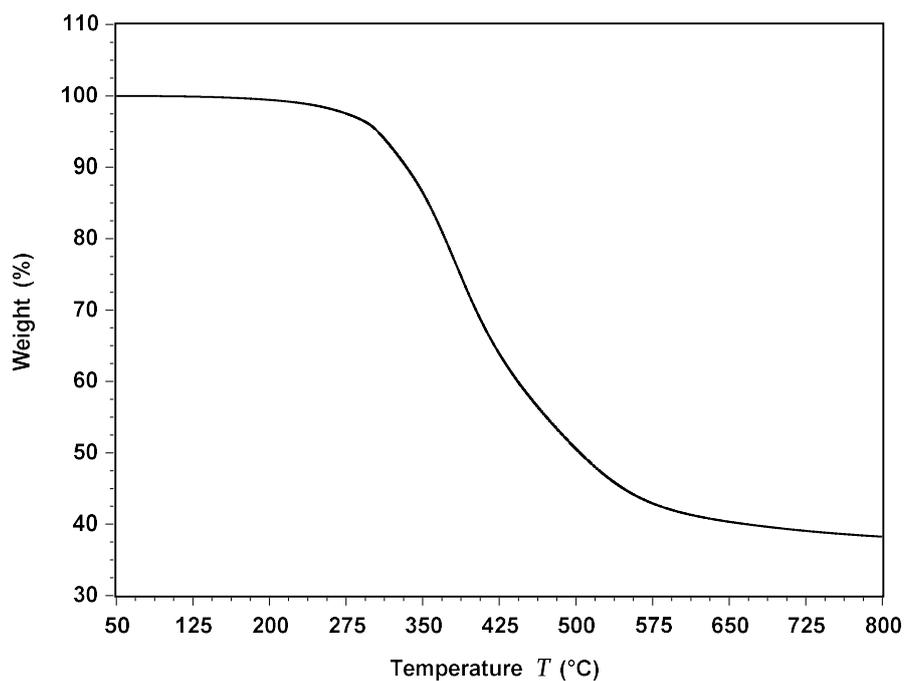


Figure A2.143. TGA thermogram of 9c(m7).

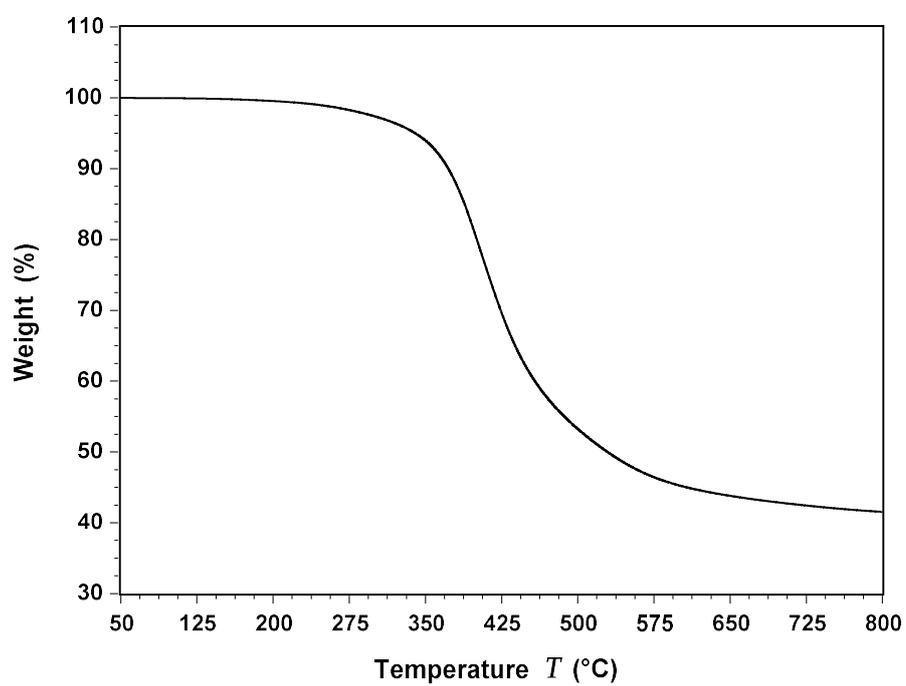


Figure A2.144. TGA thermogram of 9d.

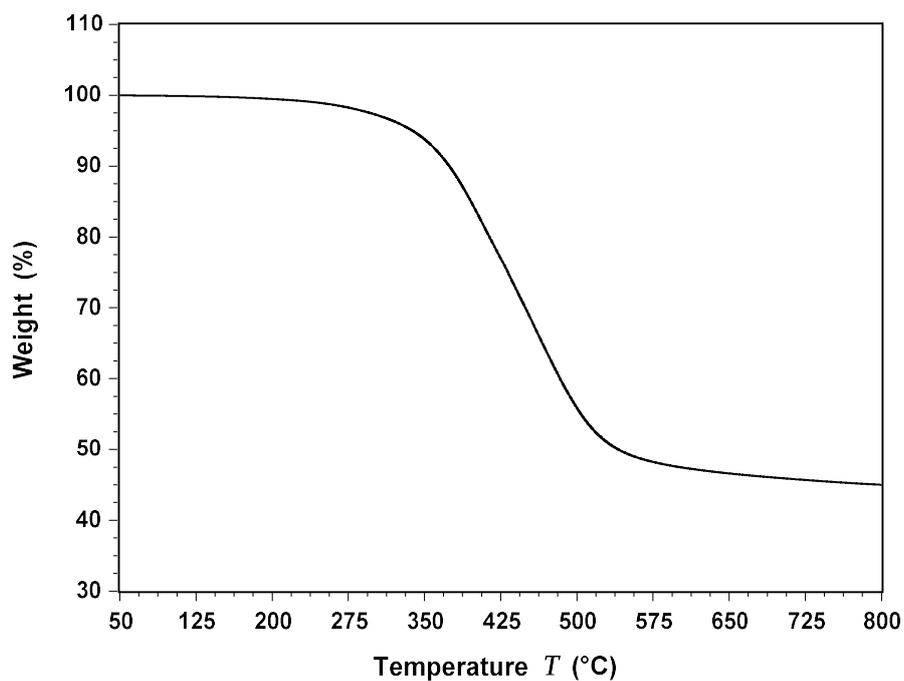


Figure A2.145. TGA thermogram of 9d(ms).

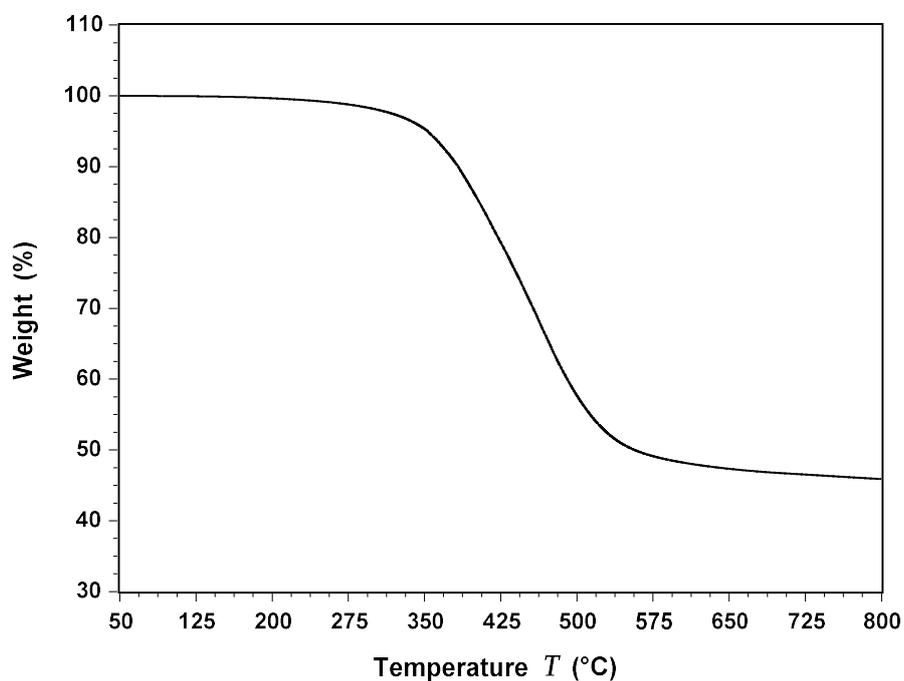


Figure A2.146. TGA thermogram of 9d(m7).

## DMA thermograms of polymers

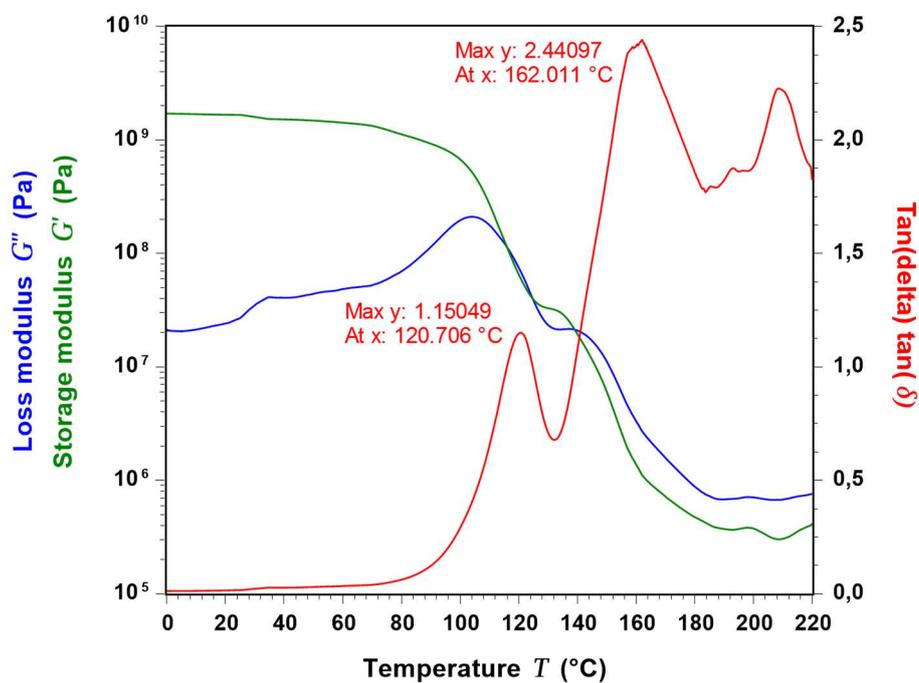


Figure A2.147. DMA thermogram of 9b.

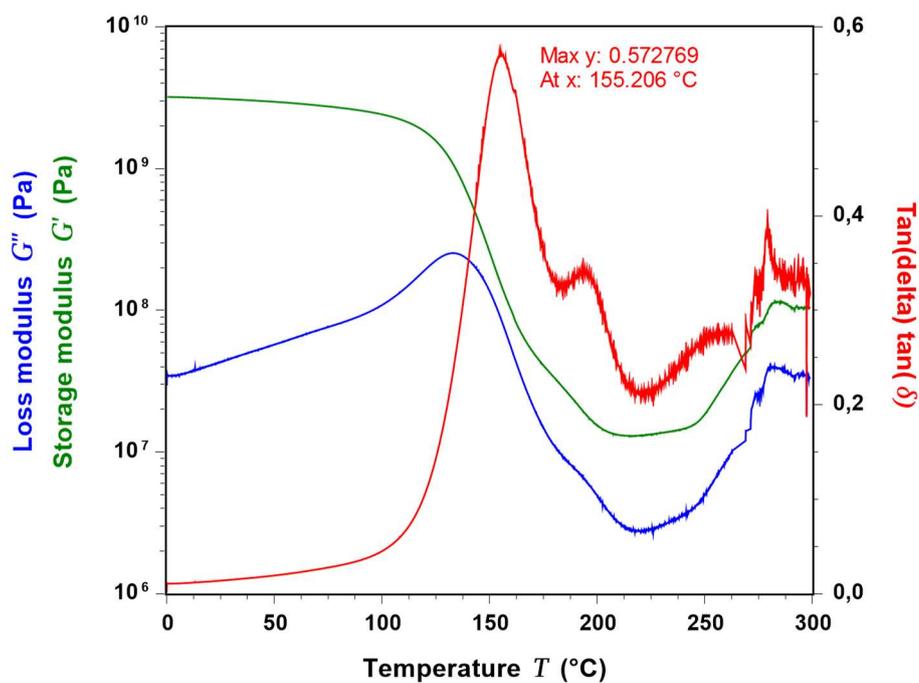


Figure A2.148. DMA thermogram of 9b(ms) and 9b(ms).

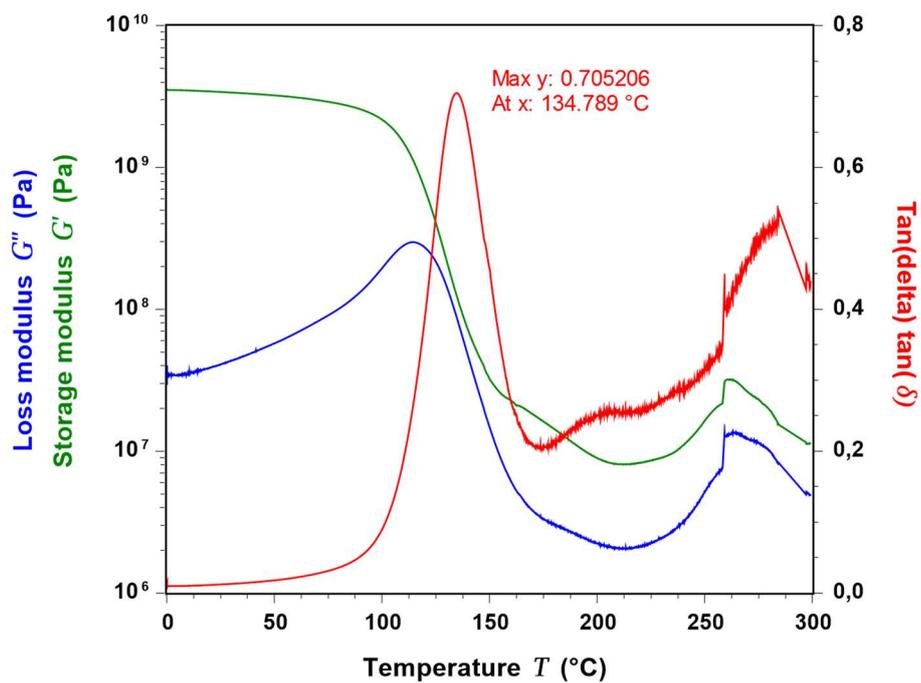


Figure A2.149. DMA thermogram of 9c.

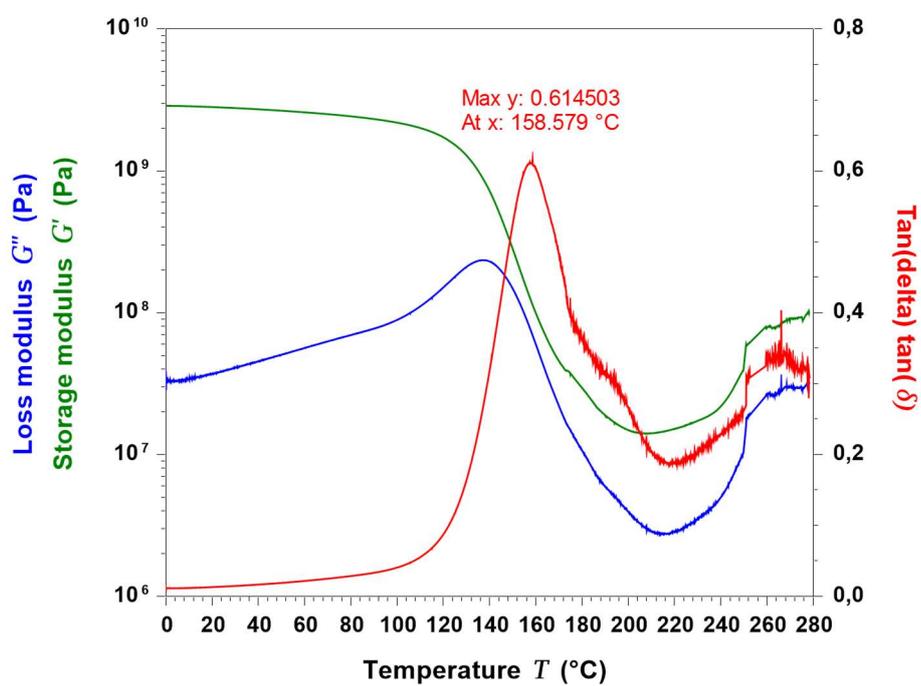


Figure A2.150. DMA thermogram of 9c(ms).

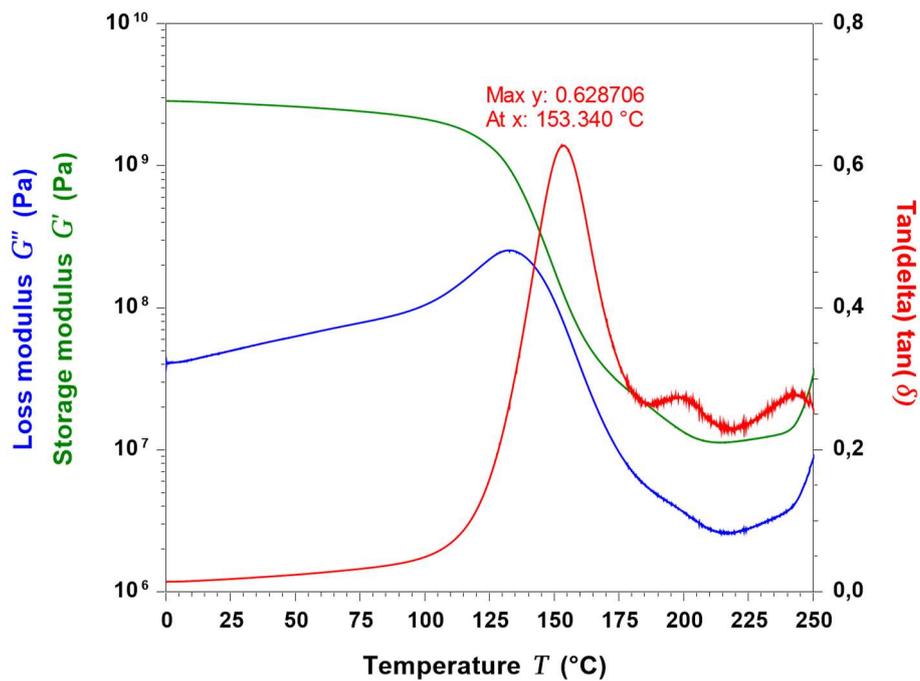


Figure A2.151. DMA thermogram of 9c(m7).

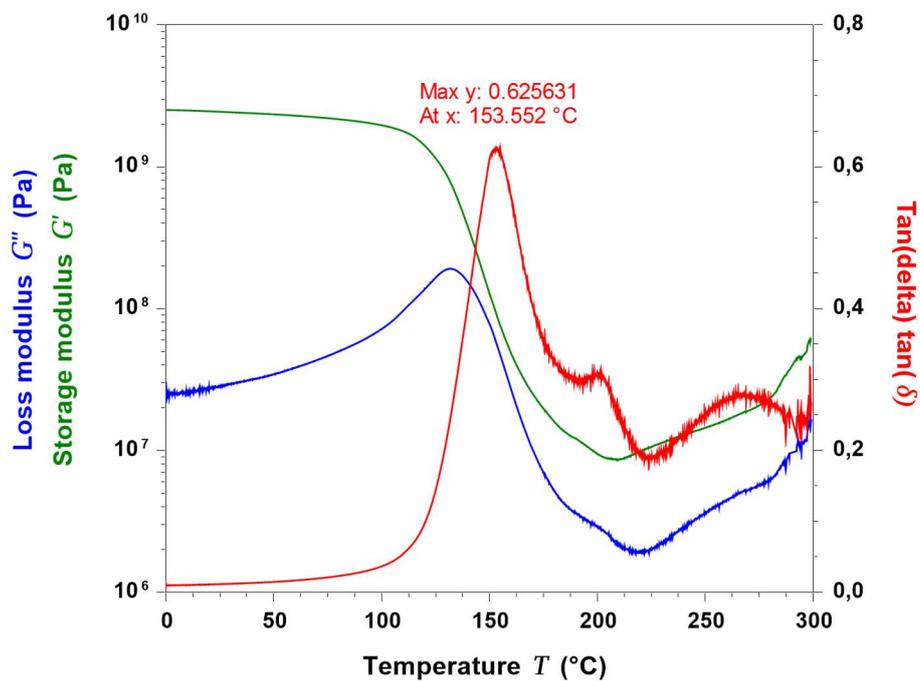
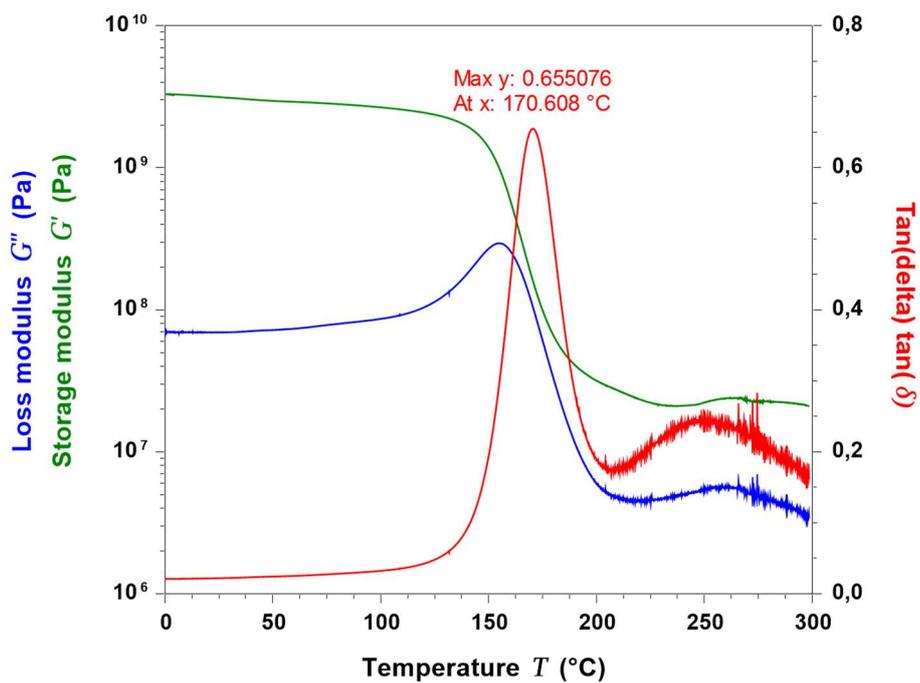
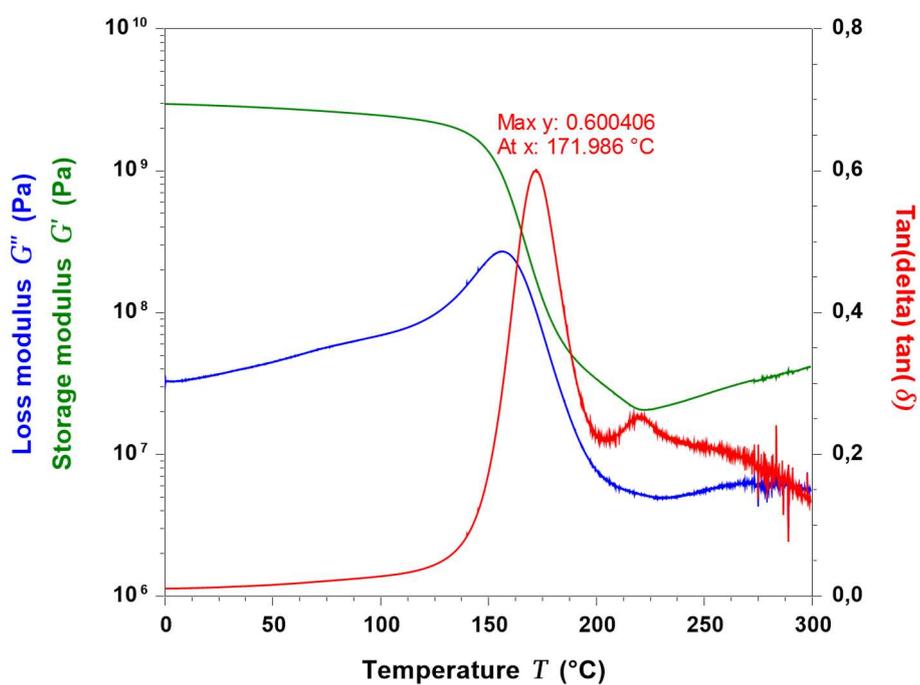


Figure A2.152. DMA thermogram of 9d.

Figure A2.153. DMA thermogram of 9d(m<sub>5</sub>).Figure A2.154. DMA thermogram of 9d(m<sub>7</sub>).