



POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

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.

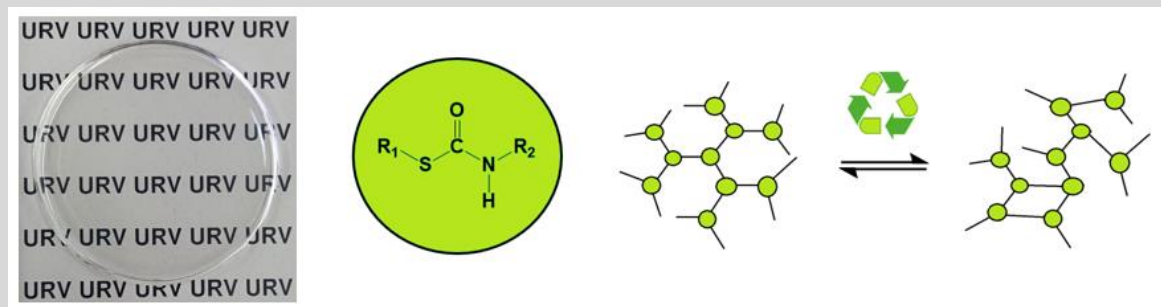
WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 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
ROVIRA i VIRGILI

Politiuretanos termoestables vitriméricos con propiedades mejoradas de reciclabilidad

FEDERICO GUERRERO RUIZ



Politiuretanos termoestables vitriméricos con propiedades mejoradas de reciclabilidad

por

Federico Guerrero Ruiz

Tesis doctoral

Directoras:

Àngels Serra i Albet

Silvia De la Flor López



**UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI**

Tarragona

2023

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz



Departament Química Analítica i Química Orgànica

Campus Sescelades, Edifici N4

Carrer Marcel·lí Domingo s/n

43007 Tarragona

Àngels Serra i Albet del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili y Silvia De la Flor López del Departament d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFICAN:

Que la tesis doctoral titulada "Politiouretanos termoestables vitriméricos con propiedades mejoradas de reciclabilidad", presentada por Federico Guerrero Ruiz con el fin de obtener el título de Doctor, se ha llevado a cabo bajo nuestra supervisión en el Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili y que todos los resultados recogidos en esta se obtuvieron a partir de experimentos realizados por el mencionado estudiante de doctorado.

Tarragona, 5 de junio de 2023

Àngels Serra i Albet

Silvia De la Flor López

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

Agradecimientos

Pedía Cervantes que confiáramos en el tiempo, lo cual creo que es pedir demasiado. Es difícil confiar en aquello que nos marchita a cambio de una sabiduría que nos imparte a base de palos. Pero además de esa faceta de maestro de escuela a la antigua, el tiempo tiene otro lado bueno: darte la oportunidad de disfrutar en tu vida de personas de las que acordarte en un momento como este.

Gracias a mis directoras de tesis, Àngels Serra y Silvia De la Flor, por la oportunidad de poder trabajar con vosotras durante estos cuatro años. Gracias por todo lo enseñado, por vuestro tiempo y vuestra sempiterna paciencia a lo largo de los tantos baches que han ido surgiendo. También gracias a Xavier Ramis por haber aportado su ayuda como coautor de los artículos que han ido saliendo de esta tesis.

Gracias a todos los chicos del laboratorio 330 (Dailyn Guzmán, David Santiago, Isaac Isarn, Claudio Russo, Ana Tapusa, Alireza Zare, Adrià Roig, Xavi Montané, Jesús Padilla, Pere Hidalgo, Jordi Guardià, Sasan Moradi, Anna Vilanova, Yasmin Kabalan y Tommaso Telatin), por haber hecho esta tesis más amena y por no haberme tirado por la ventana cada vez que cargaba de tiores la atmósfera. Por supuesto gracias a Francesco Gamardella por su gran ayuda en los dos años que pudimos compartir laboratorio, y tema de estudio.

Gracias a Mari Carmen Guijarro, mi profesora de Química de 2º de Bachillerato, por la que hace justo diez años decidí ser químico. Y por supuesto gracias a Pedro Maireles y a Yolanda Cesteros, mis directores del trabajo de fin de grado y de máster, por todo lo que aprendí con ellos en sus grupos. Recuerdo especial a Juan Cecilia y a Vladimir Sánchez, a quienes les encasquetaron ayudarme.

Y por supuesto gracias a mi familia. Gracias a mis padres, Federico y Ana. Gracias por haberme hecho la persona que soy y por haber estado ahí siempre que lo he necesitado. Gracias por apoyarme a avanzar siempre, aunque dudais del camino que estaba tomando. Y ante los errores, que todos cometemos, siempre tendréis en mí el perdón que siempre he tenido en vosotros. Pido al tiempo poder disfrutaros por muchos años, y tener la oportunidad de devolveros parte de lo que durante estos 27 años me habéis estado dando.

Qué fácil es, don Miguel, confiar en lo que te da a quien agradecer tanto.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

A mi Yai

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

Tabla de contenidos

I-Introducción y objetivos	1
I-1. Clasificación de polímeros	3
I-2. Reciclado de polímeros	5
I-2.1. Reciclado de los termoplásticos	7
I-2.2. Reciclado de los termoestables	8
I-3. Redes covalentes adaptables (CANs)	9
I-3.1. Diferencias reológicas entre ambos mecanismos.....	11
I-3.2. Estímulos	14
I-3.3. Enlaces dinámicos	16
I-3.3.1. Interacciones no covalentes	16
I-3.3.2. Intercambio por reacción de Diels-Alder.....	17
I-3.3.3. Intercambio de disulfuros y análogos.....	20
I-3.3.4. Metátesis de olefinas	21
I-3.3.5. Intercambio siloxanos y silil éteres	22
I-3.3.6. Transesterificación	24
I-3.3.7. Intercambio de ésteres borónicos y metátesis dioxaborolanos.....	26
I-3.3.8. Transaminación de amidas y uretanos vinílogos.....	27
I-3.3.9. Transcarbamoilación	29
I-4. Poliuretanos	32
I-4.1. Preparación	32
I-4.2. Aplicaciones	36
I-4.3. Poliuretanos vitriméricos	39
I-5. Aplicaciones de los vitrimeros	41
I-5.1. Reciclado y reprocesado	41
I-5.2. Autorreparación y autosoldado	42

I-5.3. Adhesión	44
I-5.4. Memoria de forma	45
I-5.5. Impresión 3D	47
I-5.6. Composites	48
I-6. Objetivos	51
I-6.1. Planteamiento del problema	51
I-6.2. Objetivos de la tesis.....	52
Referencias	54
II-Métodos experimentales	75
II-1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	77
II-2. Análisis termogravimétrico (TGA)	79
II-3. Resonancia magnética nuclear (RMN)	80
II-4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)	82
II-5. Espectroscopía Raman	83
II-6. Análisis dinámico mecánico (DMA)	85
II-6.1. Ensayo de tensión oscilatorio	85
II-6.2. Ensayos de fluencia (creep) y relajación	88
II-6.3. Ensayos de dilatación	92
II-7. Ensayos de tracción	93
II-8. Técnicas microscópicas	95
II-9. Prensa	97
III-Preparation of polyt(hiourethane) networks by using a novel acidic organocatalyst. Evaluation of their vitrimer-like behavior....	99
III-1. Introduction	102
III-2. Experimental part	105

III-2.1. Materials	105
III-2.2. Preparation of the formulations	105
III-2.3. Sample preparation	106
III-2.4. Calorimetry study	106
III-2.5. Thermal stability	106
III-2.6. Infrared spectroscopy	107
III-2.7. Raman spectroscopy	107
III-2.8. Thermomechanical properties	107
III-2.9. Stress-relaxation tests	107
III-2.10. Recycling	108
III-3. Results and discussion	108
III-3.1. Study of the curing process	108
III-3.2. Thermal stability	112
III-3.3. Thermomechanical characterization	115
III-3.4. Vitrimeric characterization	117
III-3.5. Recycling	121
III-4. Conclusions	124
References	125
IV-The use of lanthanide triflates in the preparation of poly(thiourethane) covalent adaptable networks.....	129
IV-1. Introduction	132
IV-2. Experimental part	135
IV-2.1. Materials	135

IV-2.2. Preparation of the formulations	135
IV-2.3. Preparation of the materials	135
IV-2.4. Calorimetric study	136
IV-2.5. Thermal stability	136
IV-2.6. Infrared spectra	136
IV-2.7. Viscoelastic and thermo-mechanical properties	137
IV-2.8. Tensile tests	138
IV-2.9. Recycling	138
IV-3. Results and discussion	138
IV-3.1. Calorimetric study of the curing	138
IV-3.2. Study of the chemical reactions involved in the curing process.....	141
IV-3.3. Evaluation of the thermal stability.....	144
IV-3.4. Thermomechanical characterization	146
IV-3.5. Vitrimeric characterization	147
IV-3.6. Recycling	151
IV-4. -Conclusions	154
References	155
V-Preparation and characterization of a series of self-healable bio- based poly(hiourethane) vitrimer-like materials	162
V-1. Introduction	164
V-2. Materials and methods	168

V-2.1. Materials	168
V-2.2. Synthesis of renewable thiols	168
V-2.3. Preparation of the materials	169
V-2.4. Characterization techniques	170
V-3. Results and discussion	172
V-3.1. Preparation of the materials	172
V-3.2. Thermogravimetric characterization of the materials	176
V-3.3. Thermodynamic characterization of the materials	177
V-3.4. Study of the relaxation process	179
V-3.5. Self-healing behavior	185
V-4. Conclusions	187
References	188
VI- Novel hybrid organic/inorganic poly(thiourethane) covalent adaptable networks	193
VI-1. Introduction	196
VI-2. Experimental part	199
VI-2.1. Materials	199
VI-2.2. Preparation of the octathiol silsesquioxane (POSS).....	200
VI-2.2.1. At atmospheric pressure (A)	200
VI-2.2.2. At autogenic pressure (B).....	200
VI-2.3. Preparation of the formulations	200

VI-2.4. Sample preparation	201
VI-2.5. Characterization techniques	201
VI-3. Results and discussion	203
VI-3.1. Preparation and characterization of thiol-functionalized silica nanostructures	203
VI-3.2. Study of the curing process	206
VI-3.3. Thermal characterization of the nanocomposites.....	208
VI-3.4. Morphological properties	210
VI-3.5. Thermomechanical properties of the nanocomposites.....	211
VI-4. Conclusions	218
References	219
VII-Conclusiones finales.....	223
Conclusiones	225
Objetivos futuros	228

Resumen

Cuando una determinada aplicación exige que el material presente las mejores propiedades mecánicas, térmicas y químicas, se hace necesario el uso de redes de termoestables. Entre las cadenas de estos polímeros se establecen enlaces covalentes que aseguran mejores características mecánicas y térmicas en comparación con los termoplásticos. Sin embargo, terminada su vida útil, aparece el problema de su imposibilidad de reciclado, acabando como residuos en un vertedero, siendo incinerados o esparcidos en el medio ambiente.

Una solución son las redes covalentes adaptables (CANs, por sus siglas en inglés). Estructuralmente estos materiales son como los termoestables, con enlaces covalentes formando una red tridimensional, sin embargo, ante un estímulo (normalmente temperatura o radiación electromagnética) algunos enlaces covalentes en la red experimentan una reacción de intercambio, momento en el que el material alcanza un estado fluido en el que puede ser reprocesado o reciclado, además de otorgarle otras propiedades avanzadas como la autorreparación.

Uno de los enlaces dinámicos más estudiados son los uretanos, presentes en las redes de poliuretanos (PU), uno de los polímeros más producido a escala mundial, para ser usados como elastómeros, adhesivos, espumas y revestimientos. El método de preparación más frecuente es la reacción entre isocianatos y alcoholes polifuncionales, reacción que ocurre a la vez de otras paralelas que generan subproductos como alofanatos, ureas o biurets, los cuales tienen un gran efecto en la homogeneidad del material y en sus propiedades. Además, afectan a la cinética de la reacción de intercambio.

Análogos a los PUs, pero preparados a partir de tioles en lugar de alcoholes, existen los politiuretanos (PTUs). Mucho menos estudiados que sus análogos oxigenados, estos materiales presentan propiedades similares a los poliuretanos debido a la presencia de enlaces de hidrógeno en ambos polímeros, pero con algunas ventajas. Por ejemplo, la reacción

entre el tiol y el isocianato es una reacción considerada de tipo “click”, dando redes mucho más homogéneas y sin la formación de otros grupos funcionales. Además, la cinética de intercambio de los grupos tiouretanos (transtiocarbamoilación) es mejor debido a una mayor capacidad como grupo saliente del átomo de azufre respecto al del oxígeno. Otras ventajas son las excelentes propiedades ópticas que le otorgan el elevado contenido de azufre y una mayor biocompatibilidad, por lo que pueden ser empleados en aplicaciones ópticas y biomédicas.

En base a lo anteriormente expuesto, el objetivo de esta tesis es la preparación y caracterización de redes covalentes adaptables de poliuretanos más sostenibles, y con mejores propiedades mecánicas y vitriméricas que las existentes en la literatura.

La reacción entre el tiol y el isocianato puede ser catalizada por vía ácida o básica. El curado por vía básica es muy rápido, dificultando el manejo de la formulación y la preparación de los materiales, por lo que se requiere trabajar a concentraciones muy pequeñas de catalizador, dificultando alcanzar un alto grado de entrecruzamiento. Otra alternativa es el empleo de bases generadas térmicamente, como son las sales de tetrafenilborato de amonio, que generan aminas. Sin embargo, los catalizadores ácidos, especialmente el dilaurato de dibutilestano (DBTDL), son los más empleados por el mayor control que permiten.

Una de las limitaciones del DBTDL como catalizador es su actividad a temperatura ambiente, limitando el tiempo de vida medio de las formulaciones. En el capítulo III se ha sustituido este catalizador ácido por el isopropil metanosulfonato. Este precursor, a temperaturas superiores a 140 °C, experimenta una β -eliminación en la que se libera el ácido metanosulfónico, que actúa como catalizador ácido de Brønsted. De esta manera, la reacción de curado no comienza hasta la liberación del catalizador, permaneciendo sin curar a temperatura ambiente.

Otra desventaja del uso del DBTDL es la toxicidad cada vez más conocida del estaño (IV), por lo que está siendo objeto de una legislación cada vez

más restrictiva. Por ello, en el capítulo IV proponemos el uso de los triflatos de lantánido como alternativa más sostenible a este compuesto. Estas sales presentan una toxicidad similar a sales de metales alcalinos, además de una elevada actividad catalítica debido al efecto electrón atrayente de los aniones triflato. También presentan una buena resistencia al aire, a la humedad y a los disolventes próticos.

Los materiales preparados con triflatos de lantánido y el precursor del ácido de Brønsted como catalizador, se han reciclado mecánicamente con temperatura y presión y las propiedades mecánicas del material reciclado se han comparado con las del material original. En ambos casos la pérdida de propiedades mecánicas ha sido mínima.

Con la finalidad de mejorar la sostenibilidad de los monómeros empleados para la preparación de estas redes, en el capítulo V se han sintetizado, mediante reacción tiol-eno, a partir de escualeno y limoneno, productos derivados de la biomasa, tioles hexa y difuncionales. Además, se han empleado mezclas de estos tioles como sustitutos de tioles derivados de fuentes fósiles en la preparación de poliuretanos observándose una mejora en la relajación de los materiales al aumentar la proporción del ditiol del limoneno. Estos materiales presentaban una buena capacidad de autorreparación.

Por último, en el capítulo VI se ha preparado un composite empleando una matriz polimérica de poliuretano y como relleno un oligómero de silsesquioxano (POSS) con tioles como grupos reactivos. En este tipo de combinaciones se busca un efecto sinérgico entre la matriz polimérica y el relleno inorgánico mejorándose las propiedades mecánicas con la adición del POSS. Una limitación de los composites es lograr una correcta dispersión, que se ha conseguido por la interacción covalente matriz-relleno, obteniéndose muestras transparentes y por tanto reforzadas a nivel nanométrico. Se ha estudiado la relajación de estos materiales viéndose una reducción de los tiempos de relajación al aumentar la

proporción de POSS, debido a la incorporación de una segunda reacción de intercambio: el intercambio siloxano.

Como conclusión, se ha avanzado en la sostenibilidad de estos materiales con la incorporación de monómeros renovables y el empleo de una familia de catalizadores más sostenibles y menos tóxicos y que otorgan mejores propiedades vitriméricas al material. También se ha avanzado en la búsqueda de la estabilidad de las formulaciones, al emplear un precursor térmico de ácido y se han obtenido mejores propiedades mecánicas en su uso como matriz de composites, a la vez que se facilitaba su reformabilidad.

Listado de abreviaturas

A	Factor pre-exponencial
ATR	Reflexión total atenuada
au	Unidades arbitrarias
BG	Generador térmico de base
CAN	Redes covalentes adaptables
cm	Centímetro
CPMAS	Rotación de ángulo mágico de polarización cruzada
DBTDL	Dilaurato de dibutilestano
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DMA	Análisis dinámico mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E	Módulo de Young
E_a	Energía de activación
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
E'_g	Módulo de almacenamiento vítreo
E'_r	Módulo de almacenamiento del polímero gomoso
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FWHM	Anchura a mitad de altura
g	Gramo
HDI	Diisocianato de hexametileno
Hz	Herzio
IPDI	Diisocianato de isoforona
J	Flujo de calor por unidad de área (joule)
K	Grados Kelvin
kJ	Kilojulio
LM	Limoneno
LM-S2	Ditiol del limoneno
Ln	Lantánido
mg	Miligramos

min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mmol	Milimol
MPa	Megapascales
MPTMS	3-mercaptopropilo de trimetoxisilano
NCO	Isocianato
NIPTU	Politiuretano libre de isocianato
NMR	Resonancia magnética nuclear
OTf	Triflato
phr	Partes por cien partes
POSS	Silsesquioxano
ppm	parte por millón
PTU	Politiuretano
PU	Poliuretano
R	Constante universal de los gases
r^2	Coeficiente de correlación
s	Segundos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SH	Tiol
SQ	Escualeno
SQ-S6	Hexatiol del escualeno
S3	Tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano
S4	Tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol
t	Tiempo
T	Temperatura
$T_{2\%}$	Temperatura para la pérdida del 2 % de la masa inicial
$T_{5\%}$	Temperatura para la pérdida del 5 % de la masa inicial
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_{max}	Temperatura del máximo
$T_{tan\delta}$	Temperatura del máximo del pico de la $\tan\delta$
T_v	Temperatura de congelación topológica

TGA	Análisis termogravimétrico
°C	Grados centígrados
σ	Tensión
σ_0	Tensión inicial
σ_b	Tensión a la rotura
η	Viscosidad
τ	Tiempo de relajación
τ^*	Tiempo de relajación característico ($\sigma/\sigma_0 = 0,37$)
ΔH	Entalpía del proceso de curado

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

Capítulo I

Introducción y objetivos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

El concepto de “polímero” (del griego, “muchas partes”) engloba al conjunto de moléculas de elevado peso molecular y en cuya estructura se repite un mismo patrón, conocido como unidad repetitiva y que procede de uno o varios monómeros, moléculas de bajo peso molecular que se enlazan entre sí.

I-1. Clasificación de polímeros

En la naturaleza podemos encontrar polímeros con importantes funciones vitales y de una gran variedad, entre la que destacan tres grandes grupos: polisacáridos (repeticiones de monosacáridos, con función estructural y energética), proteínas (repeticiones de aminoácidos, con gran número de funciones entre las que destaca la estructural, la enzimática y la reguladora) y ácidos nucleicos (repeticiones de nucleótidos, e involucrados en la transmisión de la información genética y en la síntesis de proteínas).

Estos últimos también son conocidos como biopolímeros y contrastan con los polímeros sintéticos producidos por el ser humano, y comúnmente denominados “plásticos”. El primero de ellos fue la baquelita (a partir de fenol y formaldehído), sintetizado por Leo Hendrik Baekeland en 1907 [1]. A estos le siguieron el Nylon, el poliestireno, el polietileno, etc., polímeros que se producen a gran escala y que tienen un gran uso en nuestros días.

Antes del descubrimiento de la baquelita, se venía trabajando con los polímeros seminaturales o semisintéticos. El primero de ellos fue descubierto por Charles Goodyear en 1839, al vulcanizar con azufre el látex (segregado por varias especies de plantas) para producir caucho [2]. También se modificaron químicamente otros polímeros naturales, como la celulosa, para obtener el acetato o el nitrato de celulosa que tuvieron aplicaciones en material fotográfico, cintas magnéticas, explosivos, adhesivos, pinturas, barnices, fibras y como materiales de objetos más específicos como barajas, monturas de gafas o pelotas de ping-pong, entre otros.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Además de según su origen, los polímeros pueden ser clasificados según diversos criterios como la composición y variedad de sus monómeros, su estructura y orden estructural o el mecanismo de la reacción de polimerización. Sin embargo, el criterio más extendido es su respuesta ante la temperatura, clasificación directamente relacionada con las fuerzas que se establecen entre sus cadenas.

Cuando se calienta un material polimérico, éste puede mostrar dos comportamientos distintos como se representa en la Figura I-1. En termoplásticos (como poliésteres, polietileno, poliestireno, policloruro de vinilo, polietilentereftalato, entre otros), en los que entre las cadenas se establecen fuerzas intermoleculares (como fuerzas de dispersión de Van de Waals y enlaces por puente de hidrógeno), alcanzada cierta temperatura la energía es suficiente como para romper estas fuerzas, adquiriendo el material características de fluido, que permite que pueda ser inyectado, ser conformado e incluso reciclado. A más temperatura el material degrada, teniendo lugar la ruptura de enlaces covalentes con la consiguiente pérdida de propiedades.

En termoestables (como resinas epoxi, fenol-formaldehído, urea-formaldehído, poliuretanos, melaminas, entre otros), esas fuerzas intermoleculares son enlaces covalentes. La existencia de éstos explica su mejor rendimiento mecánico y térmico en comparación con los termoplásticos, y también que a pesar de la temperatura nunca lleguen a alcanzar este estado fluido. Cuando la energía es la suficiente como para romper estos enlaces, el material degrada directamente.

A medio camino entre estos dos grupos, están las redes covalentes adaptables (CANs), en la que se establecen entre las cadenas enlaces covalentes como en los termoestables (presentando un buen rendimiento mecánico y térmico), pero ante un estímulo (temperatura o radiación principalmente), estos enlaces adquieren naturaleza dinámica. Por tanto, puede plantearse su reciclado, además de otorgar al material propiedades avanzadas como memoria de forma, autorreparación y autosoldado.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



Figura I-1. Clasificación de los materiales poliméricos en función a su respuesta al calor

I-2. Reciclado de polímeros

El descubrimiento de la baquelita en 1907 y su posterior éxito, llevaron a muchas empresas a invertir en la investigación de nuevos materiales poliméricos. Esta inversión vio sus resultados en la década de los 30, década en la que se descubrieron el caucho sintético (1930, DuPont), el Nylon (1933, DuPont), el Teflon® (1938, DuPont), el poliestireno (1938, Dow) y el polietileno (1939, Imperial Chemical Industries).

La Segunda Guerra Mundial (1939-1945) llevó a una mayor inversión en estos materiales sintéticos, especialmente para reducir la dependencia de materiales naturales. Acabada la guerra, en la década de los 50, Karl Ziegler y Giulio Natta desarrollaron unos catalizadores estereoespecíficos basados en metales de transición para la polimerización de olefinas a presión atmosférica y a escala industrial (por lo que serían galardonados con el Premio Nobel de Química en 1963). A partir de este momento, la producción mundial de polímeros comenzó un continuo crecimiento que sigue en nuestros días como puede verse en la Figura I-2.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

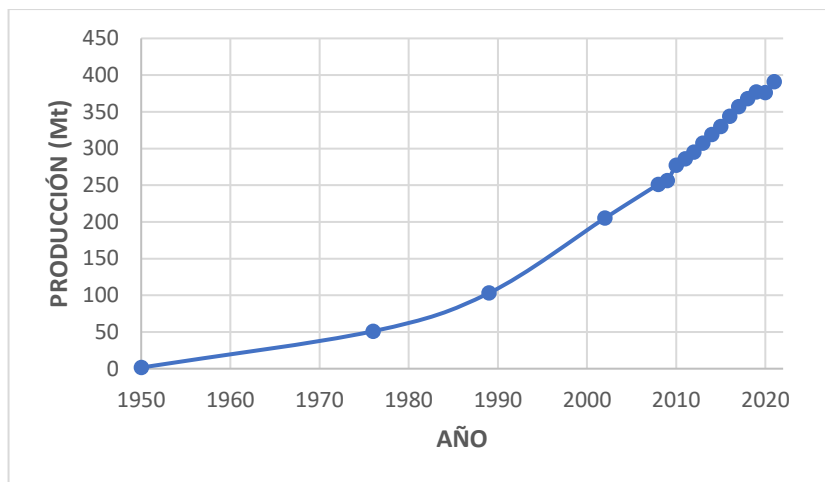


Figura I-2. Producción mundial de polímeros de 1950 a 2021.

En 1950, según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) [3], la producción mundial de polímeros era de 1.5 Mt. En 2019, esa producción alcanzó los 390,7 Mt, de las que 353 Mt (77 % de lo producido) acabaron como residuos. De esos residuos, tan solo 33 Mt fueron recicladas (9 % de los residuos), mientras que 67 Mt fueron incineradas (19 %), 174 Mt acabaron en el vertedero (49 %), y el resto acabaron en el medio (79 Mt, 23 %) tal y como se representa en la Figura I-3. Las predicciones para dentro de una década (2033) elevan el reciclado al 13 % de los residuos de polímeros, lo cual implica una mejora, pero, aun así, se seguiría sin dar una segunda vida al 87 % de los polímeros desechados.

Además, la industria de los polímeros es la responsable del 3,4 % de las emisiones anuales de gases de efecto invernadero; y la mayor parte de ellos (99,5 %) se produce a partir de combustibles fósiles, un recurso no renovable, contaminante y estratégico.

Para hacer frente a los problemas ocasionados por los residuos poliméricos (y en general cualquier otro tipo de residuo sólido), la estrategia a seguir es conocida como la Iniciativa de las 3R, propuesta por el primer

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

ministro japonés Koizumi en una reunión del G8 en el año 2004. Esta estrategia se basa en reducir la cantidad de residuos, reutilizar los residuos generados y reciclarlos para darles otra vida. Cuando esto no sea posible, se propone su incineración para obtener energía, con el correcto almacenamiento de los residuos de esta incineración [4].

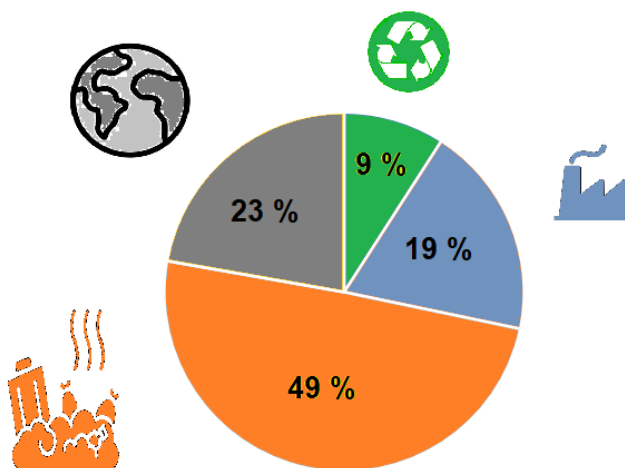


Figura I-3. Gestión de residuos poliméricos en 2019.

I-2.1. Reciclado de los termoplásticos

Como se ha comentado, los polímeros termoplásticos al calentarse alcanzan un estado fluido en el que, mediante una inyectora, extrusora o sopladora, y las adecuadas condiciones de procesado, pueden ser mecánicamente reciclados para una segunda vida, convirtiéndose en polímeros secundarios.

Los polímeros secundarios tienden a presentar peores propiedades que los primarios, debido a degradaciones y a contaminaciones (cruzada, de aditivos o impurezas). Para evitarlo se puede añadir en el estado fluido aditivos, minerales, fibras u otros polímeros [5].

Otra estrategia de reciclado es el reciclaje químico, el cual consiste en una despolimerización del residuo usando disolventes, temperatura, presión o catalizadores [6]. Algunos de las técnicas más empleadas son la solvólisis,

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

la hidrólisis (ácida, alcalina o neutra), la alcoholólisis, la aminólisis, la glicólisis y la metanólisis [7]. Los monómeros pueden ser empleados como combustibles o para producir otros polímeros [8,9].

Dentro del reciclaje químico se considera también la pirólisis, que consiste en calentar el residuo a altas temperaturas, durante largos tiempo y en ausencia de aire. De este proceso se obtienen sólidos (materiales carbonosos para composites), líquido (aceite para calderas, hornos, generadores, bombas agrícolas) y gases (bien una mezcla para obtener energía o bien usando catalizadores para obtener hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o metano) [10,11]. El problema es la elevada cantidad de energía que se necesita para mantener la temperatura de pirólisis durante el tiempo necesario, resultando finalmente un proceso poco rentable.

1-2.2. Reciclado de los termoestables

El 7,1 % de la producción mundial de polímeros en 2022 es de termoestables (dato que no incluye a los poliuretanos) [12], materiales que no alcanzan ese estado fluido como los termoplásticos, si no que directamente se degradan al calentar a elevadas temperaturas [13]. Esto complica mucho el reciclado mecánico, siendo la única opción su uso como cargas en termoplásticos. Sin embargo, existen cargas de precio mucho más competitivo, como carbonatos o silicatos [8,14].

Se ha trabajado con otras técnicas diferentes a la de los termoplásticos, tales como la interconexión de superficie [15], la adición de termoplásticos en la interfase [16] o la interdifusión de defectos de red [17] sin éxitos.

Mayor éxito ha tenido el uso de fluidos supercríticos [18], el uso de microorganismos [19], o el uso de radiación microondas [20]. Sin embargo, se tratan de técnicas de reciclaje difíciles y costosas a la hora de llevarlas a mayores escalas.

La pirólisis, al igual que en termoplásticos, sigue siendo una alternativa para obtener materiales de relleno para composites, aceite, energía y

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

gases de interés sintético; pero de nuevo su baja rentabilidad limita su aplicación a gran escala [21].

I-3. Redes covalentes adaptables (CANs)

Las redes covalentes adaptables (CANs) son una clase de materiales poliméricos con una respuesta al calentamiento entre los termoplásticos y los termoestables. Entre sus cadenas se establecen enlaces covalentes que, al recibir un estímulo (cambio en la temperatura, radiación, cambios en pH ...), adquieren naturaleza dinámica, alcanzando un estado fluido. Por eso estos materiales presentan un buen rendimiento mecánico y térmico como los termoestables, y a la vez la capacidad de ser reciclados como los termoplásticos.

La reacción de intercambio que inicia el estímulo puede seguir dos mecanismos: disociativo o asociativo, tal y como se ilustra en la siguiente figura. (Figura I-4).

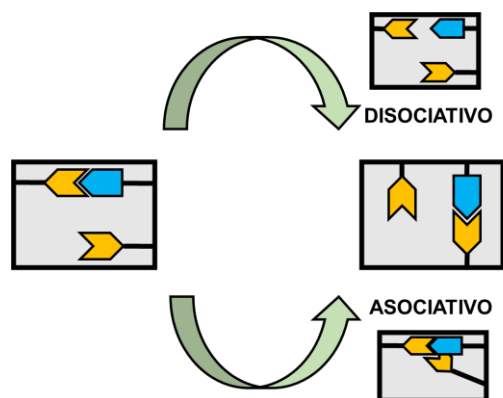


Figura I-4. Mecanismos de las redes covalentes adaptables.

El mecanismo disociativo ocurre mediante dos equilibrios, cada uno totalmente desplazado hacia sentidos opuestos. En el primero, el grupo funcional del enlace covalente se rompe tras el estímulo, dando un estado intermedio con los grupos funcionales iniciales libres que, en un segundo equilibrio vuelven a unirse entre sí. Podría verse una analogía con lo que ocurre en el mecanismo S_N1 en la sustitución nucleófila, en el que en un

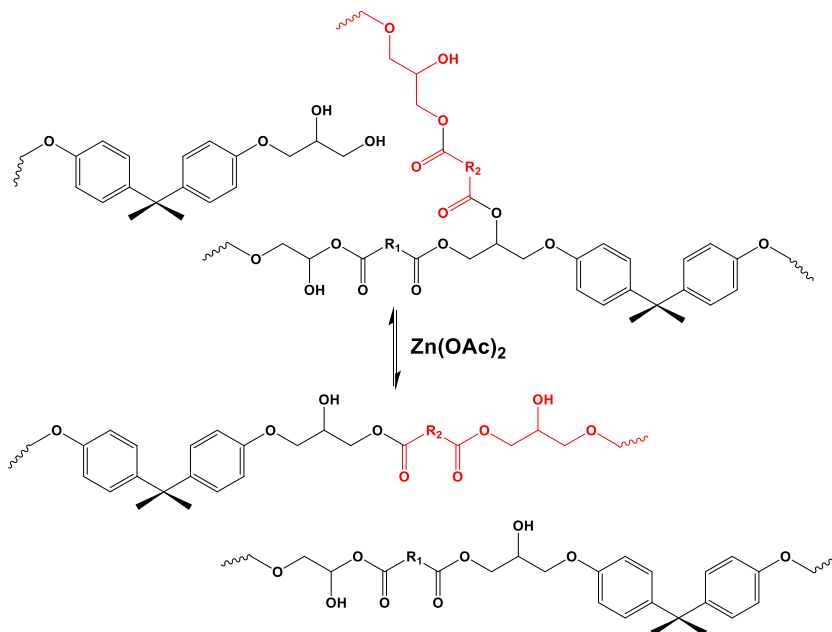
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

primer térmico tiene lugar la salida del grupo saliente, formando un intermedio, para después volver a formarse un enlace con el nuevo nucleófilo atacante. Las redes covalentes adaptables disociativas fueron descubiertas por Tobolsky en 1946 en polisulfuros [22] cuando se vio que el caucho vulcanizado podía ser reconformado, pero no se le dio la importancia que debería.

Algunos ejemplos de mecanismos disociativos son: adiciones de Diels-Alder [23], éster borónico [24], alcoxiaminas reversibles [25], y tiol-ino reversibles [26]. También se ha descrito este mecanismo en reacciones de intercambio de polihidroxiuretanos [27] y poliimidaz [28]. En un mecanismo disociativo se produce una disminución del número de enlaces en la red durante el intercambio, y por tanto una reducción del grado de entrecruzamiento que lleva, en muchos casos, a una reducción notable de la viscosidad o del módulo de almacenamiento.

El mecanismo asociativo ocurre en un equilibrio, sin pasar por un estado intermedio como en el disociativo, sino que los enlaces se rompen y se forman a la vez. La analogía en este caso podría encontrarse en el mecanismo S_N2 de la sustitución nucleófila, en la que el ataque del nucleófilo impulsa de forma concertada el grupo saliente. Las redes covalentes adaptables asociativas fueron descritas por primera vez en 2011 por Leibler y otros, en materiales preparados a partir de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y ácidos grasos di y tricarbónicos. Los grupos éster experimentaban una reacción de intercambio, catalizada por acetato de zinc, dando materiales reproducibles e insolubles, sin cambio en el grado de entrecruzamiento (Esquema I-1) [29]. Estos materiales recibieron el nombre de vitrímeros por su comportamiento reológico similar al vidrio cuando funde. Debido al mecanismo adoptado, los intercambios químicos no producen una disminución del grado de entrecruzamiento, por lo que la viscosidad no disminuye de forma brusca, sino que su variación con la temperatura sigue una evolución tipo Arrhenius.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



Esquema I-1. Reacción de intercambio vía transesterificación entre redes hidroxi-éster, primer sistema vitrimérico reportado por Leibler en 2011.

I-3.1. Diferencias reológicas entre ambos mecanismos

Como hemos destacado, en los materiales que siguen un mecanismo asociativo, la densidad de entrecruzamiento se mantiene constante, no ocurriendo lo mismo en los materiales disociativos, en los que se produce un descenso en dicha densidad con el estímulo [30,31].

La densidad de entrecruzamiento teórica de un material compresible puede ser calculada haciendo uso de la Ecuación I-1, donde d es la densidad de entrecruzamiento por unidad de volumen en mol/m³, E'_r es el módulo de almacenamiento en la fase gomosa, que viene expresado en MPa, R es la constante universal de los gases, y T_g es la temperatura de transición vítrea [32,33].

$$d = \frac{E'_r}{3R(T_g+40)} \quad (\text{Ecuación I-1})$$

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Para materiales no compresibles (coeficiente de Poisson en torno a 0,5), se hace uso de la Ecuación I-2, donde M_c es el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento, ν es el coeficiente de Poisson, ρ es la densidad, R es la constante universal de los gases y E'_r es el módulo de almacenamiento en el estado gomoso (por encima de la T_g) [34,35].

$$M_c = \frac{2(\nu+1)\rho RT}{E'_r} \quad (\text{Ecuación I-2})$$

Muy relacionado con el concepto de densidad de entrecruzamiento está el de punto de gelificación, referido al tiempo en el cual (a una misma temperatura, que ha de ser superior a la temperatura de transición vítrea) la densidad de entrecruzamiento se hace lo suficientemente grande como para formar una estructura de peso molecular infinito. Pasado este punto ocurre un brusco aumento de la viscosidad, perdiendo el material la capacidad para fluir (y, por tanto, de ser procesado) y respondiendo de una manera más elástica que viscosa [36].

El descenso de la densidad de entrecruzamiento que experimentan las redes covalentes adaptables disociativas cuando reciben el estímulo (por ejemplo, cuando llegan a alta temperatura), lleva a estos materiales a ser solubles en el disolvente adecuado. Cuando cesa el estímulo, la densidad de entrecruzamiento del material aumenta considerablemente, recuperando el material su insolubilidad. Esto no ocurre en los asociativos, que debido a que no experimentan el brusco descenso de viscosidad de los disociativos, presentan mayor resistencia a la fluencia bajo tensión mecánica constante (o resistencia al *creep*) y nunca llegan a solubilizarse [34].

Por otra parte, como en el mecanismo asociativo la ruptura y formación de enlaces ocurre en un solo paso, la variación de entalpía (ΔH) es cercana a cero, y por ello el equilibrio entre ambas zonas es muy poco dependiente de la temperatura. No ocurre así en el mecanismo disociativo, en el que la variación de entalpía es mayor, haciendo que la constante de equilibrio (y por tanto la densidad de entrecruzamiento) sea función de la temperatura.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este tipo de materiales se deben definir dos temperaturas de transición. La primera, la temperatura de transición vítrea (T_g), presente en todos los materiales poliméricos, y que es la temperatura a la cual el material pasa del estado vítreo al estado gomoso. Se determina comúnmente usando análisis dinámico mecánico (DMA) o bien calorimetría diferencial de barrido (DSC). La segunda es la temperatura de congelación topológica (T_v), temperatura a la cual el material pasa de un estado viscoelástico sólido a otro viscoelástico líquido, fluyendo. Se considera que esa transición ocurre cuando la viscosidad es de 10^{12} Pa.s. La T_v se suele determinar empleando un ensayo de dilatometría o un ensayo de relajación, bien con un reómetro o con un analizador dinámico mecánico [37]. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que si el procedimiento implica la aplicación de una fuerza externa, puede afectar a la energía de activación, produciendo un desplazamiento de la T_v real [38,39], por lo que no existe método de determinar la T_v en condiciones estáticas.

Ambas temperaturas son independientes, pudiéndose dar dos casos que se representan en la Figura I-5. En el caso de que $T_g < T_v$, el material pasa un estado rígido a uno viscoelástico sólido, y luego a otro viscoelástico líquido, tal y como se representa en la Figura I-5A. Por encima de la T_v la viscosidad desciende con la temperatura siguiendo un modelo de Arrhenius regido por la Ecuación I-3, donde k es la constante de velocidad, A es el factor preexponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ (Ecuación I-3)}$$

En 2017, Guan y col. publicaron por primera vez el caso opuesto, $T_g > T_v$, en redes de silil éter [35]. En este caso, por debajo de la T_g no ocurre ninguna reacción de intercambio, pudiéndose considerar la red como fija. Sobrepasada la T_g , la viscosidad desciende durante un pequeño intervalo de temperatura siguiendo el modelo de Williams-Landel-Ferry [40], para proseguir descendiendo siguiendo el modelo de Arrhenius. Este comportamiento reológico se ilustra en la Figura I-5B.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La adición de un catalizador puede reducir en algunos casos la T_v , al reducir la energía de activación, al igual que aumentar la cantidad de catalizador [37].

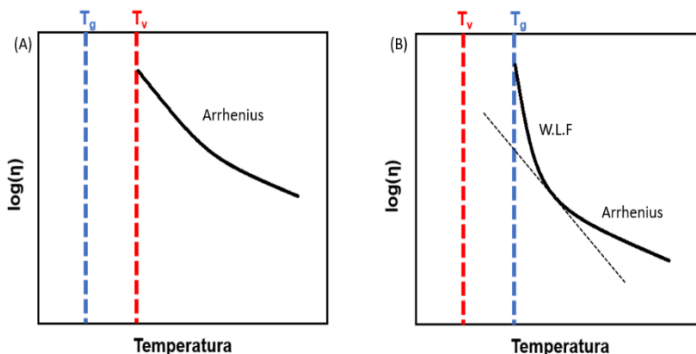


Figura I-5. Relación entre la viscosidad y la temperatura cuando: (A) $T_v > T_g$,
(B) $T_g > T_v$.

La asociación entre el tipo de reacción y el tipo de mecanismo es una simplificación que en algunos casos no refleja la realidad experimental. A veces el tipo de mecanismo seguido depende de otros factores diferentes al tipo de grupos involucrados. Por ejemplo, en poliuretanos, el mecanismo predominante es el disociativo [41], salvo en presencia de grupos hidroxilos libres [27] y con el uso de algunos catalizadores [42]. También puede ocurrir que el mecanismo sea indistinguible mediante el estudio reológico, lo cual es frecuente cuando la constante de formación es mucho mayor a la constante de ruptura, tanto que la proporción de enlaces disociados es pequeña. Es por ello que la variación de la viscosidad con la temperatura sigue una relación de Arrhenius, pudiéndose definir estos materiales como pseudovitrimeros, cuyo término inglés es *vitriimer-like* [34].

I-3.2. Estímulos

En ausencia de un estímulo, las redes covalentes adaptables tienen un comportamiento de termoestable, sin posibilidad de ser reciclados y sin las propiedades avanzadas que aportan los enlaces dinámicos.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El estímulo más empleado es la temperatura, debido a su influencia en la cinética y en el equilibrio termodinámico. Sin embargo, la exposición del material a altas temperaturas (o temperaturas moderadas por largo tiempo) puede provocar la degradación térmica de este, o también activar reacciones secundarias indeseables. Además del calentamiento convencional, se pueden considerar otras maneras de estimular térmicamente el material como el calentamiento por efecto Joule [43] o por efecto fototérmico [44].

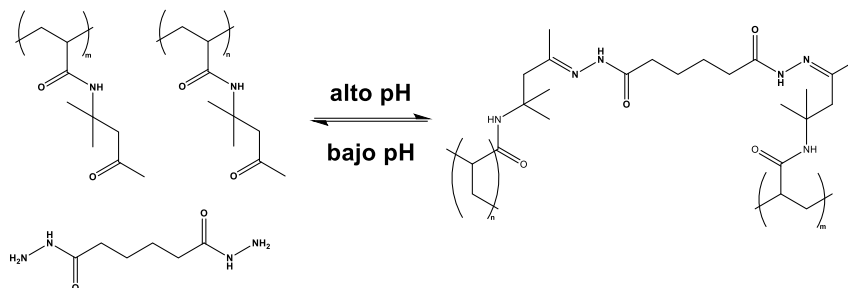
Mucho más controlable y selectivo es el empleo de radiación electromagnética como estímulo, que también puede complementar al estímulo térmico [45]. La radiación puede activar alguna de las reacciones en las que se basan estos materiales, como las ciclaciones fotoinducidas de tipo [2+2] y [2+4] [46,47], en las que la longitud de onda para la ciclación y para la ruptura de enlaces es distinta (por ejemplo, para el antraceno, la dimerización ocurre a 360 nm y la ruptura de enlaces a 250 nm) [48]. Otras reacciones que pueden activarse fotoquímicamente son aquellas en las que intervienen radicales, tales como alil sulfuros [49], disulfuros [50] y dimetacrilatos [51]. El grupo de Bowman también ha descrito un tercer tipo de red covalente adaptable fotoactivada: los sistemas tiol-tioéster. En estos, el estímulo permite el paso de una red rígida a una fluida, todo ello a temperatura ambiente y permitiendo unos resultados más sofisticados en impresión 3D estereolitográfica, además de su uso en dispositivos ópticos [52].

En iminas [53] y acilhidrazonas [54] también se ha descrito el efecto del pH como estímulo, especialmente en hidrogeles autorreparables (Esquema I-2), factor que también tiene influencia en otras reacciones como la formación de ésteres, amidas y de ésteres borónicos [55].

Sin ser tan extendidos, se han empleado como estímulo en hidrogeles vapores de disolventes orgánicos para membranas porosas entrecruzadas electroestáticamente. Estas han respondido ante vapores de diferentes disolventes orgánicos miscibles en agua, y también a vapores procedente

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

de muestras de perfume o aceites vegetales [56]. También se han preparado redes entrecruzadas de poliiminas capaces de ser recicladas tan solo con el uso de aire húmedo [57].



Esquema I-2. Efecto del pH como estímulo en redes covalentes adaptables de acilhidrazonas.

I-3.3. Enlaces dinámicos

I-3.3.1. Interacciones no covalentes

Las redes covalentes adaptables requieren a veces de estímulos intensos que las hace incompatibles con la aplicación que se les quiere dar. La incorporación a la red de interacciones no covalentes puede ser una solución a ese problema, debido a que sus energías de activación oscilan entre 0.5 y 40 kJ/mol, mucho menores que la de las interacciones covalentes [58]. Se han preparado materiales supramoleculares con capacidad de autorreparación basados en el apilamiento π - π entre unidades de pirenilo ricas en electrones y unidades de diimida deficientes electrónicamente con una buena recuperación de las propiedades mecánicas tras cinco ciclos consecutivos [59]. Los enlaces por puente de hidrógeno se han empleado también para enlazar redes de poliuretanos con óxido de grafeno, basándose en parejas de enlaces de hidrógeno que se establecen en la interfase [60]. También se han empleado las interacciones catión- π entre grupos indol y cationes de litio para la preparación de poli(bisindolilmaleimida) con aplicaciones en las baterías de litio [61].

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Estas interacciones, concretamente las *host-guest* entre β -ciclodextrinas modificadas y poli(N-isopropilacrilamida), se han empleado en el desarrollo de hidrogeles con propiedades de autocurado y baja citotoxicidad. La adición de nanotubos de carbono otorgó conductividad al material y pudo ser empleado en aplicaciones biomédicas como detección de impulsos nerviosos [62]. Se han preparado también hidrogeles con aplicaciones en impresión fotolitográfica a partir de interacciones metal-ligando entre el zirconio (IV) y ácido poliacrílico [63].

La combinación de ambas busca un efecto sinérgico: las excelentes propiedades dinámicas de las no covalentes, y las excelentes propiedades mecánicas de las covalentes.

1-3.3.2. Intercambio por reacción de Diels-Alder

Esta reacción fue descrita por primera vez en 1928 por Otto Diels y su estudiante de doctorado Kurt Alder (por la que recibieron el Premio Nobel de Química en 1950) [64]. A parte de aplicaciones en Síntesis Orgánica, se ha empleado con otros fines, como aplicaciones en los campos de la medicina, en el de la electrónica, y en la fabricación de polímeros para recubrimientos, composites, pinturas, barnices, y adhesivos.

A diferencia de otras cicloadiciones, que normalmente son reacciones irreversibles, la reacción de Diels-Alder, que es de tipo [4 + 2] entre un dieno y un dienófilo, es de naturaleza reversible, mayoritariamente por vía térmica. En el esquema siguiente se representa el mecanismo de esta reacción.

Los efectos electrónicos de los sustituyentes de dienos y dienófilos tienen una enorme influencia en esta reacción. Por norma general, grupos dadores de electrones en dienos y grupos aceptores de electrones en dienófilos suelen llevar a cinéticas más favorables. Esta es la conocida como "Diels-Alder normal" [65]. En otros casos, los grupos aceptores en dienos y los aceptores en dienófilos han dado lugar a cicloadiciones más rápidas, llamadas "Diels-Alder inversa" [66]. Conviene no confundir la

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

“Diels-Alder inversa” con la “retro Diels-Alder”, que es la reacción inversa a la Diels-Alder, o sea, la ruptura del ciclo para liberar dieno y dienófilo.

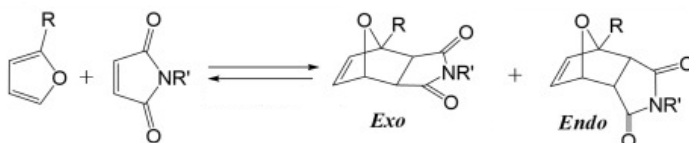


Esquema I-3. Mecanismo de la reacción de Diels Alder.

Algunos de los dienos más estudiados son: el 1,3-ciclopentadieno, el furano y el antraceno [67,68] y de entre los dienófilos destacan las maleimidas [69]. Como tendencia se están incorporando cada vez más materiales derivados de la biomasa como el ácido sórbico, ácido mucónico, mirceno, farneseno, y el eugenol y cardanol modificados, como dienos, y el anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido itacónico y ácido citracónico, como dienófilos [70].

De esta reacción se obtienen dos diastereoisómeros: el isómero *endo* (producto cinético, se forma primero) y el *exo* (producto termodinámico, se forma a temperatura mayor).

En la preparación de redes covalentes adaptables, la combinación furano/maleimida ha sido ampliamente estudiada debido al buen comportamiento del material resultante, tanto en lo que respecta al rendimiento mecánico y térmico, como en lo que respecta a propiedades avanzadas, especialmente reciclado y autorreparación. En el Esquema I-4 pueden verse los isómeros que se obtienen.

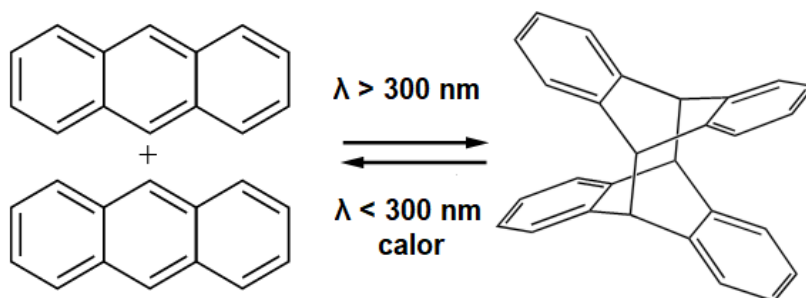


Esquema I-4. Reacción de Diels-Alder entre un derivado de furano y otro de maleimida, mostrando los dos diastereoisómeros que pueden formarse.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En 2002, Chen y col. publicaron por primera vez materiales para recubrimientos basados en furano y maleimida [71], con propiedades autorreparables sin necesidad de catalizador y con una elevada transparencia. En estos materiales a 120 °C un 30 % de los enlaces se habían desconectado, pero volvieron a conectarse al enfriar. SE comprobó que el proceso era completamente reversible sin necesitar la adición de catalizador, monómero adicional o tratamiento de la superficie del recubrimiento fracturado. Desde entonces se han descrito materiales con este aducto y epoxi [72], poliuretanos [73], polibutadieno [74], poliésteres [75], poliureas [76], polisiloxanos [77], cauchos [78], composites con grafeno [79] y otros materiales híbridos [80]. De estas combinaciones, se ha estudiado especialmente su capacidad de autorreparación, consiguiendo entrecruzamientos reversibles y con un control de la reacción sencillo.

Otras cicloadiciones reversibles menos conocidas, como las del antraceno [4 + 4] [81,82], se emplean para ajustar la temperatura a la aplicación deseada, ya que son fotoquímicas, como puede observarse en el Esquema I-5. Por ejemplo, el intervalo de temperatura en aplicaciones médicas no puede superar los 50 °C, mientras que en aplicaciones industriales puede superar los 200 °C y en este último caso las cicloadiciones de Diels-Alder no presentan problemas.



Esquema I-5. Ciclación [4+4] por vía fotoquímica del antraceno y retrociclación, por vía fotoquímica o térmica.

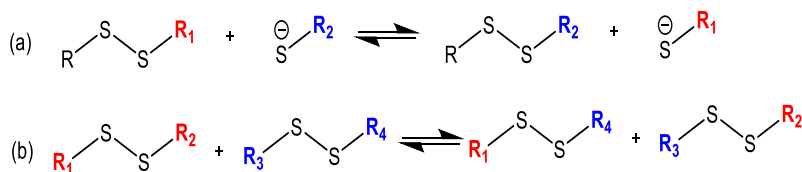
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I-3.3.3. Intercambio de disulfuros y análogos

Su activación en condiciones suaves, su rápida velocidad, su fácil control (por acidificación u oxidación) [83] y su energía de disociación (en torno a 60 kcal/mol) [84], han hecho de la reacción de intercambio de disulfuro una de las más empleadas en redes covalentes adaptables.

Los disulfuros se pueden preparar fácilmente por acoplamiento de grupos tioles, una oxidación ampliamente estudiada por las implicaciones que tiene en el estudio de enzimas y otras proteínas [85].

La reacción de intercambio puede tener lugar por dos mecanismos diferentes que se recogen en el Esquema 1.6, dependiendo de la presencia o no de tioles libres: a) una reacción de tipo S_N2 en la que un tiol desprotonado (tiolato) ataca como nucleófilo a un azufre del enlace disulfuro dando una nueva pareja tiolato-disulfuro, o b) una metátesis espontánea o estimulada entre dos enlaces disulfuro. El primer mecanismo se favorece en medio básico dado que facilita la formación del tiolato y también con agentes reductores selectivos [86] y mezclas de disolventes [87]. El segundo puede ser estimulado con altas presiones [88], ultrasonidos [89], radiación electromagnética [90], molienda [91] o un catalizador [92].



Esquema I-6. Reacción del intercambio disulfuro: (a) disulfuro- tiol (b) disulfuro-disulfuro.

La primera aplicación de esta reacción en redes covalentes adaptables fue descrita por el grupo de Tobolsky en los años 60, describiendo estas propiedades en cauchos vulcanizados [93].

También se ha trabajado incorporando enlaces disulfuro a matrices de vinílogos de poliuretanos [94] y a resinas epoxi [95], buscando un efecto

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

sinérgico que permitiera obtener un material con las propiedades del material original, y la reprocesabilidad, reparabilidad y reciclabilidad que aportan los disulfuros. La incorporación de disulfuros en vinílogos de poliuretanos supuso una significativa reducción de la energía de activación (de 94 a 51 kJ/mol) y una elevada eficiencia de autorreparación, sin pérdida de sus propiedades mecánicas. En redes de epoxi el efecto observado ha sido una mejora de las propiedades mecánicas y térmicas tras un total de cinco ciclos de reciclado mecánico, debido a la homogenización del material inducida mecánicamente, con un aumento de la resistencia a la tracción del 900 %.

Al encontrarse dentro del mismo grupo de la tabla periódica, el azufre y el selenio presentan un comportamiento parecido. La energía del enlace S-S es 240 kJ/mol y la del enlace Se-Se es 172 kJ/mol, haciendo que estos últimos sean enlaces covalentes dinámicos más sensibles [96]. Por este motivo, los materiales con enlaces diseleniuro tienen buenas propiedades vitriméricas [97]. Sin embargo, a pesar de requerir condiciones más suaves, siguen necesitando de un estímulo externo.

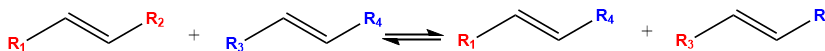
No es el caso de los ditelururos, con una energía de enlace Te-Te de 126 kJ/mol, cuyo intercambio se da sin estímulo, incluso en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente [98]. Se ha descrito la preparación de poliuretanos con enlaces Te-Te y excelentes propiedades de autorreparación [99].

1-3.3.4. Metátesis de olefinas

El descubrimiento de Karl Ziegler y Giulio Natta sobre el efecto favorecedor de las sales de algunos metales de transición en la polimerización de olefinas en condiciones de temperatura y presión bastante suaves fue un punto de inflexión en la historia de la Ciencia de Polímeros, y por ello ganaron el Premio Nobel de Química en 1963. Estos catalizadores de Ziegler-Natta no solo llevan a la polimerización de olefinas de gran interés industrial, si no también favorecen una reacción de intercambio entre

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

dobles enlaces llamada metátesis de olefinas, de gran interés sintético, [100] Este proceso de metátesis puede observarse en el Esquema I-7.



Esquema I-7. Reacción de metátesis de olefinas.

El mecanismo más aceptado para esta reacción de metátesis es el mecanismo propuesto por Yves Chauvin, basado en una secuencia de cicloadiciones/cicloversiones de tipo [2+2] entre alquenos, carbenos metálicos e intermedios de metalociclobutano [101].

Por otra parte, el desarrollo de nuevos catalizadores basados en rutenio, wolframio, tántalo, molibdeno o titanio, manejables en condiciones menos restrictivas, activos para una mayor variedad de olefinas y menos costosos ha centrado la investigación sobre esta reacción en las últimas décadas. Destacan las contribuciones de Richard Schrock y Robert Grubbs quienes, junto a Chauvin, recibieron el Premio Nobel de Química en 2015 por sus estudios sobre los catalizadores de metátesis.

En 2012, Lu y col. incorporaron por primera vez la metátesis de olefinas en redes covalentes adaptables, obteniendo materiales maleables [102]. Una de las problemáticas de los vitrímeros basados en metátesis de olefinas es que esta reacción es activa a temperatura ambiente, debido a la alta actividad catalítica del catalizador. Se vienen estudiando catalizadores latentes que necesiten un estímulo para formar la especie activa, y así poder evitar el indeseable fenómeno del *creep* a la temperatura de servicio [103].

I-3.3.5. Intercambio siloxanos y silil éteres

El enlace silil éter se posiciona como un candidato interesante para el diseño de redes covalentes adaptables vitriméricas debido a su elevada estabilidad química y térmica, así como su fácil accesibilidad y gran aplicabilidad. Se trata de un enlace entre los dos elementos más abundantes en la Tierra, el O y el Si, por lo que se encuentra muy presente

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

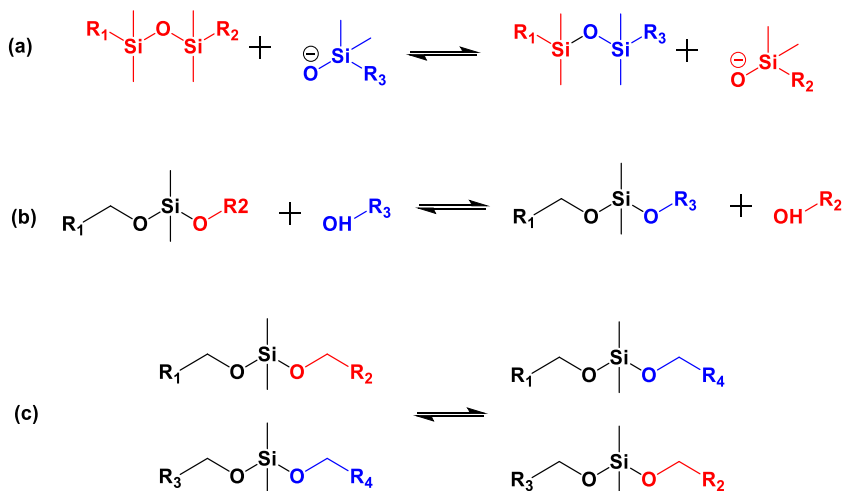
en la naturaleza. Además es, desde un punto de vista termodinámico, un enlace fuerte con una energía de disociación de 535 kJ/mol [104].

El grupo silil éter presenta una excelente estabilidad frente a la temperatura y a la oxidación, en comparación con otros enlaces dinámicos. Por ejemplo, los ésteres borónicos tienden a la deboronación [105] y los disulfuros a formar otros productos de oxidación del azufre [106]. Su mayor limitación es la presencia de grupos hidroxilo libres que, a altas temperaturas, pueden producir reacciones paralelas como la deshidratación u otras reacciones indeseables con el resto de la estructura del polímero, como la liberación de dialquilsilanol. Por otra parte, los grupos siloxano presentan una mayor resistencia química que los silil éter.

La reacción de intercambio en enlaces Si-O fue descrita por primera vez en 1954. Osthoff y col. sometieron a tensión muestras de polidimetilsiloxano (PDMS), midiendo posteriormente su relajación [107]. El resultado fue que las muestras con catalizadores ácidos y básicos relajaban, mientras que las que no tenían catalizador, no lograban hacerlo, lo cual era indicativo de que un proceso químico jugaba un papel en la relajación. En la presente década, el intercambio siloxano (especialmente en medio básico) se ha aplicado en vitrímeros [108] y otros materiales con capacidad de autorreparación [109]. Este intercambio se representa en el Esquema I-8.

Para que ocurra el intercambio silil éter es necesaria la presencia de hidroxilos libres los cuales, a su vez, limitan las aplicaciones de estos materiales a altas temperaturas. Sin embargo, en 2019, Tretbar y col. publicaron un segundo mecanismo para este intercambio, que involucra una metátesis catalizada por ácido y que, por tanto, no necesita de hidroxilos libres, aumentando considerablemente la resistencia de los materiales a la temperatura [112]. Los mecanismos de intercambio se recogen en los apartados b y c del siguiente esquema.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



Esquema I-8. Reacción del: (a) Intercambio siloxano (b) Intercambio silil éter-hidroxilo (c) metátesis de silil éter.

I-3.3.6. Transesterificación

El grupo de Ludwik Liebler en 2011 describió la posibilidad de reprocesado de termoestables conteniendo grupos éster, a los que llamó *vitrímeros*. Los grupos intercambiables en la estructura polimérica que permitían el cambio de forma eran grupos éster y la reacción responsable la transesterificación, conocida desde hacía numerosas décadas [29]. Este proceso reactivo se representa en el Esquema I-9 y es un proceso asociativo, sin pérdida de enlaces durante la transformación.



Esquema I-9. Reacción de transesterificación.

En estos primeros vitrímeros, se empleó diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y una mezcla de ácido grasos di y tricarbónicos como monómeros, siendo el acetato de zinc el catalizador utilizado. Cuando un epóxido reacciona con un ácido, el grupo formado es un β-hidroxiéster, que presenta un intercambio más favorable que los grupos ésteres sencillos. Más adelante, el acetato de zinc ha ido siendo sustituido por

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

triazabicyclodeceno (TBD), trifenilfosfina, octoato de estaño (II), 1-metilimidazol y 2-metilimidazol, en busca de una transesterificación más rápida de estos materiales obtenidos por reacciones de epoxi-ácido o epoxi-anhídrido, que son los dos tipos de vitrímeros más estudiados, pero sus relajaciones siguen siendo demasiado lentas. Aun así, se han propuesto formulaciones de este tipo para obtener materiales con aplicaciones en automoción, energía y medicina [36,110]. La transesterificación continúa siendo la reacción de intercambio más empleada en vitrímeros, por la gran variedad de monómeros posibles, sus fáciles modificaciones y la posibilidad de obtenerlos de fuentes renovables [111].

La concentración del catalizador tiene un gran efecto en la relajación y en el reprocesado de los materiales, pero sobre todo en si el material tiene características vitriméricas o no. El grupo de Liebler demostró que en materiales epoxi-anhídrido (con una proporción final 1:1 de grupos éster/hidroxilo), con una concentración 0.1 % de acetato de zinc no se observaban propiedades vitriméricas, pero sí con una concentración superior al 5 % [112].

Sin embargo, el uso de catalizadores externos puede acarrear problemas de corrosión, toxicidad y envejecimiento en los materiales [113], además de catalizar reacciones secundarias de aceleración cuando estos materiales son reprocesados, ya que se necesitan temperaturas por encima de los 150 °C y pueden provocar problemas de heterogeneidad si la carga del catalizador supera la solubilidad de éste en la formulación [114]. La transesterificación no requiere de catalizador para tener lugar, pero sí para llegar a velocidades de relajación que permitan aplicar de manera práctica los materiales [115].

Como alternativa a los problemas de usar un catalizador añadido, que puede experimentar exudado durante el proceso, se han planteado dos alternativas para activar esta reacción: el de un catalizador interno y el de participación de grupo vecino (NGP). La diferencia entre ambos

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

mecanismos es sutil, por lo que Guerre y col. [116] sugieren dos ejemplos para diferenciarlos. Como ejemplo de catalizador interno propone un trabajo de Altuna y col. [117] en el que amins con actividad catalítica para la transesterificación se enlazaron covalentemente a la red polimérica del material. Como ejemplo de participación de grupo vecino propone un trabajo de Han y col. [118], en el que se emplean monómeros ricos en hidroxilos (como glicol o epóxidos hiperramificados), los cuales crean un entorno más polar para estabilizar las especies iónicas intermedias y con ellas el estado de transición de la reacción. Conviene destacar que la estrategia de participación de grupo vecino fue incorporada en vitrímeros por primera vez en 2015, por Guan y colaboradores, en dioxaborolanos [24].

I-3.3.7. Intercambio de ésteres borónicos y metátesis dioxaborolanos

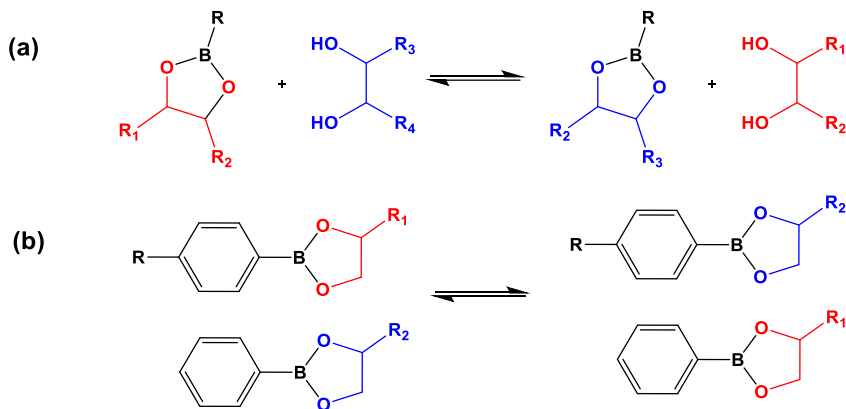
La reacción entre ácidos borónicos y alcoholes ha sido estudiada por el fácil control de su reversibilidad modificando el pH y la concentración de etanol del medio [119,120]. El enlace B-O presenta una elevada energía de disociación (519 kJ/mol) y su reacción de intercambio puede controlarse desde ser prácticamente nula hasta adquirir velocidades muy rápidas empleando la estrategia de participación de grupos vecinos [121]. Por el contrario, los materiales con boro suelen ser sensibles a la humedad, disolventes próticos, disoluciones acuosas ácidas y básicas fuertes y oxidantes como el aire, dando un fenómeno conocido como deboronación [122].

Estos enlaces han sido empleados en la preparación de *covalent organic frameworks* (COFs) [123], polímeros supramoleculares [124], materiales autorreparables [24] y en redes covalentes adaptables. También se han utilizado las boroxinas, producto de la condensación de los ácidos bóricos [125].

La primera aplicación de esta reacción en polímeros dinámicos fue estudiada por Cromwell y col. en 2015 [24]. Al igual que en el caso de los silil éteres, la reacción se creía que solo podía darse en presencia de

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

hidroxilos libres, sin embargo, en 2017 Röttger y col. describieron la metátesis de dioxaborolanos [126]. Esta reacción no necesita catalizador ni temperaturas elevadas (60 °C) y la ausencia de hidroxilos libres impide reacciones paralelas, otorgando resistencia térmica al material. En el Esquema I-10 se representan los intercambios en presencia de hidroxilos libres (a) y por metátesis (b).



Esquema I-10. Reacción del: (a) Intercambio éster borónico-dioles (b) Metátesis de dioxaborolanos.

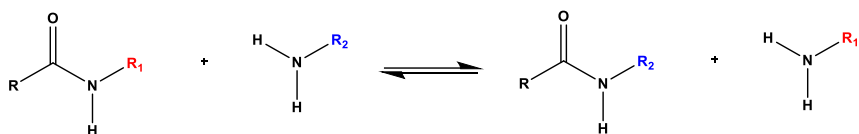
I-3.3.8. Transaminación de amidas y uretanos vinílicos

En busca de una reacción de intercambio análoga a la transesterificación, se han estudiado otros derivados de ácido carboxílico como son las amidas. La formación de este grupo funcional está más favorecida termodinámicamente que la formación del éster, facilitándose la preparación de materiales de poliamida, a la vez que se dificulta su descomposición e hidrólisis. Sin embargo, las amidas son menos reactivas que los ésteres, precisando de catalizadores para que ocurra el intercambio (transamidación), que son sensibles en muchos casos al aire y a la humedad, e incompatibles con otros grupos funcionales.

En 2022, Pettazzoni y col. prepararon materiales vitriméricos basados en amidas y aminas libres (Esquema I-11), cuyo intercambio venía catalizado

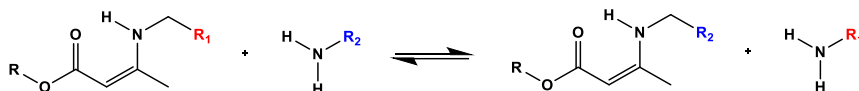
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

por el ácido bórico, poco tóxico y sostenible, con buena estabilidad térmica incluso por encima de los 300 °C) mostrando buena reprocessabilidad [127].



Esquema I-11. Reacción de transamidación entre amidas y aminas.

Mucho más estudiado ha sido el uso de uretanos vinílogos, sintetizados a partir de ésteres de acetoacetato en presencia de aminas. El comportamiento dinámico de este grupo en moléculas de bajo peso molecular fue demostrado en 1977 [128], no siendo hasta 2015 cuando se emplearon en redes covalentes adaptables por el grupo de Du Prez. En este primer trabajo, se prepararon uretanos vinílogos por reacción entre ésteres de acetoacetato en presencia de un exceso de amina y sin catalizador. Por encima de 100 °C experimentaban esta transaminación, llegando a cortos tiempos de relajación (85 segundos a 170 °C) y pudiendo ser reciclados mecánicamente sin pérdida de sus propiedades. La reacción de intercambio puede verse en el Esquema I-12.



Esquema I-12. Reacción de transaminación entre uretanos vinílogos y aminas.

Aunque no es necesario un catalizador para que ocurra la reacción de intercambio, ésta se puede acelerar por vía ácida y básica, tal y como demostraron Denissen y col. al comparar el efecto del p-TsOH, DBTDL y TBD respecto a esos mismos materiales sin catalizador. Se establecieron tres mecanismos: mediante un intermedio de iminio en medio ácido prótico, mediante adición de Michael en medio básico y por activación del carbonilo en medio ácido aprótico [129].

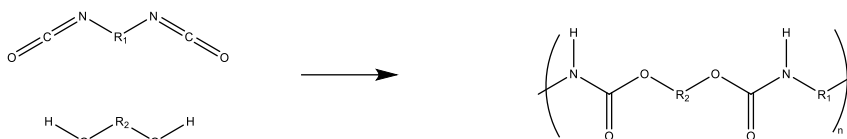
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Una de las limitaciones de estos materiales es la formación de agua en la condensación entre el éster de acetoacetato y la amina, pudiendo este subproducto dar problemas de formación de burbujas en el material o de reacciones paralelas. Por ello se ha propuesto otro método de preparación de uretanos vinílogos reemplazando los ésteres de acetoacetato por ésteres de alquino, reacción en la cual no se produce agua. Además, la mayor reactividad de los ésteres de alquino permite emplear aminas menos reactivas que en la preparación por policondensación no podían ser utilizadas [130].

I-3.3.9. Transcarbamoilación

Los poliuretanos o policarbamatos (PUs o PURs) son uno de los polímeros más empleados a nivel mundial, con una producción anual que representa el 5.5 % de la producción mundial de polímeros en 2022 [12].

El método más empleado, descubierto en 1937 por Otto Bayer [131], se basa en la reacción entre un poliisocianato y un polioliol, en presencia de un catalizador o activación mediante luz ultravioleta [132] (Esquema I-13).



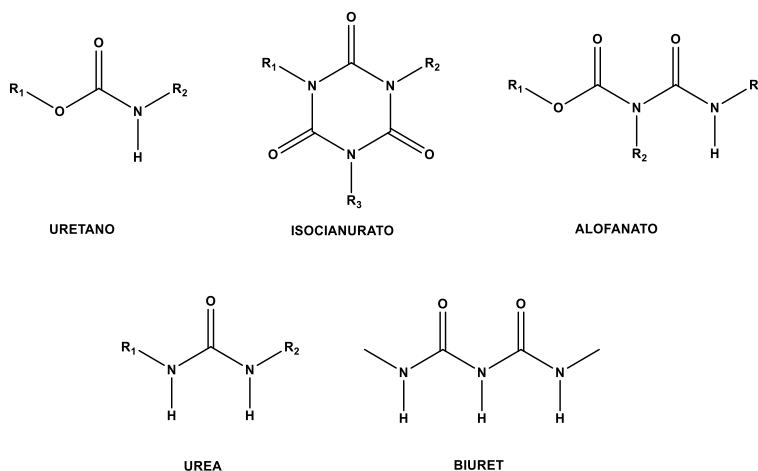
Esquema I-13. Método usualmente empleado para la preparación de poliuretanos.

Esta reacción puede llevar a diferentes subproductos como isocianuratos, alofanatos, ureas y biurets, que pueden afectar las características del material y que vienen representados en el Esquema I-14.

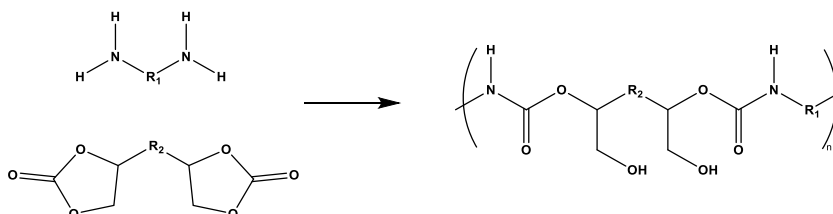
Además de la aparición de estos grupos no deseados, la toxicidad de los isocianatos y una legislación cada vez más restrictiva con ellos, han obligado a buscar alternativas de poliuretanos obtenidos a partir de otros monómeros (*non-isocyanate polyurethanes*, NIPUs). Estos fueron descritos por vez primera en 1957 por Elizabeth Dyer y Harvey Scoot, preparándose a partir de poliaminas y carbonatos cíclicos [133], tal y como

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

se representa en el Esquema I-15. Como puede verse, mediante esta vía se obtienen hidroxiuretanos.



Esquema I-14. Producto y subproductos de la adición de un alcohol a un isocianato.

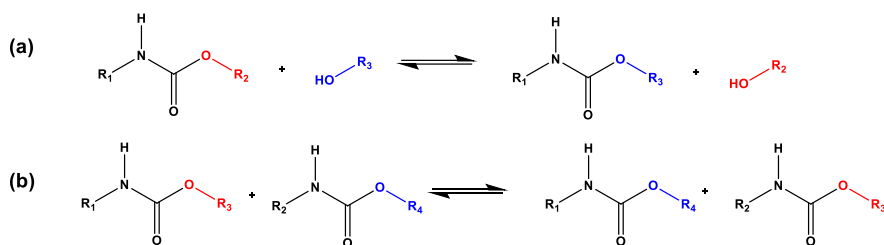


Esquema I-15. Obtención de NIPUs por policondensación de aminas y carbonatos cíclicos.

El estudio de los poliuretanos como redes poliméricas dinámicas empezó en 2015, con el trabajo de Fortman y col. [27], si bien la relajación de poliuretanos con hidroxilos libres había aparecido ya descrita en 1956 [134]. Fortman empleó polihidroxiuretanos (PHU, poliuretanos con hidroxilos libres) preparados por reacción de carbonatos cíclicos y aminas. El resultado, tras un largo reciclado mecánico, fue una recuperación de parte del rendimiento mecánico del material, pero no una recuperación total.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En presencia de hidroxilos, predomina el mecanismo asociativo, mientras que en ausencia de hidroxilos y DBTDL, predomina el disociativo. Este mecanismo disociativo fue sugerido por Zheng y col. en 2016, preparando materiales con una cantidad controlada de hidroxilos libres, y observando que la relajación era independiente de esta variable [135]. Este mecanismo lleva a una mayor recuperación del rendimiento mecánico [136]. El DBTDL también puede ser introducido en la red de espumas de poliuretanos por impregnación, otorgándole reprocesabilidad [137]. Los mecanismos asociativo y disociativo vienen representados en el Esquema I-16.



Esquema I-16. Reacción de la: (a) Transcarbamoilación iniciada por hidroxilos (asociativa) (b) Transcarbamoilación catalizada por DBTDL (disociativa).

Debido a la existencia de enlaces por puente de hidrógeno, el entorno químico en el cual se encuentra el grupo uretano tiene una gran influencia en la cinética de la reacción de intercambio. En este contexto, en busca de intercambio más rápido y sin los problemas de los compuestos organometálicos de estaño (IV) como el DBTDL (tóxicos y sometidos a una legislación cada vez más restrictiva por ello [138]), las estrategias de catálisis interna y de la participación de grupo vecino se han posicionado como una alternativa interesante. Se ha estudiado el efecto catalítico de una amina terciaria en posición β al nitrógeno del uretano en materiales sin catalizadores libres [27] y también en posición β al átomo de oxígeno de este grupo [139]. También se ha estudiado el efecto catalítico interno de oximas incorporadas, obteniéndose energías de activación de tan solo 28 kJ/mol, y pudiendo reciclar el material en condiciones suaves (a 120 °C, en 30 minutos) [140]. Se ha visto, que la incorporación de benzoxazinas en la red no tiene efecto catalítico directo, pero sí los grupos fenoles libres tras

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

su polimerización por apertura de anillo. De esta manera Wen y col han podido reciclar poliuretanos a temperaturas más bajas y tiempos cortos (a 130 °C en 10 minutos) [141].

También se ha probado el efecto de incorporar otras reacciones de intercambio más activas, y se han descrito poliuretanos que incluyen en el proceso de relajación el intercambio de ureas, la transesterificación, el intercambio de iminas, el intercambio de disulfuros y el de ésteres borónicos [142]. Sin embargo, con esta última estrategia no siempre se ha conseguido un efecto sinérgico favorable. Por ejemplo, Lee y col. prepararon una base de Schiff con grupos imina y disulfuro en su estructura, a partir de cistamina y vainillina, para ser empleados en la preparación de poliuretanos vitriméricos. Los tiempos de relajación y las energías de activación en este caso fueron muy similares a los de los materiales preparados a partir de bases de Schiff con imina y sin disulfuro, y con disulfuro y sin imina, las cuales habían sido empleadas como control [143].

I-4. Politiuretanos

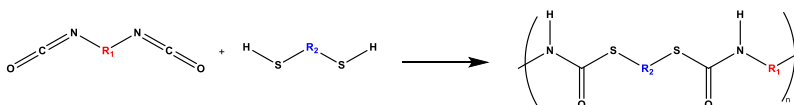
Los poliuretanos o politiocarbamatos (PTUs) son los análogos de los poliuretanos con azufre.

I-4.1. Preparación

La preparación habitual de estos materiales se hace mediante un mecanismo de policondensación. En polímeros lineales la policondensación da una gran dispersión de pesos moleculares, llegándose a valores altos de peso molecular sólo cuando la conversión es prácticamente completa. Sin embargo, la policondensación da materiales bastante homogéneos cuando se trata de redes de PTU.

El método de preparación más empleado de politiuretanos es la policondensación de tioles con isocianatos tal y como se representa en el Esquema I-17.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

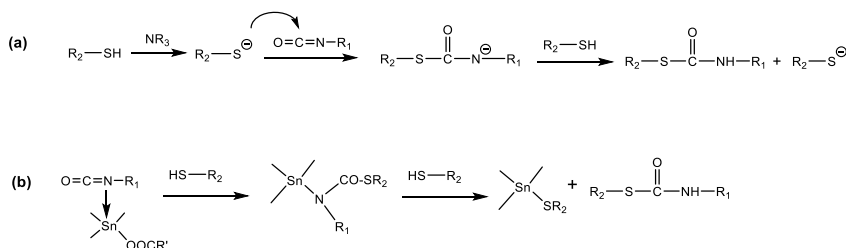


Esquema I-17. Preparación de politiouretanos por policondensación de tioles e isocianatos.

Dependiendo de la funcionalidad del tiol y del isocianato se pueden presentar los siguientes casos:

- Un monotiol y un monoisocianato darían una molécula discreta, al igual que un monotiol y un diisocianato o un ditiol y un monoisocianato.
- Un ditiol y un diisocianato darían un polímero lineal termoplástico.
- Funcionalidades mayores darían un termoestable, y dependiendo de la cantidad de catalizador, una red covalente adaptable.

El tipo de catalizador usado, ácido o básico lleva a mecanismos de reacción algo distintos. Los catalizadores básicos activan el tiol formando el tiolato, que ataca nucleofílicamente al carbono electrófilo del isocianato. Por otra parte, los ácidos de Lewis se coordinan con los pares de electrones libres del oxígeno o el nitrógeno de isocianato, activándolos y pudiendo ser atacados por nucleófilos más débiles como el tiol neutro tal y como puede verse en el Esquema I-18 [144].



Esquema I-18. Mecanismos propuestos para la formación de politiouretanos catalizada por base (a) y por ácidos de Lewis (b).

Como bases se han descrito el uso de aminas terciarias como el terc-butoxido de potasio (tBuOK), trietilamina (TEA) o amidinas como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) o 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) [145,146]. Sin embargo, por la facilidad de formación del tiolato y su

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

elevada nucleofilia, la reacción una vez empezada es excesivamente rápida y difícil de controlar. Para controlar la reacción se opta por dos estrategias, o bien reducir la cantidad de catalizador [145], lo cual puede llevar a una conversión baja de la reacción, o bien el uso de bases liberadas tras un estímulo (normalmente calor o luz). Se ha descrito el uso de sales de ácido fenilgloxílico con diversas bases como ciclohexilamina, piperidina, DBU, DBN y 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), las cuales descomponen fotoquímicamente, liberando las aminas [147].

También se han usado sales de tetrafenilborato de 1-metilimidazol (1MI), 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), DBU, DBN y triazabicyclodeceno (TBD), las cuales térmica y fotoquímicamente liberan la base [148]. Otra opción es el uso de bases encapsuladas, como el LC-80, que libera 1-MI al ser calentada [149].

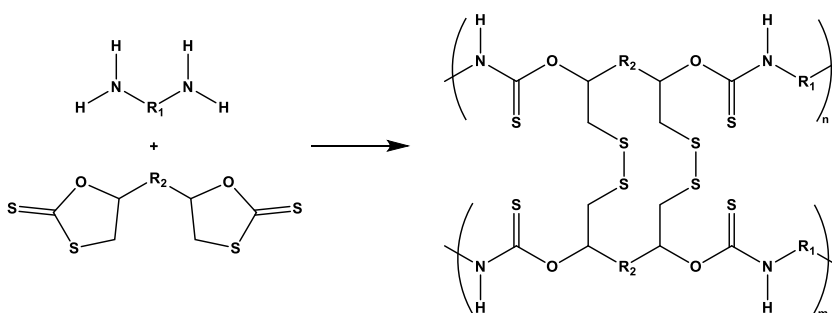
La vía ácida predomina debido a su mayor facilidad de control, aunque da redes menos homogéneas que la básica. Como ácido destaca el dilaurato de dibutylestano (DBTDL) [154-156], sin embargo, su uso se está reduciendo debido a los efectos tóxicos del estaño (IV) [138].

El uso de isocianatos conlleva serios problemas ambientales y de sostenibilidad. Para empezar, su método de preparación industrial se basa en la fosgenación de aminas con fosgeno (un gas tóxico que se ha llegado a emplear como arma química), produciendo cloruro de hidrógeno [153]. Además, los grupos isocianato son muy sensibles a la humedad, y de por sí, tóxicos para los seres humanos y el medio ambiente [154]. Es por ello que se están buscando métodos sintéticos de poliuretanos libres de isocianatos.

La alternativa más prometedora es la policondensación de aminas con cicloditiocarbonatos, dando polimercaptotiuretanos libres de isocianatos (NIPTUs) [155]. Los cicloditiocarbonatos pueden sintetizarse fácilmente tratando grupos epoxi con disulfuro de carbono, en condiciones suaves si se añaden haluros metálicos como catalizadores (principalmente bromuro de litio) [156]. La reacción entre el ciclo y las aminas también se da en

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

condiciones suaves, tal y como describieron Endo y col. [157]. Los grupos tioles libres pueden autooxidarse, tal y como se puede apreciar en el Esquema I-19, aumentando el entrecruzamiento de la red y mejorando las propiedades químicas y mecánicas del material. Esta autooxidación puede verse favorecida por un acoplamiento vía radical iniciado por el 2,2-azobisisobutilnitrilo (AIBN) [158]. Como principal problema de la preparación de NIPTUs es la purificación del cicloditiocarbonato y la formación de los enlaces disulfuro que dificultan obtener una estructura bien definida.

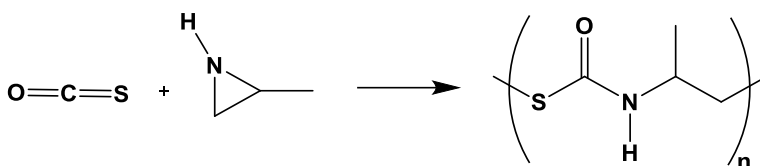


Esquema I-19. Preparación de polimercaptotiuretanos por policondensación de una amina con un cicloditiocarbonato.

Para obtener estructuras bien definidas, libres de uniones disulfuro, se ha propuesto un tercer método de preparación de poliuretanos, basado en la copolimerización de la 2-metilaziridina y sulfuro de carbonilo, un método que no requiere de catalizador y que se da a temperatura ambiente e incluso a 1 atm de presión [159] (Esquema I-20). El sulfuro de carbonilo es un gas contaminante procedente de volcanes y de la industria, y su empleo como comonomero para obtener polímeros con azufre es la principal estrategia de revalorización [160]. Por el método de polimerización utilizado, los materiales preparados por este método presentan como subproductos ciclos que, junto a los heteroátomos, permiten una coordinación selectiva de cationes de metales pesados, especialmente plomo, que son liberados al calentarse por encima de 200 °C, lo que también provoca la despolimerización del material [161]. Es preciso

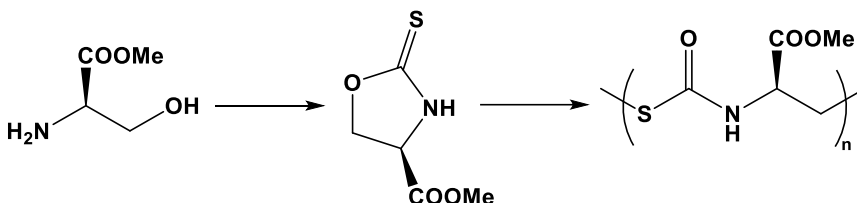
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

comentar que este método sintético presenta muy poca versatilidad, ya que solo pueden obtenerse etilen tiouretanos.



Esquema I-20. Preparación de politiouretanos por copolimerización de sulfuro de carbonilo y 2-metilaziridina.

Por último, se ha descrito un cuarto mecanismo para la preparación de politiouretanos, basado en la apertura de anillo de un derivado del aminoácido L-serina, que se recoge en el Esquema I-21. Al ser la L-serina un aminoácido ópticamente activo, el polímero obtenido también presenta actividad óptica. La L-serina se convierte en una 1,3-oxazolidina-2-tiona que puede polimerizarse catiónicamente con triflato de metilo por el mecanismo de apertura de anillo [179]. Se han obtenido politiouretanos con actividad óptica (rotación específica $-223,3^\circ$) y peso molecular controlado (peso molecular promedio de 13.300 Da) [162].



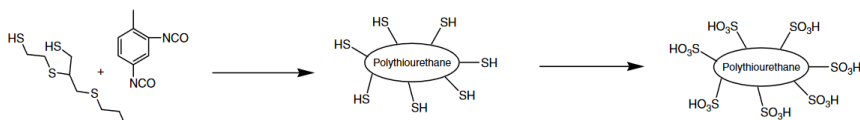
Esquema I-21. Síntesis de politiouretanos con actividad óptica a partir del aminoácido L-serina.

I-4.2. Aplicaciones

Los politiouretanos han sido utilizados como catalizadores sólidos con características ácidas [163]. Esta preparación involucra dos pasos: la preparación del PTU con exceso de grupos tioles, y la oxidación de éstos a grupos sulfónicos, como se observa en el Esquema I-22. El resultado fue un material que presentaba mayor acidez que los catalizadores ácido-

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

sólidos más frecuentes (Nafión y Amberlite-15), y que fue empleado en la acetilación de alcoholes con anhídrido acético y la síntesis de bases de Schiff a partir de compuestos carbonílicos y aminas, todo ello sin disolvente, en tiempos cortos y a temperatura ambiente, obteniendo elevados rendimientos. También fue recuperado y reutilizado en cinco ciclos, manteniendo sus buenas características.



Esquema I-22. Ruta sintética de la preparación de un catalizador sólido ácido basado en politiuretanos.

Los PTUs también se han utilizado en aplicaciones biomédicas, especialmente odontológicas [164–168]. Se ha descrito que la incorporación de oligómeros de politiuretano a matrices de metacrilato aumenta la resistencia al impacto [169,170], algo que se requiere en este tipo de materiales, sometidos al movimiento y fuerzas de mordida. También aumenta el grado de conversión, debido al retraso de la gelificación y vitrificación originada por el exceso de grupos tiol [171]. Este aumento en la conversión lleva a una menor citotoxicidad [172] y a una menor absorción de agua y solubilidad [173,174]. Sin embargo, estos oligómeros aumentan la viscosidad del material, dificultando su manejabilidad [175].

Una de las limitaciones del uso de polímeros orgánicos en aplicaciones ópticas es su bajo índice de refracción ($n < 1,6$) y elevada pérdida óptica debido a la absorción infrarroja de los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno [176]. La incorporación de azufre es una de las estrategias empleadas para aumentar este índice de refracción, por lo que los politiuretanos son buenos candidatos para ser usados en este tipo de aplicaciones, ya que presentan un alto índice de refracción ($1,6 < n < 1,8$) y una elevada transparencia [177]. Jia y col. han estudiado las propiedades

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

ópticas de redes de poliuretanos preparados a partir de diferentes monómeros comerciales, destacando la combinación 3-bis((2-mercaptoetil)tio-1-propanotiol (GST)/2,4-toluen diisocianato (XDI) con un índice de refracción de 1,6559 [178].

Por sus propiedades ópticas, su insolubilidad en agua y su rendimiento térmico y mecánico, los poliuretanos han sido descritos como matrices poliméricas para nanocomposites ópticos, empleados en filtros, lentes, reflectores, guías ópticas, adhesivos ópticos y films antirreflejantes [179]. En estos composites, el tamaño de los dominios inorgánicos es un factor importante, debiendo tener un diámetro inferior a una décima de la longitud de onda de la luz visible (400-800 nm) para evitar la dispersión de Rayleigh y obtener materiales transparentes. Otro factor a tener en cuenta es la cristalinidad de los dominios inorgánicos, ya que los dominios amorfos originan índices de refracción más bajos. Finalmente, deben existir interacciones entre la matriz y los dominios inorgánicos. Como dominios inorgánicos se han probado TiO_2 [180], ZrO_2 [181], ZnS [182], PbS [183], y silsesquioxanos (POSS) [184]. En esos composites se ha obtenido índices de refracción entre 1,6 y 1,8, destacando el PbS con índices superiores a 2. Además, los dominios pueden aportar otras propiedades al material, como, por ejemplo, resistencia a la corrosión en el caso del TiO_2 .

También se encuentran publicaciones sobre composites de poliuretanos con otras finalidades distintas, por ejemplo, composites con nanopartículas de CdS para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de un alcohol [185], con fibras de carbono para mejorar las propiedades mecánicas [125], con nanotubos de carbono para mejorar la conductividad térmica [186], con nanopartículas de fosfaceno, para aumentar la retardancia de llama [187], o nanopartículas de ZnO para reducir la adhesión de microorganismos [188]. También se han sintetizado nanopartículas de poliuretanos para ser dispersadas en diferentes matrices, con aplicaciones de cromatografía y cristales fotónicos [189].

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I-4.3. Poliuretanos vitriméricos

La primera publicación en la que se describe la reacción entre tioles e isocianatos para dar grupos tiuretanos data de 1961 [190], pero la primera aplicación de esta reacción en redes covalentes adaptables no fue publicada hasta 2019, por el grupo del profesor Torkelson [145]. En este trabajo probó el carácter dual (asociativo/disociativo) de la reacción, además de reprocesar materiales de diversas estequiometrías sin perder propiedades mecánicas y recuperar tioles tras solvólisis con metanol.

La reacción de intercambio en la que se basa este comportamiento, la *trans*-tiocarbamoilación, fue demostrada prácticamente de forma simultánea por nuestro grupo [152]. Se prepararon dos compuestos modelo con grupos tiuretano a partir de monotioles y monoisocianatos sencillos y comerciales, y se calentaron en solución en presencia de DBTDL. La mezcla resultante fue analizada por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas, observándose la aparición de cuatro picos que correspondían a los dos tiuretanos originales y a los dos productos esperados del intercambio (Figura I-6). Esta reacción tenía lugar sin la presencia de grupos tiol libres y en un principio se creyó que transcurría por un mecanismo asociativo, puesto que no pudieron detectarse productos de disociación.

En ese mismo año, el grupo de Bowman publicó un estudio mecanístico más detallado, demostrando un mecanismo asociativo ante bases mediante el ataque del tiolato al carbono del carbonilo y regeneración del tiuretano y el tiolato [146] y un mecanismo disociativo ante nucleófilos, con el ataque de éstos al carbono carbonílico y regeneración del tiolato y el isocianato, tal y como viene recogido en el Esquema I-23. En el artículo se recoge también la preparación de diversos materiales y su reciclado mecánico con buenos resultados.

También se ha estudiado la combinación de redes de poliuretanos y de poliuretanos, con aplicaciones en autorreparación [191]. Debido a la naturaleza del azufre como ligando, se han incorporado cationes de

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

metales de transición, como el cobre para obtener mejores propiedades vitriméricas por la interacción no covalente metal-ligando [192].

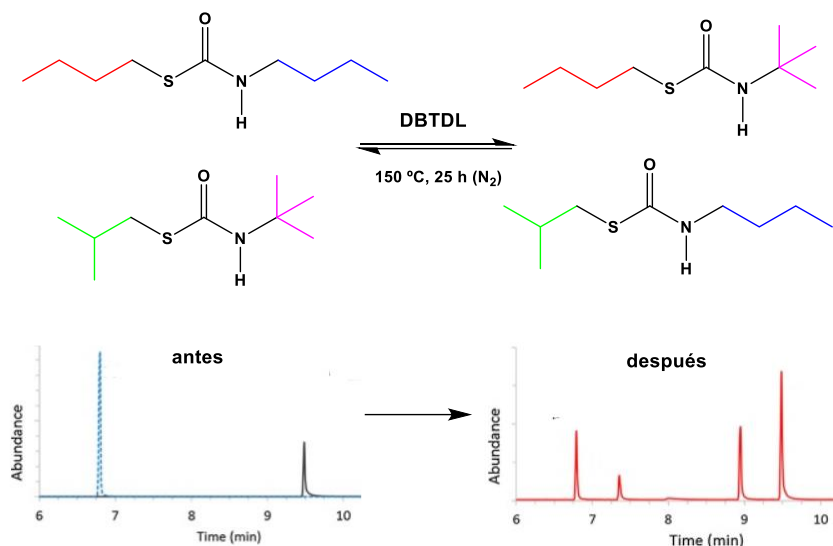
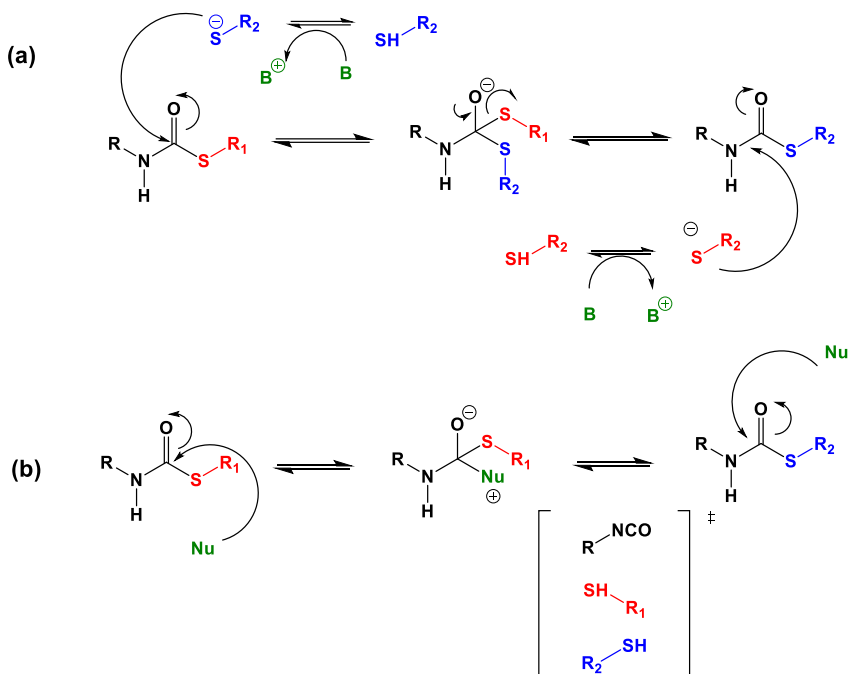


Figura I-6. Demostración de la reacción de *trans*-tiocarbamoilación, mediante cromatografía de gases con compuestos modelo.

Por otra parte, no solo el catalizador sino su concentración afecta de forma significativa el proceso de relajación. En nuestro grupo, se estudió el efecto de la concentración de DBTDL en las propiedades vitriméricas de poliuretanos pudiéndose constatar la notable aceleración de la relajación con el aumento de la concentración. Así, al cuadruplicar la concentración de DBTDL en la muestra el $\tau_{0.37}$ pasó de 126 a 20 minutos en ensayos a 180 °C [152]. Un efecto similar pudo ser observado al utilizar tetrafenilboratos de amonio, reduciéndose el $\tau_{0.37}$ de 1,3 minutos con 0,05 % en moles de la sal del DBU a 0,5 minutos a 0,10 % molar, también a 180 °C. Por otra parte, se estudió el efecto de la basicidad de la amina en los tiempos de relajación de los materiales, mostrando tiempos más bajos para la sal del DBU (1,3 minutos, $pK_a = 13,5$) y los más altos en la del 1MI (superior a 1 hora, $pK_a = 11,9$). También se puso de manifiesto el efecto positivo del anión tetrafenilborato, al comparar la relajación del material preparado con 1MI y con la sal del 1MI [148].

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



Esquema I-23. Mecanismo de la trans-tiocarbamoilación: (a) asociativo, ante una base fuerte (b) disociativo, ante un nucleófilo fuerte.

I-5. Aplicaciones de los vitrímeros

I-5.1. Reciclado y reprocesado

La gran ventaja de los vitrímeros sobre los termoestables es la capacidad de ser reciclados. Al ser calentados por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) o en algunos casos por encima de la T_v (si ésta es mayor) las reacciones de intercambio se activan, cambiando la topología de las redes sin variar el grado de entrecruzamiento. En esta situación el material se comporta como un fluido, permitiendo cambiar su forma al igual que los termoplásticos. Al enfriar, conserva la nueva forma dada y mayoritariamente conserva sus propiedades mecánicas.

En el reciclado mecánico se emplea además de temperatura, presión (Figura I-7). La presión no solo aumenta la superficie de contacto entre los trozos de material a reciclar, si no que se ha visto que también tiene un efecto positivo sobre algunas reacciones de intercambio, como la

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

transesterificación [193]. Sin embargo, el tiempo de prensado no tiene efecto sobre las propiedades mecánicas, tal y como demostraron Hubbard y col. En este trabajo también estudiaron el papel de la concentración de catalizador en las propiedades del material reciclado y comprobaron que mayores concentraciones aumentan la reciclabilidad y reprocesabilidad del material. El aumento del también llevó a una reducción del grado de entrecruzamiento, manifestado en una reducción de la temperatura de congelación topológica, T_v , que fue atribuido a reacciones de degradación que no fueron detectadas en muestras sin catalizador [194]. Sin embargo, en nuestro grupo de trabajo, el aumento de DBTDL redujo el tiempo de relajación de la tensión, y del valor de T_v , pero mantuvo inalterada la $T_{\tan \delta}$ concluyendo que el material no sufría degradación durante el reciclaje [156].

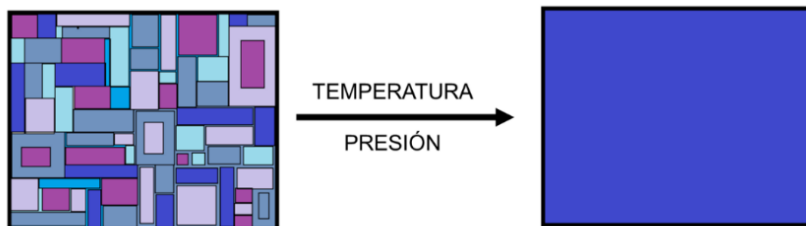


Figura I-7. Representación del efecto de la temperatura y presión en el reciclado de materiales vitriméricos. Trozos de material, al ser calentados hasta el estado fluido, forman una única pieza. En el proceso debe haber una pérdida mínima de las propiedades mecánicas del material inicial.

I-5.2. Autorreparación y autosoldado

Defectos de fabricación, un mal uso o un esfuerzo prolongado o cíclico pueden causar pequeños daños en el material muchas veces incompatibles con su aplicación. Los materiales con capacidad de autorreparación (en inglés, *self-healing*) son aquellos que sin intervención mecánica pueden reparar estos pequeños daños, aumentando considerablemente su vida útil.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los materiales autorreparables, relacionados conceptualmente con los materiales autosoldables, empezaron a desarrollarse en la década de los 50 del siglo pasado. Cuando lo que se une son dos partes de un mismo material, hablamos de materiales autorreparables (*self-healing*) y autosoldables (*self-welding*). La diferencia entre ambas es que en materiales autorreparables se busca reparar pequeños defectos de fabricación del material o derivados de su uso como, por ejemplo, ciclos de fatiga, mientras que en autosoldables la superficie a unir es mayor. En ambos casos se busca que el material resultado conserve la mayor parte de las propiedades mecánicas del material original.

Detrás del fenómeno de la autorreparación (igualmente del autosoldado) puede haber elementos físicos, como la difusión entre cadenas, morfologías de fases separadas, efectos de memoria de forma o efectos de nanopartículas superparamagnéticas. Sin embargo, ambos pueden ser fruto también de un fenómeno químico, como la formación de enlaces covalentes, de radicales libres o la presencia de enlaces dinámicos. Asimismo, es posible la combinación de ambos tipos de fenómenos [195].

Además, estos materiales pueden clasificarse según si la reparación requiere de un agente externo (extrínseco) o viene producida desde la propia estructura del material (intrínseco), activada por un estímulo externo. Según si necesita un estímulo externo o no, también pueden clasificarse en autónomos y no autónomos [196].

Las redes covalentes adaptables pueden comportarse como materiales autorreparables basados en un fenómeno químico, intrínsecos y no autónomos, al requerir de estímulo externo. La reacción del Diels-Alder ha sido una de las más estudiadas, por su facilidad de control térmico [197]. Se han estudiado sistemas furano-maleimida, antraceno-maleimida, fulveno-ácido dicloromaleico, cianoolefina-ácido dicloromaleico y otros basados en ciclopentadieno [198]. Ya en la primera aplicación de la reacción de Diels-Alder en materiales poliméricos, en 2002, se estudiaban las propiedades de autorreparación de un sistema furano-maleimida que

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

mostraba una conexión del 30 % a 120 °C, y una posterior desconexión casi total.

También se han estudiado materiales autorreparables basados en otras reacciones, como, por ejemplo, el intercambio de disulfuros. Se ha demostrado que materiales de polidimetilsiloxano (PDMS) con enlaces disulfuro incorporados eran capaces de autorrepararse en un amplio intervalo de temperaturas (de - 40 a 25 °C), en disoluciones salinas y de ácido y bases fuertes. La eficiencia máxima se logró a temperatura ambiente: 93 % tras 10 minutos [199].

1-5.3. Adhesión

Los adhesivos son una gran familia de materiales con aplicaciones en todos los campos tecnológicos. Entre ellos se pueden citar las resinas epoxi, adhesivos anaeróbicos, acrílicos, poliuretanos y resinas de alta temperatura como fenólicas, siliconas y bismaleimidadas. Dentro de esta familia, los vitrímeros empiezan a tener un papel cada vez más destacado gracias a tener una máxima superficie de contacto debido a su naturaleza fluida previa al curado, enlazarse covalentemente a la superficie y ofrecer una adhesión reversible. Este efecto se representa en la Figura I-8. El poder adhesivo es directamente proporcional a la concentración de enlaces dinámicos, su energía de enlace y su cinética. Como ejemplo, en nuestro grupo hemos estudiado formulaciones de DGEBA – anhídrido, catalizado por bases orgánicas (TBD y 1MI), y con anhídrido glutárico y glicerol como agentes de curado, como adhesivo en uniones de un mismo y distintos materiales. Estas uniones mostraron una resistencia similar a la de formulaciones adhesivas comerciales; además de ser reversibles: las uniones fueron despegadas y pegadas, volviendo a mostrar una gran eficiencia de adhesión [200].

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

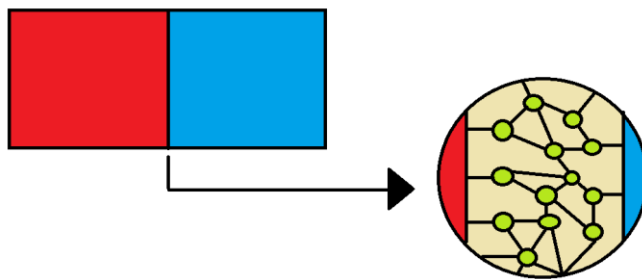


Figura I-8. Representación del efecto adhesivo en vitrímeros.

I-5.4. Memoria de forma

Se definen como polímeros con memoria de forma (SMPs) aquellos polímeros capaces de mantener una forma temporal hasta que reciben un estímulo externo, como la temperatura, la radiación [201–204], la presión [205], disolventes o humedad [206], cambios de pH [207], campos eléctricos [208] o magnéticos [209], momento en el cual recuperan su forma original. Se trata de un tipo de los llamados polímeros inteligentes, aquellos capaces de responder (no solo mecánicamente) a un estímulo. La memoria de forma no es una propiedad intrínseca del material, si no una combinación de tres factores: estructura, morfología y tratamiento térmico.

Además de por el tipo de estímulo al que responden, se pueden clasificar según la naturaleza de la transición en irreversibles para la fabricación de tubos y embalajes termocontraíbles, bisagras autodesplegables y utensilios de cirugía [210] o reversibles (dos pasos) [211]. Estos últimos, a su vez, pueden clasificarse según puedan memorizar una (con aplicación en polímeros semicristalinos [212] y de cristal líquido [213]) o varias formas temporales, los cuales abren la puerta a aplicaciones avanzadas muy diversas en ámbitos como la robótica [214], la cirugía [215] o la ingeniería aeroespacial [216]. Los vitrímeros son una interesante línea de investigación en la búsqueda de nuevos y mejores polímeros con memoria de forma [156, 215–218].

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Para explicar este efecto hace falta recurrir al modelo teórico de la termoviscosidad. A temperatura ambiente, las cadenas poliméricas se encuentran desordenadas, en un estado de entropía máxima. Al aumentar la temperatura ($T > T_g$), aumenta la movilidad de estas cadenas y, si en este momento, aplicamos una fuerza, estas cadenas van a ordenarse según el sentido de esta fuerza y su entropía va a disminuir. Si al enfriar ($T < T_g$) mantenemos esta fuerza aplicada, la movilidad de las cadenas disminuirá sin poder volver al estado de máxima entropía inicial, almacenando tensión como energía potencial. El estímulo aporta la energía para liberar esa tensión almacenada, produciendo el movimiento del material, como se representa en la Figura I-9 [221].

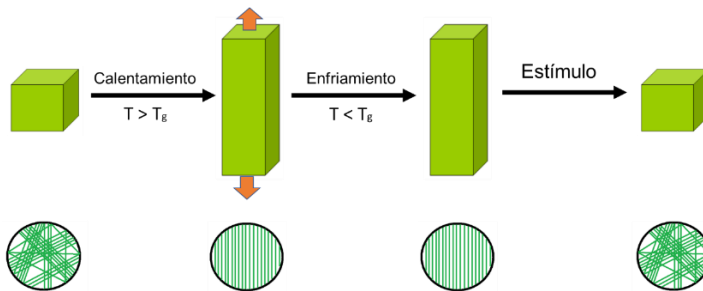


Figura I-9. Representación del efecto de memoria de forma en una red polimérica.

Uno de los primeros casos publicados de memoria de forma fue el de un material de polietileno sometido a varios ciclos de enfriamiento-calentamiento, y que respondía con movimiento ante la irradiación con rayos gamma [222], aunque no fue hasta mitad de los años 80 cuando empezaron a ser investigados en profundidad.

A diferencia de las aleaciones con memoria de forma (SMAs), los SMPs permiten mayor deformación y recuperación, además de ser más sencillos de fabricar y más biocompatibles [203]. También tienen algunos inconvenientes, especialmente relacionado con su baja conductividad térmica y eléctrica cuando se realiza un calentamiento por efecto Joule, lo cual minimiza la respuesta deseada.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La introducción de enlaces dinámicos permite, además de poder reciclar el material resultante, conferir al material geometrías más complejas y variadas sin necesidad de un tratamiento térmico muy complejo [223]. El efecto de memoria de forma en poliuretanos puede observarse en la Figura I-10 junto con los cambios vitriméricos.

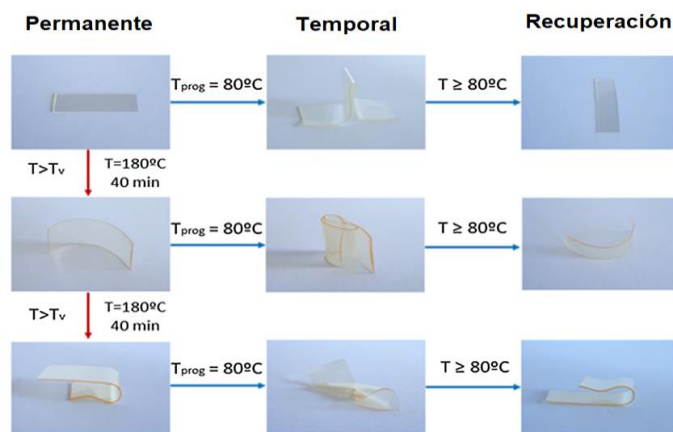


Figura I-10. Efecto de memoria de forma y cambios vitriméricos en redes de poliuretano [152].

I-5.5. Impresión 3D

Las impresoras 3D pueden clasificarse en estereolitográficas (en las que un láser recorre la superficie del material, curándolo o no) y de inyección (en las que el material se vierte sobre un sustrato, y se cura fotoquímicamente). Sin embargo, el uso exclusivo de resinas fotoquímicas es una gran limitación, por lo que se ha desarrollado un tercer tipo que permite también el curado térmico, las impresoras 3D de extrusión, en las que la resina (que en ese caso debe ser especialmente viscosa) es aplicada de manera controlada por un inyector, y después es curada (foto o térmicamente) [224]. Cuando además el polímero empleado es inteligente, bien por tener memoria de forma o por reaccionar de forma no mecánica al estímulo, hablamos de impresión 4D.

La impresión 3D es una potente herramienta para la fabricación de piezas de pequeña escala e impresas con gran precisión. Por su rendimiento mecánico y térmico, se prefieren los termoestables a los termoplásticos

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

para ciertas aplicaciones. Sin embargo, estos materiales no pueden ser reciclados y cuanto mayor es la popularidad de esta técnica, más necesaria es la sustitución de los termoestables por vitrímeros [217, 221–229]. Se han empleado diversos vitrímeros en impresión 3D, demostrando una excelente reciclabilidad, como resinas epoxi [224] o poliureas [226]. A modo de ejemplo, citar un sistema más complejo, acrilato-epoxi entrecruzado con ácido glutárico y catalizado por acetilacetato de zinc y por 1-metilimidazol como catalizadores. La base fue más eficiente en la preparación del material, pero la sal lo fue en la relajación vitrimérica. Para combinar ambos efectos, se ensayó una mezcla de ambos catalizadores, confirmándose el efecto sinérgico esperado. Los materiales, tras su impresión, fueron reciclados mecánicamente, sin pérdida considerable de sus propiedades mecánicas [233].

1-5.6. Composites

Los composites, también conocidos como materiales compuestos, son formulaciones de dos o más materiales no compatibles que tienen unas propiedades superiores a la de sus componentes por separado. En los composites el material de relleno (fase no continua) se encuentra embebido en una matriz (fase continua). Los materiales con más de una fase de continua se denominan híbridos. Ambas fases pueden ser orgánicas, minerales o metálicas, lo que, sumado a diferentes cargas, morfologías y métodos de preparación, da lugar a infinitas combinaciones. La principal limitación de estos materiales es su heterogeneidad y los problemas de dispersión de las fases [234].

En el campo de los composites destacan los de matrices poliméricas (PMCs) debido a las ventajas que presentan respecto al resto de matrices: bajo coste, facilidad de producción, gran rigidez mecánica y resistencia, y capacidad para soportar un amplio intervalo de carga de relleno. Estas ventajas han permitido su uso en una gran variedad de aplicaciones avanzadas, como en aeronáutica, armamentística, biomedicina y almacenamiento/dispersión de energía. También presentan algunas

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

desventajas, como su sensibilidad a la radiación y a la humedad, y una temperatura máxima de servicio [235]. Algunos ejemplos de matrices poliméricas son: acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) [236], poliésteres [237], poliamidas [238], resinas epoxi [239], poli(etilentereftalato) (PET) [240], resinas fenólicas [241], poliuretanos [242] y ácido poliláctico (PLA) [243].

A medida que aumenta el uso de los composites, se evidencia más el problema de su reciclado, dificultado por la separación del relleno de la matriz. El reciclaje de composites se puede hacer por vía mecánica, térmica (pirólisis, por microondas o por lecho fluidizado) o química (solvolisis a baja temperatura o con fluidos supercríticos) [244]. Si, además, la matriz polimérica no alcanza un estado fluido cuando se somete a calentamiento, si no que directamente degrada, el reciclado se complica aún más. Este es el caso de los composites de matrices termoestables, con excelentes propiedades mecánicas y térmicas, pero imposibles de reciclar. Sustituyendo estos termoestables por vitrímeros conseguiremos facilitar el reciclado de estos materiales.

En los composites con matrices vitriméricas, la matriz es una red polimérica con una concentración suficiente de enlaces dinámicos y de catalizador, cuando éste sea necesario. Entre las matrices más empleadas están las resinas epoxi basadas en diferentes enlaces dinámicos [245]. Como rellenos se han probado diversos alótropos de carbono, como fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno. También carbono amorfo, fibras de vidrio, celulosa, sílica, silsesquioxanos y arcillas [246].

A diferencia de las fibras de vidrio, las fibras de carbono (CFRPs) tienen un precio más elevado, limitándose su uso a aplicaciones avanzadas. El primer composite vitrimérico con fibra de carbono fue descrito en 2021 por Azcune y col., al preparar composites de fibras de carbono embebidas en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) curado con 4-aminofenil disulfuro, con propiedades mecánicas similares al material sin relleno, menor resistencia térmica y propiedades de memoria de forma [247].

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El principal atractivo de los nanotubos de carbono (CNTs) es que su particular estructura les confiere buena conductividad eléctrica y térmica, pudiendo emplearse en aplicaciones energéticas y electrónicas. La tendencia a aglomerarse dificulta su dispersión en una matriz, aun así, se han descrito diferentes tipos de composites, siendo el primero el descrito por Yang y col. en 2014 [248]. Se añadieron nanotubos de carbono como relleno de una matriz preparada a partir de DGEBA y ácido adípico. Se demostró que el efecto termoeléctrico de éstos era lo suficientemente significativo como para activar la reacción de transesterificación, permitiendo la autorreparación y la autosoldadura de los composites al ser irradiados.

Las aplicaciones del grafeno son similares a las de los nanotubos de carbono, pero la preparación de composites es todavía más complicada, debido a su agregación y dificultad de orientación de las láminas. En 2019, Chen y col. prensaron en caliente un composite de grafeno en resina epoxi con un catalizador para la transesterificación, logrando una correcta orientación de las láminas de grafeno debido al efecto del volumen excluido. Estos composites fueron reciclados y autorreparados sin perder rendimiento mecánico [249].

Los poliuretanos también han sido empleados como matrices poliméricas en la preparación de composites, usando nanofibras de carbono como relleno. En estos casos el material mantenía las propiedades mecánicas y ópticas del material sin relleno, y presentaban una buena capacidad de ser reciclados en condiciones suaves, además de tener características de memoria de forma [125,250].

Los PTUs también se han empleado como relleno, especialmente en materiales odontológicos por su biocompatibilidad. La adición de pequeñas cantidades de poliuretanos a resinas dentales, puede llevar a reducir en un 50-60 % el estrés derivado de la gelificación y de la vitrificación, y a duplicar la tenacidad. La concentración de oligómeros influye en las

propiedades mecánicas, pero también aumenta su viscosidad, dificultando la aplicación de estas resinas [166].

I-6. Objetivos

I-6.1. Planteamiento del problema

Existen aplicaciones para los cuales el excelente rendimiento térmico y mecánico de los polímeros termoestables es fundamental. Sin embargo, adolecen de un principal problema: la falta de reciclabilidad de estos materiales a diferencia de los termoplásticos. Por ello, terminada su vida útil, los termoestables acaban como residuos en un vertedero, en el medio ambiente o son incinerados.

Los vitrímeros se presentan como una solución a este problema, al presentar unas propiedades similares a los termoestables, pero con la capacidad de poder ser reciclados (además de otras propiedades avanzadas). Desde su descubrimiento en 2011, su interés ha ido aumentando, tal y como se observa en el número de resultados que aparecen en Google Scholar (Figura I-11).

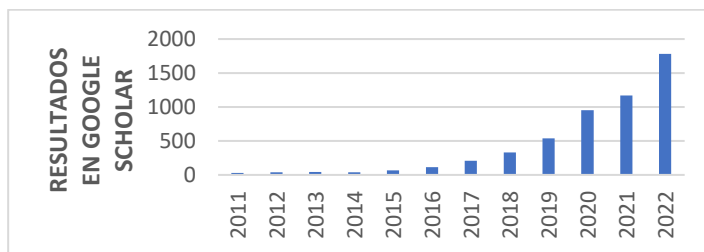


Figura I-11. Número de resultados en Google Scholar del término de búsqueda “vitrimers” por año.

En 2019, el grupo de Torkelson publicó por primera vez vitrímeros con estructura de poliuretano, al mismo tiempo que nuestro grupo obtuvo los primeros resultados positivos en este campo, muchos de ellos con temperaturas de transición vítrea mayores. Estos materiales son fácilmente preparados por reacción entre polioles y poliisocianatos, en presencia de un catalizador ácido o básico, que a su vez cataliza la reacción de transtiocarbamoylación en la que se fundamenta su comportamiento

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

vitrimérico. Los poliisocianatos son compuestos ampliamente estudiados y comercialmente disponibles, gracias a su aplicación como monómero de los poliuretanos.

Los politiouretanos presentan algunas ventajas sobre los poliuretanos, como propiedades similares y una mayor homogeneidad, debido a la ausencia de reacciones paralelas y subproductos como alofanatos, grupos biuret, etc. También presentan una cinética de intercambio más rápida, mejores propiedades ópticas y una mayor biocompatibilidad. En contrapartida, cabe tener en cuenta los problemas de estabilidad de formulaciones, debido a la mayor reactividad de los tioles en comparación a la de los alcoholes, y el olor desagradable de los tioles utilizados en su fabricación. Desde el descubrimiento de sus propiedades vitriméricas en 2019, la investigación en este ámbito ha ido creciendo, denotándose en el aumento del número de publicaciones sobre ellos. La primera tesis sobre estos materiales fue defendida en nuestro grupo en 2021, siendo la presentada aquí una continuación de ella.

1-6.2. Objetivos de la tesis

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el diseño, preparación y caracterización de redes de politiouretanos con propiedades vitriméricas, incidiendo particularmente en el estudio de nuevos catalizadores. La tesis también se focaliza en la búsqueda de materiales más sostenibles, así como su posible uso en propiedades avanzadas. Para ello, el estudio se ha dividido en cuatro partes:

- Capítulo III. Uso de un precursor de ácido (isopropil metanosulfonato) para un mayor control de la estabilidad de las formulaciones y mayor control del curado.
 - Estudio del efecto de los monómeros en el proceso de curado.
 - Estudio del efecto de la concentración de precursor en el proceso de curado.
 - Estudio del efecto de los monómeros y de la concentración del precursor en las características de los materiales.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- Estudio del comportamiento vitrimérico de los materiales.
- Estudio de la reciclabilidad mecánica de los materiales.
- Capítulo IV. Uso de triflatos de tierras raras como catalizadores ácidos más sostenibles y menos tóxicos.
- Estudio del efecto del catión en el proceso de curado y en los materiales.
- Estudio del efecto de los monómeros en el proceso de curado y en las características de los materiales.
- Estudio del efecto de la concentración de catalizador en las características de los materiales.
- Estudio del comportamiento vitrimérico de los materiales.
Estudio de la reciclabilidad mecánica de los materiales.
- Capítulo V. Obtención de poliuretanos partiendo de politioles preparados a partir de fuentes renovables (limoneno y escualeno).
- Síntesis de los tioles renovables mediante reacción tiol-eno.
- Estudio del efecto de la funcionalidad del tiol.
- Estudio del efecto del tipo de catalizador (ácido y básico).
- Estudio del comportamiento vitrimérico de los materiales.
- Estudio de la capacidad de autorreparación de los materiales.
- Capítulo VI. Preparación de composites con oligómeros de silsesquioxanos (POSS) enlazados covalentemente a la matriz polimérica de poliuretano.
- Síntesis y caracterización de los oligómeros, con diferentes morfologías.
- Estudio del efecto de la adición del oligómero a la matriz.
- Estudio del efecto de la morfología del oligómero.
- Estudio del comportamiento vitrimérico de los materiales.

Observaciones para el lector

Esta tesis doctoral está presentada como una recopilación de los cuatro artículos científicos publicados durante estos años de doctorado.

Referencias

- [1] L. Pilato, Phenolic resins: 100 Years and still going strong, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 270. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.008>.
- [2] P.M. Goldbart, H.E. Castillo, A. Zippelius, Randomly crosslinked macromolecular systems: Vulcanization transition to and properties of the amorphous solid state, *Adv. Phys.* 45 (1996) 393. <https://doi.org/10.1080/00018739600101527>.
- [3] OECD, Plastic waste collected for recycling, (2022). https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=PLASTIC_WASTE_6 (accessed April 21, 2023).
- [4] H. Takiguchi, K. Takemoto, Japanese 3R Policies Based on Material Flow Analysis, *J. Ind. Ecol.* 12 (2008) 792. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00093.x>.
- [5] T.O. Azeez, *Thermoplastic Recycling: Properties, Modifications, and Applications*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81614>.
- [6] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I.P.S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali, Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, *Compos. Part B Eng.* 115 (2017) 409. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>.
- [7] M. Kazemi, S. Faisal Kabir, E.H. Fini, State of the art in recycling waste thermoplastics and thermosets and their applications in construction, *Resour. Conserv. Recycl.* 174 (2021) 105776. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105776>.
- [8] Mohanraj, C., Senthilkumar, T., Chandrasekar, M., A review on conversion techniques of liquid fuel from waste plastic materials, *Int. J. Energy Res.* 41 (2017) 1534. <https://doi.org/10.1002/er.3720>.
- [9] S.L. Wong, N. Ngadi, T.A.T. Abdullah, I.M. Inuwa, Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1167. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>.
- [10] V.K. Soni, G. Singh, B.K. Vijayan, A. Chopra, G.S. Kapur, S.S.V. Ramakumar, Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review, *Energy Fuels* 35 (2021) 12763. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01292>.
- [11] R. Miandad, M. Rehan, M.A. Barakat, A.S. Aburizaiza, H. Khan, I.M.I. Ismail, J. Dhavamani, J. Gardy, A. Hassanpour, A.-S. Nizami, Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries, *Front. Energy Res.* 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00027>.
- [12] *Plastics-the Facts 2022*, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (accessed April 21, 2023).
- [13] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Manag.* 29 (2009) 2625. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [14] J.M. Garcia, M.L. Robertson, The future of plastics recycling, *Science* 358 (2017) 870. <https://doi.org/10.1126/science.aag0324>.
- [15] M.A.M. Rahmathullah, G.R. Palmese, Crack-healing behavior of epoxy–amine thermosets, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2191. <https://doi.org/10.1002/app.30152>.
- [16] A.M. Peterson, H. Kotthapalli, M.A.M. Rahmathullah, G.R. Palmese, Investigation of interpenetrating polymer networks for self-healing applications, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 330. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.022>.
- [17] M. Yamaguchi, S. Ono, M. Terano, Self-repairing property of polymer network with dangling chains, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1396. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.039>.
- [18] M. Liu, Y. Wang, Y. Wu, H. Wan, Hydrolysis and recycling of urea formaldehyde resin residues, *J. Hazard. Mater.* 355 (2018) 96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.019>.
- [19] B. Sarkar, S. Mandal, Microbial Degradation of Natural and Synthetic Rubbers, in: M.P. Shah (Ed.), *Microb. Bioremediation Biodegrad.*, Springer, Singapore, 2020: pp. 527. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1812-6_21.
- [20] D.Á. Simon, D. Pirityi, P. Tamás-Bényei, T. Bárány, Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48351. <https://doi.org/10.1002/app.48351>.
- [21] A. Torres, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, J.A. Legarreta, M.A. Cabrero, A. González, M.J. Chomón, K. Gondra, Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained, *Fuel* 79 (2000) 897. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00220-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00220-3).
- [22] M.D. Stern, A.V. Tobolsky, Stress-Time-Temperature Relations in Polysulfide Rubbers, *Rubber Chem. Technol.* 19 (1946) 1178. <https://doi.org/10.5254/1.3543255>.
- [23] D.N. Amato, G.A. Strange, J.P. Swanson, A.D. Chavez, S.E. Roy, K.L. Varney, C.A. Machado, D.V. Amato, P.J. Costanzo, Synthesis and evaluation of thermally-responsive coatings based upon Diels–Alder chemistry and renewable materials, *Polym. Chem.* 5 (2013) 69. <https://doi.org/10.1039/C3PY01024D>.
- [24] O.R. Cromwell, J. Chung, Z. Guan, Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6492. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03551>.
- [25] T. Sato, Y. Amamoto, T. Ohishi, Y. Higaki, A. Takahara, H. Otsuka, Radical crossover reactions of a dynamic covalent polymer brush for reversible hydrophilicity control, *Polymer* 55 (2014) 4586. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.010>.
- [26] N. Van Herck, D. Maes, K. Unal, M. Guerre, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Covalent Adaptable Networks with Tunable Exchange Rates Based on Reversible

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Thiol–yne Cross-Linking, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 3609. <https://doi.org/10.1002/anie.201912902>.

[27] D.J. Fortman, J.P. Brutman, C.J. Cramer, M.A. Hillmyer, W.R. Dichtel, Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14019. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08084>.

[28] F. Van Lijsebetten, Y. Spiesschaert, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Reprocessing of Covalent Adaptable Polyamide Networks through Internal Catalysis and Ring-Size Effects, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 15834. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07360>.

[29] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, *Science* 334 (2011) 965. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.

[30] L.E. Porath, C.M. Evans, Importance of Broad Temperature Windows and Multiple Rheological Approaches for Probing Viscoelasticity and Entropic Elasticity in Vitrimers, *Macromolecules* 54 (2021) 4782.

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02800>.

[31] L. Li, X. Chen, K. Jin, M.B. Rusayyis, J.M. Torkelson, Arresting Elevated-Temperature Creep and Achieving Full Cross-Link Density Recovery in Reprocessable Polymer Networks and Network Composites via Nitroxide-Mediated Dynamic Chemistry, *Macromolecules* 54 (2021) 1452. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01691>.

[32] N. Zheng, G. Fang, Z. Cao, Q. Zhao, T. Xie, High strain epoxy shape memory polymer, *Polym. Chem.* 6 (2015) 3046. <https://doi.org/10.1039/C5PY00172B>.

[33] Z. Ding, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, Thermally resistant thermadappt shape memory crosslinked polymers based on silyl ether dynamic covalent linkages for self-folding and self-deployable smart 3D structures, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 9736. <https://doi.org/10.1039/C9TA01147A>.

[34] B.R. Elling, W.R. Dichtel, Reprocessable Cross-Linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanisms Desirable? *ACS Cent. Sci.* 6 (2020) 1488. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00567>.

[35] Y. Nishimura, J. Chung, H. Muradyan, Z. Guan, Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 14881. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08826>.

[36] J.P. Pascault, R.J.J. Williams, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, Wiley, New Jersey, 2002.

[37] Y. Yang, S. Zhang, X. Zhang, L. Gao, Y. Wei, Y. Ji, Detecting topology freezing transition temperature of vitrimers by AIE luminogens, *Nat. Commun.* 10 (2019) 3165. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11144-6>.

[38] Y. Yang, E.M. Terentjev, Y. Wei, Y. Ji, Solvent-assisted programming of flat polymer sheets into reconfigurable and self-healing 3D structures, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1906. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04257-x>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [39] F. Meng, R.H. Pritchard, E.M. Terentjev, Stress Relaxation, Dynamics, and Plasticity of Transient Polymer Networks, *Macromolecules* 49 (2016) 2843. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02667>.
- [40] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701. <https://doi.org/10.1021/ja01619a008>.
- [41] J.P. Brutman, D.J. Fortman, G.X. De Hoe, W.R. Dichtel, M.A. Hillmyer, Mechanistic Study of Stress Relaxation in Urethane-Containing Polymer Networks, *J. Phys. Chem. B.* 123 (2019) 1432. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11489>.
- [42] F. Elizalde, R.H. Aguirresarobe, A. Gonzalez, H. Sardon, Dynamic polyurethane thermosets: tuning associative/dissociative behavior by catalyst selection, *Polym. Chem.* 11 (2020) 5386. <https://doi.org/10.1039/D0PY00842G>.
- [43] D. Son, J. Kang, O. Vardoulis, Y. Kim, N. Matsuhisa, J.Y. Oh, J.W. To, J. Mun, T. Katsumata, Y. Liu, A.F. McGuire, M. Krason, F. Molina-Lopez, J. Ham, U. Kraft, Y. Lee, Y. Yun, J.B.-H. Tok, Z. Bao, An integrated self-healable electronic skin system fabricated via dynamic reconstruction of a nanostructured conducting network, *Nat. Nanotechnol.* 13 (2018) 1057. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0244-6>.
- [44] Z. Feng, J. Hu, H. Zuo, N. Ning, L. Zhang, B. Yu, M. Tian, Photothermal-Induced Self-Healable and Reconfigurable Shape Memory Bio-Based Elastomer with Recyclable Ability, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 1469. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18002>.
- [45] X. Kuang, Q. Mu, D.J. Roach, H.J. Qi, Shape-programmable and healable materials and devices using thermo- and photo-responsive vitrimer, *Multifunct. Mater.* 3 (2020) 045001. <https://doi.org/10.1088/2399-7532/abbdc1>.
- [46] J.F. Xu, Y.Z. Chen, L.Z. Wu, C.H. Tung, Q.Z. Yang, Dynamic Covalent Bond Based on Reversible Photo [4 + 4] Cycloaddition of Anthracene for Construction of Double-Dynamic Polymers, *Org. Lett.* 15 (2013) 6148. <https://doi.org/10.1021/ol403015s>.
- [47] M. Abdallh, C. Yoshikawa, M.T.W. Hearn, G.P. Simon, K. Saito, Photoreversible Smart Polymers Based on $2\pi + 2\pi$ Cycloaddition Reactions: Nanofilms to Self-Healing Films, *Macromolecules* 52 (2019) 2446. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01729>.
- [48] H. Frisch, D.E. Marschner, A.S. Goldmann, C. Barner-Kowollik, Wavelength-Gated Dynamic Covalent Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 2036. <https://doi.org/10.1002/anie.201709991>.
- [49] X. Qian, Q. Chen, Y. Yang, Y. Xu, Z. Li, Z. Wang, Y. Wu, Y. Wei, Y. Ji, Untethered Recyclable Tubular Actuators with Versatile Locomotion for Soft Continuum Robots, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1801103. <https://doi.org/10.1002/adma.201801103>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [50] Y. Li, Y. Zhang, O. Rios, J.K. Keum, M.R. Kessler, Photo-responsive liquid crystalline epoxy networks with exchangeable disulfide bonds, *RSC Adv.* 7 (2017) 37248. <https://doi.org/10.1039/C7RA06343A>.
- [51] P.K. Shah, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, Application of an addition-fragmentation-chain transfer monomer in di(meth)acrylate network formation to reduce polymerization shrinkage stress, *Polym. Chem.* 8 (2017) 4339. <https://doi.org/10.1039/C7PY00702G>.
- [52] B.T. Worrell, M.K. McBride, G.B. Lyon, L.M. Cox, C. Wang, S. Mavila, C.H. Lim, H.M. Coley, C.B. Musgrave, Y. Ding, C.N. Bowman, Bistable and photoswitchable states of matter, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2804. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05300-7>.
- [53] C. Ding, M. Tian, R. Feng, Y. Dang, M. Zhang, Novel Self-Healing Hydrogel with Injectable, pH-Responsive, Strain-Sensitive, Promoting Wound-Healing, and Hemostatic Properties Based on Collagen and Chitosan, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 6 (2020) 3855. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00588>.
- [54] Z. Guo, W. Ma, H. Gu, Y. Feng, Z. He, Q. Chen, X. Mao, J. Zhang, L. Zheng, pH-Switchable and self-healable hydrogels based on ketone type acylhydrazone dynamic covalent bonds, *Soft Matter.* 13 (2017) 7371. <https://doi.org/10.1039/C7SM00916J>.
- [55] M. Podgórski, B.D. Fairbanks, B.E. Kirkpatrick, M. McBride, A. Martinez, A. Dobson, N.J. Bongiardina, C.N. Bowman, Toward Stimuli-Responsive Dynamic Thermosets through Continuous Development and Improvements in Covalent Adaptable Networks (CANs), *Adv. Mater.* 32 (2020) 1906876. <https://doi.org/10.1002/adma.201906876>.
- [56] Q. Zhao, J.W.C. Dunlop, X. Qiu, F. Huang, Z. Zhang, J. Heyda, J. Dzubiella, M. Antonietti, J. Yuan, An instant multi-responsive porous polymer actuator driven by solvent molecule sorption, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4293. <https://doi.org/10.1038/ncomms5293>.
- [57] C. Luo, Z. Lei, Y. Mao, X. Shi, W. Zhang, K. Yu, Chemomechanics in the Moisture-Induced Malleability of Polyimine-Based Covalent Adaptable Networks, *Macromolecules* (2018) 9825. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02046>.
- [58] A.P. Fugolin, C.S. Pfeifer, Engineering a new generation of thermoset self-healing polymers based on intrinsic approaches, *JADA Found. Sci.* 1 (2022) 100014. <https://doi.org/10.1016/j.jfscie.2022.100014>.
- [59] S. Burattini, B.W. Greenland, D.H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H.M. Colquhoun, W. Hayes, M.E. Mackay, I.W. Hamley, S.J. Rowan, A Healable Supramolecular Polymer Blend Based on Aromatic π - π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12051. <https://doi.org/10.1021/ja104446r>.
- [60] X. Zhu, W. Zheng, H. Zhao, L. Wang, Non-covalent assembly of a super-tough, highly stretchable and environmentally adaptable self-healing material inspired by nacre, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 20737. <https://doi.org/10.1039/D1TA05483J>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [61] W. Wei, G. Chang, Y. Xu, L. Yang, An indole-based conjugated microporous polymer: a new and stable lithium storage anode with high capacity and long life induced by cation- π interactions and a N-rich aromatic structure, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 18794. <https://doi.org/10.1039/C8TA06194G>.
- [62] Z. Deng, Y. Guo, X. Zhao, P.X. Ma, B. Guo, Multifunctional Stimuli-Responsive Hydrogels with Self-Healing, High Conductivity, and Rapid Recovery through Host-Guest Interactions, *Chem. Mater.* 30 (2018) 1729. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00008>.
- [63] H.C. Yu, X.P. Hao, C.W. Zhang, S.Y. Zheng, M. Du, S. Liang, Z.L. Wu, Q. Zheng, Engineering Tough Metallosupramolecular Hydrogel Films with Kirigami Structures for Compliant Soft Electronics, *Small* 17 (2021) 2103836. <https://doi.org/10.1002/sml.202103836>.
- [64] O. Diels, K. Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 460 (1928) 98. <https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106>.
- [65] F. Fringuelli, L. Minuti, F. Pizzo, A. Taticchi, G. Consiglio, M. Chanon, C. Striley, J. Weidlein, A. Nasiri, Y. Okada, Reactivity and Selectivity in Lewis-Acid-Catalyzed Diels-Alder Reactions of 2-Cyclohexenones., *Acta Chem. Scand.* 47 (1993) 255. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.47-0255>.
- [66] G.J. Bodwell, Z. Pi, Electron deficient dienes I. Normal and inverse electron demand Diels-Alder reaction of the same carbon skeleton, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 309. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(96\)02340-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(96)02340-4).
- [67] A. Piątek, C. Chapuis, Diels-Alder Reaction of Cyclopenta-1,3-diene and Anthracene to bis-Fumarates Derived from Menthol Analogues, *ChemistrySelect* 4 (2019) 2288. <https://doi.org/10.1002/slct.201803003>.
- [68] B. Yameen, C. Rodriguez-Emmenegger, C.M. Preuss, O. Pop-Georgievski, E. Verveniotis, V. Trouillet, B. Rezek, C. Barner-Kowollik, A facile avenue to conductive polymer brushes via cyclopentadiene-maleimide Diels-Alder ligation, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8623. <https://doi.org/10.1039/C3CC44683B>.
- [69] A. Gandini, The furan/maleimide Diels-Alder reaction: A versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.002>.
- [70] B. Briou, B. Améduri, B. Boutevin, Trends in the Diels-Alder reaction in polymer chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 11055. <https://doi.org/10.1039/D0CS01382J>.
- [71] X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, A Thermally Remendable Cross-Linked Polymeric Material, *Science* 295 (2002) 1698. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- [72] J. Li, G. Zhang, L. Deng, K. Jiang, S. Zhao, Y. Gao, R. Sun, C. Wong, Thermally reversible and self-healing novolac epoxy resins based on Diels-Alder chemistry, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.42167>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [73] G. Rivero, L.-T.T. Nguyen, X.K.D. Hillewaere, F.E. Du Prez, One-Pot Thermo-Remendable Shape Memory Polyurethanes, *Macromolecules* 47 (2014) 2010. <https://doi.org/10.1021/ma402471c>.
- [74] J. Bai, H. Li, Z. Shi, J. Yin, An Eco-Friendly Scheme for the Cross-Linked Polybutadiene Elastomer via Thiol–Ene and Diels–Alder Click Chemistry, *Macromolecules* 48 (2015) 3539. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00389>.
- [75] C. Zeng, H. Seino, J. Ren, K. Hatanaka, N. Yoshie, Bio-Based Furan Polymers with Self-Healing Ability, *Macromolecules* 46 (2013) 1794. <https://doi.org/10.1021/ma3023603>.
- [76] Z. Wei, Y. Wang, X. Fu, L. Jiang, Y. Wang, A. Yuan, H. Xu, J. Lei, Recyclable and Reprocessable Thermosetting Polyurea with High Performance Based on Diels-Alder Dynamic Covalent Crosslinking, *Macromol. Res.* 29 (2021) 562. <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9064-x>.
- [77] J. Zhao, R. Xu, G. Luo, J. Wu, H. Xia, A self-healing, re-moldable and biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer, *J. Mater. Chem. B.* 4 (2016) 982. <https://doi.org/10.1039/C5TB02036K>.
- [78] L.M. Polgar, M. van Duin, A.A. Broekhuis, F. Picchioni, Use of Diels–Alder Chemistry for Thermoreversible Cross-Linking of Rubbers: The Next Step toward Recycling of Rubber Products? *Macromolecules* 48 (2015) 7096. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01422>.
- [79] Y. Ruan, G. Zhang, H. Lu, C. Zhang, X. Ma, F. Wu, B. Huo, Self-healing graphene-based composites via Diels-Alder chemistry, *J. Solid Rocket Technol.* 44 (2021) 678. <https://doi.org/10.7673/j.issn.1006-2793.2021.05.018>.
- [80] X. Zhang, S. Zhang, W. Liu, Y. Abbas, Z. Wu, Y. Eichen, J. Zhao, Thermally switchable polymers: From thermo-reversibly self-healing hybrid polymers to irreversibly crosslinked flame-retardant networks, *Chem. Eng. J.* 411 (2021) 128467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128467>.
- [81] O. Diels, K. Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. VIII. Mitteilung: Dien-Synthesen des Anthracens. Anthracen-Formel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 486 (1931) 191. <https://doi.org/10.1002/jlac.19314860110>.
- [82] Q. Zhang, J. Lv, S. Li, S. Luo, Carbocation Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions of Anthracene Derivatives, *Org. Lett.* 20 (2018) 2269. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00619>.
- [83] A.G. Orrillo, R.L.E. Furlan, Sulfur in Dynamic Covalent Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61 (2022) e202201168. <https://doi.org/10.1002/anie.202201168>.
- [84] G.R. Somayajulu, Dissociation Energies of Diatomic Molecules, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 1541. <https://doi.org/10.1063/1.1731440>.
- [85] D. Schilter, Thiol oxidation: A slippery slope, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017) 1. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0013>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [86] S.N. Mthembu, A. Sharma, F. Albericio, B.G. de la Torre, Breaking a Couple: Disulfide Reducing Agents, *ChemBioChem* 21 (2020) 1947. <https://doi.org/10.1002/cbic.202000092>.
- [87] J. Atcher, I. Alfonso, The effect of DMSO in the aqueous thiol–disulphide dynamic covalent chemistry of model pseudopeptides, *RSC Adv.* 3 (2013) 25605. <https://doi.org/10.1039/C3RA45811C>.
- [88] S. Sobczak, W. Drożdż, G.I. Lampronti, A.M. Belenguer, A. Katrusiak, A.R. Stefankiewicz, Dynamic Covalent Chemistry under High-Pressure: A New Route to Disulfide Metathesis, *Chem.-Eur. J.* 24 (2018) 8769. <https://doi.org/10.1002/chem.201801740>.
- [89] U.F. Fritze, M. von Delius, Dynamic disulfide metathesis induced by ultrasound, *Chem. Commun.* 52 (2016) 6363. <https://doi.org/10.1039/C6CC02034H>.
- [90] L. Li, C. Song, M. Jennings, S. Thayumanavan, Photoinduced heterodisulfide metathesis for reagent-free synthesis of polymer nanoparticles, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1425. <https://doi.org/10.1039/C4CC08000A>.
- [91] A.M. Belenguer, T. Friščić, G.M. Day, J.K.M. Sanders, Solid-state dynamic combinatorial chemistry: reversibility and thermodynamic product selection in covalent mechanosynthesis, *Chem. Sci.* 2 (2011) 696. <https://doi.org/10.1039/C0SC00533A>.
- [92] R.D. Crocker, M.A. Hussein, J. Ho, T.V. Nguyen, NHC-Catalyzed Metathesis and Phosphorylation Reactions of Disulfides: Development and Mechanistic Insights, *Chem.-Eur. J.* 23 (2017) 6259. <https://doi.org/10.1002/chem.201700744>.
- [93] A.V. Tobolsky, W.J. MacKnight, M. Takahashi, Relaxation of Disulfide and Tetrasulfide Polymers, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 787. <https://doi.org/10.1021/j100786a013>.
- [94] X. Guo, F. Liu, M. Lv, F. Chen, F. Gao, Z. Xiong, X. Chen, L. Shen, F. Lin, X. Gao, Self-Healable Covalently Adaptable Networks Based on Disulfide Exchange, *Polymers* 14 (2022) 3953. <https://doi.org/10.3390/polym14193953>.
- [95] N. Tratnik, N.R. Tanguy, N. Yan, Recyclable, self-strengthening starch-based epoxy vitrimer facilitated by exchangeable disulfide bonds, *Chem. Eng. J.* 451 (2023) 138610. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138610>.
- [96] C. Sun, Y. Tan, H. Xu, From Selenite to Diselenide-Containing Drug Delivery Systems, *ACS Mater. Lett.* 2 (2020) 1173. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00272>.
- [97] X. An, Y. Ding, Y. Xu, J. Zhu, C. Wei, X. Pan, Epoxy resin with exchangeable diselenide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites, *React. Funct. Polym.* 172 (2022) 105189. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105189>.
- [98] P. Granger, S. Chapelle, W.R. McWhinnie, A. Al-Rubaie, A ¹²⁵Te NMR study of the exchange reaction between diarylditellurides, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 149. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)90102-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)90102-5).

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [99] J. Liu, X. Ma, Y. Tong, M. Lang, Self-healing polyurethane based on ditelluride bonds, *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.159>.
- [100] A. Fürstner, Olefin Metathesis and Beyond, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3012. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000901\)39:17<3012::AID-ANIE3012>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000901)39:17<3012::AID-ANIE3012>3.0.CO;2-G).
- [101] P. Hérisson, Jean Louis, Y. Chauvin, Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques, *Makromol. Chem.* 141 (1971) 161. <https://doi.org/10.1002/macp.1971.021410112>.
- [102] Y.X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis, *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 8424. <https://doi.org/10.1021/ja303356z>.
- [103] Intramolecular Hydrogen-Bond-Based Latent Initiator for Olefin Metathesis Polymerization, *Organometallics* 40 (2021) 314. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00527>.
- [104] R. Walsh, Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 246. <https://doi.org/10.1021/ar00068a004>.
- [105] D.G. Hall, Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications, Wiley, Weinheim, 2005.
- [106] M. Geven, R. d'Arcy, Z.Y. Turhan, F. El-Mohtadi, A. Alshamsan, N. Tirelli, Sulfur-based oxidation-responsive polymers. Chemistry, (chemically selective) responsiveness and biomedical applications, *Eur. Polym. J.* 149 (2021) 110387. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110387>.
- [107] R.C. Osthoff, A.M. Bueche, W.T. Grubb, Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4659. <https://doi.org/10.1021/ja01647a052>.
- [108] T. Debsharma, V. Amfilochiou, A.A. Wróblewska, I. De Baere, W. Van Paepegem, F.E. Du Prez, Fast Dynamic Siloxane Exchange Mechanism for Reshapable Vitrimer Composites, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 12280. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03518>.
- [109] P. Zheng, T.J. McCarthy, A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 2024. <https://doi.org/10.1021/ja2113257>.
- [110] V.R. Sastri, G.C. Tesoro, Reversible crosslinking in epoxy resins. II. New approaches, *J. Appl. Polym. Sci.* 39 (1990) 1439. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390703>.
- [111] A. Kumar, L.A. Connal, Biobased Transesterification Vitrimers, *Macromol. Rapid Commun.* 44 (2023) 2200892. <https://doi.org/10.1002/marc.202200892>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [112] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7664. <https://doi.org/10.1021/ja302894k>.
- [113] T. Liu, B. Zhao, J. Zhang, Recent development of repairable, malleable and recyclable thermosetting polymers through dynamic transesterification, *Polymer* 194 (2020) 122392. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122392>.
- [114] X. Yang, L. Guo, X. Xu, S. Shang, H. Liu, A fully bio-based epoxy vitrimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange, *Mater. Des.* 186 (2020) 108248. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108248>.
- [115] F.I. Altuna, J. Antonacci, G.F. Arenas, V. Pettarin, C.E. Hoppe, R.J.J. Williams, Photothermal triggering of self-healing processes applied to the reparation of bio-based polymer networks, *Mater. Res. Express* 3 (2016) 045003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/4/045003>.
- [116] M. Guerre, C. Taplan, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties, *Chem. Sci.* 11 (2020) 4855. <https://doi.org/10.1039/D0SC01069C>.
- [117] F.I. Altuna, C.E. Hoppe, R.J.J. Williams, Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction, *Eur. Polym. J.* 113 (2019) 297. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.045>.
- [118] J. Han, T. Liu, C. Hao, S. Zhang, B. Guo, J. Zhang, A Catalyst-Free Epoxy Vitrimer System Based on Multifunctional Hyperbranched Polymer, *Macromolecules* 51 (2018) 6789. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01424>.
- [119] H. Meng, J. Zheng, X. Wen, Z. Cai, J. Zhang, T. Chen, pH- and Sugar-Induced Shape Memory Hydrogel Based on Reversible Phenylboronic Acid-Diol Ester Bonds, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 533. <https://doi.org/10.1002/marc.201400648>.
- [120] J.J. Cash, T. Kubo, A.P. Bapat, B.S. Sumerlin, Room-Temperature Self-Healing Polymers Based on Dynamic-Covalent Boronic Esters, *Macromolecules* 48 (2015) 2098. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00210>.
- [121] G. Wulff, M. Lauer, H. Böhnke, Rapid Proton Transfer as Cause of an Unusually Large Neighboring Group Effect, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 741. <https://doi.org/10.1002/anie.198407411>.
- [122] C. He, J. Dong, C. Xu, X. Pan, N-Coordinated Organoboron in Polymer Synthesis and Material Science, *ACS Polym. Au.* 3 (2023) 5. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.2c00046>.
- [123] A.P. Côté, H.M. El-Kaderi, H. Furukawa, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12914. <https://doi.org/10.1021/ja0751781>.
- [124] H. Danjo, K. Hirata, S. Yoshigai, I. Azumaya, K. Yamaguchi, Back to Back Twin Bowls of D3-Symmetric Tris(spiroborate)s for Supramolecular Chain Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1638. <https://doi.org/10.1021/ja8071435>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [125] C. Cui, X. Chen, L. Ma, Q. Zhong, Z. Li, A. Mariappan, Q. Zhang, Y. Cheng, G. He, X. Chen, Z. Dong, L. An, Y. Zhang, Polythiourethane Covalent Adaptable Networks for Strong and Reworkable Adhesives and Fully Recyclable Carbon Fiber-Reinforced Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 47975. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c14189>.
- [126] M. Röttger, T. Domenech, R. van der Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaÿ, L. Leibler, High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis, *Science* 356 (2017) 62. <https://doi.org/10.1126/science.aah5281>.
- [127] L. Pettazzoni, F. Leonelli, A. Martinelli, L.M. Migneco, S. Alfano, D. Di Luca, L. Celio, V. Di Liso, Transamidation-based vitrimers from renewable sources, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) e52408. <https://doi.org/10.1002/app.52408>.
- [128] R.F. Abdulla, T.L. Emmick, H.M. Taylor, A New Synthetic Approach to 4(1H)-Pyridone Derivatives. I. 1-Alkyl-3,5-diaryl-4(1H)-pyridones, *Synth. Commun.* 7 (1977) 305. <https://doi.org/10.1080/00397917708050752>.
- [129] W. Denissen, M. Droesbeke, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14857. <https://doi.org/10.1038/ncomms14857>.
- [130] Y. Spiesschaert, J. Danneels, N. Van Herck, M. Guerre, G. Acke, J. Winne, F. Du Prez, Polyaddition Synthesis Using Alkyne Esters for the Design of Vinylogous Urethane Vitrimers, *Macromolecules* 54 (2021) 7931. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01049>.
- [131] O. Bayer, Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane), *Angew. Chem.* 59 (1947) 257. <https://doi.org/10.1002/ange.19470590901>.
- [132] M. Soto, R.M. Sebastián, J. Marquet, Photochemical Activation of Extremely Weak Nucleophiles: Highly Fluorinated Urethanes and Polyurethanes from Polyfluoro Alcohols, *J. Org. Chem.* 79 (2014) 5019. <https://doi.org/10.1021/jo5005789>.
- [133] E. Dyer, H. Scott, The Preparation of Polymeric and Cyclic Urethans and Ureas from Ethylene Carbonate and Amines, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 672. <https://doi.org/10.1021/ja01560a045>.
- [134] J.A. Offenbach, A.V. Tobolsky, Chemical relaxation of stress in polyurethane elastomers, *J. Colloid Sci.* 11 (1956) 39. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(56\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0095-8522(56)90017-4).
- [135] N. Zheng, Z. Fang, W. Zou, Q. Zhao, T. Xie, Thermoset Shape-Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamoylation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 11421. <https://doi.org/10.1002/anie.201602847>.
- [136] P. Yan, W. Zhao, X. Fu, Z. Liu, W. Kong, C. Zhou, J. Lei, Multifunctional polyurethane-vitrimers completely based on transcarbamoylation of carbamates: thermally-induced dual-shape memory effect and self-welding, *RSC Adv.* 7 (2017) 26858. <https://doi.org/10.1039/C7RA01711A>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [137] D.T. Sheppard, K. Jin, L.S. Hamachi, W. Dean, D.J. Fortman, C.J. Ellison, W.R. Dichtel, Reprocessing Postconsumer Polyurethane Foam Using Carbamate Exchange Catalysis and Twin-Screw Extrusion, *ACS Cent. Sci.* 6 (2020) 921. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00083>.
- [138] I.J. Boyer, Toxicity of dibutyltin, tributyltin and other organotin compounds to humans and to experimental animals, *Toxicology* 55 (1989) 253. [https://doi.org/10.1016/0300-483x\(89\)90018-8](https://doi.org/10.1016/0300-483x(89)90018-8).
- [139] A. Hernández, H.A. Houck, F. Elizalde, M. Guerre, H. Sardon, F.E. Du Prez, Internal catalysis on the opposite side of the fence in non-isocyanate polyurethane covalent adaptable networks, *Eur. Polym. J.* 168 (2022) 111100. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111100>.
- [140] W.X. Liu, C. Zhang, H. Zhang, N. Zhao, Z.-X. Yu, J. Xu, Oxime-Based and Catalyst-Free Dynamic Covalent Polyurethanes, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 8678. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03967>.
- [141] Z. Wen, L. Bonnaud, P. Dubois, J.-M. Raquez, Catalyst-free reprocessable crosslinked biobased polybenzoxazine-polyurethane based on dynamic carbamate chemistry, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) 52120. <https://doi.org/10.1002/app.52120>.
- [142] Y. Tao, X. Liang, J. Zhang, I.M. Lei, J. Liu, Polyurethane vitrimers: Chemistry, properties and applications, *J. Polym. Sci.* 1-21 (2022). <https://doi.org/10.1002/pol.20220625>.
- [143] S.-H. Lee, S.-R. Shin, D.-S. Lee, Self-healing of cross-linked PU via dual-dynamic covalent bonds of a Schiff base from cystine and vanillin, *Mater. Des.* 172 (2019) 107774. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107774>.
- [144] A.L. Silva, J.C. Bordado, Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review, *Catal. Rev.* 46 (2004) 31. <https://doi.org/10.1081/CR-120027049>.
- [145] L. Li, X. Chen, J.M. Torkelson, Reprocessable Polymer Networks via Thiourethane Dynamic Chemistry: Recovery of Cross-link Density after Recycling and Proof-of-Principle Solvolysis Leading to Monomer Recovery, *Macromolecules* 52 (2019) 8207. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01359>.
- [146] Z. Wen, X. Han, B.D. Fairbanks, K. Yang, C.N. Bowman, Development of thiourethanes as robust, reprocessable networks, *Polymer* 202 (2020) 122715. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122715>.
- [147] H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, Polythiourethane networks catalyzed by photobase generators, *Prog. Org. Coat.* 100 (2016) 81. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.017>.
- [148] F. Gamardella, S. Muñoz, S. De la Flor, X. Ramis, A. Serra, Recyclable Organocatalyzed Poly(Thiourethane) Covalent Adaptable Networks, *Polymers* 12 (2020) 2913. <https://doi.org/10.3390/polym12122913>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [149] F. Gamardella, X. Ramis, S. De la Flor, À. Serra, Preparation of poly(thiourethane) thermosets by controlled thiol-isocyanate click reaction using a latent organocatalyst, *React. Funct. Polym.* 134 (2019) 174. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.019>.
- [150] M. Rogulska, A. Kultys, E. Olszewska, New thermoplastic poly(thiourethane-urethane) elastomers based on hexane-1,6-diyl diisocyanate (HDI), *J. Therm. Anal. Calorim.* 114 (2013) 903. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3007-5>.
- [151] B. Pascual-Jose, S. De la Flor, A. Serra, A. Ribes-Greus, Analysis of Poly(thiourethane) Covalent Adaptable Network through Broadband Dielectric Spectroscopy, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 1125. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01543>.
- [152] F. Gamardella, F. Guerrero, S. De la Flor, X. Ramis, A. Serra, A new class of vitrimers based on aliphatic poly(thiourethane) networks with shape memory and permanent shape reconfiguration, *Eur. Polym. J.* 122 (2020) 109361. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109361>.
- [153] R. Richter, H. Ulrich, *Syntheses and preparative applications of isocyanates*, Wiley, New Jersey, 1977.
- [154] Isocyanates - Overview | Occupational Safety and Health Administration, <https://www.osha.gov/isocyanates> (accessed March 1, 2023).
- [155] E. Vanbiervliet, S. Fouquay, G. Michaud, F. Simon, J.-F. Carpentier, S.M. Guillaume, Non-Isocyanate Polythiourethanes (NIPTUs) from Cyclodithiocarbonate Telechelic Polyethers, *Macromolecules* 52 (2019) 5838. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00695>.
- [156] N. Kihara, Y. Nakawaki, T. Endo, Preparation of 1,3-Oxathiolane-2-thiones by the Reaction of Oxirane and Carbon Disulfide, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 473. <https://doi.org/10.1021/jo00107a034>.
- [157] T. Moriguchi, T. Endo, Polyaddition of Bifunctional Dithiocarbonates Derived from Epoxides and Carbon Disulfide. Synthesis of Novel Poly(thiourethanes), *Macromolecules* 28 (1995) 5386. <https://doi.org/10.1021/ma00119a035>.
- [158] W. Ge, B. Zhao, W. Liu, K. Nie, S. Zheng, Polythiourethanes Crosslinked with Dynamic Disulfide Bonds: Synthesis via Nonisocyanate Approach, Thermomechanical and Re-processing Properties, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 2000718. <https://doi.org/10.1002/marc.202000718>.
- [159] H. Yokota, M. Kondo, Alternating copolymerization of carbonyl sulfide with aziridines, *J. Polym. Sci.* 9 (1971) 13. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090102>.
- [160] C.J. Zhang, T.C. Zhu, X.H. Cao, X. Hong, X.H. Zhang, Poly(thioether)s from Closed-System One-Pot Reaction of Carbonyl Sulfide and Epoxides by Organic Bases, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 5490. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00544>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [161] S. Wu, M. Luo, D.J. Darensbourg, D. Zeng, Y. Yao, X. Zuo, X. Hu, D. Tan, Non-Isocyanate and Catalyst-Free Synthesis of a Recyclable Polythiourethane with Cyclic Structure, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 5693. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00435>.
- [162] A. Nagai, T. Miyagawa, H. Kudo, T. Endo, Controlled Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Oxazolidine-2-thione Derived from L-Serine, *Macromolecules* 36 (2003) 9335. <https://doi.org/10.1021/ma030320d>.
- [163] Y. Du, C. Li, X. Sun, X. Liang, C. Qi, Synthesis of a novel polythiourethane-based acid and its catalytic activity, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 6 (2011) 933. <https://doi.org/10.1002/apj.476>.
- [164] J. Puppini-Rontani, A.P.P. Fugolin, A.R. Costa, L. Correr-Sobrinho, C.S. Pfeifer, In vitro performance of 2-step, total etch adhesives modified by thiourethane additives, *Int. J. Adhes. Adhes.* 103 (2020) 102688. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102688>.
- [165] A.P. Fugolin, D. Sundfeld, J.L. Ferracane, C.S. Pfeifer, Toughening of Dental Composites with Thiourethane-Modified Filler Interfaces, *Sci. Rep.* 9 (2019) 2286. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39003-w>.
- [166] A.L. Faria-e-Silva, A. dos Santos, A. Tang, E.M. Giroto, C.S. Pfeifer, Effect of thiourethane filler surface functionalization on stress, conversion and mechanical properties of restorative dental composites, *Dent. Mater.* 34 (2018) 1351. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.06.023>.
- [167] A.P.P. Fugolin, A.R. Costa, L. Correr-Sobrinho, R. Crystal Chaw, S. Lewis, J.L. Ferracane, C.S. Pfeifer, Toughening and polymerization stress control in composites using thiourethane-treated fillers, *Sci. Rep.* 11 (2021) 7638. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87151-9>.
- [168] M. Goulart, A.P. Fugolin, S.H. Lewis, J.A. Rodrigues, M.C. Erhardt, C.S. Pfeifer, Thiourethane filler functionalization for dental resin composites: Concentration-dependent effects on toughening, stress reduction and depth of cure, *Mater. Sci. Eng. C.* 118 (2021) 111535. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111535>.
- [169] Q. Li, H. Zhou, D.A. Wicks, C.E. Hoyle, Thiourethane-based thiol-ene high Tg networks: Preparation, thermal, mechanical, and physical properties, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 45 (2007) 5103. <https://doi.org/10.1002/pola.22252>.
- [170] A. Bacchi, J.A. Yih, J. Platta, J. Knight, C.S. Pfeifer, Shrinkage / stress reduction and mechanical properties improvement in restorative composites formulated with thio-urethane oligomers, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 78 (2018) 235. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.11.011>.
- [171] A. Bacchi, C.S. Pfeifer, Rheological and mechanical properties and interfacial stress development of composite cements modified with thio-urethane oligomers, *Dent. Mater.* 32 (2016) 978. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.05.003>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [172] L.M. Cavalcante, A.B. Ramos, D.C. Silva, G.G. Alves, K.B. Antunes, C.S. Pfeifer, L.F.J. Schneider, Thiourethane-functionalized fillers: biological properties and degradation resistance, *Braz. Oral Res.* 35 (2021) e018. <https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2021.vol35.0018>.
- [173] L. Breschi, M. Cadenaro, F. Antonioli, S. Sauro, M. Biasotto, C. Prati, F.R. Tay, R. Di Lenarda, Polymerization kinetics of dental adhesives cured with LED: Correlation between extent of conversion and permeability, *Dent. Mater.* 23 (2007) 1066. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.040>.
- [174] M. Cadenaro, F. Antonioli, S. Sauro, F.R. Tay, R. Di Lenarda, C. Prati, M. Biasotto, L. Contardo, L. Breschi, Degree of conversion and permeability of dental adhesives, *Eur. J. Oral Sci.* 113 (2005) 525. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.2005.00251.x>.
- [175] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, New Jersey, 2004.
- [176] J.J. Griebel, S. Namnabat, E.T. Kim, R. Himmelhuber, D.H. Moronta, W.J. Chung, A.G. Simmonds, K.-J. Kim, J. van der Laan, N.A. Nguyen, E.L. Dereniak, M.E. Mackay, K. Char, R.S. Glass, R.A. Norwood, J. Pyun, New Infrared Transmitting Material via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare High Refractive Index Polymers, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3014. <https://doi.org/10.1002/adma.201305607>.
- [177] T. Higashihara, M. Ueda, Recent Progress in High Refractive Index Polymers, *Macromolecules* 48 (2015) 1915. <https://doi.org/10.1021/ma502569r>.
- [178] Y. Jia, B. Shi, J. Jin, J. Li, High refractive index polythiourethane networks with high mechanical property via thiol-isocyanate click reaction, *Polymer* 180 (2019) 121746. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121746>.
- [179] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, S.G.J. Mochrie, L.B. Lurio, A. Rühm, R.B. Lennox, Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Incorporation into Polymer Matrices, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10411. <https://doi.org/10.1021/ja0166287>.
- [180] N.G. Ireni, M. Karuppaiah, R. Narayan, K.V.S.N. Raju, P. Basak, TiO₂/Poly(thiourethane-urethane)-urea nanocomposites: Anticorrosion materials with NIR-reflectivity and high refractive index, *Polymer* 119 (2017) 142. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.05.004>.
- [181] N. Nakayama, T. Hayashi, Synthesis of novel UV-curable difunctional thiourethane methacrylate and studies on organic-inorganic nanocomposite hard coatings for high refractive index plastic lenses, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 274. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.002>.
- [182] L. Liu, Z. Zheng, X. Wang, Preparation and properties of polythiourethane/ZnS nanocomposites with high refractive index, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 1978. <https://doi.org/10.1002/app.32009>.
- [183] C. Lü, C. Guan, Y. Liu, Y. Cheng, B. Yang, PbS/Polymer Nanocomposite Optical Materials with High Refractive Index, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2448. <https://doi.org/10.1021/cm050113n>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [184] Y. Chen, Z. Qin, G. Tang, L. Wei, H. Du, W. Du, Balancing Optical Property and Enhancing Stability for High-Refractive Index Polythiourethane with Assistance of Cubic Thiol-Functionalized Silsesquioxanes, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 153. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00917>.
- [185] T. Hirai, T. Saito, I. Komasa, Stabilization of CdS nanoparticles immobilized on thiol-modified polystyrene particles by encapsulation with polythiourethane, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 9711. <https://doi.org/10.1021/jp011537h>.
- [186] J.Y. Shen, W. Hu, C. Sun, S.N. Zhang, L.Y. Zhang, J.Y. Bao, Y.X. Ren, Y.P. Cao, R. Huang, H. Li, J.M. Xiao, H. Yang, Carbon nanotube reinforced self-healable polythiourethane with excellent bonding strength and improved thermal conductivity, *Mater. Chem. Front.* 6 (2022) 1850. <https://doi.org/10.1039/d2qm00343k>.
- [187] Y. Jia, J. Jin, H. Meng, Zirconium dioxide@phosphazene for enhancing mechanical property, flame retardancy, and thermal property of polythiourethane composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) 52230. <https://doi.org/10.1002/app.52230>.
- [188] S. Klemm, M. Baum, H. Qiu, Z. Nan, M. Cavaleiro, M.C. Teixeira, C. Tendero, A. Gapeeva, R. Adelung, E. Dague, M. Castelain, C. Formosa-Dague, Development of polythiourethane/ZnO-based anti-fouling materials and evaluation of the adhesion of *Staphylococcus aureus* and *Candida Glabrata* using single-cell force spectroscopy, *Nanomaterials* 11 (2021) 1. <https://doi.org/10.3390/nano11020271>.
- [189] J. Tan, C. Li, S. Dan, H. Li, J. Gu, B. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang, One-step thiol-isocyanate dispersion polymerization: Preparation of uniform, cross-linked and functional particles, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.118>.
- [190] E. Lendrat, J. F. Glenn, E. Dyer, The Kinetics of the Reactions of Phenyl Isocyanate with Thiols, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2919. <https://doi.org/10.1021/jo01066a071>.
- [191] W.B. Ying, H. Liu, P. Gao, Z. Kong, H. Hu, K. Wang, A. Shen, Z. Jin, L. Zheng, H. Guo, R. Zhang, J. Zhu, An anti-stress relaxation, anti-fatigue, mildew proof and self-healing poly(thiourethane-urethane) for durably stretchable electronics, *Chem. Eng. J.* 420 (2021) 127691. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127691>.
- [192] Y. Xue, C. Li, W. Wang, Z. Liu, Z. Guo, J. Tan, Q. Zhang, Preparation of Poly(thiol-urethane) Covalent Adaptable Networks Based on Multiple-Types Dynamic Motifs, *Macromol. Rapid Commun.* 43 (2022) 2100510. <https://doi.org/10.1002/marc.202100510>.
- [193] A.M. Hubbard, Y. Ren, D. Konkolewicz, A. Sarvestani, C.R. Picu, G.S. Kedziora, A. Roy, V. Varshney, D. Nepal, Vitriimer Transition Temperature Identification: Coupling Various Thermomechanical Methodologies, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 1756. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01290>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [194] A.M. Hubbard, Y. Ren, A. Sarvestani, D. Konkolewicz, C.R. Picu, A.K. Roy, V. Varshney, D. Nepal, Recyclability of Vitriimer Materials: Impact of Catalyst and Processing Conditions, *ACS Omega* 7 (2022) 29125–29134. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02677>.
- [195] M. Goyal, S.N. Agarwal, N. Bhatnagar, A review on self-healing polymers for applications in spacecraft and construction of roads, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) e52816. <https://doi.org/10.1002/app.52816>.
- [196] M.A. Sattar, A. Patnaik, Design Principles of Interfacial Dynamic Bonds in Self-Healing Materials: What are the Parameters? *Chem. – Asian J.* 15 (2020) 4215. <https://doi.org/10.1002/asia.202001157>.
- [197] Y.-L. Liu, T.-W. Chuo, Self-healing polymers based on thermally reversible Diels–Alder chemistry, *Polym. Chem.* 4 (2013) 2194. <https://doi.org/10.1039/C2PY20957H>.
- [198] C.R. Ratwani, A.R. Kamali, A.M. Abdelkader, Self-healing by Diels-Alder cycloaddition in advanced functional polymers: A review, *Prog. Mater. Sci.* 131 (2023) 101001. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101001>.
- [199] H. Guo, Y. Han, W. Zhao, J. Yang, L. Zhang, Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability, *Nat. Commun.* 11 (2020) 2037. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15949-8>.
- [200] D. Santiago, D. Guzmán, J. Padilla, P. Verdugo, S. De la Flor, À. Serra, Recyclable and Reprocessable Epoxy Vitriimer Adhesives, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 2006. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c02063>.
- [201] F. Zhang, T. Zhou, Y. Liu, J. Leng, Microwave synthesis and actuation of shape memory polycaprolactone foams with high speed, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11152. <https://doi.org/10.1038/srep11152>.
- [202] H. Du, Z. Song, J. Wang, Z. Liang, Y. Shen, F. You, Microwave-induced shape-memory effect of silicon carbide/poly(vinyl alcohol) composite, *Sens. Actuators Phys.* 228 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.01.012>.
- [203] M. Herath, J. Epaarachchi, M. Islam, L. Fang, J. Leng, Light activated shape memory polymers and composites: A review, *Eur. Polym. J.* 136 (2020) 109912. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109912>.
- [204] K.M. Lee, H. Koerner, R.A. Vaia, T.J. Bunning, T.J. White, Light-activated shape memory of glassy, azobenzene liquid crystalline polymer networks, *Soft Matter.* 7 (2011) 4318. <https://doi.org/10.1039/C1SM00004G>.
- [205] Y. Fang, Y. Ni, S.-Y. Leo, C. Taylor, V. Basile, P. Jiang, Reconfigurable photonic crystals enabled by pressure-responsive shape-memory polymers, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7416. <https://doi.org/10.1038/ncomms8416>.
- [206] Y. Fang, Y. Ni, B. Choi, S.-Y. Leo, J. Gao, B. Ge, C. Taylor, V. Basile, P. Jiang, Chromogenic Photonic Crystals Enabled by Novel Vapor-Responsive Shape-Memory Polymers, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3696. <https://doi.org/10.1002/adma.201500835>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [207] W. Guo, C.-H. Lu, R. Orbach, F. Wang, X.-J. Qi, A. Ceconello, D. Seliktar, I. Willner, pH-Stimulated DNA Hydrogels Exhibiting Shape-Memory Properties, *Adv. Mater.* 27 (2015) 73. <https://doi.org/10.1002/adma.201403702>.
- [208] W. Liu, H. Chen, M. Ge, Q.-Q. Ni, Q. Gao, Electroactive shape memory composites with TiO₂ whiskers for switching an electrical circuit, *Mater. Des.* 143 (2018) 196. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.005>.
- [209] M.Y. Razzaq, M. Behl, U. Nöchel, A. Lendlein, Magnetically controlled shape-memory effects of hybrid nanocomposites from oligo(ω -pentadecalactone) and covalently integrated magnetite nanoparticles, *Polymer* 55 (2014) 5953. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.025>.
- [210] Q. Zhao, H.J. Qi, T. Xie, Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding, *Prog. Polym. Sci.* 49 (2015) 79. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.001>.
- [211] F. Pilate, A. Toncheva, P. Dubois, J.-M. Raquez, Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world, *Eur. Polym. J.* 80 (2016) 268. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.004>.
- [212] Y. Yao, T. Zhou, J. Wang, Z. Li, H. Lu, Y. Liu, J. Leng, 'Two way' shape memory composites based on electroactive polymer and thermoplastic membrane, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 90 (2016) 502. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.08.019>.
- [213] L. Yu, H. Shahsavan, G. Rivers, C. Zhang, P. Si, B. Zhao, Programmable 3D Shape Changes in Liquid Crystal Polymer Networks of Uniaxial Orientation, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1802809. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802809>.
- [214] A. Lendlein, Fabrication of reprogrammable shape-memory polymer actuators for robotics, *Sci. Robot.* 3 (2018). <https://doi.org/10.1126/scirobotics.aat9090>.
- [215] K. Mitchell, L. Raymond, Y. Jin, Material Extrusion Advanced Manufacturing of Helical Artificial Muscles from Shape Memory Polymer, *Machines* 10 (2022) 497. <https://doi.org/10.3390/machines10070497>.
- [216] D. Margoy, I. Gouzman, E. Grossman, A. Bolker, N. Eliaz, R. Verker, Epoxy-based shape memory composite for space applications, *Acta Astronaut.* 178 (2021) 908. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.08.026>.
- [217] S. Choi, B. Park, S. Jo, J.H. Seo, W. Lee, D.-G. Kim, K.B. Lee, Y.S. Kim, S. Park, Weldable and Reprocessable Shape Memory Epoxy Vitrimer Enabled by Controlled Formulation for Extrusion-Based 4D Printing Applications, *Adv. Eng. Mater.* 24 (2022) 2101497. <https://doi.org/10.1002/adem.202101497>.
- [218] T.X. Wang, H.M. Chen, A.V. Salvekar, J. Lim, Y. Chen, R. Xiao, W.M. Huang, Vitrimer-Like Shape Memory Polymers: Characterization and Applications in Reshaping and Manufacturing, *Polymers* 12 (2020) 2330. <https://doi.org/10.3390/polym12102330>.
- [219] J. Joe, J. Shin, Y.-S. Choi, J.H. Hwang, S.H. Kim, J. Han, B. Park, W. Lee, S. Park, Y.S. Kim, D.-G. Kim, A 4D Printable Shape Memory Vitrimer with

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Repairability and Recyclability through Network Architecture Tailoring from Commercial Poly(ϵ -caprolactone), *Adv. Sci.* 8 (2021) 2103682.

<https://doi.org/10.1002/advs.202103682>.

[220] X. Niu, M. Wang, Y. Xia, Y. Zhu, X. Jia, R. Cao, X. Wang, Self-Healing, Thermadapt Triple-Shape Memory Ionomer Vitriimer for Shape Memory Triboelectric Nanogenerator, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 50101. <https://doi.org/10.1021/acscami.2c13294>.

[221] Y. Xia, Y. He, F. Zhang, Y. Liu, J. Leng, A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2000713. <https://doi.org/10.1002/adma.202000713>.

[222] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon, Oxford, 1960.

[223] N.J. Van Zee, R. Nicolaÿ, Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Prog. Polym. Sci.* 104 (2020) 101233. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101233>.

[224] Q. Shi, K. Yu, X. Kuang, X. Mu, C.K. Dunn, M.L. Dunn, T. Wang, H. Jerry Qi, Recyclable 3D printing of vitriimer epoxy, *Mater. Horiz.* 4 (2017) 598. <https://doi.org/10.1039/C7MH00043J>.

[225] B. Krishna Kumar, T.J. Dickens, Dynamic bond exchangeable thermoset vitrimers in 3D-printing, *J. Appl. Polym. Sci.* 140 (2023) e53304. <https://doi.org/10.1002/app.53304>.

[226] W. Niu, Z. Zhang, Q. Chen, P.-F. Cao, R.C. Advincula, Highly Recyclable, Mechanically Isotropic and Healable 3D-Printed Elastomers via Polyurea Vitrimers, *ACS Mater. Lett.* 3 (2021) 1095. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00132>.

[227] C. de Marco, S. Pané, B.J. Nelson, 4D printing and robotics, *Sci. Robot.* 3 (2018). <https://doi.org/10.1126/scirobotics.aau0449>.

[228] S.Y. Hann, H. Cui, M. Nowicki, L.G. Zhang, 4D printing soft robotics for biomedical applications, *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101567. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101567>.

[229] L.B. Huang, J.C. Han, S. Chen, Z. Sun, X. Dai, P. Ge, C.H. Zhao, Q.-Q. Zheng, F.C. Sun, J. Hao, 4D-printed self-recovered triboelectric nanogenerator for energy harvesting and self-powered sensor, *Nano Energy* 84 (2021) 105873. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105873>.

[230] S. Miao, N. Castro, M. Nowicki, L. Xia, H. Cui, X. Zhou, W. Zhu, S. Lee, K. Sarkar, G. Vozzi, Y. Tabata, J. Fisher, L.G. Zhang, 4D printing of polymeric materials for tissue and organ regeneration, *Mater. Today* 20 (2017) 577. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.06.005>.

[231] X. Kuang, D.J. Roach, J. Wu, C.M. Hamel, Z. Ding, T. Wang, M.L. Dunn, H.J. Qi, Advances in 4D Printing: Materials and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1805290. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805290>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [232] Z. Jiang, B. Diggle, M.L. Tan, J. Viktorova, C.W. Bennett, L.A. Connal, Extrusion 3D Printing of Polymeric Materials with Advanced Properties, *Adv. Sci.* 7 (2020) 2001379. <https://doi.org/10.1002/advs.202001379>.
- [233] J. Casado, O. Konuray, A. Roig, X. Fernández-Francos, X. Ramis, 3D printable hybrid acrylate-epoxy dynamic networks, *Eur. Polym. J.* 173 (2022) 111256. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111256>.
- [234] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, A. Elharfi, Polymer composite materials: A comprehensive review, *Compos. Struct.* 262 (2021) 113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- [235] S. Kangishwar, N. Radhika, A.A. Sheik, A. Chavali, S. Hariharan, A comprehensive review on polymer matrix composites: material selection, fabrication, and application, *Polym. Bull.* 80 (2023) 47. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04087-4>.
- [236] L.P. Fonseca, W.R. Waldman, M.A. De Paoli, ABS composites with cellulose fibers: Towards fiber-matrix adhesion without surface modification, *Compos. Part C Open Access* 5 (2021) 100142. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100142>.
- [237] S. Mzali, F. Elwasli, F. Zemzemi, S. Mezlini, A. Mkaddem, M.L. Bouazizi, Analysis of material removal process when scratching unidirectional fibers reinforced polyester composites, *Sci. Eng. Compos. Mater.* 30 (2023). <https://doi.org/10.1515/secm-2022-0172>.
- [238] J. You, S.M. Jee, Y.M. Lee, S.-S. Lee, M. Park, T.A. Kim, J.H. Park, Carbon fiber-reinforced polyamide composites with efficient stress transfer via plasma-assisted mechanochemistry, *Compos. Part C Open Access* 6 (2021) 100209. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100209>.
- [239] E. Subbotina, C. Montanari, P. Olsén, L.A. Berglund, Fully bio-based cellulose nanofiber/epoxy composites with both sustainable production and selective matrix deconstruction towards infinite fiber recycling systems, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 570. <https://doi.org/10.1039/D1TA07758A>.
- [240] A.K. Singh, R. Bedi, B.S. Kaith, Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate and their properties – A comprehensive review, *Compos. Part B Eng.* 219 (2021) 108928. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108928>.
- [241] S. Shi, Y. Wang, T. Jiang, X. Wu, B. Tang, Y. Gao, N. Zhong, K. Sun, Y. Zhao, W. Li, J. Yu, Carbon Fiber/Phenolic Composites with High Thermal Conductivity Reinforced by a Three-Dimensional Carbon Fiber Felt Network Structure, *ACS Omega* 7 (2022) 29433. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03848>.
- [242] D. Ahirwar, A. Telang, R. Purohit, A. Namdev, A short review on polyurethane polymer composite, *Mater. Today Proc.* 62 (2022) 3804. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.481>.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- [243] R.A. Ilyas, S.M. Sapuan, M.M. Harussani, M.Y. a. Y. Hakimi, M.Z.M. Haziq, M.S.N. Atikah, M.R.M. Asyraf, M.R. Ishak, M.R. Razman, N.M. Nurazzi, M.N.F. Norrrahim, H. Abral, M. Asrofi, Poly(lactic Acid (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications, *Polymers* 13 (2021) 1326. <https://doi.org/10.3390/polym13081326>.
- [244] J. Qureshi, A Review of Recycling Methods for Fibre Reinforced Polymer Composites, *Sustainability* 14 (2022) 16855. <https://doi.org/10.3390/su142416855>.
- [245] Y. Yang, Y. Xu, Y. Ji, Y. Wei, Functional epoxy vitrimers and composites, *Prog. Mater. Sci.* 120 (2021) 100710. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100710>.
- [246] V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier, M. Guerre, Vitriimer composites: current status and future challenges, *Mater. Adv.* 3 (2022) 8012. <https://doi.org/10.1039/D2MA00654E>.
- [247] I. Azcune, A. Huegun, A. Ruiz de Luzuriaga, E. Saiz, A. Rekondo, The effect of matrix on shape properties of aromatic disulfide based epoxy vitrimers, *Eur. Polym. J.* 148 (2021) 110362. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110362>.
- [248] Y. Yang, Z. Pei, X. Zhang, L. Tao, Y. Wei, Y. Ji, Carbon nanotube–vitriimer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy, *Chem. Sci.* 5 (2014) 3486. <https://doi.org/10.1039/C4SC00543K>.
- [249] J. Chen, H. Huang, J. Fan, Y. Wang, J. Yu, J. Zhu, Z. Hu, Vitriimer Chemistry Assisted Fabrication of Aligned, Healable, and Recyclable Graphene/Epoxy Composites, *Front. Chem.* 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00632>.
- [250] H. Yue, J. Zhou, M. Huang, C. Hao, R. Hao, C. Dong, S. He, H. Liu, W. Liu, C. Zhu, Recyclable, reconfigurable, thermadap shape memory polythiourethane networks with multiple dynamic bonds for recycling of carbon fiber-reinforced composites, *Polymer* 237 (2021) 124358. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.12435>.

Capítulo II

Métodos experimentales

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

II-1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En esta técnica se estudia el flujo de calor que experimenta una muestra cuando es calentada con un gradiente de temperatura controlado, usando una referencia para calcular dicho flujo. Se obtiene información cuantitativa y cualitativa de todos aquellos procesos que involucran procesos exotérmicos, endotérmicos o bien cambios en la capacidad calorífica.

Durante el proceso de formación de la red entrecruzada, proceso también conocido como curado, la formación de estos nuevos enlaces libera energía, observándose un pico exotérmico (Figura II-1A). La presencia de varios picos exotérmicos, bien definidos o bien solapados puede implicar la presencia de un curado en dos pasos, o bien heterogeneidad a la hora de preparar la formulación.

Durante el proceso de degradación del material, la ruptura de los enlaces necesita energía, observándose a alta temperatura picos endotérmicos, por norma general abruptos y mal definidos, al tratarse la degradación térmica de un proceso complejo que implica varios pasos (Figura II-1B). Otros procesos endotérmicos tales como los puntos de fusión o de ebullición, pueden ser determinados con bastante precisión empleando esta técnica (Figura II-1C).

La variación de entalpía de estos procesos (ΔH) está relacionada con el área bajo la curva del pico o de los picos evaluados e integrados. Es por ello necesario conocer con la máxima precisión posible la cantidad de muestra que está siendo analizada.

Durante la transición vítrea, se mide la diferencia de capacidad calorífica (ΔC_p) entre ambas fases (Figura II-1D). Esta diferencia puede ser muy pronunciada o poco, observándose en todos los casos un salto. Aumentando el gradiente de temperatura es posible observar mejor este salto. Hemos tomado como valor de la T_g , el valor del punto de inflexión en la curva de variación de la capacidad calorífica.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

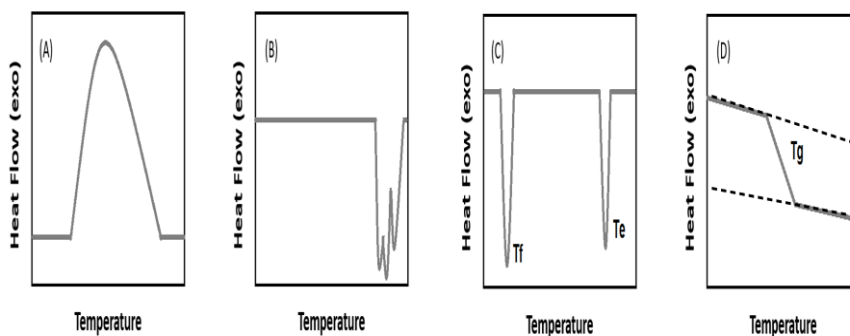


Figura II-1. Análisis por DSC de materiales poliméricos: (A) Calor desprendido en función de la temperatura durante el proceso de curado, (B) calor absorbido en función de la temperatura durante el proceso de degradación y (C) calor absorbido durante el proceso de cambio de estado de agregación, y (D) variación de la capacidad calorífica en función de la temperatura durante una transición vítrea.

En esta tesis los experimentos realizados con esta técnica fueron realizados usando un equipo Mettler Toledo DSC-3+ como el mostrado en la Figura II-2. Se introdujeron muestras de alrededor de 5-10 mg en una cápsula de aluminio cubierta (pinchada para líquidos) y analizada en atmósfera de nitrógeno.

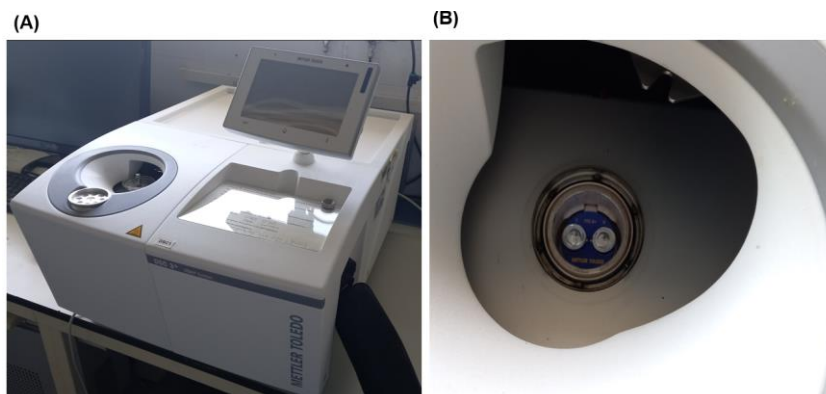


Figura II-2. (A) Equipo DSC-3+ (Mettler Toledo) (B) Detalle del horno.

II-2. Análisis termogravimétrico (TGA)

En esta técnica se estudia la variación de masa de la muestra cuando se calienta con un gradiente de temperatura determinado (TGA dinámico) o a una temperatura determinada (TGA isoterma), y bajo una atmósfera determinada: inerte (nitrógeno o argón), oxidante (oxígeno o aire sintético) o reductora (hidrógeno o metano).

Desde el punto de vista instrumental, consta de una termobalanza de gran precisión, en la cual se sitúa la muestra en una cápsula tarada, que se encuentra dentro de un horno por el que fluye el gas seleccionado.

Esta técnica aporta información muy variada: cantidad de humedad o disolvente del material, estudios de degradación (número de etapas, cinéticas de degradación y temperaturas), tiempo de resistencia de la muestra a una temperatura fijada y determinación de la cantidad orgánica e inorgánica de la muestra (residuos). Se suele complementar la curva de pérdida de masa en función de la temperatura con la primera derivada de esta, en la que se observan más fácilmente los procesos de pérdida de masa de la muestra. (Figura II-3)

En esta tesis los experimentos realizados por esta técnica fueron realizados usando un equipo Mettler Toledo TGA 2 como el mostrado en la Figura II-4. Se introdujeron muestras de alrededor de 10-25 mg de peso en una cápsula de alúmina sin cubrir y analizada en atmósfera de nitrógeno o aire sintético.

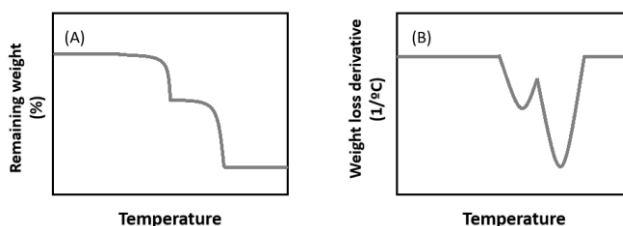


Figura II-3. Análisis por TGA de materiales poliméricos: (A) Pérdida de masa en función de la temperatura durante el proceso de degradación y (B) la primera derivada de esa función.

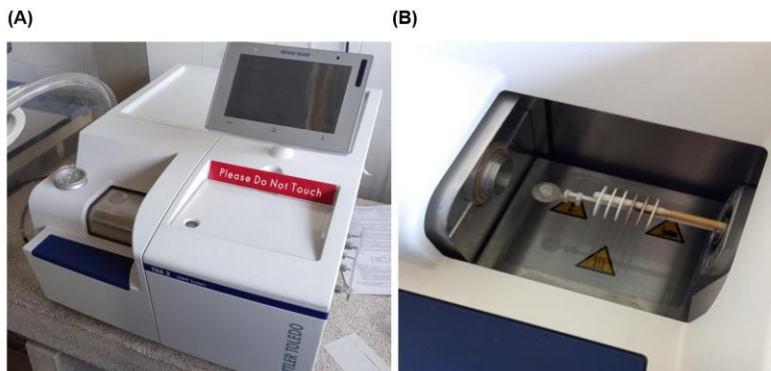


Figura II-4. (A) Equipo TGA 2 (Mettler Toledo) (B) Detalle del horno.

II-3. Resonancia magnética nuclear (RMN)

En esta técnica se somete a la muestra a un campo magnético externo. Este campo magnético provoca en algunos átomos o núcleos (aquellos de momento magnético distinto de cero) un desdoblamiento en dos diferentes niveles energéticos y se provoca esta transición electrónica mediante una radiofrecuencia. La respuesta de estos núcleos a esta transición se registra y se amplifica, obteniéndose así un espectro de resonancia magnética nuclear.

Los diferentes entornos químicos de cada uno de los tipos de átomos que se analizan provocan perturbaciones en la nube electrónica que los rodea, llamadas desapantallamiento y definiéndose para mejor interpretación de los resultados el concepto de desplazamiento químico (δ), Ecuación II-1, siendo el tetrametilsilano (TMS) la referencia más empleada.

$$\delta = \frac{U_{muestra} - U_{referencia}}{U_{referencia}} \cdot 10^6 \text{ (Ecuación II-1)}$$

En esta tesis se han empleado resonancia magnética nuclear de tres tipos de núcleo: ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . Para disolver las muestras se emplean disolventes deuterados, siendo el cloroformo deuterado (CDCl_3) el más usado.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

La resonancia magnética nuclear de protón se caracteriza por la elevada abundancia isotópica del ^1H (99,985 %) y sensibilidad del núcleo, presentando un rango de desplazamiento químico de 0 a 12 mayoritariamente. Debido a la elevada abundancia y sensibilidad se requiere menos muestra, y el área bajo la curva (integral) aporta información del número relativo de protones de cada señal. Además, permite determinar el número de protones más próximos, ya que estos pueden provocar desdoblamiento de señales. La poca abundancia del ^{13}C (1,1 %) y del ^{29}Si (4,67 %) y menor sensibilidad limita la información aportada, ya que se suele irradiar la zona de absorción del protón, con lo que el espectro de ^{13}C deja de ser cuantitativo, debido al efecto NOE y las señales correspondientes a cada uno de los carbonos aparecen como señales únicas.

En esta tesis los espectros de protón, carbono y silicio en fase líquida fueron realizados en un espectrómetro Varian VNMR-S400, y los espectros de silicio en fase sólida fueron realizados en un espectrómetro Bruker Advance III (Figura II-5).

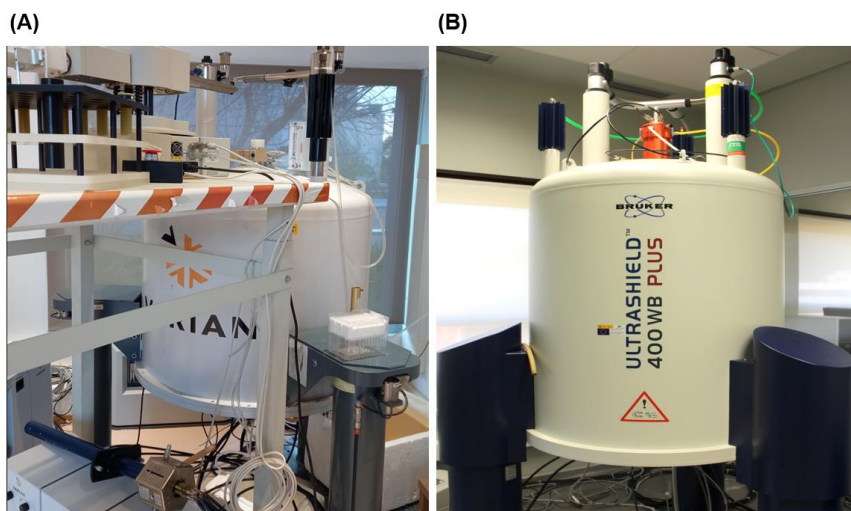


Figura II-5. (A) Equipo Varian VNMR-S400 (B) Equipo Bruker Advance III.

II-4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

La radiación infrarroja, cuando incide en la muestra, interacciona con las moléculas que la forman, absorbiendo parte de esa energía para provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas, obteniéndose un espectro de absorción (absorbancia) o de transmisión (transmitancia), según se detecte la energía que absorbe la muestra o la que no. El espectro debe ser procesado mediante transformada de Fourier para obtener los espectros con los que normalmente se trabaja (Figura II-6).

Cada enlace covalente absorbe radiación de una determinada longitud de onda (aunque se suele trabajar con su inversa, el número de onda), aportando información cualitativa sobre su estructura. También se puede obtener información cuantitativa aplicando el principio de la ley de Lambert-Beer que relaciona directamente la intensidad del pico con la concentración de ese tipo de enlace. Registrando un espectro cada cierto tiempo, se puede observar la desaparición de los picos correspondientes a enlaces que se están rompiendo y la aparición de los picos de enlaces que se están formando. Se puede usar como referencia el pico de un enlace que permanezca sin variación durante la reacción para hacer estudios cinéticos, y aplicar la Ecuación II-2 para calcular la conversión. La muestra se puede calentar de manera controlada mediante un ATR con control de temperatura.

$$\text{Conversión (\%)} = 100 \cdot \left(1 - \frac{v_{\text{enlace variable}}}{v_{\text{enlace referencia}}}\right) \text{ (Ecuación II-2)}$$

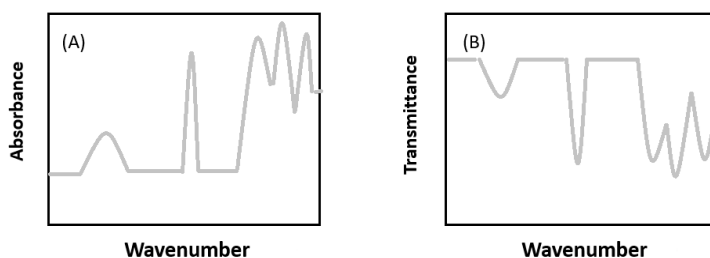


Figura II-6. Espectro de infrarrojo de transformada de Fourier en modo absorbancia (A) y en transmitancia (B).

En esta tesis los experimentos realizados mediante esta técnica fueron hechos usando un equipo Jasco FT/IR 6700 como el mostrado en la Figura II-7, con una resolución de 4 cm^{-1} y en modo de absorbancia. El espectrofotómetro está equipado con un accesorio Specac Golden Gate ATR Tecknokroma para el análisis de sólidos, que permite un calentamiento controlado.

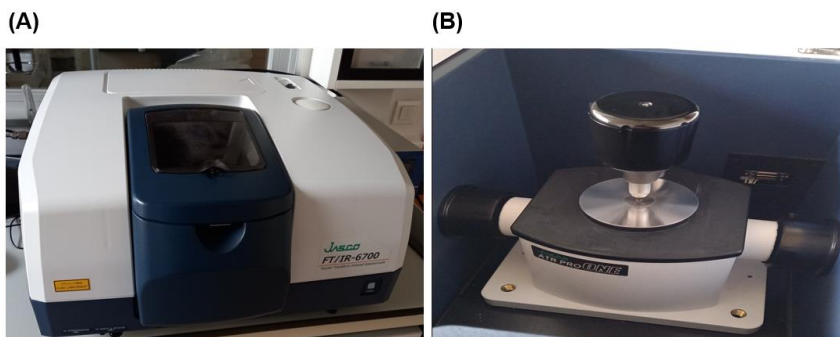


Figura II-7. (A) Equipo Jasco FT/IR 6700 (B) Detalle del accesorio Specac Golden Gate ATR Tecknokroma.

II-5. Espectroscopía Raman

Cuando los fotones de una radiación láser (monocromática, misma longitud de onda) inciden sobre la materia, la gran mayoría de ellos la atraviesan. Sin embargo, una pequeña fracción son dispersados, o sea, la energía del fotón incidente provoca que la molécula pase a un estado energético excitado, y para volver al estado energético fundamental se libera energía emitiendo un fotón. Pueden darse dos casos (Figura II-8):

- Que la energía del fotón emitido coincida con la del fotón incidente. En este caso hablamos de dispersión elástica o de Rayleigh;
- Que la energía del fotón emitido no coincida con la del fotón incidente, o sea, haya una pérdida de energía. En este caso hablamos de dispersión inelástica o de Raman. Si el fotón emitido tiene menor energía que el incidente, la molécula vuelve a un estado fundamental más energético que el original (Raman

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Stokes). Si el fotón emitido tiene mayor energía que el incidente, la molécula vuelve a un estado fundamental menos energético que el original (Raman anti-Stokes).

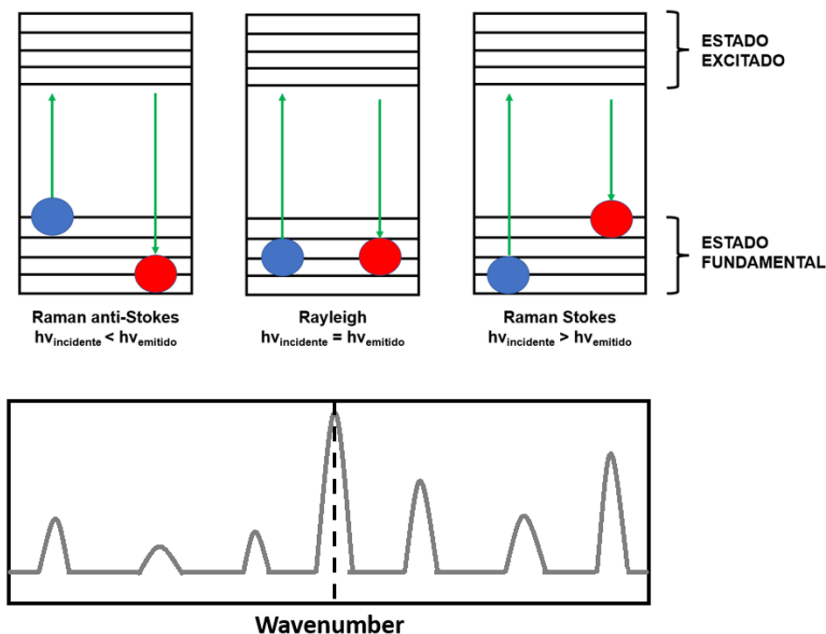


Figura II-8. Representación esquemática de las diferentes dispersiones que ocurren entre la radiación y la materia, y espectro de Raman.

La dispersión Raman es un efecto débil, conocido como el “efecto de un fotón en diez millones” debido a la proporción de fotones de la radiación láser que son dispersados. Además, por la ley de distribución de las energías de Maxwell-Boltzman, la mayor parte de las moléculas se encuentran en su estado energético fundamental más bajo a temperatura ambiente, siendo la dispersión Raman Stoke mucho más intensa que la anti-Stoke, optándose por trabajar solo con la primera.

La frecuencia está relacionada con el tipo de enlace, y la intensidad con el número de estos. La frecuencia a la que aparecen los diferentes enlaces es independiente de la frecuencia de la radiación láser incidente. Por ello

en el eje de abscisas se representa la diferencia entre la frecuencia Raman y la incidente, normalizada respecto a la velocidad de la luz.

En esta tesis los experimentos realizados mediante esta técnica fueron hechos usando un equipo Raman Renishaw InVia como el mostrado en la Figura II-9 y con una resolución de 1 cm^{-1} .



Figura II-9. Equipo Raman Renishaw InVia.

II-6. Análisis dinámico mecánico (DMA)

En esta técnica se somete a la muestra a distintas fuerzas y desplazamientos, que se analizan junto a otros factores como la temperatura, el tiempo o la frecuencia para conocer sus propiedades viscoelásticas.

II-6.1. Ensayo de tensión oscilatorio

En este tipo de ensayo, se aplica una tensión oscilante al material (en inglés stress, σ), la cual provoca una deformación (en inglés strain, ϵ). La tensión oscilante aplicada en función del tiempo, $\sigma(t)$, es una función de tipo sinusoidal, al igual que la función $\epsilon(t)$ que se genera como respuesta. Dependiendo de las propiedades viscoelásticas del material analizado, estas dos funciones se encontrarán en fase o desfasadas (Figura II-10):

MÉTODOS EXPERIMENTALES

- En materiales elásticos, ambas funciones estarían en fase, siendo el ángulo de desfase (δ) de 0 radianes;
- En materiales totalmente viscosos, ambas funciones estarían desfasadas, con un ángulo de desfase de $\pi/2$ radianes;
- En materiales viscoelásticos, ambas funciones estarían desfasadas con un ángulo de desfase entre 0 y $\pi/2$ radianes.

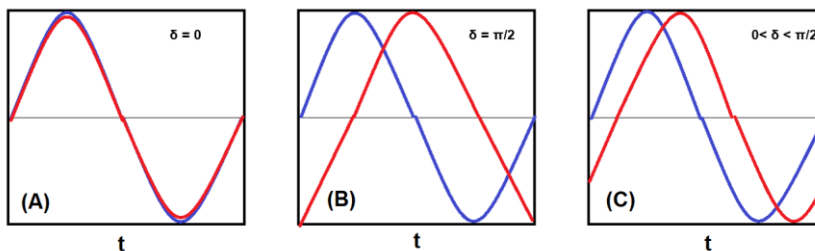


Figura II-10. Tensión (azul) y deformación (rojo) en función del tiempo según se trate de: (a) un material elástico, (b) un material totalmente viscoso o (c) un material viscoelástico.

En el régimen viscoelástico, se pueden definir dos tipos de módulos: el módulo de almacenamiento o módulo elástico (E' , Ecuación II-3) y el módulo de pérdida o módulo viscoso (E'' , Ecuación II-4). El primero está relacionado con la capacidad del material para almacenar energía, mientras que el segundo tiene relación con la capacidad del material para disipar energía. La tangente del ángulo de desfase (Ecuación II-5) tiene relación con la relación de energía perdida por el material debido a su naturaleza viscosa.

$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cdot \cos \delta \quad (\text{Ecuación II-3})$$

$$E'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cdot \sin \delta \quad (\text{Ecuación II-4})$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Ecuación II-5})$$

En la Figura II-11 se muestra un típico ensayo de DMA de un material viscoelástico. En la curva de $\tan \delta$ aparece un pico debido a la transición

MÉTODOS EXPERIMENTALES

del estado vítreo al gomoso. La anchura a mitad de altura (FWHM, por sus siglas en inglés) del pico de esta transición, es un indicativo de la homogeneidad del material analizado, siendo este parámetro menor cuanto más homogéneo sea el material. La temperatura del máximo del pico de la curva de la $\tan \delta$ puede considerarse la temperatura de transición vítrea del material, y así se ha considerado en esta tesis. Sin embargo, pueden emplearse otros criterios, como la temperatura del comienzo del descenso de la curva del módulo de almacenamiento ($T_g^{E'}$) o la temperatura del máximo del pico de la curva del módulo de pérdida ($T_g^{E''}$). Ninguno de los tres criterios debe coincidir, y siempre debe indicarse qué método se ha empleado en su determinación.

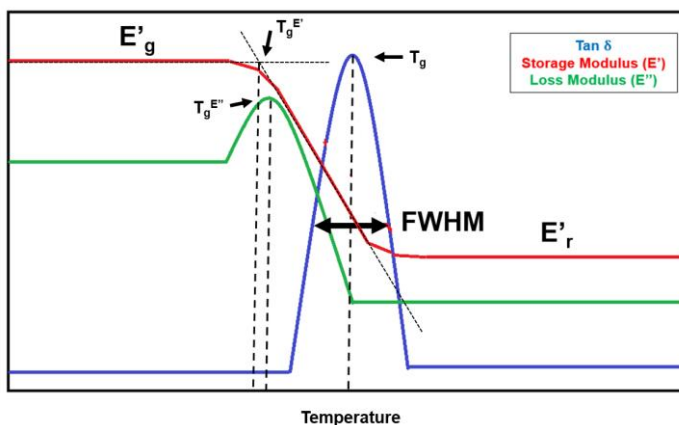


Figura II-11. Evolución de la $\tan \delta$, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida en función de la temperatura, a una frecuencia fijada en un experimento DMA de estrés oscilatorio.

En la curva del módulo de almacenamiento se observan bien definidas dos mesetas: una antes de la transición vítrea, correspondiente al estado vítreo (E'_g , por “glassy”), y otra después correspondiente al estado gomoso (E'_r , por “rubbery”). Este último valor está relacionado con la densidad de entrecruzamiento y sigue la relación mostrada en la Ecuación II-6, según la teoría de elasticidad gomosa, donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura a la que el módulo gomoso fue determinado y ν_F es la densidad de entrecruzamiento.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

$$v_F = \frac{E_r'}{3RT} \text{ (Ecuación II-6)}$$

II-6.2. Ensayo de fluencia (*creep*) y relajación

Los ensayos de fluencia (en inglés *creep*) se basan en aplicar al material una tensión fija (no oscilante), provocando una deformación constante que es registrada en función del tiempo. Se suele complementar estudiando cómo evoluciona la deformación del material una vez finalizado el esfuerzo correspondiente al proceso de recuperación sin carga o recuperación viscoelástica. Los ensayos de relajación se basan en la idea inversa: aplicar al material una deformación fija, siendo la tensión necesaria para mantenerla la variable registrada en función del tiempo, que puede decrecer según avanza el tiempo dependiendo de su comportamiento. En ambos ensayos se trabaja a diferentes temperaturas constantes.

Los materiales poliméricos termoestables son incapaces de fluir o su fluencia es muy limitada debido a los enlaces covalentes entre sus cadenas. Estos enlaces, al ser sometidos a una tensión fija constante en el tiempo, comienzan a deformarse hasta que esta deformación alcanza un máximo a grandes tiempos de ensayo. No ocurre esto en los materiales termoplásticos, capaces de fluir gracias a sus fuerzas intermoleculares débiles entre cadenas, y de continuar deformándose hasta rotura.

Cuando la tensión cesa, el comportamiento también es diferente. En los termoestables la deformación vuelve a cero tras un largo tiempo de ensayo, mientras que en los termoplásticos siempre permanece una deformación residual.

En materiales con redes covalentes adaptables el comportamiento durante el ensayo de fluencia o *creep* dependerá de la temperatura. A temperaturas bajas, su comportamiento será similar al de un termoestable, debido a los enlaces covalentes que presenta y que aún no han experimentado suficiente estímulo para intercambiarse. A temperaturas alta, su comportamiento será similar al de los termoplásticos (Figura II-12).

MÉTODOS EXPERIMENTALES

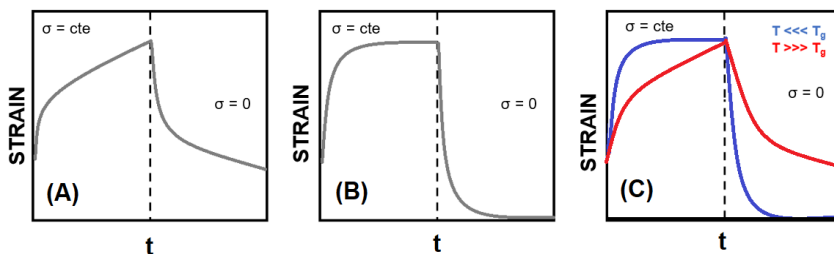


Figura II-12. Comportamiento de (a) un termoplástico, (b) un termoestable y (c) una red covalente adaptable ante un ensayo de fluencia o *creep* y posterior recuperación.

Esta diferencia de comportamiento según el tipo de material también se observa en los ensayos de relajación de tensiones. En los materiales termoplásticos la curva de deformación frente al tiempo decae a cero a largos tiempos de ensayo: para mantener una deformación constante, el equipo cada vez necesita aplicar menor tensión. En los termoestables la curva decae hasta un valor finito, en el que la tensión necesaria para mantener esa deformación constante se hace también constante. De nuevo, en redes covalentes adaptables el comportamiento dependerá de la temperatura: a bajas temperaturas se comportará como un termoestable y, a altas, como un termoplástico (Figura II-13).

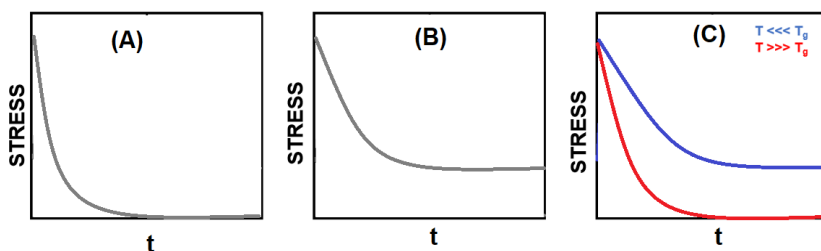


Figura II-13. Comportamiento de (a) un termoplástico, (b) un termoestable y (c) una red covalente adaptable ante un ensayo de relajación.

El tiempo de relajación (τ^*), definido como el tiempo necesario para que la tensión alcance un 37 % ($1/e$) del valor de la tensión inicial a una determinada temperatura, es un dato normalmente utilizado para comparar

MÉTODOS EXPERIMENTALES

la caracterización del comportamiento vitrimérico de distintos materiales. El tiempo de relajación está relacionado con la viscosidad según la ecuación de Maxwell (Ecuación II-7), donde η es la viscosidad, E_r' el módulo de almacenamiento gomoso y τ el tiempo de relajación:

$$\eta = E_r' \cdot \tau \quad (\text{Ecuación II-7})$$

Al realizar un ensayo de relajación de tensiones en un material vitrimérico a diferentes temperaturas (superiores a su T_g) y representar los tiempos de relajación obtenidos frente a las temperaturas de ensayo, se observa que ambas variables siguen una relación de Arrhenius, (Figura II-14), pudiendo ser definida con la Ecuación II-8, y linealizada con la Ecuación II-9. En estas τ es el tiempo de relajación, τ_0 es el tiempo de relajación a temperatura infinita, E_a es la energía de activación del proceso de intercambio de enlaces, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ecuación II-8})$$

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ecuación II-9})$$

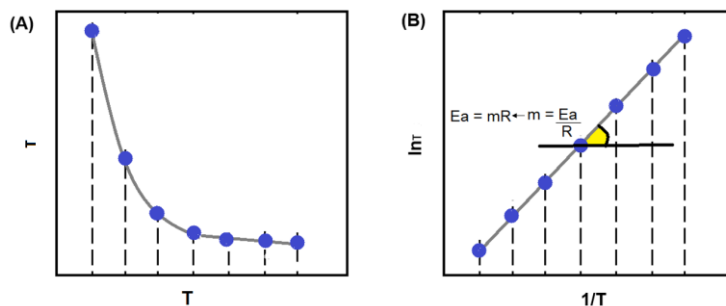


Figura II-14. (A) Representación del tiempo de relajación respecto a la temperatura, mostrando una relación de Arrhenius (B) Representación del logaritmo del tiempo de relajación respecto a la inversa de la temperatura, mostrando una relación lineal.

Es posible calcular la energía de activación (E_a) a partir de la pendiente de la ecuación de la recta. También es posible calcular la temperatura de congelación topológica (T_v), empleando la ecuación de la recta obtenida

MÉTODOS EXPERIMENTALES

(Ecuación II-9). Para ello se define la temperatura de congelación topológica como la temperatura a la cual se alcanza una viscosidad (η) de 10^{12} Pa·s (transición de líquido a sólido). Se sustituye esta viscosidad en la ecuación II-7, para obtener el tiempo de relajación correspondiente (τ), y con la ecuación de la recta, se obtiene la temperatura para ese tiempo de relajación.

Cuando se realiza un ensayo de fluencia o *creep* a diferentes temperaturas, se puede obtener la relación entre la viscosidad y la temperatura. Para ello se calcula la pendiente de la parte lineal de la deformación de cada temperatura ($d\epsilon/dt$), calculándose la viscosidad (η) con la Ecuación II-10. Representando el logaritmo de la viscosidad en función del cociente entre la temperatura de transición vítrea del material (T_g) y la temperatura de cada viscosidad, se obtiene el diagrama de fragilidad de Angell.

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\epsilon}{dt} \quad \text{(Ecuación II-10)}$$

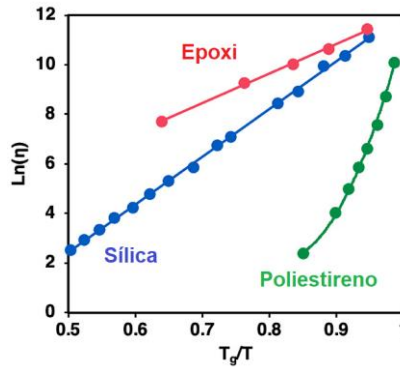


Figura II-15. Representación del logaritmo de la viscosidad en función al cociente entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura, en materiales epoxi vitrímicos y poliestireno (termoplástico), con la sílica de referencia.

Tomando de referencia la relación entre la viscosidad y la temperatura relativa del vidrio (sílica-SiO₂), observamos un diferente comportamiento entre redes covalentes adaptables asociativas (vitrímeros) y disociativas,

MÉTODOS EXPERIMENTALES

observado en la Figura II-15. De hecho, el concepto “vitrimero” hace relación a su similar comportamiento a la sílica vítrea.

II-6.3. Ensayos de dilatometría

Los ensayos de dilatometría se basan en determinar dilataciones y contracciones del material a medida que este es calentado a un gradiente de temperatura controlado. En este tipo de ensayo la tensión aplicada es la mínima para evitar el pandeo de la muestra (prácticamente nula si las dimensiones de la muestra son las adecuadas).

Los cambios que experimentan el material con el calentamiento tendrán un efecto en la evolución de esta variación de volumen específico, pudiéndose determinar en redes covalentes adaptables la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de congelación topológica (T_v) (Figura II-16).

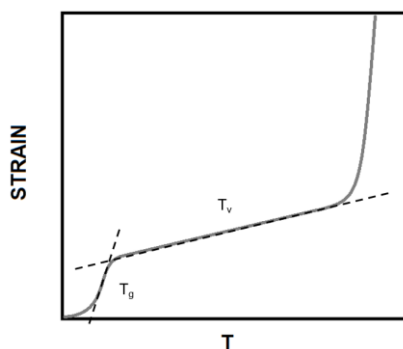


Figura II-16. Representación de la deformación en función de la temperatura en un material polimérico de redes covalentes adaptables.

En esta tesis, para ensayos de tensión oscilatorios, de fluencia o *creep*, de relajación de tensiones y dilatometría, se ha empleado un equipo de análisis dinámico mecánico DMA Q800 (TA Instruments) equipado con una mordaza de tensión (Figura II-17).

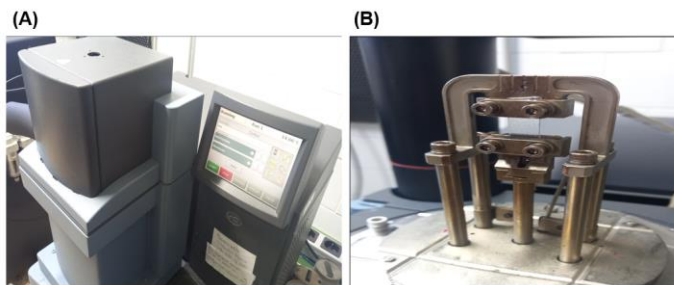


Figura II-17. (A) Equipo DMA Q800 (TA Instruments) (B) Detalle de la mordaza de tensión.

II-7. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se basan en someter al material a una fuerza uniaxial controlada hasta la ruptura del mismo mientras se registra la respuesta en desplazamiento de la muestra que, dependiendo del material, suele presentar diferentes formas. Las curvas de los materiales ensayados en esta tesis presentan una forma similar a la de la Figura II-18. Para pasar de fuerza y desplazamiento a tensión y deformación, la tensión y deformación se calculan según la Ecuación II-11, en la que σ es la tensión en la zona elástica, E es el módulo de Young y ε es la deformación unitaria.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ (Ecuación II-11)}$$

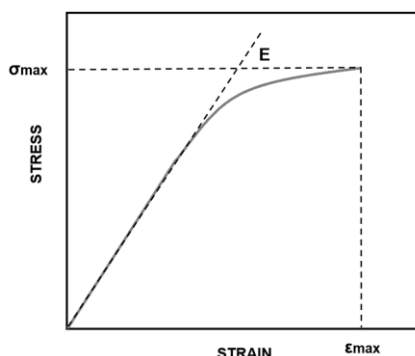


Figura II-18. Curva típica de tensión en función de la deformación en un ensayo de tracción.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los valores de deformación y de tensión en el punto de ruptura son la deformación a ruptura (ϵ_{\max}) y la tensión a ruptura (σ_{\max}). El módulo elástico (E) se calcula como la pendiente de la parte línea de la curva.

Debido a la gran influencia de la geometría de la muestra en los resultados obtenidos, existen geometrías estandarizadas para procedimientos estandarizados, como la norma ASTM D638 (para propiedades de tracción de polímeros), presentando la muestra forma de “haltera” (tipo IV en Figura II-19).

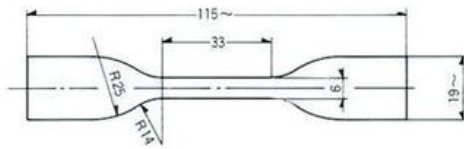


Figura II-19. Detalles de la geometría de la muestra (en mm) para la probeta tipo IV según la norma ASTM D638 para obtener las propiedades de tracción de polímeros.

En esta tesis, para ensayos de tracción se ha empleado un equipo de análisis universal electromecánico AGS-X (Shimadzu) (Figura II-20), con una célula de carga de 1000 N y empleando un desplazamiento de carro de 5 mm/min.

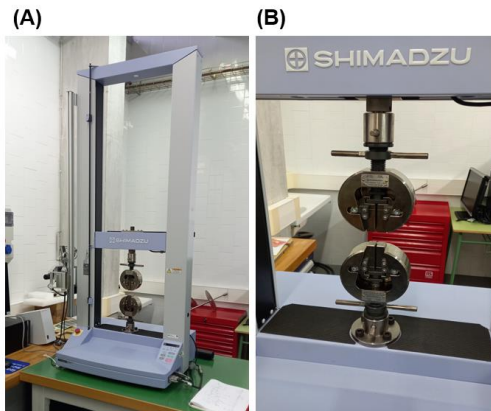


Figura II-20. (A) Equipo Shimadzu AGS-X (B) Detalle de la las mordazas.

II-8. Técnicas microscópicas

Las técnicas microscópicas permiten observar los materiales a una escala que no puede alcanzar el ojo humano, aportando información sobre propiedades microscópicas que pueden llegar a tener una manifestación en la escala macro.

Se pueden clasificar en dos grandes grupos, según se base en la interacción de un tipo de partícula u otra con la materia: microscopía óptica (en la que se emplean fotones) y electrónica (en la que se emplean electrones). Los electrones, al disponer de una longitud de onda menor que los fotones, permiten una resolución y amplificación mayor.

Dentro de la microscopía óptica, existen diversas técnicas según la longitud de onda de los fotones: ultravioleta, visible, infrarrojo o de fluorescencia. Más avanzada es la microscopía óptica confocal, basada en la fluorescencia y con un colimador que permite obtener mejores imágenes. La amplificación máxima de la microscopía óptica es de 1500 aumentos, y una resolución límite de 200 nm.

Mayores amplificaciones y resoluciones límites se consiguen con la microscopía electrónica, existiendo dos principales modos de trabajar según el grosor de la muestra. Muestras delgadas (hasta 100 nm de grosor) permiten la microscopía electrónica de transmisión (TEM), en la que se analizan los fotones que atraviesan la muestra. Las muestras gruesas requieren de la microscopía electrónica de barrido (SEM), en la que el haz de fotones va recorriendo toda la muestra y se analizan los fotones reflejados. La TEM permite mayores amplificaciones (hasta 50 millones de aumentos) y resoluciones límites más bajas (hasta 0,05 nm) que la SEM (hasta 2 millones de aumentos y hasta 0,5 nm de resolución límite).

Para evitar la interacción de los electrones con las moléculas de aire, ambas técnicas trabajan en condiciones de alto vacío, lo cual no es posible para muestras húmedas. Además, en SEM se requiere que la muestra sea

MÉTODOS EXPERIMENTALES

conductora, en caso contrario, es necesario un metalizado previo. Para poder trabajar con muestras húmedas, gasificadas o no conductoras sin necesitar de metalizar se ha desarrollado la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Otros tipos de microscopía electrónica son la de transmisión con barrido (STEM), de efecto túnel (STM) y de fuerzas atómicas (AFM).

En esta tesis se ha empleado microscopía óptica y electrónica. En el capítulo III se empleó la microscopía óptica (Digital Microscope Leica DMS1000) para observar la propiedad de autorreparación del material, tras realizarle una brecha y aplicarle temperatura. En el capítulo V se empleó la microscopía electrónica de barrido ambiental o ESEM (FEI Quanta 600 environmental scanning electron microscopy) para analizar la superficie del material tras su ruptura, y analizar su ductilidad. Ambos equipos se muestran en la Figura II-21.

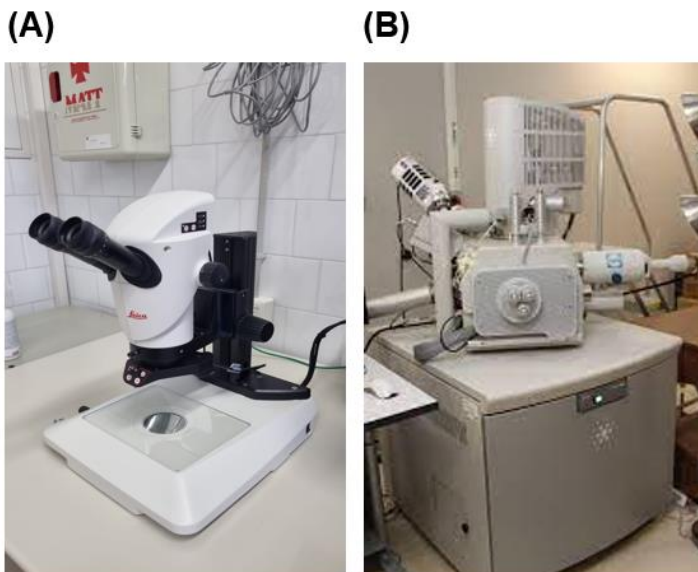


Figura II-21. (A) Microscopio óptico Digital Microscope Leica DMS1000 (B) Microscopio ESEM FEI Quanta 600.

II-9. Prensa

En los ensayos dinámico mecánicos (DMA) y en los de tracción, el espesor de la muestra es una variable importante. Debido a ligeras inclinaciones en el horno donde se curan las formulaciones, o debido a las fuerzas de adhesión de la formulación con la superficie donde está siendo curada (las cuales generan un menisco), no siempre es fácil conseguir un espesor homogéneo. Para lograrlo, se somete a la muestra de espesor irregular a presión y calentamiento dentro de un molde de aluminio, obteniéndose tras este proceso un espesor mucho más homogéneo. Aplicar presión y temperatura también es necesario a la hora de realizar un reciclado mecánico de los materiales. Para ello se ha empleado una prensa hidráulica manual Specac GS15011 conectada a una unidad de temperatura (Figura II-22).



Figura II-22. Prensa Specac GS15011.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

Capítulo III

Preparation of poly(thiourethane) networks by using a novel acidic organocatalyst. Evaluation of their vitrimer-like behaviour

Publicado en: *Reactive and Functional Polymers* 183 (2023) 105501

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

Preparation of poly(thiourethane) networks by using a novel acidic organocatalyst. Evaluation of their vitrimer-like behaviour

Federico Guerrero,¹ Xavier Ramis,² Silvia De la Flor,³ Àngels Serra¹

1. *Universitat Rovira i Virgili. Analytical and Organic Chemistry Dept., C/ Marcel·lí Domingo s/n Edif. N4, 43007, Tarragona, Spain*

2. *Universitat Politècnica de Catalunya Thermodynamics Laboratory, ETSEIB, Av. Diagonal, 08028, Barcelona, Spain*

3. *Universitat Rovira i Virgili, Dept. of Mechanical Engineering, Av. Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Spain.*

Abstract

In this work, a novel acidic catalyst, isopropyl methane sulfonate, has been tested for the preparation of a series of poly(thiourethane) thermosets (PTUs). The advantage of this compound is that in addition to being free of metals, by heating at temperatures above 100 °C, it releases methane sulfonic acid, which is the true catalyst allowing to maintain the formulation liquid at room temperature for a longer time than when using the more common dibutyltin dilaurate (DBTDL) catalyst. The materials obtained were characterized by thermogravimetry and thermomechanical analysis, which allow determining higher initial degradation temperatures than using tetraphenyl borate amidinium salts as basic organic catalysts. The PTUs prepared with this catalyst show good vitrimeric-like characteristics, with faster relaxation on increasing the amount of catalyst. The materials could

be recycled without losing their chemical structure and mechanical performance.

III-1. Introduction

In today's world, so scarce in resources and with serious environmental problems, the recycling of thermosetting materials is one of the challenges that must be addressed to find out a solution in a short time.^{1,2} On the other hand, the use of highly toxic metal catalysts to obtain this type of materials is another of the environmental and health issues to be solved. Moreover, production wastes due to the poor stability of the formulations before their application have a negative impact not only on the economic costs but also contribute to the environmental problems that arise from the lack of recyclability of thermosetting materials. It should be commented that when their service life is over, most of the thermosets are landfilled or incinerated.^{3,4} The present paper aims to contribute to solving all these three issues.

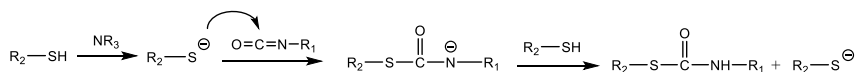
The recycling and reshaping of thermosets have been tackled by adding reversible functional groups in the network structure so that at high temperatures above T_g , the network acquires some mobility due to the exchange between reactive groups. Under these conditions, the material can be manipulated to be able to be repaired⁵ or change its shape to be reused.^{6,7}

The incorporation of dynamic covalent bonds in the network structure allows obtaining recyclable and reusable materials while maintaining their mechanical performance at the service temperature, which characterizes thermosetting materials.⁸ These materials have been named globally as covalent adaptable networks (CANs) and a high number of covalent groups, which define the material characteristics, have been selected for such applications like esters,⁹ imines,¹⁰ urethanes,¹¹ vinylogous urethanes,¹² disulfides,¹³ boronic esters¹⁴ and triazolium salts,¹⁵ among others.

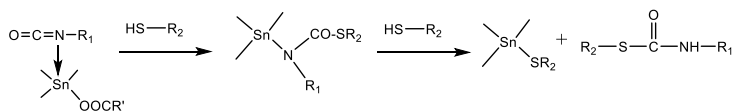
PRECURSOR DE ÁCIDO

In previous studies of our group, we investigated the preparation, reprocessability, and recyclability of poly(thiourethanes) (PTUs), which are the sulfur analogs of poly(urethanes) (PUs). The applications of PUs are very broad, representing nearly 5 % of total polymer production.¹⁶ In contrast, poly(thiourethanes) have not been largely studied, although they have good physical and mechanical characteristics and better optical properties. In addition, they are more biocompatible and it has been described that their formation does not lead to by-products as allophanate, according to the click nature of thiol-isocyanate reactions.^{17,18,19} As it is reported, the preparation of PTUs can take place by two different mechanisms, according to the acid or basic characteristics of the catalyst, which are shown in Scheme III-1:

a) Basic catalyst



b) Acid catalyst



Scheme III-1. Mechanism of thiourethane formation catalyzed by a) basic and b) acid species.

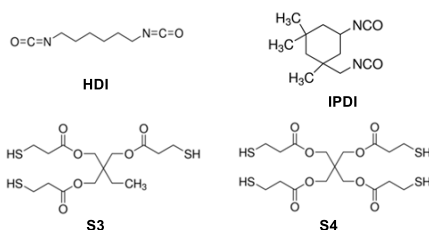
As bases, trimethylamine²⁰ or amidine compounds as 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)²¹ have been used. The reaction is usually too fast, making the manipulation of the formulation difficult because of the short pot life. To solve this limitation, we proposed the use of latent systems that liberate the corresponding base on heating.²² These compounds are amidinium salts derived from tetraphenyl boric acid and different tertiary amines, which release the base only when heated above 100 °C, which allows safe storage and application and temporal control of the curing process. Moreover, the use of these salts is advantageous in comparison to the use

PRECURSOR DE ÁCIDO

of free amines since it allows a substantial increase in the proportion of amine in the material, which helps to accelerate the relaxation of the network structure, facilitating the recyclability of PTUs.²³

As an acid catalyst, the most extensively used is dibutyltin dilaurate (DBTDL).^{24,25} This Lewis acid starts the reaction even at room temperature, which is also a disadvantage for storing the formulations before their application. In addition, the EU has classified this compound as toxic for reproduction and suspected to be mutagenic.²⁶ Brönsted acids, as methane sulfonic, acetic, trifluoroacetic, and triflic acids have been tested.²⁷ The combination of methane sulfonic acid, as Brönsted acid, with nucleophilic phosphines was also reported by Bowman's group who observed induction times up to 20 min without affecting the final conversion reached.²⁷ Thus, to reach a fully temporal control in the production of PTU thermosets avoiding the use of metals, it is necessary to look for other acidic catalysts.

In the present study, we propose the use of isopropyl methane sulfonate (IMS) as a source of methane sulfonic acid.²⁸ This ester compound can experiment a β -elimination process that leads to the loss of propylene at temperatures higher than 100 °C, with the formation of the methane sulfonic acid, which catalyzes the reaction of isocyanate and thiol. As monomers, we selected 1,6 hexamethylene diisocyanate (HDI) and isophorone diisocyanate (IPDI) as isocyanate sources, and trimethylolpropane tris(3-mercapto propionate) (S3) and pentaerythritol tetrakis(3-mercapto propionate) (S4) as the thiols. Scheme III-2 shows the structure of these compounds.



Scheme III-2. Structure of the monomers used in the poly(thiourethane) synthesis.

Since the poly(thiourethane)s behave as vitrimer-like polymers in the presence of DBTDL or tetraphenylborate amidinium salts, and their proportion influences the relaxation time, in the present study, we will characterize the materials prepared with the new acidic catalyst from the thermomechanical point of view. We will also compare them with their analogous prepared using DBTDL as the catalyst. The vitrimeric-like behavior was attributed to the trans-thiocarbamoylation process of thiourethane groups, which at high temperature revert to isocyanate and thiol groups that immediately react. This quick reaction allows maintaining practically the same number of crosslinking points and consequently reducing the viscosity progressively on increasing the temperature following an Arrhenius behavior.^{23,29,30} Torkelson's group reported the vitrimeric-like behavior by studying the solvolysis of PTUs with alcohols, allowing to recover of monomeric thiols.³¹ Similarly, Bowman et al. proposed the depolymerization of networked poly(thiourethane)s to lead to liquid oligomers which can be further re-crosslinked without any loss of performance.³²

III-2. Experimental part

III-2.1. Materials

Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (S3), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (S4), and hexamethylene diisocyanate (HDI) from Sigma Aldrich were used without previous purification. Isophorone diisocyanate (IPDI) and isopropyl methane sulfonate (IMS) from Acros Organics were used as received.

III-2.2. Preparation of the formulations

Thiols (S3 or S4) and diisocyanates (HDI or IPDI) were mixed in stoichiometric proportions: 1 mol of thiol group per mol of isocyanate group. The amount of catalyst was calculated as grams of catalysts per hundred

grams of thiol (phr). The mixtures were manually stirred until complete homogenization.

III-2.3. Sample preparation

The formulations prepared were placed on Petri dishes covered with adhesive Teflon to avoid sticking to the glass, and they were heated at 140 °C for 15 min. Then, the materials were removed from the mold and the curing processes were completed in a hot-press at 180 °C for 45 min under a pressure of 15 MPa. The cured samples were cut while heating to obtain rectangular specimens of about 20 x 5 x 0.5 mm.

III-2.4. Calorimetry study

A differential scanning calorimeter (DSC) Mettler DSC-3+, calibrated using an indium standard (heat flow calibration), and an indium-lead-zinc standard (temperature calibration) was used to analyze the curing evolution. Samples of approximately 5–10 mg were tested in aluminum pans with a pierced lid in an inert atmosphere (N₂) with a gas flow of 50 cm³/min. The dynamic studies were performed in a temperature range of 0–250 °C with a heating rate of 10 °C/min.

The enthalpy (ΔH) released while curing the mixtures was calculated by integration of the calorimetric signal using a straight baseline with the help of the STARe software. The glass-transition temperature (T_g) of the cured materials was determined by heating a small piece between 0 to 250 °C at 20 °C/min. Temperatures were calculated with the help of the STARe software.

III-2.5. Thermal stability

The thermal stability of the cured samples was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), using a Mettler Toledo TGA2 STAR System thermobalance. All experiments were performed under an inert atmosphere (N₂ at a flow of 50 cm³/min). Pieces of cured samples of 10–15

mg were degraded between 30 and 600 °C, with a heating rate of 10 °C/min.

III-2.6. Infrared spectroscopy

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded with a spectrometer Jasco FT/IR 6700, in absorbance mode, with a resolution of 4 cm⁻¹, in the wavelength range from 650 to 4000 cm⁻¹ and with 32 scans of each spectrum. The instrument is equipped with an attenuated total reflection accessory with thermal control (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond-ATR Specac-Teknokroma).

III-2.7. Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded with a spectrometer Raman Renishaw InVia, with a resolution of 1 cm⁻¹ in the spectral range from 400 to 3100 cm⁻¹. The device is equipped with a Linkam heating plate accessory that allows to record the spectra from room temperature to 200 °C.

III-2.8. Thermomechanical properties

The viscoelastic and thermomechanical properties were evaluated with a DMA Q800 analyzer from TA Instruments, using a film tension clamp. Cured samples were die-cut in rectangular specimens of dimensions about 20 x 5 x 0.5 mm³. The evolution of tan δ and dynamic modulus with the temperature was analyzed. The samples were tested at a heating rate of 2 °C/min from -25 to 100 °C, with a frequency of 1 Hz and 0.1 % of strain.

III-2.9. Stress-relaxation tests

Tensile stress relaxation tests were conducted using samples with the dimensions previously defined. The samples were equilibrated at 155 °C and left at this temperature for 5 min. Then, a constant strain of 1.5 % (to ensure the materials were within the linear range) was applied, and the consequent stress level was measured as a function of time for 90 minutes. After releasing the stress, the temperature was progressively increased 5 °C, and the process was repeated until a final temperature of 190 °C was

reached. Relaxation stress $\sigma(t)$ was normalized to the initial stress (σ_0), and the relaxation time (τ) was determined as the time necessary to relax $0.37\sigma_0$.

With the relaxation times obtained at each temperature, the activation energy values (E_a) and the pre-exponential constant (A) were calculated by using an Arrhenius-type equation:

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{RT} - \ln A$$

where τ is the time needed to attain a given stress-relaxation value ($0.37\sigma_0$), A is the pre-exponential factor, and R is the gas constant. From the Arrhenius relation, the temperature of topology freezing (T_v) was obtained as the temperature at which the material reaches a viscosity of 10^{12} Pa·s. Using Maxwell's relation and E' determined from DMA (assuming E' is relatively invariant in the rubbery state), τ^* was determined for each material. The Arrhenius relationship was then extrapolated to the corresponding value of τ^* to determine the T_v for each sample.

III-2.10. Recycling

The cured materials were cut into small pieces and hot-pressed at 15 MPa into an aluminum mold at 180 °C for 90 min. Original and recycled samples were die-cut in dog-bone shapes from the film obtained and tested in the tensile mode in a Shimadzu AGS-X universal testing machine with a 1000 N load cell at 10 mm/min at room temperature. Three samples of each material were tested, and the values obtained were averaged.

III-3. Results and discussion

III-3.1. Study of the curing process

In technological applications, curing catalysts showing a certain degree of latency are of great importance, as the prepared formulations can be maintained in their initial state for a while, enough to allow the manufacture

of pieces or the complete coating of surfaces during the working time. Therefore, the use of such catalysts as curing agents has great economic and environmental effects, as they help reduce the waste of useless formulations. Thus, we propose the use of isopropyl methane sulfonate (IMS) as a catalyst to substitute dibutyltin dilaurate (DBTDL) in the preparation of poly(thiourethane) thermosets since DBTDL starts the reaction instantaneously when added to the reactive mixture reducing the pot-life.

The curing of the thiol/isocyanate formulations that contained 1phr of IMS was studied by calorimetry (DSC). Figure 1 shows the calorimetric curves for all the combinations of monomers. Table III-1 collects the main data extracted by this technique.

As we can see from the curves, the heat release begins at temperatures above 100 °C. When the reaction starts, it is quite fast, especially in the mixtures containing HDI as the diisocyanate monomer. This seems to confirm a certain latent character of this acid precursor, which upon reaching the required temperature for the β -elimination process, abruptly releases propylene and leaves methane sulfonic acid in the reactive mixture, acting as a catalyst and enhancing the electrophilic character of the isocyanate carbonyl group. The different reactivity of both isocyanate groups and the rigidity of the cycloaliphatic ring in the IPDI broadens the calorimetric curve, which extends to higher temperatures.

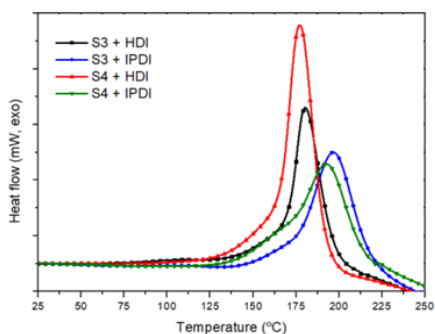


Figure III-1. Calorimetric curves of the dynamic curing of the different formulations prepared with 1 phr of IMS at 10 °C/min.

PRECURSOR DE ÁCIDO

Table III-1. Main calorimetric data extracted from DSC studies of the curing of the formulations studied.

Monomers	Proportion of catalyst (phr)	T _{max} ^a (°C)	ΔH ^b (kJ/eq)	T _g ^c (°C)
S3 + HDI	1	181	56	29
S3 + HDI	4	170	57	30
S3 + HDI	10	164	57	30
S3 + IPDI	1	197	66	106
S3 + IPDI	4	184	67	106
S3 + IPDI	10	178	67	106
S4 + HDI	1	179	65	56
S4 + HDI	4	168	66	56
S4 + HDI	10	163	66	57
S4 + IPDI	1	193	56	124
S4 + IPDI	4	181	57	124
S4 + IPDI	10	175	57	126

- a. Temperature of the maximum of the exotherm
- b. Enthalpy released in the thiol-isocyanate reaction by equivalent of isocyanate
- c. Glass transition temperature of the cured material

From the data in Table III-1, it can be seen that the enthalpy evolved is of 56 to 67 kJ per isocyanate equivalent, slightly lower than the enthalpy obtained by using 1-imidazolium tetraphenylborate salt, as the base latent catalyst,²² or DBTDL.³⁰ This could be explained because the acid formation by the β-elimination process is an endothermic process overlapped with the curing exotherm.

To know the effect of the catalyst proportion on the curing process, mixtures of HDI and IPDI with S3 and S4 with different proportions of acid precursor were prepared. The main calorimetric data are also collected in Table III-1, and Figure III-2 represents the curves for the formulations obtained with HDI and S3 as an example.

The increase of the proportion of catalyst in the curing evolution mainly affects the reaction rate, and the exothermal curve is higher and thinner on increasing the amount of catalyst. At the same time, the temperature of the maximum of the exotherm shifts to a lower temperature. However, the enthalpy evolved is similar, which indicates that the curing process reaches the same extent. Thus, the use of this acid allows for an increase in the amount of catalyst, without compromising the stability of the formulation

PRECURSOR DE ÁCIDO

before application. This could be advantageous in terms of stress relaxation rate without losing the ability to manipulate the formulation for quite a long time once it has been prepared compared to formulations catalyzed by DBTDL.

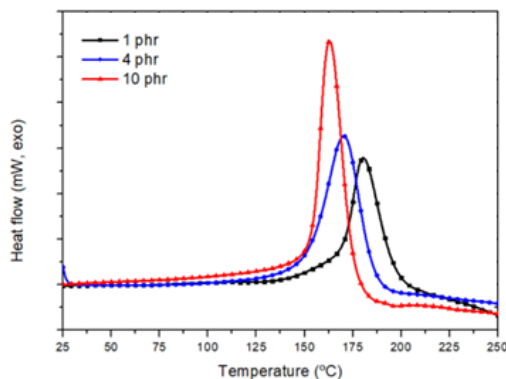


Figure III-2. Calorimetric curves of the dynamic curing of formulations prepared with stoichiometric proportions of S3 and HDI with different proportions of isopropyl methane sulfonate at 10 °C/min.

The glass-transition temperature (T_g) of the materials after isothermal curing does not show any variation in increasing the amount of acid precursor. Samples with cyclic isocyanate (IPDI) present higher glass-transition temperatures, related to the lower mobility of the network structure, than samples obtained from the linear isocyanate (HDI). Moreover, samples containing tetrathiol (S4) have a higher T_g value than the ones obtained from S3 due to the higher crosslinking degree achieved. Consequently, samples obtained from a stoichiometric formulation of S4 and IPDI presented the highest T_g s, ranging from 29 to 126 °C on changing the monomer's structure.

FTIR spectra were recorded to confirm that the curing process had been completed. In Figure III-3, the spectra of the HDI + S3 with 1 phr of the acid precursor before and after curing are overlapped.

As we can see, the stretching band at 2250 cm^{-1} of the isocyanate has completely disappeared in the spectrum of the cured material, whereas new

PRECURSOR DE ÁCIDO

N-H and N-CO-S stretching absorptions appear at 3350 and 1655 cm^{-1} , respectively, and the N-H bending at 1515 cm^{-1} . This indicates the full conversion of isocyanate in thiourethane groups. The thiol band at 2580 cm^{-1} , due to its weakness, cannot be barely observed. The ester absorption at 1730 cm^{-1} of the thiol monomer remains constant and has been previously used as a reference band in kinetic studies by this technique.²²

Several mixtures were stored for 30 days in a chamber at 20 °C to investigate if the use of IMS as a catalyst leads to a latent character of the curing system. We investigated by FTIR the evolution of the isocyanate bands and their apparent fluidity. The formulations remain liquid to be applied for more than 20 days, but the isocyanate band started to decrease slightly after 24 h. HDI formulations showed higher reactivity than those with IPDI, which were liquid for more than 30 days. The presence of S3 in the formulation increased the reactivity compared to S4.

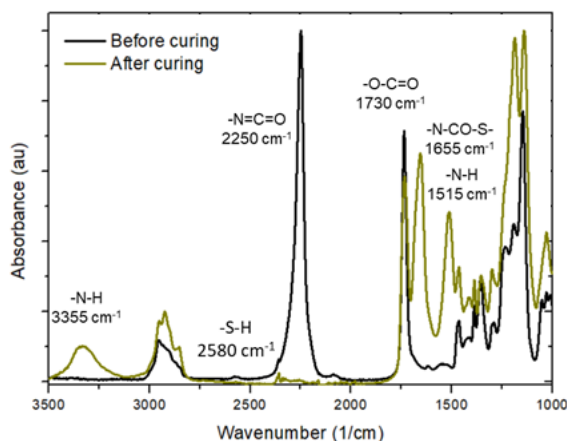


Figure III-3. FTIR spectra of the stoichiometric HDI with S3 with 1 phr of isopropyl methane sulfonate before and after curing.

III-3.2. Thermal stability

Thermal stability of the prepared poly(thiourethane) thermosets was evaluated by thermogravimetry. The primary data obtained are presented in Table III-2, and in Figure III-4, the derivative of the weight loss curves of all the samples prepared with 1 phr of the catalyst are shown.

PRECURSOR DE ÁCIDO

As shown in Figure III-4, the degradation mechanism is quite complex, with three different steps for all the materials studied. However, the shape of the curves is similar to that obtained by using DBTDL as the catalyst.²³ This indicates that the degradation mechanism does not change. Looking at the values presented in Table III-2, we can observe that the initial degradation temperature decreases on increasing the proportion of catalyst, but this effect is practically negligible. The initial degradation temperature, a parameter of utmost importance for mechanical recycling, is 10 °C higher in the case of the material S3 + IPDI than when using DBTDL as the catalyst³⁰ and much higher than similar materials prepared with tetraphenylborate salts as latent base catalysts.²³ This constitutes an advantage when using IMS in terms of the recycling capability of the final thermoset. As expected, the main difference in thermal stability depends on the network structure. IPDI materials start the degradation at higher temperatures than those with HDI, and the higher crosslinking reached by S4 enhances the thermal stability in front of S3.

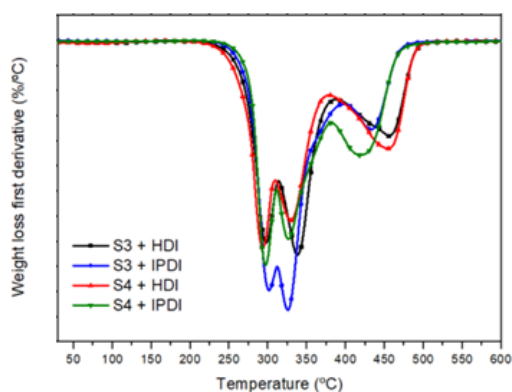


Figure III-4. DTG curves of the materials prepared from the different monomers with 1 phr of isopropyl methane sulfonate registered in N₂ atmosphere at 10 °C/min.

PRECURSOR DE ÁCIDO

Table III-2. Thermogravimetric data of all the materials prepared in N₂ atmosphere

Monomers	Proportion of catalyst (phr)	T _{2%} ^a (°C)	T _{5%} ^a (°C)	T _{max} ^b (°C)	Char Yield ^c (%)
S3 + HDI	1	248	272	297/332/456	2.6
S3 + HDI	4	247	269	300/333/457	2.6
S3 + HDI	10	244	268	303/338/458	3.0
S3 + IPDI	1	268	283	302/326/433	2.3
S3 + IPDI	4	266	282	303/328/433	2.5
S3 + IPDI	10	265	282	305/331/434	2.6
S4 + HDI	1	247	269	293/330/455	3.4
S4 + HDI	4	245	269	295/333/456	3.6
S4 + HDI	10	245	267	297/334/455	3.7
S4 + IPDI	1	273	286	297/326/456	3.2
S4 + IPDI	4	272	284	298/328/456	3.4
S4 + IPDI	10	270	284	300/329/456	3.6

- Temperatures of initial degradation (2 and 5% of weight loss)
- Temperatures of the maximum degradation rates of the three steps
- Remaining weight percentage at 600 °C

On increasing the proportion of catalyst, the temperatures of maximum degradation rates of the three steps do not change significantly. However, the first and second steps are slightly shifted to higher temperatures on increasing the amount of catalyst.

We investigated by FTIR the residue after degradation at 220 °C for 24 hours. The spectra before and after degradation are represented in Figure III-5.

In the spectrum of the degraded material, the absorption of the carbonyl group of the thiourethane moiety at 1730 cm⁻¹ has disappeared, appearing new bands typical of secondary amides at 3300 cm⁻¹ (N-H st.), 1650 cm⁻¹ (C=O st., amide I), 1515 cm⁻¹ (N-H bending, amide II) and 1235 cm⁻¹ (C-N symmetric vibration, amide III).³³ In any case, isocyanate groups were detected. This is in contrast with the results reported by Rogulska et al.³⁴ They determined that the gases that evolved during degradation were formed by carbonyl sulfide, isocyanate, and carbon dioxide. According to that, their proposed mechanism led to the formation of amine residues and not amides, as we have clearly identified.

PRECURSOR DE ÁCIDO

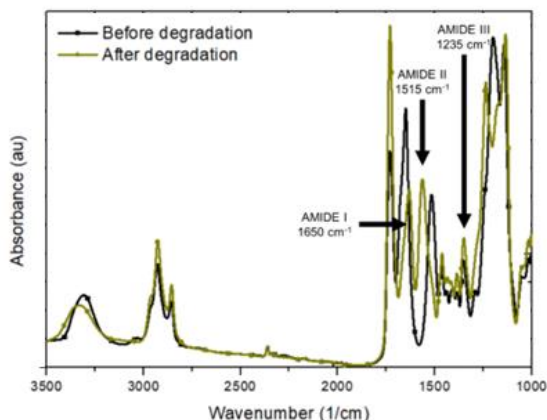


Figure III-5. FTIR spectra of the material obtained from a stoichiometric HDI/S3 formulation with 1 phr of IMS before and after degradation at 220 °C for 24 hours.

III-3.3. Thermomechanical characterization

The materials prepared with 1 phr of IMS were characterized by DMA to determine their thermomechanical behavior. To know if there is an effect of the catalyst proportion, a sample obtained from HDI and S3 with 10 phr of the acid precursor was also investigated. In Figure III-6, the $\tan \delta$ curves and storage moduli of the materials prepared with 1 phr of IMS are plotted. The main values extracted are presented in Table III-3.

The shape of the $\tan \delta$ curves shows the high homogeneity of the network structure in all the PTUs, thanks to the click nature of the thiol isocyanate reaction with this catalyst. The values of FWHM of the curves are similar to those obtained using DBTDL or imidazolium tetraphenylborate as the catalysts.²² This value increases slightly with the functionality of the thiol and the proportion of catalyst. However, the maximum of the $\tan \delta$ curves appears at lower temperatures when using IMS as the catalyst instead of DBTDL. IPDI, because of its more rigid structure, leads to materials with higher $T_{\tan \delta}$, reaching 141 °C when S4 was used as the comonomer. The use of high proportions of IMS does not affect this value.

PRECURSOR DE ÁCIDO

Storage moduli in the rubbery and glassy states are slightly higher for IPDI-derived materials and increase with the functionality of thiol, as expected. Higher proportions of IMS barely increase both moduli. When comparing the values obtained with those previously reported using a basic organocatalyst,^{22,35} we can state that when using IMS they are slightly lower in the rubbery state, which accounts for a more open network, but slightly higher, with a slightly higher crosslinking density, than when using DBTDL.³⁰

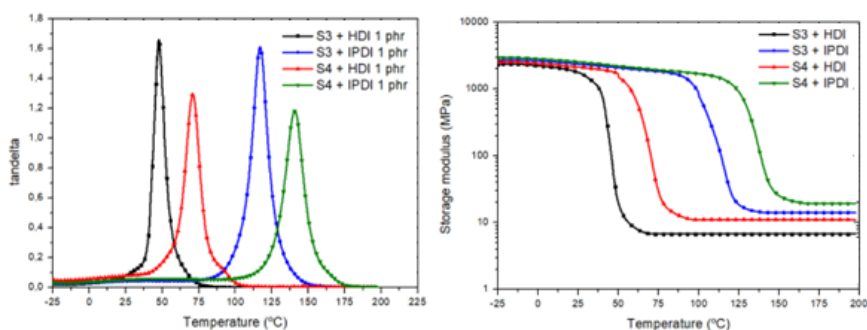


Figure III-6. Evolution of $\tan \delta$ (left) and storage moduli (right) with temperature of the different poly(thiourethane)s prepared with 1 phr of isopropyl methane sulfonate.

Table III-3. Main data obtained from DMA analysis of selected materials.

Monomers	Proportion of catalyst (phr)	$T_{\tan \delta}^a$ (°C)	FWHM ^b (°C)	E_{glassy}^c (MPa)	E_{rubbery}^c (MPa)	$E_{\text{rub, theor}}^d$ (MPa)
S3 + HDI	1	49	9.6	2209	6	7
S3 + IPDI	1	118	13.3	2697	14	8
S4 + HDI	1	70	12.0	2512	11	12
S4 + IPDI	1	141	15.5	2948	19	13
S3 + HDI	10	48	10.5	2338	9	7

a. Temperature of the maximum of the $\tan \delta$ peak.

b. Full width at half maximum of the $\tan \delta$ peak.

c. Storage modulus determined $T_{\tan \delta} - 30^\circ\text{C}$ and at $T_{\tan \delta} + 30^\circ\text{C}$

d. Theoretical rubbery storage modulus determined using the ideal rubber elastic equation and the so-called phantom model.^{36,37}

PRECURSOR DE ÁCIDO

The rubbery moduli of the HDI-formulations agree reasonably well with the theoretical ones, whereas theoretical modulus of IPDI-containing formulations is underestimated, possibly due to low mobility of IPDI. In any case, experimental and theoretical modules for each isocyanate are proportional to the branch numbers at the cross-link point, higher for S4 formulations

III-3.4. Vitrimeric characterization

In previous papers of our group, we reported that trans-thiocarbamoylation reaction could proceed in networked poly(thiourethane)s at elevated temperatures in the presence of acidic^{29,30} and basic catalysts,²³ and the higher the proportion of catalyst, the quicker the relaxation process at the proper temperature. We demonstrated that this type of materials has a vitrimeric-like behavior with the dissociation of the thiourethane group to isocyanate and thiol and a very fast reforming that leads to a diminution of the viscosity on heating that follows an Arrhenius type evolution. The fact that the material could be solubilized in DMSO but not in dichlorobenzene evidenced the dissociative character of the thiourethane exchange.³⁸ However, we couldn't detect the formation of isocyanate groups by the appearance of the absorption at 2250 cm⁻¹ in the FTIR spectrum recorded at 180 °C or the appearance of the band at 2600 cm⁻¹, attributable to the thiol group thiols in the Raman spectrum at the same temperature. This indicates that although the exchange reaction is dissociative, the coupling reaction is extremely fast, and the dissociated fragments cannot be detected.

We performed DMA experiments to investigate the effect of the monomer structures of the different PTUs prepared and the ability of the acidic catalyst present in the material on the stress relaxation behavior. The temperatures selected were well above the T_g to allow some movement of the network structure to perform the exchange process.

Figure III-7 shows the dependence of the relaxation process on the network structure and the effect of a higher proportion of IMS.

PRECURSOR DE ÁCIDO

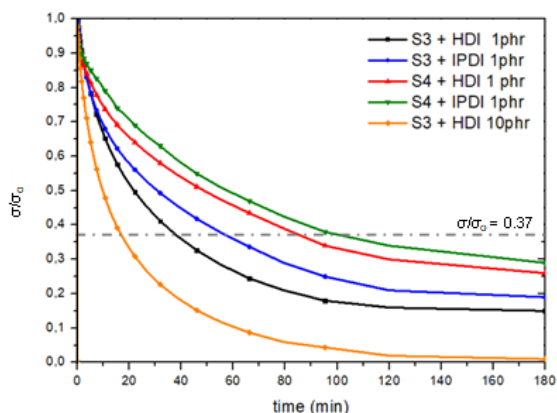


Figure III-7. Normalized stress relaxation behavior at 185 °C for all the PTUs prepared with 1 phr of IMS and for HDI/S3 material with 10 phr of catalyst.

As we can see in Figure III-7, there is an apparent reduction of the relaxation time when 10 phr of acid catalyst is in the material because of the increase in the exchange reaction rate, similar to that observed in PTUs catalyzed by DBTDL.²⁹ The addition of 10 phr of IMS to the formulation leads to a final methane sulfonic acid content in the material of 7 phr after the elimination of propylene on curing. The more flexible and open network in HDI/S3 materials (see black curve) leads to the lowest relaxation time of all the materials with the same amount of catalyst. The increase of the crosslinking density produced by substituting S3 with S4 in the formulation and/or HDI with IPDI (black and red curves for HDI systems and blue and green curves for IPDI systems) increases the relaxation times.

Table III-4 presents the times needed to reach the point at which the stress decreases to 1/e (37%) of its initial value ($T_{0.37}$) at the tested temperatures, in this case, 180 and 185 °C. The increase from 1 to 10 in the catalyst proportion reduces this value to half. However, this value is higher than previously studied acids^{29,30} or bases.²³ It was reported that at 180 °C the formulation with S3 + HDI has a $T_{0.37}$ of 126 min with 1 phr of DBTDL, but only 20 min with 4 phr.²⁹ Thus, we need a proportion of isopropyl methane sulfonate higher than 10 phr to reach a similar relaxation rate. On the other

PRECURSOR DE ÁCIDO

hand, the use of tetraphenyl borates of amidine salts, such as DBN, DBU, and TBD, allows reaching this relaxation time in less than 2 min at the same temperature. However, the initial degradation temperature is around 210 °C, which limits the recycling to be performed at temperatures not higher than 130 °C.

Table III-4. Main data extracted from stress relaxation experiments.

Monomers	Proportion of catalyst (phr)	$\tau_{0.37}^a$ (min)	$\tau_{0.37}^b$ (min)	E_a^c (kJ/mol)	lnA	r^2	T_v^d (°C)
S3 + HDI	1	48.2	38.0	247	57.0	0.9959	157
S3 + IPDI	1	69.2	57.5	257	59.5	0.9995	164
S4 + HDI	1	141.2	85.2	272	63.0	0.9967	167
S4 + IPDI	1	-	99.8	280	65.0	0.9984	171
S3 + HDI	10	28.2	16.7	149	32.3	0.9919	135

a. Time to reach $\tau_{0.37}$ at 180 °C.

b. Time to reach $\tau_{0.37}$ at 185 °C.

c. Activation energy of the exchange process

d. Topology freezing temperature calculated as defined in Section II.6.2.

It must be noted that 180 °C was not enough to achieve the 63% of relaxation of the stresses for the S4 + IPDI sample with 1 phr of catalyst, so a minimum temperature of 185 °C must be used to reach this value, although it takes about 100 min. This longer time is due to the higher crosslinking density introduced by the use of S4, together with the rigidity of the IPDI structure.

Stress-relaxation tests were performed at different temperatures to further characterize the vitrimeric-like behavior of the materials. Figure III-8 shows the relaxation curves for the HDI + S3 formulation with 10 phr of catalyst as an example. As is expected, the higher the temperature, the shorter the time to relax the stress.

PRECURSOR DE ÁCIDO

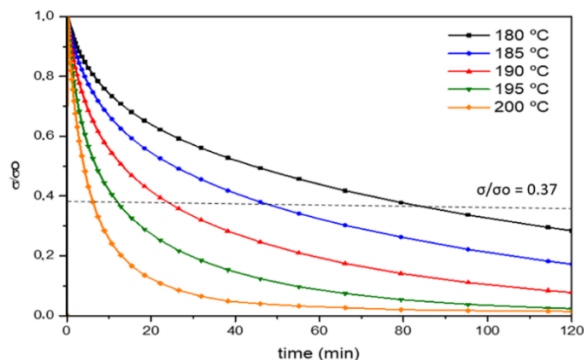


Figure III-8. Normalized stress relaxation plot as a function of time at several temperatures from 180 to 200 °C during 120 min of sample S3 + HDI with 10 phr of IMS.

Vitrimer-like materials, although dissociative from the mechanistic point of view, present a decrease of viscosity with the temperature following Arrhenius' law, like inorganic silica. From the times to reach a relaxation stress $\sigma/\sigma_0=37\%$ at each tested temperature and using an Arrhenius-type equation, we determined the activation energy (E_a) of the rearrangement process for the materials prepared. The values obtained are presented in Table III-4, while Figure III-9 shows the Arrhenius plots. It should be noticed that the activation energy values calculated are quite high compared to those obtained for DBTDL materials (from 102 to 72 kJ/mol, for 1% to 4% phr of catalyst).²⁹ As occurred for DBTDL PTUs, on increasing the amount of catalyst, the activation energy is reduced. In the case of IMS, this decrease is notable and goes from 247 to 149 kJ/mol.

When comparing the materials prepared with the same proportion of catalyst, it can be observed that the activation energy (and $\ln A$) increases more noticeably when changing S3 by S4 with the same monomer (around 10% of increase) than when changing HDI by IPDI with the same thiol (with only an increase of around 4%).

From the Arrhenius equation derived from these plots, we could determine the topology freezing transition temperature (T_v), defined as the temperature at which the material reaches a viscosity of 10^{12} Pa·s. As we

can see in Table 4, these temperatures are similar for all the materials with the same amount of catalyst and around 20 °C lower when the catalyst proportion is 10 phr. The T_v s obtained for DBTDL catalyzed PTUs were lower, between 132 and 96 °C, for 1 and 4 phr of DBTDL.²⁹

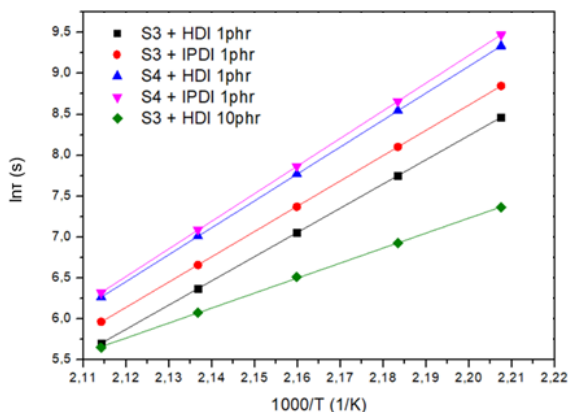


Figure III-9. Arrhenius plot of relaxation times against temperature for all the materials prepared.

III-3.5. Recycling

To test the recyclability of the prepared PTUs we selected the S3 + IPDI sample due to its higher T_g that warranty a reliable mechanical behavior at room temperature. To prepare the recycled material we cut the sample S3 + IPDI (with 10 phr of catalyst) into small pieces and placed them on an aluminum mold and then it was hot-pressed at 15 MPa and 170 °C for 90 min. This temperature is suitable for recycling, as isothermal TGA results proved that at this temperature during 100 min, less than 1 % in weight was lost. The process was repeated several times, and the FTIR spectra of the samples were recorded after each process. Figure III-10 shows the overlapped FTIR spectra.

As shown in Figure III-10, the spectra are practically superimposable without significant variations even after the third recycling process. The $\tan \delta$ curves for the original and recycled material were registered, and as can

PRECURSOR DE ÁCIDO

be seen in Figure III-11, they are very similar, which confirm the good recyclability of these materials.

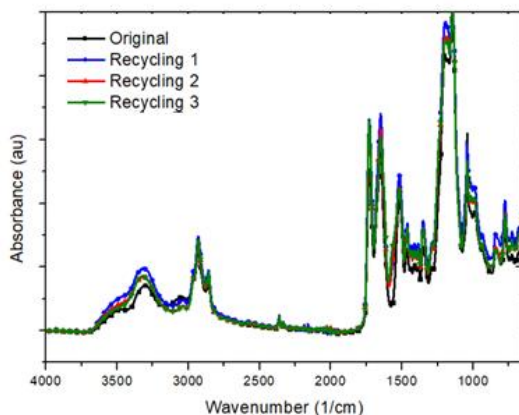


Figure III-10. FTIR spectra of the original material obtained from S3 + IPDI formulation with 10 phr of catalyst and after three consecutive recycling processes.

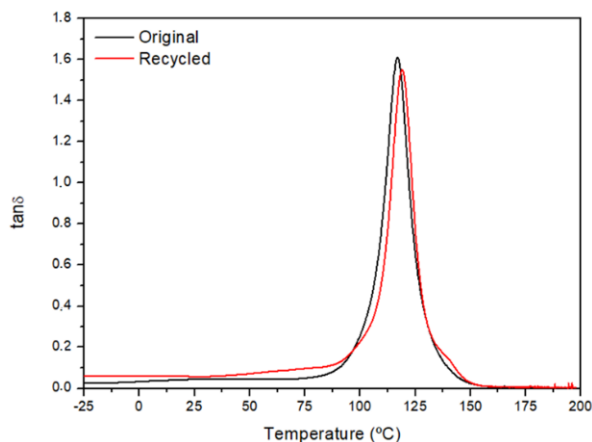


Figure III-11. Evolution of $\tan \delta$ with temperature of the original and recycled S3 + IPDI sample with 1 phr of isopropyl methane sulfonate.

The films obtained after recycling were die-cut in dog-bone shapes and they were tested in tensile in a universal testing machine. The stress-strain behavior of the virgin materials was registered and compared with the recycled ones. The stress-strain behavior of one selected sample (from the

three done) is presented in Figure III-12 and the parameters extracted are presented in Table III-5.

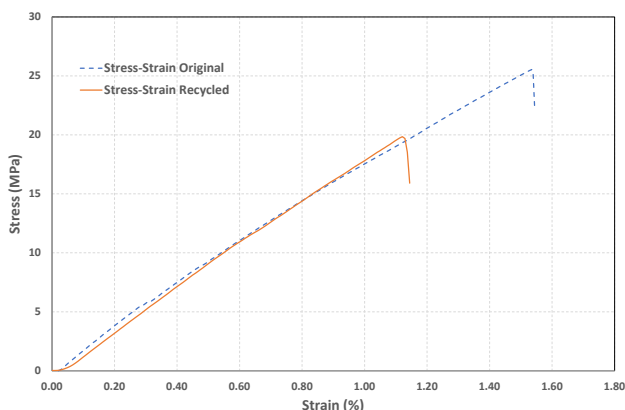


Figure III-12. Stress-strain behavior of the original material obtained from S3 + IPDI formulation with 10 phr of catalyst and after a recycling processes.

Table III-5. Main data extracted from tensile test at break for original and recycled samples.

Material	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Tensile modulus (MPa)
Original	24.0 ± 3	1.5 ± 0.6	1779 ± 95
Recycled	21.6 ± 5	1.2 ± 0.9	1850 ± 110

As we can see from the values of the table all the materials behave quite similar before and after being recycled. The stiffness is more or less the same and the strength is slightly lower in the recycled sample due to the extremely harsh conditions of the recycling process. Nevertheless, it is important to highlight that a thorough study determining the optimal combination of time, pressure, and temperature for the recycling process is needed to ensure these materials' high capability for recyclability.

III-4. Conclusions

A new acidic organocatalyst, isopropyl methane sulfonate, has been tested for the preparation of poly(thiourethane) networks. This compound, when heated to temperatures above 100 °C, releases the corresponding acid, which is the true catalyst. This allows the prepared formulations to be kept in the proper viscosity range for a much longer time than when using DBTDL as a catalyst. This behavior allows for increasing its proportion up to high content, which is convenient to accelerate the relaxation process of PTUs vitrimer-like materials.

The PTUs prepared with this catalyst show glass transition temperatures that mainly depend on the monomer's structure and not on the proportion of catalyst. However, these temperatures are slightly lower than the ones obtained from previously reported PTUs obtained by using DBTDL. From the width of the $\tan \delta$ curve, it is inferred that the materials were highly homogeneous because of the click nature of the thiol-isocyanate reaction. No side reactions could be detected by FTIR spectroscopy.

The initial degradation temperatures of the materials prepared are slightly higher than similar reported materials prepared with DBTDL and much higher than the ones prepared with tetraphenyl borate amidinium salts, which constitutes an advantage when using this organocatalyst in terms of the recycling capability of the thermosets.

The materials present a vitrimeric-like behavior with an Arrhenius-type decrease of the viscosity with temperature, with activation energies higher than when using DBTDL. This value decreases by increasing the amount of catalyst. Consequently, the times needed to relax are shortened when the proportion of catalyst in the material increases. The time needed to achieve the stress relaxation mainly increases with the crosslinking density and slightly with the rigidity of the monomer structure.

FTIR spectra, thermomechanical analysis and mechanical results of the original and recycled samples demonstrated that the material can be recycled maintaining their chemical structure and mechanical performance.

Acknowledgments

This work is part of the R&D projects PID2020-115102RB-C21 and PID2020-115102RB-C22 funded by MCNI/AEI/ 10.13039/ 501100011033. We acknowledge these grants and to the Generalitat de Catalunya (2017-SGR-77 and BASE3D). F.G. thanks to MCNI/AEI for the grant PRE2018-084192.

References

- ¹ Datta, J.; Koczyska, P. From Polymer Waste to Potential Main Industrial Products: Actual State of Recycling and Recovering. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (2016) 905–946.
- ² Post, W.; Susa, A.; Blaauw, R.; Molenveld, K.; Knoop, R.J.I. A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications. *Polym. Rev.* 60 (2020) 359–388.
- ³ Francis, R. *Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*; John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, 2016; ISBN 978-3-527-33848-1.
- ⁴ https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/landfill-waste_en. Accessed May 10th 2022.
- ⁵ Garcia, S.J. Effect of Polymer Architecture on the Intrinsic Self-Healing Character of Polymers. *Eur. Polym. J.* 53 (2014) 118–125.
- ⁶ Khan, A.; Ahmed, N.; Rabnawaz, M. Covalent Adaptable Network and Self-Healing Materials: Current Trends and Future Prospects in Sustainability. *Polymers* 12 (2020) 2027.
- ⁷ Yu, K.; Taynton, P.; Zhang, W.; L. Dunn, M.; Jerry Qi, H. Reprocessing and Recycling of Thermosetting Polymers Based on Bond Exchange Reactions. *RSC Adv.* 4 (2014) 10108–10117.
- ⁸ Jin, Y.; Lei, Z.; Taynton, P.; Huang, S.; Zhang, W. Malleable and Recyclable Thermosets: The Next Generation of Plastics. *Matter* 1 (2019) 1456–1493.
- ⁹ Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* 334 (2011) 965–968.

PRECURSOR DE ÁCIDO

- ¹⁰ Taynton, P.; Ni, H.; Zhu, C.; Yu, K.; Loob, S.; Jin, Y.; Qi, H.J.; Zhang, W. Repairable Woven Carbon Fiber Composites with Full Recyclability Enabled by Malleable Polyimine Networks. *Adv. Mater.* 28 (2016) 2904–2909.
- ¹¹ Fortman, D.J.; Brutman, J.P.; Cramer, C.J.; Hillmyer, M.A.; Dichtel, W.R. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14019–14022.
- ¹² Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J.M.; Du Prez, F.E. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mat.* 25 (2015) 2451–2457.
- ¹³ Michal, B.T.; Jaye, C.A.; Spencer, E.J.; Rowan, S.J. Inherently Photohealable and Thermal Shape-Memory Polydisulfide Networks. *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 694–699.
- ¹⁴ Cromwell, O.R.; Chung, J.; Guan, Z. Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6492–6495.
- ¹⁵ Obadia, M.M.; Jourdain, A.; Cassagnau, P.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Tuning the Viscosity Profile of Ionic Vitrimers Incorporating 1,2,3-Triazolium Cross-Links. *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1703258.
- ¹⁶ H.W. Engels, H.G. Pirkl, R. Albers, R.W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angew. Chem.* 52 (2013) 9422-9441.
- ¹⁷ K. Strezelec, N. Baczek, S. Ostrowska, K. Wasikowska, M.I. Szykowska, J. Grams, Synthesis and characterization of novel polythiourethane hardeners for epoxy resins, *C.R. Chimie* 15 (2012) 1065-1071.
- ¹⁸ Q. Li, H. Zhou, A. Wicks, C.E. Hoyle, D.H. Magers, H.R. McAlexander, Comparison of small and polymeric urethanes, thiourethanes and dithiourethanes: hydrogen bonding and thermal, physical and mechanical properties, *Macromolecules* 42 (2009) 1824-1833.
- ¹⁹ A.B. Lowe, C.N. Bowmann, *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*, RSC Polymer Chemistry, Series 6, Croydon, UK, 2013.
- ²⁰ J. Shin, H. Matsushima, J. W. Chan and C. E. Hoyle, *Macromolecules* 42 (2009) 3294–3301.

- ²¹ S. Kuypers, S. Kumar Pramanik, L. D'Olieslaeger, G. Reekmans, M. Peters, J. D'Haen, D. Vanderzande, T. Junkers, P. Adriaensens and A. Ethirajan, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 15858–15861.
- ²² F. Gamardella, X. Ramis, S. De la Flor, À. Serra, Preparation of poly(thiourethane) thermosets by controlled thiol-isocyanate click reaction using a latent organocatalyst, *React. Funct. Polym.* 134 (2019) 174-182.
- ²³ F. Gamardella, S. Muñoz, S. De la Flor, X. Ramis, À. Serra. Recyclable Organocatalyzed Poly(Thiourethane) Covalent Adaptable Networks. *Polymers* 12 (2020) 2913.
- ²⁴ C. Lu, C. Guan, Y. Liu, Y. Cheng, B. Yang, PbS/Polymer nanocomposite optical materials with high refractive index, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2448-2454.
- ²⁵ B. Jaffennou, N. Droger, F. Mechin, JL. Halar, JP. Pascault, Characterization, structural transitions and properties of a tightly crosslinked polythiourethane network for optical applications, *e-Polym.* 82 (2005) 1618-7229.
- ²⁶ European Chemical Agency (ECHA) <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.000.946>. Accessed in May 21th 2021.
- ²⁷ S. Chatani, R.J. Sheridan, M. Podgóski, DP. Nair, CN. Bowman, Temporal Control of Thiol-Click Chemistry, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3897–3901.
- ²⁸ M.S. Chattha, D.R. Bauer. Latent acid catalyst for hydroxyl/melamine coatings, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 440-444.
- ²⁹ F. Gamardella, F. Guerrero, S. De la Flor, X. Ramis, À. Serra. A new class of vitrimers based on aliphatic poly(thiourethane) networks with shape memory and permanent shape reconfiguration. *Eur. Polym. J.* 122 (2020) 109361.
- ³⁰ F. Gamardella, S. De la Flor, X. Ramis, À. Serra. Recyclable poly(thiourethane) vitrimers with high T_g . Influence of the isocyanate structure. *React. Funct. Polym.* 151 (2020) 104574.
- ³¹ L. Li, X. Chen, J. M. Torkelson. Reprocessable Polymer Networks via Thiourethane Dynamic Chemistry: Recovery of Cross-link Density after Recycling and Proof-of-Principle Solvolysis Leading to Monomer Recovery. *Macromolecules* 52 (2019) 8207-8216.

PRECURSOR DE ÁCIDO

- ³² S. Huang, M. Podgórski, X. Han, C.N. Bowman. Chemical recycling of poly(thiourethane) thermosets enabled by dynamic thiourethane bonds. *Polym. Chem.* 11 (2020) 6879-6883.
- ³³ Y. Ji, X. Yang, Z. Ji, L. Zhu, N. Ma, D. Chen, X. Jia, J. Tang, Y. Cao. DFT-Calculated IR Spectrum Amide I, II, and III Band Contributions of N-Methylacetamide Fine Components. *ACS Omega* 5 (2020) 8572-8578.
- ³⁴ M. Rogulska, A. Kultys, E. Olszewska. New thermoplastic poly(thiourethane-urethane) elastomers based on hexane-1,6-diyl diisocyanate (HDI) *J. Therm. Anal. Calorim.* 114 (2013) 903-916.
- ³⁵ F. Gamardella, À. Serra, X. Ramis, S. De la Flor. Actuator behavior of tailored poly(thiourethane) shape memory thermosets. *Polymers* 13 (2021) 1571.
- ³⁶ T. Isogai, M. Hayashi. Critical Effects of Branch Numbers at the Cross-Link Point on the Relaxation Behaviors of Transesterification Vitrimers, *Macromolecules* 66 (2022) 6661.
- ³⁷ J.M. Charlesworth. Effect of Crosslink Density on Molecular Relaxations in Diepoxide-Diamine Network Polymers. Part.2 The Rubbery Plateau Region. *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988) 230.
- ³⁸ Brutman, J.P., Fortman, D.J., De Hoe, G.X., Dichtel, W.R. Hillmyer, M.A. Mechanistic Study of Stress Relaxation in Urethane-Containing Polymer Networks. *J. Phys. Chem. B* 2019, 123, 1432-1441.

Capítulo IV

The use of lanthanide triflates in the preparation of poly(thiourethane) covalent adaptable networks

Publicado en: *Polymer (en revisión)*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

The use of lanthanide triflates in the preparation of poly(thiourethane) covalent adaptable networks

Federico Guerrero,¹ Francesco Gamardella,¹ Xavier Ramis,² Silvia De la Flor,³ Àngels Serra^{1*}

¹ *Analytical and Organic Chemistry Dept., Universitat Rovira i Virgili, C/ Marcel·lí Domingo s/n Edif. N4, 43007, Tarragona, Spain*

² *Thermodynamics Laboratory, ETSEIB Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal, 08028, Barcelona, Spain*

³ *Dept. of Mechanical Engineering, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Spain.*

Abstract

Covalent adaptable networks (CANs) are new polymeric materials with the mechanical properties of thermosets and the possibility of being recycled like thermoplastics. Poly(thiourethane) networks have demonstrated vitrimeric-like behavior at high temperatures due to the trans-thiocarbamylation process, which can be accelerated by Lewis acids and bases. In this study, we report the use of lanthanide triflates (La, Sm, Dy, Er, and Yb) as Lewis acid catalysts, a greener alternative to other metallic catalysts as dibutyltin dilaurate (DBTDL) widely used in poly(urethane) and poly(thiourethane) networks. Moreover, they are not as reactive as DBTDL, and the curing mixture can be manipulated for a longer time at room

temperature. As monomers, trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (S3), hexamethylene diisocyanate (HDI), and isophorone diisocyanate (IPDI) have been used. We have demonstrated that the materials prepared with lanthanum triflate present the lowest relaxation times than those prepared with others lanthanide triflates or DBTDL. Calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (FTIR) were applied to study the curing process. The materials obtained were fully characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and thermomechanical tests (DMA).

IV-1. Introduction

The first report on applying lanthanide triflates as Lewis acids in organic synthesis appeared in 1987, in which triflates of different metals were tested in the reaction between amines and nitriles.¹ The main advantages of these catalysts over other Lewis acids are their commercial availability, their low toxicity,² their tolerance to air, moisture, and protic solvents (such as water, alcohols, and carboxylic acids),³ and their ease of handling and recycling. Lanthanide ions have low electronegativity and strong oxophilicity, and the effect of triflate anion, with an electron-drawing capacity, increases their Lewis acidity. Moreover, the Lewis acidity and the coordination ability can be modulated by changing the lanthanide metal. Thus, these Lewis acids are very advantageous as they possess higher activity and less corrosive behavior compared with Brønsted acids.⁴

It has been shown that lanthanide triflates are one of the best catalysts for ring-opening polymerization.^{5,6,7} By this mechanism, our group reported many years ago their use in the curing of epoxy resins,^{8,9} and in the copolymerization of epoxy resins with lactones.^{10,11} Other exciting applications have been their use as catalysts in C-C bond-forming reactions: aldol, Michael, allylation, Diels-Alder, Friedel-Craft, and glycosylation.¹² Also, they can be used as precursors of chiral catalysts in asymmetric synthesis.¹³ In this work, we have explored their ability to cure

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

isocyanates with thiols and their effect on the relaxation of the poly(thiourethane) (PTUs) networks obtained to reach a good recyclability.

Poly(thiourethane)s, also named poly(thiocarbamate)s, are the sulfur analogs of polyurethanes (PUs), one of the most produced polymers today (5 % of the total polymer production).¹⁴ They present some advantages in front of PUs since they are more flexible, feasible,^{15,16} biocompatible, and have better optical properties with high transparency.¹⁷ Moreover, PTUs do not present side-reactions as PU does, such as allophanate and the formation of urea groups.¹⁸ However, PTUs are less studied than PUs, because they are formed from thiols instead of alcohols, which have a higher cost and unpleasant odor. However, after curing, the materials obtained do not have to have a bad smell. The reaction between multifunctional thiols and multifunctional isocyanate monomers to form PTU networks can be catalyzed under basic conditions (nucleophilic activation) or acidic conditions (electrophilic activation).

As basic catalysts triethylamine (TEA), 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO),¹⁹ 1,1,3,3-tetramethyl guanidine (TMG),²⁰ 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)^{21,22} have been tested. The low pK_a of thiol groups favors their deprotonation and the nucleophilic activation with base catalyst, giving a swift attack to the isocyanate carbon. As this reaction is too fast for some technological purposes, the use of latent organic bases has been proposed, among them 1-methylimidazole (1-MI), DBU, DBN, and DMAP tetraphenylborate salts.²³

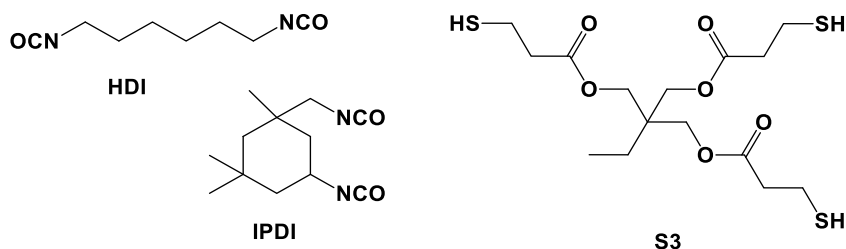
The use of acid catalysts in PTU preparation is limited to dibutyltin dilaurate (DBTDL), although it has extended use.^{17,24,25,26} However, there is a tendency to avoid organic tin compounds due to tin toxicity since it is a reproductive toxicant and a suspected mutagenic agent.²⁷ Another problem associated with DBTDL is that it starts the reaction even at room temperature, giving formulations with a short pot-life.

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

In a previous paper, the use of isopropyl methanesulfonate (IMS) as a source of methane sulfonic acid was studied.²⁸ This compound, when heated at temperatures above 100 °C, releases the corresponding acid, which is the true catalyst. Thus, IMS allows easier manipulation of the prepared formulation during a prolonged period.

In the present work, we proposed the study of the catalytical activity of several lanthanide triflates (La, Sm, Dy, Er, and Yb derivatives) in the preparation of poly(thiourethane) networks in comparison to DBTDL. The thiol-isocyanate reaction has *click* characteristics using a basic catalyst,^{23, 29} but in the case of an acidic catalyst, this nature is not as clear due to the possibility of side reactions. As starting monomers we selected trimethylolpropane tris(3-mercapto propionate) (S3), hexamethylene diisocyanate (HDI), and isophorone diisocyanate (IPDI), whose structures are depicted in Scheme IV-1.

The occurrence of side reactions will be explored by monitoring the curing by calorimetry (DSC), and FTIR spectroscopy, and the materials prepared will be characterized by thermal analysis.



Scheme IV-1. Structure of the starting monomers.

In the last years, our group has deeply studied the vitrimeric characteristics of poly(thiourethane) networks in the presence of acid^{26,28} and basic catalysts.³⁰ Their vitrimeric features are due to the trans-thiocarbamoylation process that is accelerated by these catalysts. In the present study, we have studied the effect of the lanthanide triflates on the relaxation behavior of these materials by thermomechanical tests (DMA) to look for a greener

and more effective catalyst for the reshaping and recycling of these types of materials.

IV-2. Experimental part

IV-2.1. Materials

Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (S3), hexamethylene diisocyanate (HDI), dibutyl tin dilaurate (DBTDL), La(OTf)₃, Sm(OTf)₃, Dy(OTf)₃, Er(OTf)₃, and Yb(OTf)₃ from Sigma Aldrich have been used as received. Isophorone diisocyanate (IPDI) was purchased from Acros Organics. Acetone from Scharlab was purified by distillation and dried.

IV-2.2. Preparation of the formulations

S3 and HDI or IPDI were mixed in stoichiometric proportions: 2 mol of trithiol for 3 mol of diisocyanate. The amount of catalyst was calculated in molar percentage of the corresponding catalyst by 100 mol of thiol. First, the selected lanthanide triflate and diisocyanate were manually stirred and dissolved with the necessary amount of dry acetone. Then, the acetone was eliminated under reduced pressure at room temperature, S3 was added, and the mixture was manually stirred until complete homogenization. The formulations and materials have been named according to the following nomenclature "HDI or IPDI + lanthanide+ concentration".

IV-2.3. Preparation of the materials

The materials were prepared using a Petri dish covered with an adhesive Teflon sheet. The prepared formulation was spread on the Teflon surface, and placed in an oven at 80 °C (1 day), at 120 °C and 140 °C (1 h at each temperature) and 2 h at 160 °C. After curing, samples were demolded while still hot.

IV-2.4. Calorimetric study

A differential scanning calorimeter (DSC) Mettler DSC-3+ calibrated using an indium standard (heat flow calibration), and an indium-lead-zinc standard (temperature calibration) was used to analyze the curing evolution.

Mixture quantities of approximately 5-10 mg were tested in aluminum pans with a pierced lid in an inert atmosphere (N_2) with a gas flow of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. The dynamic studies were performed in a temperature range of 0 to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ with a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The glass-transition temperatures (T_g s) of the cured materials were determined by heating a small piece of cured material between 0 to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Enthalpies and glass transition temperatures were calculated with the help of the STARe software.

IV-2.5. Thermal stability

The thermal stability of the cured samples was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) using a Mettler Toledo TGA2 thermobalance. All experiments were performed under an inert atmosphere (N_2 at a flow of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$). Pieces of 10-15 mg of cured samples were degraded between 30 and $600 \text{ }^\circ\text{C}$, with a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

IV-2.6. Infrared spectra

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded with a spectrometer Jasco FTIR 6700, in absorbance mode, with a resolution of 4 cm^{-1} , in the wavelength range from 650 to 4000 cm^{-1} , and with 32 scans of each spectrum. The instrument is equipped with an attenuated total reflection accessory (ATR) Specac Golden Gate, with controlled temperature. This equipment has also been used in a kinetic mode, registering spectra every 30 seconds at a fixed temperature (80 and $140 \text{ }^\circ\text{C}$) to get conversion-time graphs.

IV-2.7. Viscoelastic and thermo-mechanical properties

The viscoelastic and thermomechanical properties were evaluated using a DMA Q800 analyzed from TA Instruments using a film tension clamp. Cured samples were die-cut in rectangular areas of about 20 mm x 5 mm.

The evolution of $\tan \delta$ and storage modulus with the temperature was investigated at a heating rate of 2 °C/min from -25 to 175 °C, at 1 Hz and 0.1 % strain.

Tensile stress relaxation tests were conducted using samples with the dimensions previously defined. The samples were equilibrated at 165 °C and left at this temperature for 5 min. Then, a constant strain of 1.5 % was applied (to ensure the materials were within the linear range), and the consequent stress level was measured as a function of time for 90 minutes. Then, the temperature was increased 5 °C, and the process was repeated until we reached the final temperature of 185 °C. Relaxation stress $\sigma(t)$ was normalized to the initial stress (σ_0), and the relaxation time (τ) was determined as the time necessary to relax $0.37\sigma_0$.

With the relaxation times obtained at each temperature, the activation energy values (E_a) and the pre-exponential constant (A) were calculated by using an Arrhenius-type equation:

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{RT} - \ln A$$

where τ is the time needed to attain a given stress-relaxation value ($0.37\sigma_0$), R is the gas constant, and T the absolute temperature.

The topology freezing temperature (T_v), the temperature at which the material reaches a viscosity of 10^{12} Pa·s, was obtained from the Arrhenius equation. Using Maxwell's relation and E' determined from DMA (assuming E' is relatively invariant in the rubbery state), τ^* was determined for each sample. The Arrhenius relationship was then extrapolated to the corresponding value of τ^* to determine T_v for each sample.

IV-2.8. Tensile tests

Tensile strength tests were performed in dog-bone Type V samples at room temperature, using an electromechanical universal testing machine UTS Shimadzu AGS-X (Shimadzu Co., Kyoto, Japan) with a 1000 N load cell at 5 mm/min according to ASTM D638-14 standard. Three samples of each material were tested, and the average results are presented.

IV-2.9. Recycling

The recycled samples were obtained by cutting the crosslinked polymer in small pieces and hot-pressing at 15 MPa into an aluminum mold, at 190 °C for 3 h. Recycled samples were die-cut in dog-bone shapes from the new film obtained and were tested by DMA (to obtain the thermomechanical properties) and Universal Test Machine (to obtain the tensile strength). By FTIR the permanence of the chemical structure was confirmed.

IV-3. Results and discussion

IV-3.1. Calorimetric study of the curing

The catalytic activity of lanthanide triflates in the reaction between S3 and the different diisocyanates (HDI and IPDI) was investigated by DSC, and the obtained curves for HDI formulations are shown in Figure 1. The most significant data extracted from DSC tests are collected in Table 1. Stoichiometric formulations of comonomers were used to reach the highest crosslinking density. The different catalysts were added in the percentage of mol of the catalyst to mol of thiol, to compare their catalytic activities without the effect of their different molecular weights.

In Figure IV-1, we can observe different shapes of the DSC curves of the curing process of HDI samples, depending on the catalyst. In formulations with lanthanide triflates, the curves present two more or less defined peaks. The first one is at about 80 °C and the second is at a much higher temperature depending on the lanthanide selected. The presence of these two peaks indicates that two different chemical processes occur. In

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

contrast, the formulation containing DBTDL as the catalyst shows only one peak, indicating a more straightforward curing process.

As we can see, the enthalpy released in the first peak increases as the lanthanide triflate goes from Yb to La, following the left direction in the periodic table. Thus, the reactive process associated with this peak occurs predominantly in the lanthanum salt and less in the case of ytterbium.

Whereas the temperature of the first peak practically does not change with the catalyst, the maximum temperature of the second peak depends on the lanthanide triflate employed, as seen in Table IV-1. Thus, this process occurs at a higher temperature as the lanthanide used goes to the right in the lanthanide series. However, not much influence is observed on the enthalpy released in the second peak by varying the lanthanide salt. It is well known that Yb is the cation with a higher Lewis acidity due to its small ionic radius.^{4,31} From this point of view, the curing process would be expected to occur at lower temperatures when the ytterbium catalyst was used, which was not observed. The contrary behavior could be related to the coordination ability, which decreases going from La to Yb salts.³² However, the coordination ability is somewhat complex and depends on the ligand, therefore, it is not easy to predict. If the coordination ability plays an important role, this could also be related to the appearance of the exotherm at about 80 °C, more significant for lanthanum-catalyzed formulations.

When HDI was replaced by IPDI (Figure IV-2), the peaks came out wider due to the different reactivity of the two isocyanate groups, which did not happen with the HDI, and the two peaks did not go come out well-defined. In these formulations, the peak at a lower temperature can be observed only in samples with La and Sm triflates. The main exotherm appears at a higher temperature than in HDI formulations, which can be explained by the minor reactivity of IPDI, which is more rigid than HDI. The differences observed in the calorimetric curves of the curing process with both isocyanates could be related to differences in the coordination ability of the

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

lanthanide to the isocyanate group. The higher steric hindrance of the isocyanates in the IPDI could difficult this coordination.

We determined the glass transition temperatures of all the materials prepared by DSC. As shown in Table IV-1, the highest T_g was obtained when using DBTDL as the catalyst. From the lanthanide triflates tested, the T_g s decrease from La to Yb for both diisocyanates. The higher rigidity of the IPDI monomer leads to higher T_g values for these materials as expected. All these observations could be an indication that lanthanum cation, with a bigger size, coordinates much better than ytterbium, and increases both T_g s and reactivity.

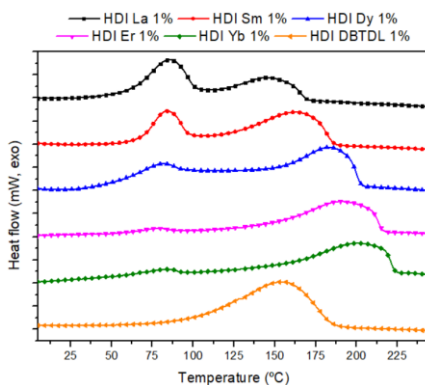


Figure IV-1. DSC curves for the curing of S3-HDI formulations catalyzed by the different lanthanide triflates tested and DBTDL.

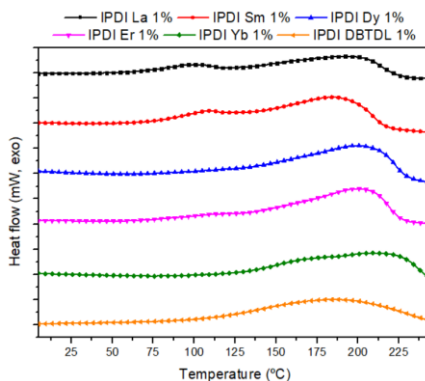


Figure IV-2. DSC curves for the curing of S3-IPDI formulations catalyzed by the different 1 % molar of lanthanide triflates and DBTDL.

Table IV-1. Temperature of the maximum of the 2nd exotherm and glass transition temperature for all the formulations studied containing 1 % molar of catalyst.

Catalyst	HDI		IPDI	
	T _{max} (°C)	T _g (°C)	T _{max} (°C)	T _g (°C)
La(OTf) ₃	146	32	192	100
Sm(OTf) ₃	162	29	194	96
Dy(OTf) ₃	183	27	199	94
Er(OTf) ₃	191	25	200	91
Yb(OTf) ₃	201	25	210	90
DBTDL	155	36	185	109

IV-3.2. Study of the chemical reactions involved in the curing process

We monitored the curing process of the different formulations prepared by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) to determine the reactions during curing. Firstly, we compared the FTIR spectra of the HDI initial formulation catalyzed by La(OTf)₃ and the cured material. As shown in Figure IV-3, the new peaks formed confirm the only appearance of the thiourethane groups expected (bands at 3400 and 1650 cm⁻¹) and the disappearance of the isocyanate band at 2250 cm⁻¹. Thiol absorption is very weak, but it can be only perceived at 2570 cm⁻¹ in the spectrum of the initial formulation. The spectrum of the cured sample does not show any difference from the one obtained when DBTDL was used as the catalyst.

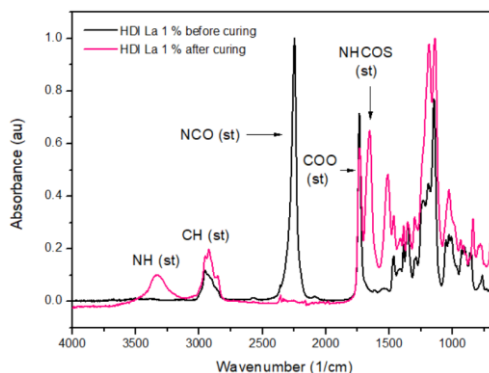


Figure IV-3. FTIR spectra of the sample HDI La 1 % before and after curing.

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

The kinetic study of the curing process using lanthanum and ytterbium triflates was performed by ATR-FTIR at two different temperatures, 80 and 140 °C, which are the temperatures at which both curing exotherms appear, to see the differences among both formulations. The conversion was calculated using the area of the NCO stretching peak at 2250 cm⁻¹ taking the area of the carbonyl ester band of the thiol structure as the reference by the following equation:

$$\% \text{ CONVERSION (NCO)} = \frac{\frac{A_0(\text{NCO})}{A_0(\text{C=O})} - \frac{A(\text{NCO})}{A(\text{C=O})}}{\frac{A_0(\text{NCO})}{A_0(\text{C=O})}} \cdot 100$$

where A_0 is the initial area of the corresponding peak and A is the area at each temperature. The absorbances were normalized with that of the ester group of S3 at 1730 cm⁻¹. Figure IV-4 shows the conversion evolution for HDI and IPDI formulations.

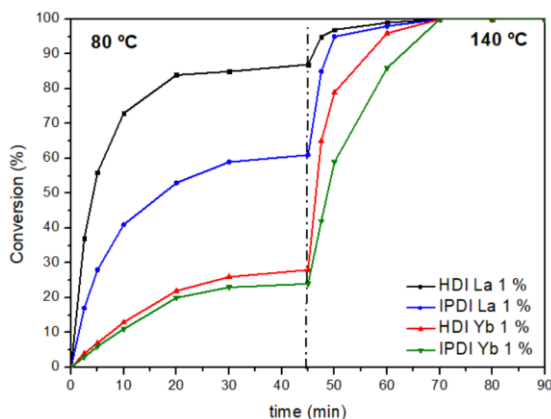


Figure IV-4. Kinetic profiles of HDI and IPDI formulations with 1 % of lanthanum and ytterbium triflates as the catalyst at two different temperatures.

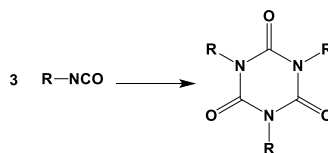
In the first part of the conversion plot, we can see that the isocyanate disappearance is much faster when La(OTf)₃ is the catalyst, especially in HDI formulations. However, Yb(OTf)₃ induces a slower reaction and does not generate significant differences between HDI and IPDI formulations. Thus, the use of lanthanum leads to a notable consumption of the isocyanate groups at 80 °C, where the first exothermic peak appeared in

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

the DSC curves. Once the temperature increases to 140 °C, the disappearance of the isocyanate occurs very fast in all formulations, indicating that the formation of thiourethane functions is complete.

Analyzing in more detail the evolution of the FTIR bands along the curing process, we could detect the formation of a band at 1680 cm⁻¹ when curing at 80 °C that is being displaced to lower wavenumber (1650 cm⁻¹) on increasing the temperature up to 140 °C, as it can be observed in Figure IV-5.

The band at 1680 cm⁻¹ could be assigned to the stretching of the carbonyl group of isocyanurates, formed by trimerization as represented in Scheme IV-2.



Scheme IV-2. Formation of isocyanurates from the isocyanate monomers.

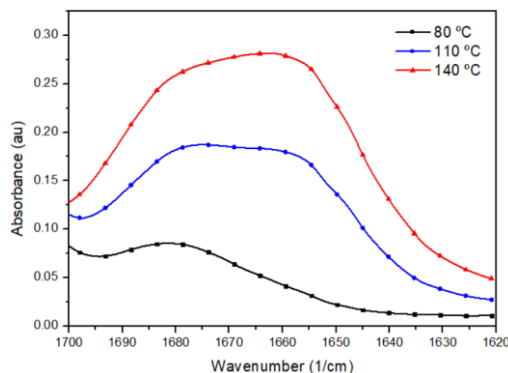


Figure IV-5. FTIR-ATR curves of the curing of HDI La 1 % formulation at several temperatures.

In a previous work of our group, we could see that on curing epoxy isocyanate formulations with lanthanide triflates as the catalyst, isocyanurates were also formed.³³ Thus, it seems that the coordination of the lanthanum cation, the biggest one, to the isocyanate favors the

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

trimerization that takes place at moderate temperatures of 80 °C, where the first exothermic peak of the DSC appears. The reversion takes place by increasing the temperature, and the isocyanate released reacts with thiols to form the corresponding thiourethane group. On reducing the size of the lanthanide cation, the coordination ability is reduced, and the formation of the isocyanurates seems to be less favored, as proved by FTIR and DSC studies. When DBTDL was used as catalyst, no peak at 1680 cm⁻¹ appeared, but only the expected thiourethane carbonyl st. band at 1650 cm⁻¹.

IV-3.3. Evaluation of the thermal stability

The thermal stability of the poly(thiourethane) thermosets prepared was evaluated by thermogravimetry, and the main data extracted are collected in Table IV-2. Figure IV-6 shows the plots of the weight loss and their derivatives of all the samples prepared with 1 % of each catalyst. The evaluation of the thermal stability of the materials is of great importance to avoid the degradation of the materials in the recycling process.

From the initial degradation temperatures, we can confirm that the materials can stand the usual temperatures at which the recycling process is performed (< 200 °C). No significant differences are observed among the materials prepared with lanthanide triflates, although there is a slight trend. While lanthanum salt leads to degradation at a lower temperature, when Yb triflate is used, the degradation starts at higher temperatures. The materials obtained with DBTDL begin their degradation at comparable temperatures, although slightly higher.

The DTG curves of the materials containing lanthanide triflates as the catalyst show three main degradation peaks, similar to those of the materials with DBTDL, although somewhat displaced according to the different catalyst efficiency for the degradation processes. The first step is attributed in the literature to the reversion of thiourethane to isocyanate and thiol.^{34, 35, 36} The second process is associated with the β -elimination of the ester group, and the third process is due to the complete degradation of the

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

network. Thus, it seems that there are no mechanistic differences among the materials with the lanthanide salts.

Table IV-2. Thermogravimetric data of all the materials prepared and degraded in N₂ atmosphere.

Sample	T _{5%} ^a (°C)	T _{max} ^b (°C)	Char Yield ^c (%)
HDI La 1%	256	281/322/400	4.0
HDI Sm 1%	260	280/321/396	4.2
HDI Dy 1%	265	279/321/392	4.4
HDI Er 1%	267	278/320/387	4.6
HDI Yb 1%	267	276/320/386	4.8
HDI DBTDL 1%	268	306/344/452	4.9
IPDI La 1%	265	285/329/393	4.5
IPDI Sm 1%	269	283/327/390	4.6
IPDI Dy 1%	271	281/327/385	4.7
IPDI Er 1%	271	277/327/378	4.9
IPDI Yb 1%	271	277/325/376	5.1
IPDI DBTDL 1%	288	288/328/420	5.2

a. Temperatures of initial degradation (5% of weight loss)

b. Temperatures of the maximum degradation rates of the three steps

c. Remaining weight percentage at 600 °C

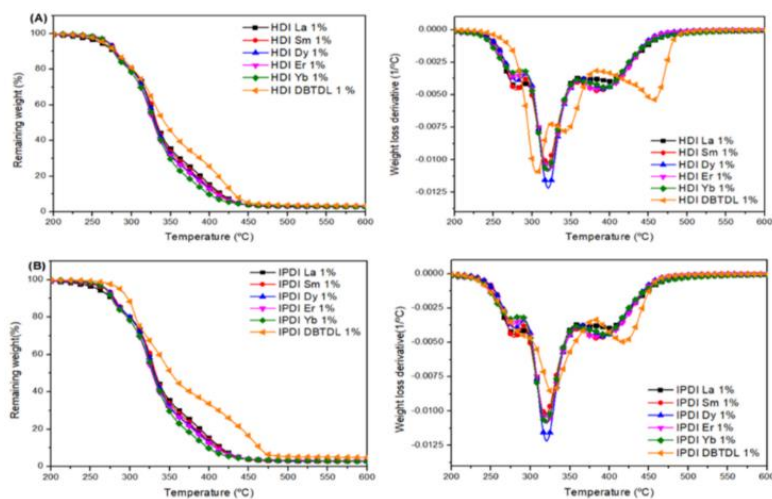


Figure IV-6. TGA and DTG curves of the samples with HDI (A) and IPDI (B) with the different catalysts, recorded at 10 °C/min in the N₂ atmosphere.

3.4. Thermomechanical characterization

The materials prepared with lanthanum and ytterbium triflates were characterized by DMA to evaluate the thermomechanical properties and to compare them to the same systems but using DBTDL as the catalyst. Figure 7 shows the evolution of $\tan \delta$ and storage moduli with temperature for HDI and IPDI materials. The main data extracted are collected in Table IV-3.

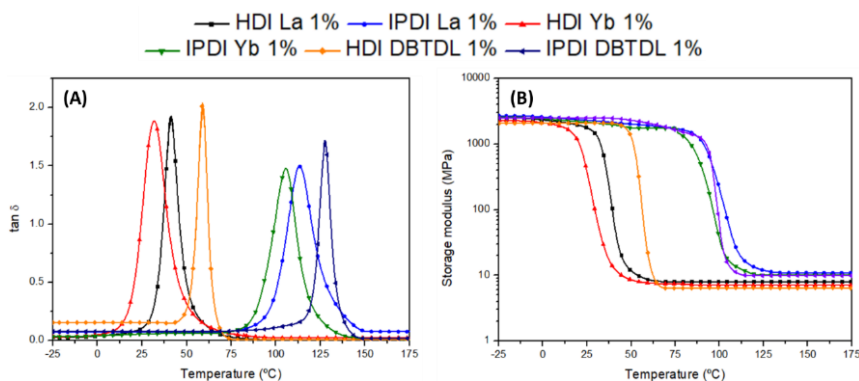


Figure IV-7. Dependence of $\tan \delta$ (A) and storage moduli (B) with the temperature of the different poly(thiourethane)s prepared by using 1 % of different catalysts.

As shown in Figure IV-7, the main difference is due to the diisocyanate structure (being HDI the more flexible, and IPDI the one with a higher rigidity). However, the catalyst used has some influence on the thermomechanical behavior. The use of DBTDL leads to the highest $\tan \delta$ temperature, and the ytterbium salt leads to the lowest. It is also worth pointing out that all the materials show unimodal curves, although DBTDL presents the thinnest one (smaller FWHM), indicating a more homogeneous structure in the materials obtained with this catalyst, which is usually related to the inexistence of side reactions, as we saw in our previous studies.³⁶

Storage moduli in the rubbery and glassy state are slightly higher for IPDI derived materials due to the higher rigidity of this structure. There are no

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

significant differences in the rigidity of the materials when using lanthanide triflates or DBTDL as catalysts.

Table IV-3. Main data extracted from DMA analysis of several materials prepared.

Sample	$T_{\tan\delta}^a$ (°C)	FWHM ^b (°C)	E_{glassy}^c (MPa)	E_{rubbery}^d (MPa)
HDI La 1%	42	11.5	2500	8.0
IPDI La 1%	113	13.1	2699	10.9
HDI Yb 1%	32	16.0	2283	7.1
IPDI Yb 1%	106	17.9	2540	10.1
HDI DBTDL 1%	57	10.3	2083	6.4
IPDI DBTDL 1%	132	12.5	2496	9.9
HDI La 0.5%	43	10.8	2401	7.3
HDI La 2%	41	12.4	2584	9.3

a. Temperature of the maximum of the $\tan \delta$ peak.

b. Full width at half maximum of the $\tan \delta$ peak.

c. Storage modulus obtained at $T_{\tan\delta} - 30$ °C.

d. Storage modulus determined at $T_{\tan\delta} + 30$ °C.

Since the amount of catalyst affects significantly the rate of relaxation phenomena, we studied the influence of the proportion of lanthanum triflate in the thermomechanical characteristics of these materials. As we selected 1 % mol of catalyst to thiol for the whole study, we reduced this proportion up to 0.5% and increased it to 2%. Their thermomechanical characteristics are presented in Table IV-3. Whereas the maximum of the $\tan \delta$ is similar for all the samples, increasing the amount of catalyst slightly increases the broadness of the curves and the storage moduli in the rubbery and glassy states, being these variations not significant.

3.5. Vitrimeric characterization

In previous papers of our group, we reported that trans-thiocarbamoylation reaction could proceed at elevated temperatures in the presence of acidic and basic catalysts. The higher the proportion of catalyst, the quicker the relaxation process at the proper temperature. We demonstrated that this type of material had a vitrimeric-like behavior with the dissociation of the

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

thiourethane group to isocyanate and thiol and a very fast reforming that led to a diminution of the viscosity on heating that follows an Arrhenius type evolution.^{26,30,36}

To investigate the effect of the monomer structure of the different PTUs prepared and the ability of the acidic catalyst present in the material on the stress relaxation behavior, we have performed several stress relaxation experiments by DMA. We selected lanthanum and ytterbium triflates because they are the most different, and we included DBTDL as the reference in the study. The temperatures selected were well above the T_g to allow a certain movement of the network structure to perform the exchange process. Figure IV-8 shows the stress relaxation curves registered at 180 °C, and the main data extracted from this study are presented in Table IV-4.

Table IV-4. Main data extracted from stress relaxation experiments.

Sample	$\tau_{0.37}^a$ (min)	E_a^b (kJ/mol)	lnA (min)	r^2	T_v^c (°C)
HDI La 1%	3.5	131	29.5	0.9991	115
IPDI La 1%	55.5	137	30.7	0.9990	119
HDI Yb 1%	5.5	125	24.7	0.9933	139
IPDI Yb 1%	88.5	126	25.2	0.9999	146
HDI DBTDL 1%	24	117	26.2	0.9949	135
IPDI DBTDL 1%	78	121	27.9	0.9961	139
HDI La 0.5%	10.7	155	27.0	0.9976	122
HDI La 2%	1.5	126	36.6	0.9990	113

a. Time to reach a value of $\sigma/\sigma_0 = 0.37\sigma_0$ at 180 °C

b. Activation energy of the exchange process

c. Topology freezing temperature

As we can see, the materials obtained from HDI prepared with the lanthanum salt are the ones that relax faster, followed by the ytterbium triflate. The complete relaxation of HDI materials was reached in less than 40 min when using 1 % of the lanthanum salt as the catalyst (70 min with ytterbium), whereas when using DBTDL or IPDI structure, the materials

needed more than 90 min to relax the stress completely. The differences are not as noticeable when using IPDI as the monomer, but lanthanum triflate also leads to faster relaxation.

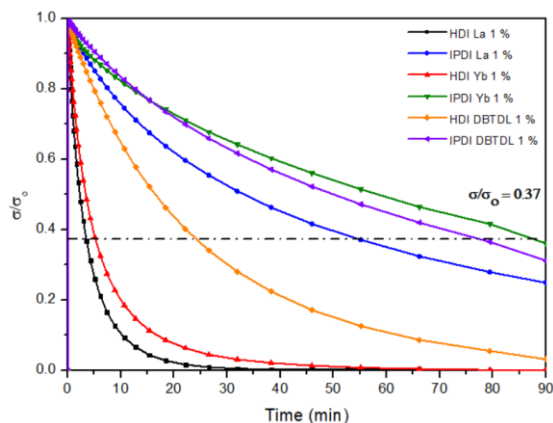


Figure IV-8. Normalized stress relaxation curves at 180 °C for some PTUs prepared with 1 % of catalyst.

Compared to DBTDL, lanthanum salt leads to the best results in the relaxation of stress and, as discussed before, in the kinetics of curing, presenting similar thermomechanical characteristics. This behavior can be attributed to the size of the lanthanum cation that leads to the best conjunction of Lewis acidity and coordination capacity.

We also investigated how changing the amount of lanthanum triflate affects the relaxation ability. The reduction to 0.5 % increases the time to reach $\tau_{0.37}$ to 10.7 min, whereas on increasing the proportion up to 2 %, this time was reduced to 1.5 min. 1% of $\text{La}(\text{OTf})_3$ is less than 3 phr (parts per hundred of thiol), whereas 4 phr of DBTDL were needed in previous work to reach a $\tau_{0.37}$ of 20 min.²⁶ The values of $\tau_{0.37}$ are of the same magnitude as those reported using basic organocatalysts (tetraphenylborate salts of amidine compounds such as DBN, DBU, and TBD).³⁰ The advantage of the lanthanum salt when catalyzing the relaxation of PTUs is that it is commercially available, allows the storage and manipulation of the formulations for several time (in contrast to DBTDL and other non-latent

basic catalysts), and the materials obtained are more stable at higher temperatures than the ones obtained with organocatalysts, which begins to degrade at temperatures around 210 °C.

To calculate the kinetic parameters of the stress relaxation phenomena using the new catalyst, we performed stress-relaxation experiments at different temperatures for each type of material. As shown in Figure IV-9, for the sample HDI with 2% of $\text{La}(\text{OTf})_3$, there is a clear dependence of the relaxation time on the temperature.

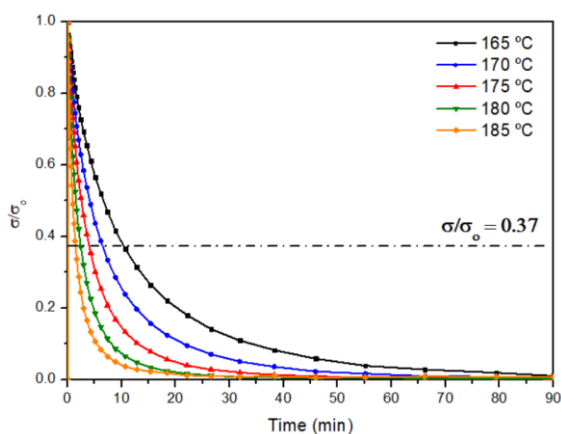


Figure IV-9. Normalized stress relaxation curves as a function of time at several temperatures from 165 to 185 °C during 90 min for the sample HDI La 2 %.

From the values of $\tau_{0.37}$ at each temperature, the Arrhenius plots were constructed for all the systems studied. Figure IV-10 presents the evolution of these values against the inverse of the temperature. The activation energies and the adjusting parameters are included in Table IV-4.

The fact that the evolution of the viscosity of the materials with lanthanide triflates with time follows an Arrhenius evolution helps us to assert that the PTUs prepared to have a vitrimer-like behavior as reported previously since these catalysts are very effective in the reaction of isocyanates with thiols but also in the decomposition of thiourethanes to isocyanate and thiols.³⁰ Although the activation energies calculated for the lanthanum salt are higher than those for ytterbium and DBTDL, the higher values of the pre-

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

exponential factor leads to a fastest relaxation. On increasing the proportion of the lanthanum salt in the mixture, the activation energy decreases, as observed previously for DBTDL.²⁶

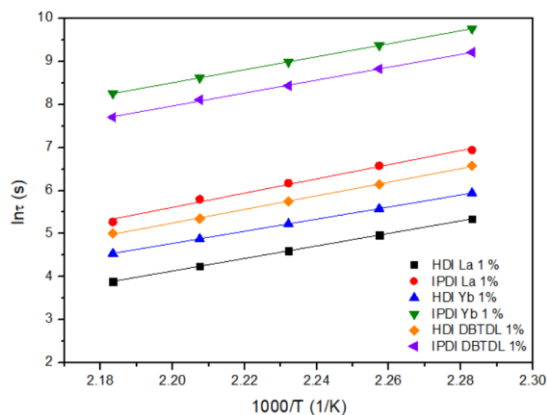


Figure IV-10. Arrhenius plot of relaxation times against inverse temperature for the materials with different catalysts, obtained from relaxation experiments.

The different T_v s (topology freezing transition temperatures), the temperature at which the materials reach a viscosity of 10^{12} Pa-s, were calculated from the Arrhenius plot, and the values were also included in Table 4. The calculated T_v s for each material are above $T_{\tan \delta}$. Therefore, the $T_{\tan \delta}$ has to be overpassed to reach the reorganization of the network. It has to be commented that although the correlation in the Arrhenius plots is excellent, little errors in the activation energies produce significant deviations in the relaxation times and, consequently, in the T_v calculated. The lanthanum salt leads to the lowest T_v for materials derived from HDI and PDI, and the increase in its proportion reduces this temperature.

3.6. Recycling

To confirm the recyclability of the materials prepared we selected the IPDI La 1%. The material was cut into small pieces and hot-pressed at 15 MPa in an aluminum mold at 190 °C for 3 h, since this temperature combines a fast relaxation process with the thermal stability tested by TGA and

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

confirmed in isothermal conditions at this temperature. Figure IV-11 shows the good appearance and transparency of the material after recycling.

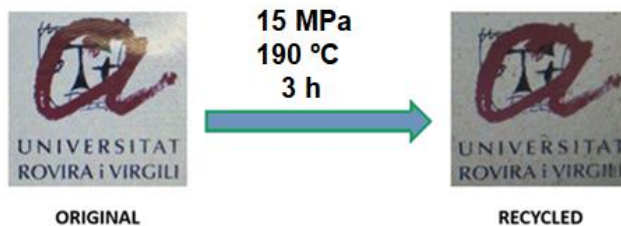


Figure IV-11. Photographs of the original and recycled IPDI La 1 % sample showing the high transparency of the recycled material.

The recycled material was examined by FTIR spectroscopy and compared with the virgin one. Figure IV-12 shows the FTIR spectra where we can see that the chemical structure remains unchanged after the recycling process.

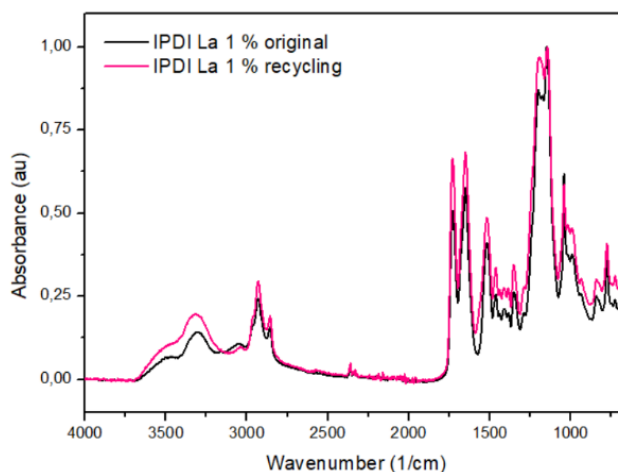


Figure IV-12. FTIR spectra of the IPDI 1 % La virgin material and after the recycling process.

The recycled material was also tested by DMA to assess the thermomechanical properties of the recycled material. Figure IV-13 shows the evolution of the storage moduli and $\tan \delta$ with temperature, where no significant differences can be appreciated, confirming these materials' good recyclability.

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

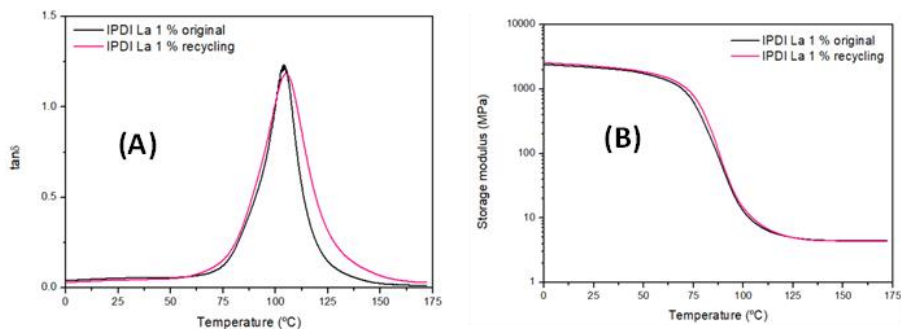


Figure IV-13. Plots of $\tan \delta$ and storage moduli evolution with temperature of the original IPDI 1 % La and after the recycling process.

We also performed tensile test to the original and recycled sample to compare their stress-strain behavior. To do that, samples were die-cut in dog-bone shapes and tested in the UTS Shimadzu AGS-X. Three samples were tested and the average results are presented in Table IV-5.

Table IV-5. Main data extracted from tensile test at break for original and recycled sample.

Sample	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Tensile Modulus (MPa)
IPDI La 1%-original	28.8±5.4	1.24±0.3	2083±16
IPDI La 1%-recycled	24.2±5.8	1.21±0.8	1927±57

As we can see from the mechanical parameters extracted from the tensile tests, sample IPDI with 1% of $\text{La}(\text{OTf})_3$ behaves quite similarly before and after being recycled. The stiffness is more or less the same and the strength is slightly lower in the recycled sample, due to the extremely harsh conditions of the recycling process. These tests conditions also affect to the statistical dispersion of the results in the recycled samples, being slightly higher.

IV-4. Conclusions

Lanthanide triflates can be used as Lewis acid catalysts in the preparation of crosslinked poly(thiourethane)s as well as catalysts in the vitrimeric relaxation of these materials. The different size, coordination ability, and Lewis acidity of the lanthanide cations lead to gradual differences.

The curing process consists of two distinct reactions: the first, at moderate temperatures, is the formation of isocyanurate rings by isocyanate trimerization, which occurs to a greater extent as the size of the lanthanide cation increases. The second process, the formation of thiourethane groups, occurs at higher temperatures ranging from lanthanum to ytterbium. In the final materials, there are no remaining isocyanurates but only thiourethane groups.

The T_g s of PTU networks decrease from lanthanum to ytterbium and are slightly lower than those obtained with DBTDL as the catalyst.

Two isocyanates, HDI and IPDI, were selected as starting compounds that reacted with a trithiol, S3. HDI showed a greater reactivity than IPDI, but the last led to higher T_g s of the final material due to its rigid structure.

Materials prepared with lanthanum salt begin to degrade at temperatures slightly lower than those obtained with DBTDL but are sufficiently stable to be recycled at temperatures below 200 °C.

The use of DBTDL as the catalyst leads to the highest $\tan \delta$ temperature, and among lanthanide triflates, the ytterbium salt leads to the lowest. The use of lanthanide triflates leads to materials with slightly higher storage moduli, especially for the lanthanum catalyst. On increasing the proportion of lanthanum triflate in the material, $\tan \delta$ temperature remains unchanged with bare changes in their rigidity.

Lanthanum salt leads to the best results in the relaxation of stress, and even ytterbium triflate leads to faster relaxations than DBTDL. On increasing the proportion of lanthanum triflate in the formulation, the rate of

relaxation improves noticeably. The rigidity of IPDI, in contrast to the flexibility of HDI, slow down the relaxation process.

The evolution of the viscosity of the materials with lanthanide triflates against time at high temperature follows an Arrhenius evolution and helps to assert that the PTUs prepared with lanthanide triflates have a vitrimer-like behavior. Lanthanum salt leads to the lowest topology freezing transition temperature, which decreases by increasing the amount of catalyst.

The materials can be recycled without differences in their structure, and the thermomechanical and mechanical properties remain unchanged after the recycling processes, with only slight differences due to statistical dispersion.

Acknowledgments

This work is part of the R&D projects PID2020-115102RB-C21 and PID2020-115102RB-C22 funded by MCNI/AEI/ 10.13039/ 501100011033. We acknowledge these grants and to the Generalitat de Catalunya (2021-SGR-00154 and BASE3D). F.G. thanks to MCNI/AEI for the grant PRE2018-084192.

References

- ¹ J.H. Forsberg, V.T. Spaziano, T.M. Balasubramanian, G.K. Liu, S.A. Kinsley, C.A. Duckworth, J.J. Poteruca, P.S. Brown, J.L. Miller, Use of lanthanide(III) ions as catalysts for the reactions of amines with nitriles, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1017–1021. <https://doi.org/10.1021/jo00382a009>.
- ² S. Hirano, K.T. Suzuki, Exposure, Metabolism, and Toxicity of Rare Earths and Related Compounds, *Environmental Health Perspectives.* 104 (1996) 85–95. <https://doi.org/10.2307/3432699>.
- ³ S. Kobayashi, Rare Earth Metal Trifluoromethanesulfonates as Water-Tolerant Lewis Acid Catalysts in Organic Synthesis, *Synlett.* 1994 (1994) 689–701. <https://doi.org/10.1055/s-1994-22976>.

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

- ⁴ H. Tsuruta, T. Imamoto, K. Yamaguchi, Evaluation of the relative Lewis acidities of lanthanoid(III) compounds by tandem mass spectrometry, *Chem. Commun.* (1999) 1703–1704. <https://doi.org/10.1039/A905569J>.
- ⁵ N. Nomura, A. Taira, A. Nakase, T. Tomioka, M. Okada, Ring-opening polymerization of lactones by rare-earth metal triflates and by their reusable system in ionic liquids, *Tetrahedron*. 63 (2007) 8478–8484. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.05.073>.
- ⁶ F. Hu, S. Xie, L. Jiang, Z. Shen, Living cationic ring-opening polymerization of 2-oxazolines initiated by rare-earth metal triflates, *RSC Adv.* 4 (2014) 59917–59926. <https://doi.org/10.1039/C4RA11404C>.
- ⁷ L. You, T.E. Hogen-Esch, Y. Zhu, J. Ling, Z. Shen, Brønsted acid-free controlled polymerization of tetrahydrofuran catalyzed by recyclable rare earth triflates in the presence of epoxides, *Polymer*. 53 (2012) 4112–4118. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.07.047>
- ⁸ P. Castell, M. Galià, A. Serra, J.M. Salla, X. Ramis, Study of lanthanide triflates as new curing initiators for DGEBA, *Polymer*. 41 (2000) 8465–8474. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00275-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00275-5).
- ⁹ C. Mas, A. Serra, A. Mantecón, J.M. Salla, X. Ramis, Study of Lanthanide Triflates as New Curing Initiators for Cycloaliphatic Epoxy Resins, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 2554–2564. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010801\)202:12<2554::AID-MACP2554>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010801)202:12<2554::AID-MACP2554>3.0.CO;2-C).
- ¹⁰ M. Arasa, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecón, A. Serra, A study of the degradation of ester-modified epoxy resins obtained by cationic copolymerization of DGEBA with γ -lactones initiated by rare earth triflates, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 2214–2222. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.037>.
- ¹¹ S. González, X. Fernández-Francos, J. Maria Salla, A. Serra, A. Mantecón, X. Ramis, New thermosets obtained by cationic copolymerization of DGEBA with γ -caprolactone with improvement in the shrinkage. II. Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 3406–3416. <https://doi.org/10.1002/app.26021>.
- ¹² S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W.W.-L. Lam, Rare-Earth Metal Triflates in Organic Synthesis, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2227–2302. <https://doi.org/10.1021/cr010289i>.

¹³ X. Feng, Z. Wang, X. Liu, Chiral Lewis Acid Rare-Earth Metal Complexes in Enantioselective Catalysis, in: K. Mikami (Ed.), Chiral Lewis Acids, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 147–191.

https://doi.org/10.1007/3418_2017_1.

¹⁴ H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R.W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 9422–9441. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.

¹⁵ K. Strzelec, N. Bączek, S. Ostrowska, K. Wąsikowska, M.I. Szykowska, J. Grams, Synthesis and characterization of novel polythiourethane hardeners for epoxy resins, *C. R. Chim.* 15 (2012) 1065–1071. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.09.003>.

¹⁶ Q. Li, H. Zhou, D.A. Wicks, C.E. Hoyle, D.H. Magers, H.R. McAlexander, Comparison of Small Molecule and Polymeric Urethanes, Thiourethanes, and Dithiourethanes: Hydrogen Bonding and Thermal, Physical, and Mechanical Properties, *Macromolecules* 42 (2009) 1824–1833. <https://doi.org/10.1021/ma802848t>.

¹⁷ B. Jaffrennou, N. Droger, F. Méchin, J.-L. Halary, J.-P. Pascault, Characterization, structural transitions and properties of a tightly crosslinked polythiourethane network for optical applications, *E-Polymers.* 5 (2005). <https://doi.org/10.1515/epoly.2005.5.1.866>.

¹⁸ A.B. Lowe, C.N. Bowman, Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science, RSC Polymer Chemistry Series, RSC Publishing, Cambridge, 2013

¹⁹ J. Shin, H. Matsushima, C.M. Comer, C.N. Bowman, C.E. Hoyle, Thiol–Isocyanate–Ene Ternary Networks by Sequential and Simultaneous Thiol Click Reactions, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2616–2625. <https://doi.org/10.1021/cm903856n>.

²⁰ S. Huang, M. Podgórski, X. Han, C.N. Bowman, Chemical recycling of poly(thiourethane) thermosets enabled by dynamic thiourethane bonds, *Polym. Chem.* 11 (2020) 6879–6883. <https://doi.org/10.1039/D0PY01050B>.

²¹ S. Kuypers, S.K. Pramanik, L. D'Olieslaeger, G. Reekmans, M. Peters, J. D'Haen, D. Vanderzande, T. Junkers, P. Adriaensens, A. Ethirajan, Interfacial thiol–isocyanate reactions for functional nanocarriers: a facile route towards tunable

TRIFLATOS DE LANTÁNIDO

morphologies and hydrophilic payload encapsulation, *Chem. Commun.* 51 (2015) 15858–15861. <https://doi.org/10.1039/C5CC05258K>.

²² H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, Polythiourethane networks catalyzed by photobase generators, *Prog. Org. Coat.* 100 (2016) 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.017>.

²³ F. Gamardella, X. Ramis, S. De la Flor, À. Serra, Preparation of poly(thiourethane) thermosets by controlled thiol-isocyanate click reaction using a latent organocatalyst, *React. Funct. Polym.* 134 (2019) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.019>.

²⁴ Y. Jia, B. Shi, J. Jin, J. Li, High refractive index polythiourethane networks with high mechanical property via thiol-isocyanate click reaction, *Polymer* 180 (2019) 121746. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121746>.

²⁵ C. Lü, C. Guan, Y. Liu, Y. Cheng, B. Yang, PbS/Polymer Nanocomposite Optical Materials with High Refractive Index, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2448–2454. <https://doi.org/10.1021/cm050113n>.

²⁶ F. Gamardella, F. Guerrero, S. De la Flor, X. Ramis, A. Serra, A new class of vitrimers based on aliphatic poly(thiourethane) networks with shape memory and permanent shape reconfiguration, *Eur. Polym. J.* 122 (2020) 109361. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109361>.

²⁷ <https://echa.europa.eu/documents/10162/037ff6ad-39d0-d73d-b042-9f9c47bb410f> Accessed in April, 5th 2023.

²⁸ F. Guerrero, X. Ramis, S. de la Flor, À. Serra, Preparation of poly(thiourethane) networks by using a novel acidic organocatalyst. Evaluation of their vitrimer-like behavior, *React. Funct. Polym.* 183 (2023) 105501. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105501>.

²⁹ H. Li, B. Yu, H. Matsushima, C.E. Hoyle, A.B. Lowe, The Thiol–Isocyanate Click Reaction: Facile and Quantitative Access to ω -End-Functional Poly(N,N-diethylacrylamide) Synthesized by RAFT Radical Polymerization, *Macromolecules* 42 (2009) 6537–6542. <https://doi.org/10.1021/ma9010878>.

³⁰ F. Gamardella, S. Muñoz, S. De la Flor, X. Ramis, A. Serra, Recyclable Organocatalyzed Poly(Thiourethane) Covalent Adaptable Networks, *Polymers* 12 (2020) 2913. <https://doi.org/10.3390/polym12122913>.

- ³¹ S. Cotton. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- ³² S.A. Cotton, Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes, *C. R. Chim.* 8 (2005) 129–145. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.07.002>.
- ³³ M. Flores, X. Fernández-Francos, J.M. Morancho, À. Serra, X. Ramis, Ytterbium triflate as a new catalyst on the curing of epoxy–isocyanate based thermosets, *Thermochim. Acta* 543 (2012) 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.05.012>.
- ³⁴ G. Trovati, E.A. Sanches, S.C. Neto, Y.P. Mascarenhas, G.O. Chierice, Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 263–268. <https://doi.org/10.1002/app.31096>.
- ³⁵ F. Gamardella, S. De la Flor, X. Ramis, A. Serra, Recyclable poly(thiourethane) vitrimers with high Tg. Influence of the isocyanate structure, *React. Funct. Polym.* 151 (2020) 104574. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104574>.
- ³⁶ E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane, *Chem. Rev.* 113 (2013) 80–118. <https://doi.org/10.1021/cr300195n>.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

Capítulo V

Preparation and characterization of a series of self-healable bio- based poly(thiourethane) vitrimer- like materials

Publicado en: *Polymers* 2023, 15 (5), 1583

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

Preparation and characterization of a series of self-healable bio-based poly(thiourethane) vitrimer-like materials

Federico Guerrero¹, Xavier Ramis², Silvia De la Flor³, Àngels Serra¹

¹ *Analytical and Organic Chemistry Department, Universitat Rovira i Virgili, C/ Marcel·lí Domingo s/n Edificio N4, 43007 Tarragona, Spain*

² *Thermodynamics Laboratory, Universitat Politècnica de Catalunya ETSEIB, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain*

³ *Department of Mechanical Engineering, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Spain*

Abstract

A series of poly(thiourethanes) (PTUs) from biobased monomers have been synthesized. Limonene and squalene were transformed into polyfunctional thiols by thiol-ene reaction with thioacetic acid and further saponification. They were then reacted in different proportions with hexamethylene diisocyanate (HDI) in the presence of a catalyst to prepare bio-based poly(thiourethane) vitrimer-like materials. The different functionalities of squalene and limonene thiols (six and two, respectively) allow for changing the characteristics of the final material by only varying their relative proportions in the reactive mixture. The proportions of thiol and isocyanate groups were stoichiometric in all the formulations tested. An

TIOLES RENOVABLES

acidic and a basic catalyst were tested in the preparation of the networked polymers. As the acidic catalyst, we selected dibutyltin dilaurate (DBTDL), and as the basic catalyst, a tetraphenylborate salt of 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (BGDBU), which has the advantage of only releasing the base at high temperatures. The materials obtained were characterized by thermogravimetry and thermomechanical analysis. The vitrimeric-like behavior was evaluated, and we could see that higher proportions of the limonene derivative in the formulations led to faster stress relaxation of the material. The use of the base catalyst led to a much shorter relaxation time. The materials obtained demonstrated good self-healing efficiency.

V-1. Introduction

On our planet, which is scarce in natural resources and whose population growth has aggravated, the depletion of fossil reserves is one of the main concerns. This, added to the harmful effects caused by their extraction, processing, and use, as well as to environmental legislation that responds to a society that is increasingly aware of it, has led to the search for more renewable and sustainable sources of organic compounds.

In this search, biomass is essential as a renewable source with a neutral carbon balance. One of the industries most dependent on fossil fuels is the polymer industry. For this reason, polymers derived from biomass are being widely developed. Among the different kinds of biomass, vegetable oils, carbohydrates, lignin, terpenes, and terpenoids [1,2] stand out. In the case of terpenes, their structural diversity and the presence of double bonds with different reactivities have made them building blocks with great potential in biopolymer production [3].

Another environmental concern our present civilization face is the elimination or recycling of thermosets. Although indispensable because of their outstanding mechanical and thermal characteristics, they lack degradability and, therefore, permanently fill landfills, constituting an enormous problem. To solve this issue, the inclusion of reversible groups

TIOLES RENOVABLES

in the network structure has been proposed. These materials are called covalent adaptable networks (CANs) or vitrimers and were proposed for the first time by Leibler's group [4].

This new type of polymeric materials has been gaining attention thanks to its thermosetting characteristics but with the capability of being reshaped, reprocessed, and recycled. These re-processable polymer networks are cross-linked polymers with sufficient dynamic bonds for network reconfiguration under appropriate conditions. The topological rearrangement can be triggered by the application of stress above a specific temperature (called Topological Freezing Temperature, T_v) and usually in the presence of a catalyst, leading to a relaxed stress state where the material is completely malleable at adequately high temperature but having a "vitrified" cross-linked topology at sufficiently low temperature [5].

The distinctive feature of associative CANs is the constant crosslinking density during the exchange reactions, implying no loss of material integrity. On the contrary, they exhibit a gradual decrease in viscosity when increasing temperature that follows the Arrhenius law for high temperature. This characteristic makes them very attractive from a technological point of view since it enables them to be processed over a wide range of temperatures, recycled, reshaped, self-healed, and self-welded, with potential use in the industrial field as lenses, coatings, adhesives, etc.

An outstanding contribution to sustainability in the thermosets field can be implemented using bio-based monomers to prepare covalent adaptable networks. By combining both strategies, we can effectively move toward a green chemistry model and a circular economy that would contribute to reaching the most significant challenge humankind has faced: net-zero carbon emission. There are some contributions to this topic recently reviewed by Avéroux et al [6].

Our group has deeply studied the vitrimer-like characteristics of poly(thiourethane) (PTU) networks [7–12]. These materials have excellent optical properties and can easily be reshaped and recycled [13,14]. They

TIOLES RENOVABLES

are prepared through a click-type reaction of isocyanate monomers with thiol compounds in the presence of acid or basic catalysts. Although the use of isocyanates is not recommended due to their preparation from phosgene and their toxicity, there is no safer alternative in the preparation of PTUs as it occurs in their oxygen analogs, poly(urethane)s. Poly(urethane)s were firstly prepared by polycondensation of isocyanates and alcohols, but nowadays, there is a greener alternative based on cyclic carbonates [15]. The non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) are prepared by the attack of nucleophilic amines on cyclic carbonates. A parallel procedure, based on the aminolysis of cyclodithiocarbonates led to the NIPTUs, with poly(mercapto thiourethane/polyether structures, with an interchanged position of O and S in comparison to conventional poly(thiourethanes) [16].

In the last decade, thiols from renewable sources have been employed in the preparation of biopolymers instead of petroleum-based thiols. The most used is cysteine, which is a semi-essential amino acid [17]. However, there are only a few, and it is more common to synthesize them from natural resources by several thiolation methods.

Isosorbide was converted into the corresponding dithiol by reaction with 3-mercaptopropionic acid, and then, it was photopolymerized by a thiol-ene procedure with neat tung or hazelnut oils [18].

Another procedure used to obtain thiols from renewable resources was the thiol-ene photochemical reaction of ene-compounds with thioacetic acid, followed by the saponification of the thioester formed. Acosta et al. [19] reported the preparation of hexathiolated squalene using this synthetic approximation. This squalene derivative (SQ6SH) was added to vinyl ether, acryl, and allyl monomers, which photochemically reacted by ene-homopolymerization and thiol-ene reaction. The same compound was polymerized with acrylated epoxidized soybean oil by Grauzeliene et al. [20] and with cycloaliphatic resins by Guzman et al [21]. The presence of double bonds in limonene and β -pinene allowed their transformation into dithiols,

TIOLES RENOVABLES

which were polycondensed by Firdaus et al. [22] Poly(thiourethane) thermosetting coatings were prepared from polyfunctional bio-based thiols obtained by thiol-ene reaction of sucrose soya ester and limonene and several commercially available isocyanate trimers [23].

Limonene is naturally produced by a wide variety of plants, mainly citrus, despite the fact that it can also be obtained from the isomerization of pinene. It is a chiral molecule, with the (R)-enantiomer being the most abundant in nature, and its primary use is in the flavor and fragrance industry [2]. Squalene is naturally synthesized in plants, animals, bacteria, algae, and fungi as a precursor for synthesizing sterols, hormones, and vitamins. It can be extracted from the liver oil of sharks and from plants, with amaranth having the highest concentration of this triterpene. Olives are also a good source. Moreover, microorganisms have great potential to become the preferred source for squalene production by optimizing fermentation and using metabolic engineering. Its primary use is in the pharmaceutical industry due to its properties as an anticancer, antioxidant, detoxifier, skin hydrating, drug carrier, and emollients [22].

In the present work, a mixture of thiols derived from terpenes (squalene and limonene), prepared according to the procedure reported by Acosta et al. [19], has been reacted with hexamethylene diisocyanate (HDI). A typical acidic catalyst (dibutyltin dilaurate, DBTDL) has been used. As a greener catalytic alternative, a precursor of the basic catalyst, the tetraphenyl borate salt of 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (BGDBU), which was proposed by us in a previous study, has also been tested [9], and the resulting networked poly(thiourethanes) have been characterized and compared. Both catalysts enhance the trans-thiocarbonylation reaction, which is responsible for the vitrimeric-like behavior.

The materials obtained were characterized by thermogravimetry and thermomechanical analysis. The vitrimeric-like behavior was evaluated, and we could see that higher proportions of the limonene derivative in the formulations leads to faster stress relaxation of the material. The use of the

base catalyst led to a much shorter relaxation time. The materials obtained demonstrated good self-healing efficiency. In the present work, we have compared the materials with the different thiol compositions using DBTDL and BGDBU as catalysts to know the differences in the material's characteristics and their relaxation behavior.

V-2. Materials and methods

V-2.1. Materials

(R)-(+)-limonene (LM), hexamethylene diisocyanate (HDI), dibutyltin dilaurate (DBTDL), and sodium tetraphenylborate (NaBPh₄) were obtained from Sigma Aldrich (Saint Louis, MO, USA). Squalene (SQ) and 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU) were obtained from Alfa Aesar (Thermo Fisher, Kandel, Germany). Thioacetic acid (TAA) and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) were obtained from Acros Organics (Thermo Fisher Scientific, Geel, Belgium). Anhydrous magnesium sulfate (MgSO₄) was obtained from (Thermo Fisher Scientific, Geel, Belgium). Sodium hydroxide (NaOH), hydrochloric acid (HCl), chloroform (CHCl₃), and methanol (MeOH) were obtained from Scharlab (Barcelona, Spain). All products were used as received. BGDBU, which is a base generator, was synthesized from DBU and sodium tetraphenyl borate according to a reported methodology [24].

V-2.2. Synthesis of renewable thiols

Renewable thiols (SQ-S6 and LM-S2) were prepared by a two-step procedure according to the reported methodology [19]. The synthetic procedure started with the corresponding terpene (SQ or LM) that was irradiated at 356 nm with an excess of thioacetic acid (TAA) in the presence of DMPA. The corresponding thioacetate was saponified with a methanol solution of NaOH. Then, the organic phase was washed twice with distilled water and dried with MgSO₄. The organic solvent was eliminated under vacuum. Yields were 94% (SQ-S6) and 90% (LM-S2). The products were

TIOLES RENOVABLES

characterized by ¹H-NMR spectroscopy, and compared with those described [19,22].

V-2.3. Preparation of the materials

Several formulations were prepared by mixing stoichiometric amounts of hexa-methylene diisocyanate and the mixture of both thiols. Three different mixtures of thiols (SQ-S6 and LM-S2) were used (25/75, 50/50 and 75/25). Two different catalysts were tested with all formulations: an acidic catalyst, dibutyltin dilaurate (DBTDL), and a basic latent catalyst, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene tetraphenylborate (BGDBU). The amount of catalyst was 4% mol by mol of HDI in both cases. The nomenclature adopted for formulations and samples was SQLM XXYY Z, where XX was the weight percentage of SQ-S6 in reference to the total amount of thiol, YY was the percentage of LM-S2, and Z was the type of catalyst: acid or base. The composition of the formulations is shown in Table V-1.

Table V-1. Composition and nomenclature of the formulations.

Sample	HDI (g)	SQ-S6 (g)	LM-S2 (g)	Catalyst (g)
SQLM 2575 ACID	1.27	0.39	1.16	0.19
SQLM 5050 ACID	1.27	0.77	0.77	0.19
SQLM 7525 ACID	1.27	1.16	0.39	0.19
SQLM 2575 BASE	1.29	0.39	1.18	0.14
SQLM 5050 BASE	1.29	0.78	0.78	0.14
SQLM 7525 BASE	1.29	1.18	0.39	0.14

The formulations were prepared by mixing the components at 80 °C and placing them on Petri dishes covered with adhesive Teflon to avoid sticking to the glass. The mixtures were then heated at 140 °C for 30 min. Then, the flexible materials were removed from the mold, and the curing process was completed in a hot press at 190 °C for 90 min under a pressure of 15 MPa. The cured samples were cut with heat to obtain rectangular specimens of about 20 × 5 × 0.5 mm.

V-2.4. Characterization techniques

^1H NMR spectra were recorded on a Varian VNMR-S400 NMR spectrometer (Varian, Lake Forest, CA, USA), using CDCl_3 as the solvent. All chemical shifts are given in parts per million (ppm) on the δ scale, using the signal of undeuterated solvent as an internal standard (^1H NMR: CDCl_3 = 7.26 ppm).

A spectrometer FT/IR 6700 (Jasco, Hachioji, Tokyo, Japan), equipped with a Golden Gate ATR accessory (Specac Tecknokroma, Barcelona, Spain), was used to record FTIR spectra. An interval from 650 to 4000 cm^{-1} was explored with a resolution of 4 cm^{-1} , and 32 scans were performed for each spectrum. All spectra were recorded at room temperature.

Raman spectra were recorded with a Raman Renishaw InVia spectrometer (Gloucestershire, UK), with a resolution of 1 cm^{-1} in the spectral range from 400 to 3100 cm^{-1} . The device was equipped with a heating plate accessory (Linkam, Salfords, UK), allowing the recording of spectra from room temperature to 200 $^\circ\text{C}$.

A TGA 2 STAR System thermobalance (Mettler, Columbus, OH, USA) was used to evaluate the thermal stability of the materials. The experiments were performed under nitrogen (flow 50 mL/min). Samples of 10-15 mg of cured materials were degraded between 30 and 700 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

A DMA Q800 analyzer from (TA Instruments, New Castle, DE, USA) equipped with a film tension clamp, was employed to determine the viscoelastic and thermomechanical properties of the materials. The variation of $\tan \delta$ and storage modulus on changing the temperature was investigated in the virgin materials and after several stress relaxations tests. The specimens were tested at a heating rate of 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ from 0 to 200 $^\circ\text{C}$, with a frequency of 1 Hz and 0.05% strain. Tensile stress relaxation tests were performed with the same film tension clamp, tracking samples with the same dimensions previously defined. The samples were equilibrated at

TIOLES RENOVABLES

175 °C and maintained at this temperature for 5 min. After that, a constant strain of 1.5% (which ensures the materials are in the linear range) was applied, and the stress level was measured during 20 min (for acid-catalyzed samples) and 5 min (for basic-catalyzed samples). Finally, the temperature was increased by 5 °C, and the process was iteratively repeated until the final temperature of 195 °C. The relaxation stress $\sigma(t)$ was normalized by the initial stress σ_0 . The relaxation time τ was taken as the time needed to relax the $0.37\sigma_0$.

The activation energies of the relaxation processes, E_a , were calculated using an Arrhenius-type equation, which takes the relaxation times obtained at each temperature:

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (1)$$

where τ is the time needed to reach a given stress-relaxation value ($0.37\sigma_0$), A is the pre-exponential factor, and R is the gas constant. The topology freezing temperature (T_v) was obtained from the Arrhenius relation. T_v is the temperature at which the material reaches a viscosity of 10^{12} Pa·s. By applying Maxwell's relation and E' obtained from DMA measurements (assuming that E' is relatively invariant in the rubbery state), τ^* was determined for each sample. The Arrhenius relationship was extrapolated to the corresponding value of τ^* to determine T_v for each material.

Creep and recovery properties were studied in tension with the DMA Q800 analyzer (TA Instruments, New Castle, DE, USA) using the film tension clamp. The SQLM 2575 ACID specimen was stretched under a stress of 0.1 MPa at 180 °C for 30 min. Then, the stress was immediately released, and the specimen was left to recover for 30 min. For comparative purposes between the rubbery and the vitrimeric state, the specimen was tested under the same creep conditions at 100 °C (slightly above T_g).

To determine the viscosity at each temperature needed to represent the Angell Fragility Plot, a series of creep experiments were performed on films, taking temperatures between 145 and 195 °C, with an increase of 5 °C in

each test. To perform the essays, the selected temperature was maintained for 3 min, and a stress level of 0.1 MPa was applied for 30 min. The viscosity η (Pa·s) was obtained from the creep curves, taking into account the linear part of the variation of the strain and fitting it with linear regression. The strain rate $\dot{\epsilon}$ was obtained from the slope of the linear fit. The viscosity η was calculated according to the following equation:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \quad (2)$$

and represented against T_g/T , obtaining the Angell fragility plot.

Self-healing tests were made by scratching the specimens with a doctor blade. Then, they were maintained in an oven at 190 °C for a certain period of time and were inspected from time to time to monitor the evolution of the scratch by taking photographs using a Digital Microscope Leica DMS1000 (Wetzler, Germany).

V-3. Results and discussion

V-3.1. Preparation of the materials

Firstly, thiols derived from squalene (SQ) and limonene (LM) were prepared using a photoinitiated thiol-ene reaction with thioacetic acid. This was followed by saponification of the thioester formed with NaOH, as described in the experimental section. The ^1H NMR spectra of the thiols are represented in Figures V-1 and V-2. As we can see, the spectra are quite complex due to the presence of stereoisomers and a large number of inequivalent protons in both molecules. However, the total absence of vinylic protons indicates that the thiol-ene reaction was completed. The spectra are similar to those previously reported for the squalene and limonene derivatives [19,22].

TIOLES RENOVABLES

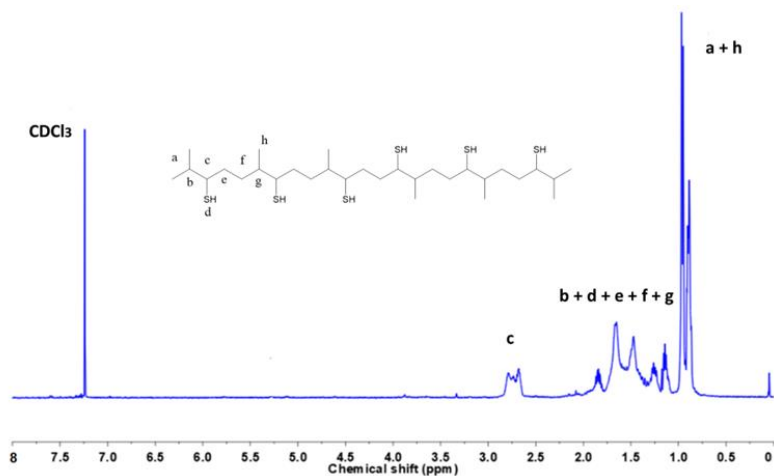


Figure V-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the hexathiol derived from squalene in CDCl_3 .

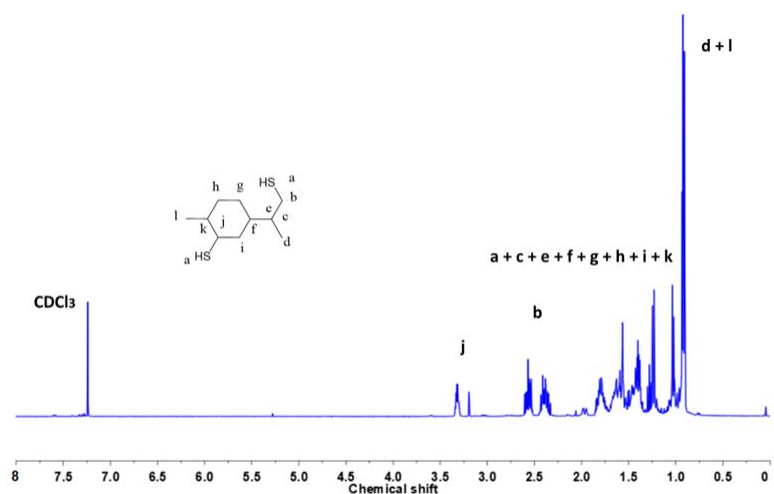


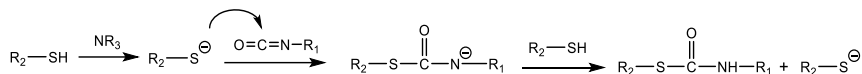
Figure V-2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the dithiol derived from limonene in CDCl_3 .

Once the bio-based thiols were obtained, thermosetting PTUs with different characteristics were produced by keeping the selected reactive mixture in the oven for the complete curing schedule, as explained in the experimental section. The curing schedule was optimized to reach the highest T_g in each material.

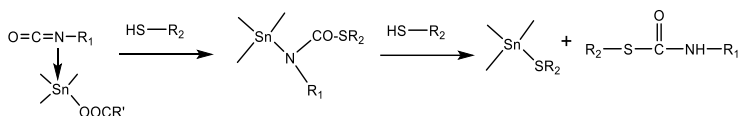
TIOLES RENOVABLES

initiated by a base has a click character, which assures that no secondary reactions occur.

Basic catalyst



Acid catalyst



Scheme V-2. Proposed mechanism for the preparation of thiourethane groups in basic and acid conditions.

To accelerate the stress relaxation process, the amount of catalyst in the material can be increased, but this leads to a dramatic increase in the curing rate when using a base, which makes it difficult to prepare reliable samples. For this reason, we have used a tetraphenyl borate salt (BGDBU) that, at a specific temperature, releases DBU, which acts as the basic catalyst [9,26]. This type of amidinium salt is an organocatalysts and presents latency since the curing does not start at room temperature but at temperatures higher than 100 °C. This fact allows preparing highly homogeneous PTUs in a straightforward procedure, with good temporal control of the curing process. The use of this organocatalyst does not requires any solvents. Because of the polar character of the solid BGDBU, its solubility in the reactive mixture is limited, and therefore a 4% mol by mol of HDI has been used, although we know that the higher the proportion of amine in the final material, the higher the relaxation rate [10]. The preparation of the materials was performed as explained in the experimental part.

TIOLES RENOVABLES

V-3.2. Thermogravimetric characterization of the materials

The thermal stability of the materials was evaluated by thermogravimetry. Figure V-3 shows the weight loss curves and their first derivatives for all the materials prepared. The most interesting data are collected in Table V-2.

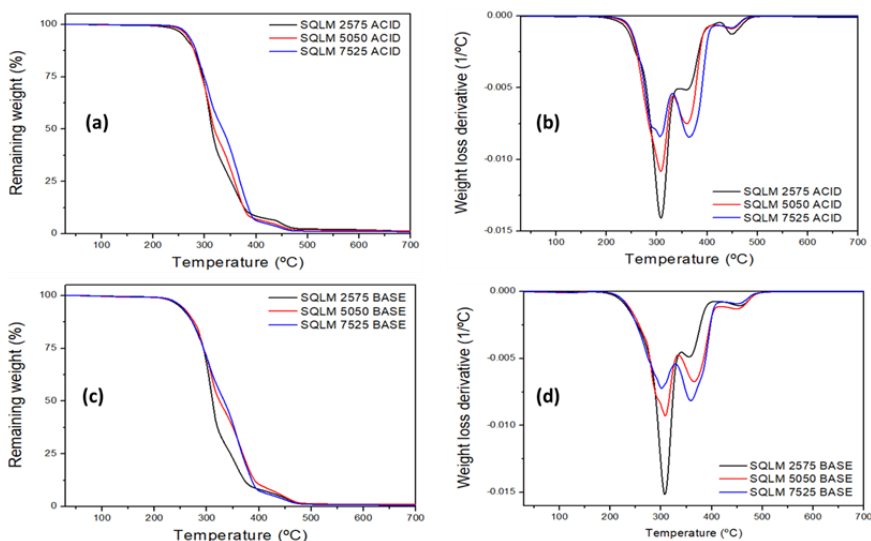


Figure V-3. TGA and DTG curves of the materials prepared with acidic (a,b) and basic catalysts (c,d).

Table V-2. Main thermal data obtained from TGA tests in nitrogen atmosphere.

Material	T _{5%} ^a (°C)	Residue ^b (%)	T _{peak1} ^c (°C)	T _{peak2} ^c (°C)
SQLM 2575 ACID	258	2.00	308	360
SQLM 5050 ACID	264	1.63	308	363
SQLM 7525 ACID	268	1.13	306	365
SQLM 2575 BASE	248	1.16	308	356
SQLM 5050 BASE	251	1.04	308	359
SQLM 7525 BASE	252	0.70	301	365

^a Temperature of 5% of weight loss

^b Char residue at 700 °C

^c Temperature of the maximum rate of degradation of two main steps.

TIOLES RENOVABLES

In this table, we can see that the samples obtained with DBTDL are slightly more resistant to temperature than those obtained with the basic catalyst, but the differences are not significant. The composition of the material affects stability, as expected, since the higher the proportion of SQ in the formulation, the higher the initial degradation temperature due to the higher cross-linking density. There is also a slight influence of the composition in the final residue, which slightly increases with the cross-linking density. It is essential to highlight that the initial temperature of degradation is critical in the recycling process, as these materials can be safely reshaped at temperatures below 200 °C.

As shown in the DTG curves, the degradation occurs in two main steps for all materials without any difference when DBTDL or BGDBU were used as the catalysts. The derivative curves show that the higher the proportion of limonene moieties in the sample, the faster the first degradation step due to its lower functionality. In contrast, when the amount of the squalene derivative increases in the sample, the second degradation mechanism becomes faster, indicating the participation of the squalene net-work units in this process. Both peaks can be related to the reversion of thiourethane groups with the formation of isocyanates and thiols. However, they can also include the β -elimination of the ester groups in the remaining polythiourethane structures. The weak peak at higher temperatures corresponds to the breakage of the remaining bonds [9]. The character of the catalyst does not influence the degradation mechanism.

V-3.3. Thermodynamic characterization of the materials

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) has been performed to evaluate the thermomechanical properties of the materials prepared and the influence of the proportion of both renewable thiols and the nature of the catalyst. The $\tan \delta$ curves of all materials prepared are shown in Figure V-4, and the main data extracted from the DMA analysis are collected in Table V-3.

TIOLES RENOVABLES

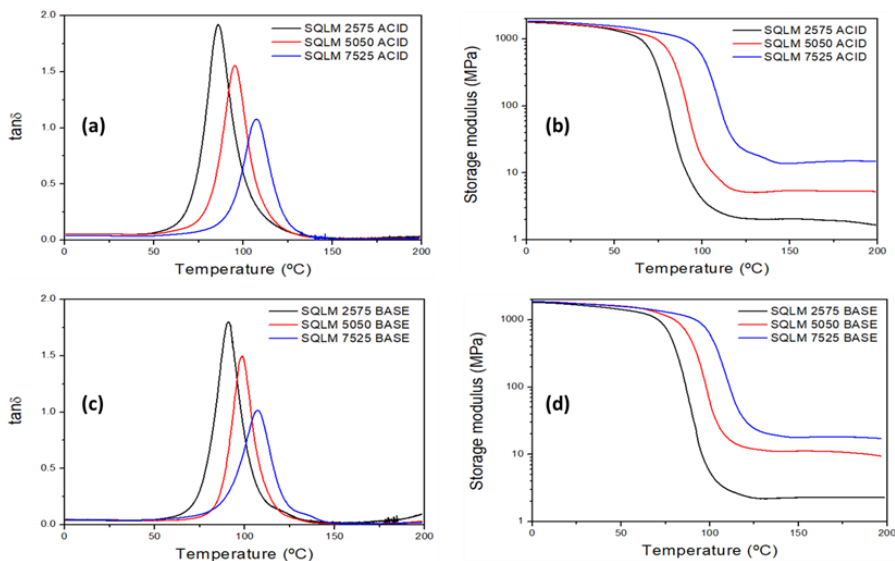


Figure V- 4. Evolution of $\tan \delta$ and storage modulus with the temperature of the different materials prepared with acid (a,b) and basic catalysts (c,d).

Table V-3. Main data obtained from DMTA analysis of the materials prepared.

Material	$T_{\tan \delta}^a$ (°C)	FWHM ^b (°C)	E'_{glassy}^c (MPa)	E'_{rubbery}^d (MPa)
SQLM 2575 ACID	86	16	1761	2
SQLM 5050 ACID	95	17	1817	5
SQLM 7525 ACID	107	18	1843	15
SQLM 2575 BASE	91	15	1802	3
SQLM 5050 BASE	101	16	1877	9
SQLM 7525 BASE	107	19	1893	17

^a Temperature at the maximum of the $\tan \delta$ peak at 1 Hz.

^b Full width at half maximum of the $\tan \delta$ peak.

^c Glassy storage modulus determined by DMTA at $T_g - 50$ °C.

^d Rubbery storage modulus determined by DMTA at $T_g + 50$ °C.

As can be foreseen, increasing the proportion of the thiol of squalene in the formulation results in a higher temperature of the maximum of $\tan \delta$ due to the tighter network structure. Similarly, the moduli increase in the glassy and rubbery states. Although the limonene thiol has a functionality of two and therefore does not contribute to increasing the cross-linking density like squalene does, its rigid structure does not lead to a significant reduction in the $\tan \delta$ temperature when its proportion in the formulation is high. The

TIOLES RENOVABLES

increase in squalene derivative also increases the width of the $\tan \delta$ curve, which reduces the homogeneity of the network structure and the damping capability. The use of the basic catalyst leads, in general, to a slightly higher $\tan \delta$ temperature and moduli, but the differences are not significant.

If we compare these PTU samples to others previously developed by our research group, the present materials possess higher values of $T_{\tan \delta}$ than the previous ones in which HDI was cross-linked with S4 with a base generator ($T_{\tan \delta} = 77 \text{ }^\circ\text{C}$) or with DBTDL ($T_{\tan \delta} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$) [9].

V-3.4. Study of the relaxation process

In previous studies, our group demonstrated the vitrimer-like characteristics of poly(thiourethane) networks [7,8,10–12]. The interchange reaction responsible for the vitrimer-like behavior is the transthiocarbamylation reaction. This mechanism involves the decomposition of thiourethane group to isocyanate and thiol, which instantly react to form thiourethane groups again. Thus, it is a dissociative mechanism but with a relaxation behavior typical of vitrimers involving an Arrhenius-type decrease in viscosity as if the degree of cross-linking remained unchanged. Therefore, PTUs can be qualified as vitrimeric-like materials.

To determine the relaxation rate of these materials and analyze the effect of the proportion of both thiols and the kind of catalyst, DMTA stress relaxation tests at different temperatures from 175 to 195 $^\circ\text{C}$ were performed. Figure V-5 shows the normalized stress relaxation curves of the prepared materials at 180 $^\circ\text{C}$.

As observed in Figure V-5, the materials with the lowest ratio of squalene (SQLM 2575) experience the fastest relaxation. Moreover, the materials prepared with a basic catalyst relax much faster than those prepared with DBTDL, as previously demonstrated [14]. The use of tetraphenylborate amidinium salts such as BGDBU allows for an increase in the amount of catalytic base without premature curing and reaching a faster relaxation. It has been demonstrated that the salt is even more efficient in the relaxation process than the free base [11]. This has been attributed to the presence

TIOLES RENOVABLES

of tetraphenyl boronic acid released during the activation of the base that acts as an additional catalyst. The values of the time to reach a relaxed stress state of $\sigma/\sigma_0 = 0.37$ ($\tau_{0.37}$) for all the materials are collected in Table V-4.

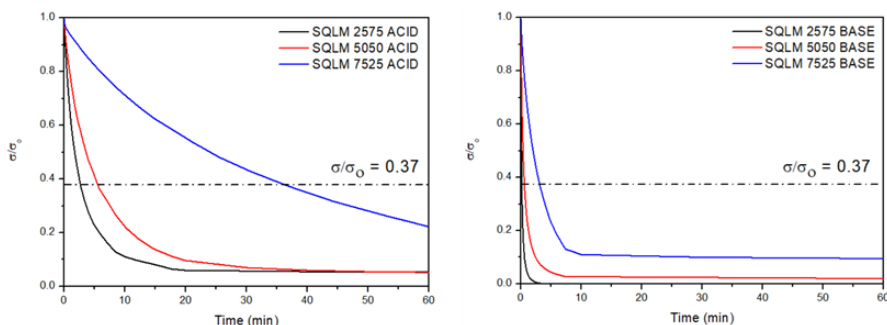


Figure V-5. Normalized stress relaxation plots as a function of time for the different materials prepared with DBTDL (left) and with BGDBU (right) at 180 °C.

Table V-4. Main data extracted from relaxation-stress experiments.

Material	$\tau_{0.37}$ ^a (s)	E_a (kJ/mol)	$\ln A$ (s)	r^2	T_v ^b (°C)
SQLM 2575 ACID	165	118	26.4	0.9801	104
SQLM 5050 ACID	342	138	30.7	0.9833	120
SQLM 7525 ACID	2232	144	31.4	0.9996	140
SQLM 2575 BASE	10	105	21.7	0.9675	108
SQLM 5050 BASE	36	117	23.4	0.9573	132
SQLM 7525 BASE	190	127	24.8	0.9529	150

^a Time to reach a value relative of $\sigma/\sigma_0 = 0.37$ at 180 °C

^b Topology freezing temperature

As seen in Table V-4, increasing the amount of squalene derivative in the mixture increases the $\tau_{0.37}$ with both catalysts. Moreover, materials containing BGDBU have shorter times than those catalyzed by DBTDL. In this table, it can be seen that the time to reach a $\tau_{0.37}$ is as short as 10 s for the SQLM 2575 sample catalyzed by BGDBU. This time of 10 s is the lowest time reached in all of our studies based on PTUs. Moreover, the material with the same monomer composition catalyzed by DBTDL also shows faster relaxation than previous materials catalyzed by this catalyst [7]. This is due to the higher proportion of catalysts in the present formulations. The

TIOLES RENOVABLES

salt BGDBU has limited solubility in the formulation due to its crystalline character. The studied formulations in the present study allow the solubilization of a higher amount of DGDBU; therefore, relaxation is more accelerated. Another fact that must be considered is the proportion of thiourethane groups in the network structure. In the present case, the proportion is higher than in previous materials prepared with trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (S3) or tetrakis(3-mercaptopropionate) (S4). S3 and S4 have a higher thiol equivalent, leading to a lower proportion of reversible groups. Thus, the higher relaxation rate of the prepared materials, and their high vitreous transition temperatures, constitute an advantage of using the synthesized bio-based thiols. From the relaxation stress tests performed at different temperatures between 175 °C and 195 °C, the times to reach a relaxed stress state of $\sigma/\sigma_0 = 0.37$ ($\tau_{0.37}$) can be extracted, plotted versus $1000/T$ and fitted to the Arrhenius relationship (Equation 1). From the Arrhenius equation and the relaxation times needed to attain a viscosity of 10^{12} Pa·s, T_v (the topology freezing transition temperature) can also be calculated for each material. The main parameters of the Arrhenius equation are presented in Table V-4, as well as their corresponding T_v . Figure V-6 presents, as an example, the variation of the relaxation of stresses on changing the temperature for the sample SQLM 2575 catalyzed by DBTDL. A similar tendency was observed in all the materials, with the relaxation time being lower at higher temperatures, as expected.

Figure V-7 presents the Arrhenius plots deduced from the stress-relaxation tests for all the samples. As observed in the figure, the values obtained fit perfectly with an Arrhenius-like behavior, which confirms the previously reported vitrimer-like characteristics [7,10]. The activation energies calculated from the Arrhenius lines' slope range from 105 to 144 kJ/mol, with higher values when DBTDL is the catalyst (see Table V-4). As can be seen in Table V-4, for all the materials, the T_v s are higher than the corresponding T_g s, which implies that the materials have to surpass both temperatures, not only the T_g , to be reshapable. The T_v s determined for the

TIOLES RENOVABLES

materials with both catalysts are similar, being slightly lower when DBTDL is used. Moreover, the higher the proportion of squalene, the higher the T_v . The T_v s calculated for the present materials are higher than those reported before [7,10], which were prepared from HDI and S3, and this can be attributed to the higher cross-linking density of the present ones.

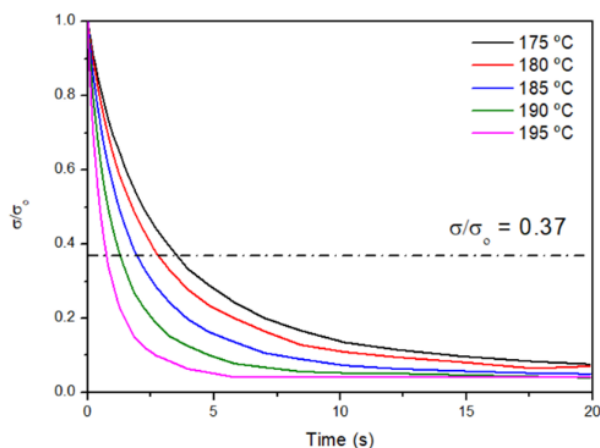


Figure V-6. Normalized stress relaxation plots as a function of time at various temperatures from 175 to 195 °C for the sample SQLM 2575 catalyzed by DBTDL.

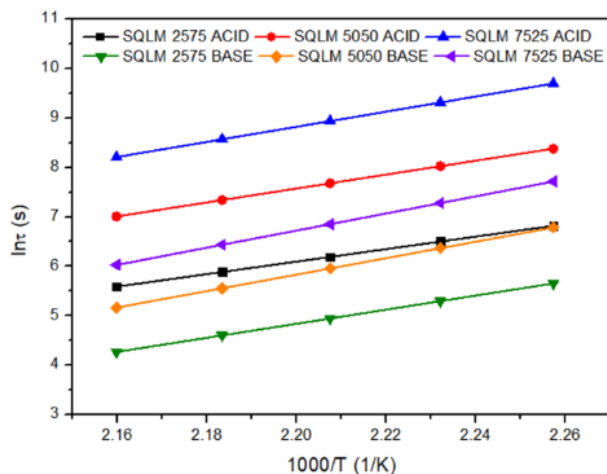


Figure V-7. Arrhenius plot of relaxation times against temperature for all the materials prepared, measured from the stress relaxation experiments.

A series of creep experiments were performed to construct the Angell fragility plot. Figure V-8 shows this plot for the samples catalyzed by BGDBU.

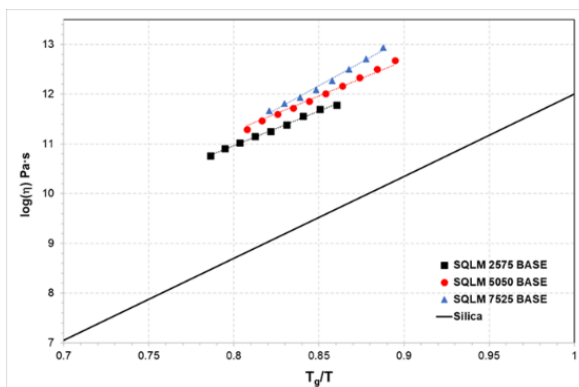


Figure V-8. Angell fragility plot of the logarithm of the viscosity as a function of the inverse temperature, scaled to T_g for the different materials catalyzed by BGDBU.

For comparative purposes, the black continuous line, which is the relation for silica, has been included [27].

The fragility plot accounts for how rapidly the dynamics of a material slow down when cooled toward the topology freezing transition temperature (T_v). Angell proposed the definition of fragility [27], which characterizes the viscosity slope against temperature. Among glass-forming liquids, silica has low fragility; therefore, it is considered a “strong glass former”. As seen in the figure, the viscosity dependence against temperature for our materials follows an Arrhenius law, as occurs in silica. Therefore, the PTUs prepared are “strong glass formers” compared to thermoplastics and dissociative CANs, which are “fragile liquids”.

From these plots, it can be deduced the activation energy and the T_v for all the samples (results are presented in Table V-5). It can be appreciated in Table V-5 that both parameters, the activation energies and the topology freezing transition temperatures, are similar to those obtained from the relaxation tests and follow the same tendency, the highest activation energy and the highest T_v are obtained in the sample with the highest proportion of

TIOLES RENOVABLES

squalene. The table also presents fragility indexes, which are de-fined as the rate of viscosity drop at T_g and deduced from the Angell Fragility Plots.

Table V-5. Main data extracted from creep experiments of the materials catalyzed by BGDBU.

Material	E_a (kJ/mol)	r^2	T_v^a (°C)	Fragility Index b (m)
SQLM 2575 BASE	97	0.9675	143	13.9
SQLM 5050 BASE	111	0.9573	154	15.5
SQLM 7525 BASE	135	0.9529	160	18.6

^a Topology freezing temperature obtained from creep tests.

^b The Fragility index for Silica is 16.5.

The materials, after relaxation, were examined by FTIR-ATR and Raman spectroscopies to confirm that no structural effects had occurred after heating the sample to 195 °C. Although the reversible reaction mechanism behind the relaxation process was determined to be dissociative, we could not detect the presence of isocyanate or thiol in the spectra, since the coupling reaction of isocyanate and thiol in these conditions is extremely fast. Figure V-9 shows the FTIR spectra of the material before and after the relaxation process.

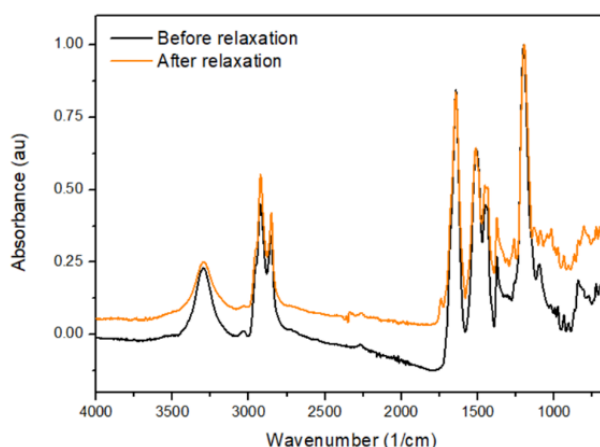


Figure V-9. FTIR-ATR spectra of the sample SQLM 2575 catalyzed by DBTDL before and after the relaxation process.

As observed in the figure, the chemical structure of the material after relaxation process in DMTA is maintained unaltered, with the main peak of the C=O of thiourethane groups at 1670 cm^{-1} . No isocyanate absorption at 2250 cm^{-1} has been formed. By Raman spectroscopy, we could not detect the -SH absorption around 2600 cm^{-1} , which, in this spectroscopy, appears as a strong band, whereas in the FTIR it is difficult to see due to its weak intensity. No differences could be observed between acid- and base-catalyzed samples.

V-3.5. Self-healing behavior

Due to the presence of thiourethane groups, which are able to establish hydrogen bonding and to rearrange by trans thiocarbamoylation reaction, it could be foreseen that the materials reported in this work can be self-healed effectively at an adequate temperature. Both covalent and non-covalent bonds will break during the damage event, but both can be formed again by different mechanisms. Usually, only one of these covalent or non-covalent mechanisms is involved; therefore, the concurrence of both can act in a cooperative way. Temperature will be, in this case, the external trigger [28]. The double dynamic repairing mechanism was firstly proposed by Lehn and colleagues based on the rearrangement of bis-acylhydrazones (reversible covalent links) and hydrogen bonding interactions (non-covalent linkages) [29]. Figure V-10 shows some optical microscope images of the samples captured during the self-healing process.

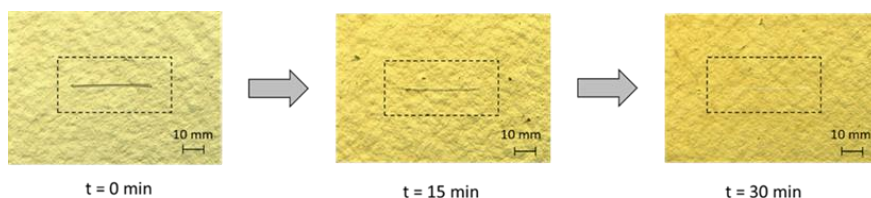


Figure V-10. Optical microscope images of the thermal self-healing process at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ at different times for sample SQLM 2575 BASE.

As can be seen, the scratch disappeared in only 30 min, which confirms the good ability of this material (it corresponds to the sample that relaxed faster) to be self-healed in a short time. It is important to highlight that the chemistry involved in the preparation of these materials is more simple than other typical self-healing systems involving Diels-Alder adducts [30] or S-S disulfide exchange [31].

To demonstrate that the hydrogen bonding between thiourethane groups can be involved in the self-healing process, FTIR spectra of the sample SQLM 2575 BASE have been recorded at 30 °C and 190 °C. As seen in Figure V-11, the temperature change significantly affects the FTIR bands related to the hydrogen bonds. On increasing the temperature, the stretching bands of N-H and C=O bonds displace to higher wavenumber, indicating the breakage of these non-covalent interactions [32]. This process is fully reversible. Thus, these bonds' breakage and subsequent formation can help the material to self-heal in a cooperative way.

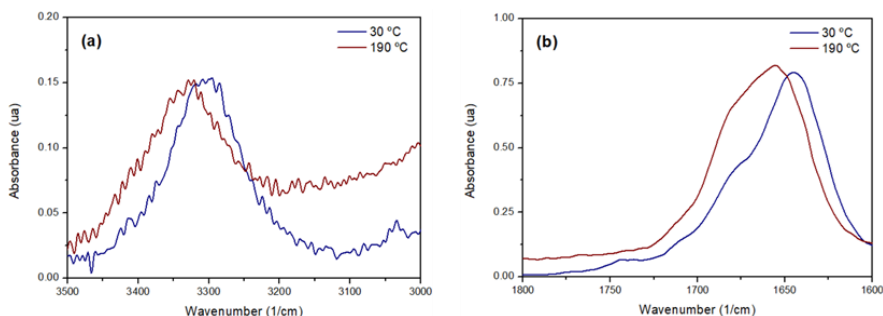


Figure V-11. FTIR-ATR spectra of the sample SQLM 2575 BASE expanded in the regions of N-H (a) and C=O (b) vibrations at 30 and 190 °C temperatures.

V-4. Conclusions

A series of biobased polythiourethanes with vitrimer-like characteristics has been prepared from hexamethylene diisocyanate and two renewable thiols derived from squalene and limonene, which were previously synthesized. Different proportions of both thiols: 25/75, 50/50, and 75/25 were tested. The catalyst BGDBU, a salt that releases the base upon heating, and DBTDL, as a Lewis acid, were used.

TIOLES RENOVABLES

The materials obtained had T_g s between 86 and 107 °C, which increased with an increase in the amount of the squalene derivative in the formulation due to the tighter network structure.

The thermal stability of these materials allows their safe manipulation up to temperatures higher than 200 °C.

The fastest relaxation was observed for the materials with the lowest ratio of squalene thiol. Moreover, the materials prepared with a basic catalyst relax much faster than those prepared with DBTDL. Thus, a relaxation time ($\tau_{0.37}$) as short as 10 s was determined for the SQLM 2575 sample catalyzed by BGDBU. The relaxation process is based on the trans thiocarbamylation process, which was previously reported. This process leads to vitrimer-like characteristics in the relaxation of the materials since it follows an Arrhenius-type dependence of the relaxation time on the temperature.

The topology freezing temperatures (T_v s) are higher than the T_g s, which implies that the materials have to exceed both temperatures to be reshaped.

The self-healing test demonstrates that the sample SQLM 2575 BASE can be completely healed after 30 min at 190 °C. This can be attributed to the presence of exchangeable thiourethane covalent bonds and hydrogen bond interactions in the net-work structure.

Funding

This work is part of the R&D projects PID2020-115102RB-C21 and PID2020-115102RB-C22 funded by MCNI/AEI/10.13039/501100011033. We acknowledge these grants and also the Generalitat de Catalunya (2017-SGR-77 and BASE3D).

References

1. Vidil, T.; Llevot, A. Fully Biobased Vitrimers: Future Direction toward Sustainable Cross-Linked Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2022**, *223*, 2100494, doi:10.1002/macp.202100494.
2. Wilbon, P.A.; Chu, F.; Tang, C. Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 8–37, doi:10.1002/marc.201200513.
3. Monica, F.D.; Kleij, A.W. From Terpenes to Sustainable and Functional Polymers. *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 5109–5127, doi:10.1039/D0PY00817F.
4. Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334*, 965–968, doi:10.1126/science.1212648.
5. Denissen, W.; Winne, J.M.; Prez, F.E.D. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chemical Science* **2015**, *7*, 30–38, doi:10.1039/C5SC02223A.
6. Lucherelli, M.A.; Duval, A.; Avérous, L. Biobased Vitrimers: Towards Sustainable and Adaptable Performing Polymer Materials. *Progress in Polymer Science* **2022**, *127*, 101515, doi:10.1016/j.progpolymsci.2022.101515.
7. Gamardella, F.; Guerrero, F.; De la Flor, S.; Ramis, X.; Serra, A. A New Class of Vitrimers Based on Aliphatic Poly(Thiourethane) Networks with Shape Memory and Permanent Shape Reconfiguration. *European Polymer Journal* **2020**, *122*, 109361, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.109361.
8. Gamardella, F.; De la Flor, S.; Ramis, X.; Serra, A. Recyclable Poly(Thiourethane) Vitrimers with High T_g. Influence of the Isocyanate Structure. *Reactive and Functional Polymers* **2020**, *151*, 104574, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104574.
9. Gamardella, F.; Ramis, X.; De la Flor, S.; Serra, À. Preparation of Poly(Thiourethane) Thermosets by Controlled Thiol-Isocyanate Click Reaction Using a Latent Organocatalyst. *Reactive and Functional Polymers* **2019**, *134*, 174–182, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.019.

10. Gamardella, F.; Muñoz, S.; De la Flor, S.; Ramis, X.; Serra, A. Recyclable Organocatalyzed Poly(Thiourethane) Covalent Adaptable Networks. *Polymers* **2020**, *12*, 2913, doi:10.3390/polym12122913.
11. Guerrero, F.; De la Flor, S.; Ramis, X.; Santos, J.-I.; Serra, A. Novel Hybrid Organic/Inorganic Poly(Thiourethane) Covalent Adaptable Networks. *European Polymer Journal* **2022**, *174*, 111337, doi:10.1016/j.eurpolymj.2022.111337.
12. Guerrero, F.; Ramis, X.; de la Flor, S.; Serra, À. Preparation of Poly(Thiourethane) Networks by Using a Novel Acidic Organocatalyst. Evaluation of Their Vitriimer-like Behavior. *Reactive and Functional Polymers* **2023**, *183*, 105501, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105501.
13. Jaffrennou, B.; Droger, N.; Méchin, F.; Halary, J.-L.; Pascault, J.-P. Characterization, Structural Transitions and Properties of a Tightly Crosslinked Polythiourethane Network for Optical Applications. *e-Polymers* **2005**, *5*, doi:10.1515/epoly.2005.5.1.866.
14. Jia, Y.; Shi, B.; Jin, J.; Li, J. High Refractive Index Polythiourethane Networks with High Mechanical Property via Thiol-Isocyanate Click Reaction. *Polymer* **2019**, *180*, 121746, doi:10.1016/j.polymer.2019.121746.
15. Khatoon, H.; Iqbal, S.; Irfan, M.; Darda, A.; Rawat, N.K. A Review on the Production, Properties and Applications of Non-Isocyanate Polyurethane: A Greener Perspective. *Progress in Organic Coatings* **2021**, *154*, 106124, doi:10.1016/j.porgcoat.2020.106124.
16. Vanbiervliet, E.; Fouquay, S.; Michaud, G.; Simon, F.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S.M. Non-Isocyanate Polythiourethanes (NIPTUs) from Cyclodithiocarbonate Telechelic Polyethers. *Macromolecules* **2019**, *52*, 5838–5849, doi:10.1021/acs.macromol.9b00695.
17. Kim, S.-S.; Ha, H.; Ellison, C.J. Soybean Oil-Based Thermoset Films and Fibers with High Biobased Carbon Content via Thiol–Ene Photopolymerization. *ACS Sustainable Chemical Engineering* **2018**, *6*, 8364–8373, doi:10.1021/acssuschemeng.8b00435.

TIOLES RENOVABLES

18. Wang, Q.; Chen, G.; Cui, Y.; Tian, J.; He, M.; Yang, J.-W. Castor Oil Based Biothiol as a Highly Stable and Self-Initiated Oligomer for Photoinitiator-Free UV Coatings. *ACS Sustainable Chemical Engineering* **2017**, *5*, 376–381, doi:10.1021/acssuschemeng.6b01756.
19. Ortiz, R.A.; Blandón, E.A.O.; Santos, R.G. Synthesis of Novel Hexathiolated Squalene and Its Thiol-Ene Photopolymerization with Unsaturated Monomers. *Green and Sustainable Chemistry* **2012**, *2*, 62–70, doi:10.4236/gsc.2012.22011.
20. Grauzeliene, S.; Valaityte, D.; Motiekaityte, G.; Ostrauskaite, J. Bio-Based Crosslinked Polymers Synthesized from Functionalized Soybean Oil and Squalene by Thiol-Ene UV Curing. *Materials* **2021**, *14*, 2675, doi:10.3390/ma14102675.
21. Guzmán, D.; Mateu, B.; Fernández-Francos, X.; Ramis, X.; Serra, A. Novel Thermal Curing of Cycloaliphatic Resins by Thiol-Epoxy Click Process with Several Multifunctional Thiols. *Polymer International* **2017**, *66*, 1697–1707, doi:10.1002/pi.5336.
22. Firdaus, M.; Montero de Espinosa, L.; Meier, M.A.R. Terpene-Based Renewable Monomers and Polymers via Thiol-Ene Additions. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7253–7262, doi:10.1021/ma201544e.
23. Yan, J.; Ariyasivam, S.; Weerasinghe, D.; He, J.; Chisholm, B.; Chen, Z.; Webster, D. Thiourethane Thermoset Coatings from Bio-Based Thiols. *Polymer International* **2012**, *61*, 602–608, doi:10.1002/pi.3215.
24. Rodima, T.; Kaljurand, I.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I.A. Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. 2.1 Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxypyridine to EtP1(Pyrr) Phosphazene. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 1873–1881, doi:10.1021/jo016185p.
25. Kuypers, S.; Pramanik, S.K.; D'Olieslaeger, L.; Reekmans, G.; Peters, M.; D'Haen, J.; Vanderzande, D.; Junkers, T.; Adriaenssens, P.; Ethirajan, A. Interfacial Thiol-Isocyanate Reactions for Functional Nanocarriers: A Facile Route towards Tunable Morphologies and Hydrophilic Payload Encapsulation. *Chemical Communication* **2015**, *51*, 15858–15861, doi:10.1039/C5CC05258K.

TIOLES RENOVABLES

26. Konuray, O.; Areny, N.; Morancho, J.M.; Fernández-Francos, X.; Serra, À.; Ramis, X. Preparation and Characterization of Dual-Curable off-Stoichiometric Amine-Epoxy Thermosets with Latent Reactivity. *Polymer* **2018**, *146*, 42–52, doi:10.1016/j.polymer.2018.05.040.
27. Angell, C.A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935, doi:10.1126/science.267.5206.1924.
28. Hager, M.D.; Greil, P.; Leyens, C.; van der Zwaag, S.; Schubert, U.S. Self-Healing Materials. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 5424–5430, doi:10.1002/adma.201003036.
29. Roy, N.; Buhler, E.; Lehn, J.-M. Double Dynamic Self-Healing Polymers: Supramolecular and Covalent Dynamic Polymers Based on the Bis-Iminocarbohydrazide Motif. *Polymer International* **2014**, *63*, 1400–1405, doi:10.1002/pi.4646.
30. Canadell, J.; Fischer, H.; De With, G.; van Benthem, R.A.T.M. Stereoisomeric Effects in Thermo-Remendable Polymer Networks Based on Diels–Alder Crosslink Reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 3456–3467, doi:10.1002/pola.24134.
31. Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. Self-Healing Materials Based on Disulfide Links. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536–2541, doi:10.1021/ma2001492.
32. Hansen, P.E.; Spanget-Larsen, J. NMR and IR Investigations of Strong Intramolecular Hydrogen Bonds. *Molecules* **2017**, *22*, 552, doi:10.3390/molecules22040552.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

Capítulo VI

Novel hybrid organic/inorganic poly(thiourethane) covalent adaptable networks

Publicado en: **European Polymer Journal** 174
(2022) 11337

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

Novel hybrid organic/inorganic poly(thiourea- thane) covalent adaptable networks

Federico Guerrero,¹ Silvia De la Flor,² Xavier Ramis,³ José-Ignacio Santos,⁴ Àngels Serra¹

¹Dept. of Analytical and Organic Chemistry, Universitat Rovira i Virgili, C/ Marcel·lí Domingo, Edif. N4., 43007 Tarragona, Spain

²Dept. of Mechanical Engineering, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Spain

³Thermodynamics Laboratory, ETSEIB Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal, 08028 Barcelona, Spain

⁴Joxe Mari Korta Center, NMR Facility, SGIKER-UPV/EHU, C/ Tolosa Hiribidea, 72, 20018 Donostia, Spain

Abstract

Organic-inorganic hybrid materials combine the advantages of both phases: hardness and strength of inorganic phase and elasticity and toughness of the organic matrix. In the present study, we have prepared nanocomposites with a poly(thiourethane) polymeric matrix and silsesquioxane-type structures, with thiols as reactive groups (POSS-A or POSS-B, synthesized in different pressure conditions), looking for a covalent interaction between both phases, and good dispersion. Due to the click behavior of the reaction between the isocyanate and the thiol groups,

COMPOSITES CON POSS

highly homogeneous materials are obtained. Both monomers, catalyst (dibutyltin dilaurate, DBTDL), and the POSS precursor (3-mercaptopropyl trimethoxysilane, MPTMS), are commercially available, which present the advantage of being industrially scalable. The incorporation of POSS leads to an increase in glassy and rubbery storage moduli and the temperature of the maximum of $\tan \delta$ curve. The vitrimeric behavior of the poly(thiourethanes) improved with the POSS incorporation, getting lower relaxation times. With a higher proportion of closed cages, POSS-B leads to the most significant improvements. All the materials prepared showed high transparency and the fracture of POSS modified materials indicates an improved toughness.

VI-1. Introduction

In this century, the need to recycle thermosets residues to improve the sustainability of our planet has led a large number of researchers to develop new materials with these capabilities. As early as 1946, Tobolsky et al.¹ reported an unexpected behavior of some types of cross-linked polymers when changing the temperature, which allows these materials to maintain their mechanical and thermal performance but acquire the processability of thermoplastics. These materials, whose topology can be changed by thermally activated reversible chemical processes, are nowadays known as covalent adaptable networks (CANs),^{2,3} being vitrimers included in the CANs group. These reversible re-actions allow the reprocessing and recycling of cross-linked polymers and can exhibit other characteristics as self-healing or self-welding properties.⁴

Among the thermosets that can be included in the group of CANs, poly(urethane)s have been deeply studied.^{5,6} Polyurethanes (PUs) are of great economic importance since they are one of the most consumed thermosets (around 5 % of polymers total production in the world) with applications such as coatings, adhesives, foams, and elastomers.^{7,8} Their thiol analogous, poly(thiourethane)s or poly(thiocarbamate)s (PTUs), can present several advantages over them. For example, they can be prepared

COMPOSITES CON POSS

by a click-reaction between isocyanates and thiols, with high conversions and without by-products as allophanates, formed during PU preparation, creating homogeneous networks.⁹ In addition, poly(thiourethane)s are biocompatible and have excellent optical properties.^{10,11} Recently, we have developed poly(thiourethane) materials with vitrimer-like properties and demonstrated their easiness of recycling and reshaping.¹²⁻¹⁴ CANs based on PTUs have also been reported by other research teams in low T_g cross-linked materials.^{15,16}

Hybrid organic–inorganic materials were introduced as one of the strategies to improve mechanical properties and obtain new high-performance polymeric materials. Hybrid materials present a synergism that meets the advantages of both organic and inorganic phases: hardness and strength of inorganic phase, and elasticity and toughness of the organic matrix.¹⁷ There are two different ways of preparing this type of material. The first one is through the sol-gel process, which allows the in-situ formation of the inorganic phase by the so-called bottom-up approach.¹⁸⁻²⁰ The second system is the addition of nano blocks to the matrix or the initial formulation,²¹ also known as the top-down approach. Inorganic nanoscale building blocks include graphene, nanotubes, layered silicates, metal nanoparticles, etc., among which silica structures and silsesquioxanes (POSS) are viewed as one of the most exciting nanofillers.²² If nano blocks have reactive groups, they can become covalently linked to the polymeric matrix, which helps to improve the dispersion of these structures and increase the interphase interaction, improving some characteristics of the nanocomposites, especially their mechanical performance. Because of the nanoscale dimensions of POSS and several silica structures, the light scattering of homogeneous materials can be avoided, and the optical transparent nanocomposite materials are suitable for optical applications. The addition of nano blocks to reactive formulations is much easier than the in-situ sol-gel process since in the latter, small amounts of water are needed to perform the reaction, and alcohol molecules are always formed, which sometimes leads to the appearance of bubbles in the thermoset. In addition,

COMPOSITES CON POSS

hydrolyzable monomers like isocyanates can lead to undesirable side reactions if water is added to the initial formulation.

In the present study, we have investigated the effect of reinforcing poly(thiourethane) CANs with thiol-functionalized silica nanostructures. The aim is to achieve a good dispersion of the inorganic structures in the polymeric matrix while improving thermomechanical characteristics. Therefore, thiol-isocyanate formulations with increasing amounts of thiol terminated inorganic SiO₂ structures have been cured, and the curing process has been followed by calorimetric and FTIR studies. The formulations are formed by hexamethylene diisocyanate (HDI), the thiol-functionalized silica nanostructure (named POSS), and trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (S3) in stoichiometric isocyanate/thiol ratio, using dibutyltin dilaurate (DBTDL) as the catalyst. We have synthesized two different nanosilica structures by condensation of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) in acetone/acidic water solutions at atmospheric pressure (POSS-A) and under autogenic pressure (POSS-B). Both oligomeric silica structures have thiols as reactive groups, but the use of pressure favors the formation of a higher proportion of POSS cages, and therefore, the silica reinforcements have different morphology.

Various articles describe the behavior of silica-reinforced elastomeric CANs. Legrand et al.²³ reported the effect of reactive and non-reactive silica nanoparticles in epoxy composites. They observed an increased modulus in the glassy and rubbery state but a slowdown in stress relaxation. Surface exchangeable bonds speed up the relaxation of composites compared to nonfunctionalized filler and allow better dispersion in the matrix. Barabanova et al.²⁴ demonstrated that silica nanoparticles enhance the welding ability of epoxy-anhydride vitrimers and increase the topology freezing temperatures. Yang et al.²⁵ added epoxy functionalized POSS to an epoxy-acid formulation. The vitrimeric composites improved their mechanical characteristics compared with the virgin material and were easily recycled. However, they relaxed the stress more slowly. Torkelson and co.²⁶ reported elastomeric reprocessable poly(hydroxyurethane)

composites. Whereas when non- reactive silica nanoparticles are used, the material is able to recover its cross-link density completely after a reprocessing step. Contrarily, functionalized nanoparticles with groups that can participate in dynamic chemistries lead to losses in mechanical properties associated with the cross-link density at working temperatures, along with faster rates and lower apparent activation energies of stress relaxation at higher temperatures. Elastomeric vitrimers with mechanical robustness, malleability, and recyclability were described by Guo et al.²⁷ based on the effect of surface silanol moieties. Silica played the role of reinforcement and cross-linker to endow the networks with chemical and mechanical robustness. Moreover, these permanent networks can reshuffle the topological structure upon temperature-induced trans-oxyalkylation reactions in the elastomer-silica interphase.

As far as we know, the present study is the first to address the role of two different oligomeric silica structures, with more or less content in POSS boxes, as nanofillers in the vitrimeric-like behavior of poly(thiourethane)s with high T_g and excellent characteristics as thermosetting materials. The nanocomposites obtained on varying the proportion of both types of thiol-functionalized silica nanofillers have been characterized from the thermal and mechanical point of view and the relaxation behavior studied by thermomechanical analysis.

VI-2. Experimental part

VI-2.1. Materials

3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) from Alfa Aesar. Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (S3), hexamethylene diisocyanate (HDI), and dibutyltin dilaurate (DBTDL) from Sigma-Aldrich. Hydrochloric acid, acetone, and chloroform from Scharlab. All the products were used as received.

VI-2.2. Preparation of the octathiol silsesquioxane (POSS)

VI-2.2.1 At atmospheric pressure (POSS-A)

Octathiol silsesquioxane (POSS-SH) was prepared according to a reported methodology.²⁸ 13.4 g (68 mmol) of MPTMS precursor and 100 mL of acetone were placed in a flask equipped with reflux and a magnetic stirrer. Then, 17.3 mL of concentrated hydrochloric acid and 21 mL of deionized water were added. The molar ratio HCl:MPTMS was 3:1. After 48 h at reflux, a white solid was formed. The solid was washed with cold acetone several times and dried at 60 °C overnight. The resulting product was a white powder with a 92 % of yield. This white powder was ground and sieved through a 0.05 mm sieve.

VI-2.2.2. At autogenic pressure (POSS-B)

The same mixture as in Section 2.2.1 was reacted in a 150 mL autoclave reactor, and after 48 h at 90 °C, an orange solution was formed. This solution was added to cold deionized water, forming a yellowish precipitate. The precipitate was separated by centrifugation (2000 rpm for 10 min). Then, it was solved again in acetone, dried using anhydrous magnesium sulfate, filtered, and the solvent was eliminated using reduced pressure. The product was an orange oil with a 36 % of yield.

VI-2.3. Preparation of the formulations

Formulations were prepared by mixing stoichiometric amounts of isocyanate and thiol groups, and the amount of POSS was calculated in percentage in weight over the mass of S3. Firstly, POSS and S3 are mixed, and then HDI is added and stirred. Finally, the corresponding amount of DBTDL is added. Due to the catalyst's reactivity, even at room temperature, formulations cannot be stored for a long time and were always maintained at cold. The composition of the formulations tested is detailed in Table VI-1. To 1.58 g (9.4 mmol) of HDI 0.025 g (0.04 mmol) of DBTDL were added in all formulations.

Table VI-1. Composition of the formulations studied in gram and the weight percentage.

Formulation	S3		POSS		HDI		DBTDL	
	g	%	g	%	g	%	g	%
0POSS	2.50	60.90	0.00	0	1.58	38.49	0.025	0.61
5POSS	2.38	57.98	0.12	2.92	1.58	38.49	0.025	0.61
10POSS	2.27	55.30	0.23	5.60	1.58	38.49	0.025	0.61
15POSS	2.17	52.86	0.33	8.04	1.58	38.49	0.025	0.61

VI-2.4. Sample preparation

The samples were prepared by pouring the formulations on Petri dishes covered with adhesive Teflon to avoid sticking to the glass. The formulations were heated at 140 °C for 30 min to obtain a flexible material able to be removed from the mold, and fully cured in a hot-press at 170 °C for 60 min under a pressure of 15 MPa. The cured samples were die-cut to obtain rectangular specimens of 20 × 5 × 0.5 mm³.

VI-2.5. Characterization techniques

Solid-state ²⁹Si NMR spectra (²⁹Si CPMAS-NMR) were recorded at 25 °C for the synthesized POSS A and B on a Bruker Advance III 400MHz at a frequency of 79.5 MHz on a ceramic probe CP/MAS of 4 mm. NMR spectra were obtained with 40000 scans using the following parameters: rotor spin rate 10000 Hz, recycling time 5 s, contact time 2.0 ms, and acquisition time 43 ms. Exponential apodization with a line broadening 30 Hz, FT and manual phasing, and baseline correction was used when processing the data.

The thermal stability of the cured samples was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), using a Mettler TGA 2 STAR System thermo-balance. All experiments were performed under synthetic air (flow 50 mL/min). Pieces of 10–15 mg cured samples were degraded between 30 and 600 °C at a heating rate of 10 °C/min.

FTIR spectra were recorded with a spectrometer Jasco FT/IR 6700, with a resolution of 4 cm^{-1} , in an interval from 650 to 4000 cm^{-1} , and 32 scans of each spectrum. The spectrometer was equipped with an accessory Specac Golden Gate ATR Tecknokroma. All spectra were registered at room temperature.

The viscoelastic and thermomechanical properties were evaluated with a DMA Q800 analyzer from TA Instruments and using a film tension clamp. The dependence of $\tan \delta$ and storage modulus on the temperature was investigated in the initial materials and after several stress relaxations experiments. The samples were tested at a heating rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from -25 to $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a frequency of 1 Hz and 0.1% of strain. Tensile stress relaxation tests were conducted using a film tension clamp on samples with the same dimensions as previously defined. The samples were equilibrated at $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ and left at this temperature for 5 min . Then, a constant strain of 1.5% (to ensure the materials are within the linear range) was applied, and the consequent stress level was measured as a function of time for 90 min . Then, the temperature was increased to $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the process was repeated until a final temperature of $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ was reached. Relaxation stress $\sigma(t)$ was normalized by the initial stress (σ_0), and the relaxation time (τ) was determined as the time necessary to relax $0.37 \cdot \sigma_0$.

With the relaxation times obtained at each temperature, the activation energy values, E_a , were calculated using an Arrhenius-type equation:

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (1)$$

Where τ is the time needed to attain a stress-relaxation value ($0.37\sigma_0$), A is a pre-exponential factor, and R is the gas constant. The temperature of topology freezing (T_v) was obtained from the Arrhenius relation as the temperature at which the material reaches a viscosity of $10^{12}\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Using Maxwell's relation and E' determined from DMA (assuming E' is relatively invariant in the rubbery state), τ^* was determined for each sample. The

Arrhenius relationship was then extrapolated to the corresponding value of τ^* to determine T_v for each sample.

Environmental scanning electron microscopy (ESEM) was used to examine the surfaces of the broken materials prepared. A Quanta 600 environmental scanning electron microscopy (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) allows collecting micrographs at 10-20 kV and low vacuum mode without the need to coat the samples.

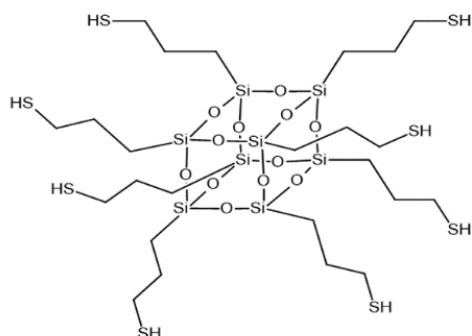
VI-3. Results and discussion

VI-3.1. *Preparation and characterization of thiol-functionalized silica nanostructures*

Several authors reported the addition of POSS (silsesquioxane) structures as nanoblocks to reinforce thermosets.²⁹ POSS is a three-dimensional nanostructure with the generic formula $\{R\text{SiO}_{3/2}\}_n$, where R is an organic moiety. The most extended use of POSS in thermosets has been reported in epoxy materials. In that case, POSS has been functionalized with epoxy,³⁰ amine,³¹ and hydroxyl groups,³² and the thermosets obtained presented improved toughness, stiffness, thermal stability, and flame retardancy. In addition, polyimide,³³ phenolic resins,³⁴ and poly(urethane)s^{35,36} have been modified by these structures to improve thermal and mechanical characteristics, among others.

In the present work, we have synthesized oligomeric structures containing POSS cages with thiol groups that are reactive in front of isocyanates producing thiourethane bonds. Thus, the thiol-reactive groups in the POSS structures not only contribute to the miscibility in the organic phase but also lead to crosslinking points due to the high functionality of the POSS structure (eight for perfect POSS cages). The idealized structure for the thiol-functionalized POSS synthesized in this work is depicted in Scheme VI-1.

COMPOSITES CON POSS



Scheme VI-1. Idealized structure of the cages of the octathiol functionalized POSS synthesized.

The preparation of POSS derivatives can be summarized in a two-step process: the first one is the hydrolysis of a trialkoxysilane, forming silanols, followed by their condensation, which eliminates water. Some factors that must be controlled are the solvent, catalyst, precursor, dilution, time, and temperature.³⁷ Forming perfectly closed POSS cages is not an easy task and usually coexists with other partially closed structures or even randomly ordered.³⁸

The synthesis of the two different mercaptopropyl POSS (POSS-A and POSS-B) was performed according to the procedure previously reported²⁸ and explained in section VI.2.2. To improve the formation of POSS cages, POSS-B was synthesized in an autoclave which allows reaching a higher temperature and pressure, which predictably leads to a higher hydrolysis proportion of alkoxy groups and a better condensation of the silanols.

The characterization of POSS structures is usually performed by ²⁹Si-CPMAS NMR spectroscopy. As the MPTMPS precursor has three hydrolyzable groups, different signals attributable to

T_n structures can be expected (T₀, T₁, T₂, and T₃) for trisilanols to completely condensed silicon structures. As a general trend, the signals appear at higher chemical shifts on increasing the condensation degree (from T₀ to T₃). This is because cubic cage-like structures reduce the valence angles

COMPOSITES CON POSS

of Si atoms, and the density of positive charge is reduced. In linear structures or bigger cages, the internal tension is less, and consequently, the signal would be high field shifted. The spectra in Figure VI-1 show the presence, for POSS-A and POSS-B samples, of two partially overlapped peaks that correspond to two different chemical environments of the silicon atoms in POSS structures.

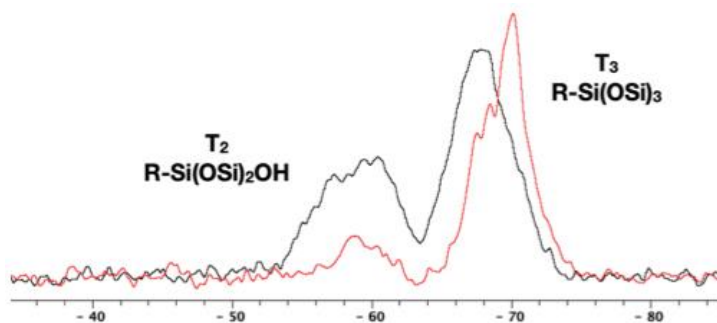


Figure VI-1. ^{29}Si -CPMAS NMR spectra of the two POSS-A (black) and POSS-B (red) synthesized.

According to the values reported in the literature, we assigned the signals at -67 ppm to T_3 that correspond to $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}]$ and the signals at -58 ppm to T_2 that correspond to $[\text{Si}(\text{OSi})_2\text{R}(\text{OH})]$.^{18,39} The broadness of both peaks with a partial splitting accounts for a not well-defined oligomeric structure. Although this type of spectra is not quantitative, it is evident in the spectra the differences in both POSS samples prepared by the two different procedures that, in any case, lead to a completely closed structure. The material obtained at autogenic pressure (POSS-B) presents a higher area ratio T_3/T_2 than POSS-A obtained at atmospheric pressure, indicating a more closed structure for POSS-B. In none of the spectra, it was possible to observe signals at chemical shifts in the T_1 and T_0 region, so it can be concluded that the degree of condensation reached has been relatively high.

FTIR spectra can also provide information about the structure of the POSS materials prepared. In Figure VI-2, the FTIR spectra region show some differences in the absorption bands at 1100 cm^{-1} (stretching of Si-O-Si in

COMPOSITES CON POSS

the cage structure) and at around 1010 cm^{-1} (stretching of the Si-O-Si bond of silica network), being the former more intense in POSS-B.⁴⁰

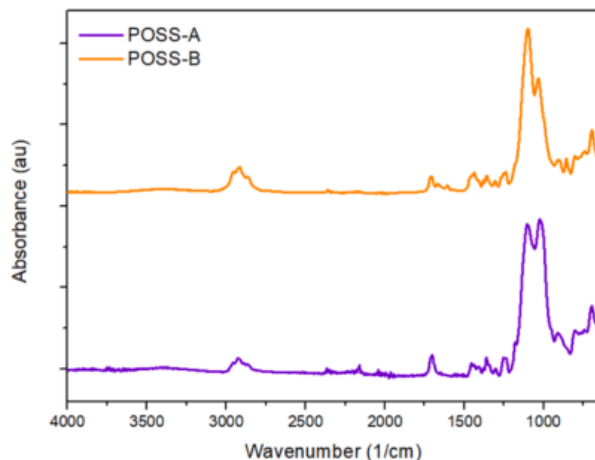


Figure VI-2. FTIR spectra of the different thiol-functionalized POSS synthesized.

In the spectrum of POSS-B (autogenic pressure), the relative intensity of the Si-O-Si band is higher than in the case of POSS-A (atmospheric pressure). Therefore, by this technique, a higher proportion of cage POSS structures can be confirmed in POSS-B than in POSS-A, as it was observed by ^{29}Si -CPMAS NMR spectroscopy.

VI-3.2. Study of the curing process

The curing process of the formulations with the highest amount of both POSS synthesized was followed by differential scanning calorimetry (DSC) and compared with the evolution of the neat formulation. Calorimetric curves are shown in Figure VI-3, and the most relevant data are presented in Table VI-2. As we can see, the incorporation of POSS delays the curing process, increasing the temperature at which the curve reaches the maximum. This effect is more pronounced in the case of formulation containing POSS-A. It is also observed a reduction of the enthalpy released in the curing process, indicating that the degree of curing achieved is

COMPOSITES CON POSS

slightly lower for POSS-B formulations and even more for POSS-A formulations. This is because of the incomplete condensation of the POSS cages that leads to an increase in the equivalent weight of thiols and, consequently, to a slight stoichiometric imbalance. However, with the values of enthalpy achieved, it is confirmed that the covalent union between the inorganic phase and the polymeric matrix has taken place, favoring the interphase interactions and helping the dispersion of the inorganic filler in the PTU matrix.

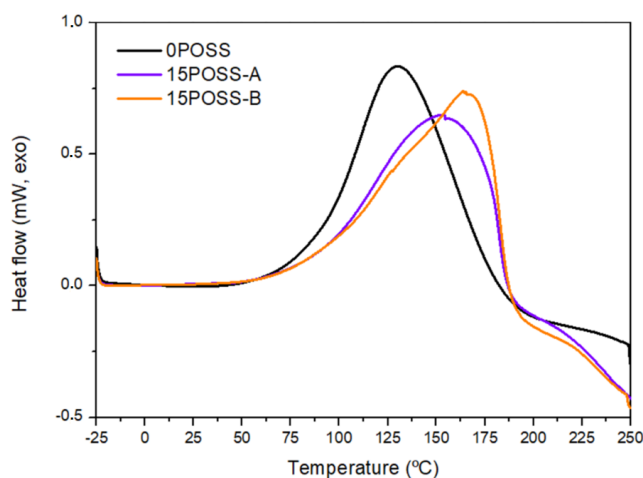


Figure VI-3: Calorimetric curves of neat and filled formulations with a 15 % of POSS added.

Table VI-2. Main calorimetric data of the curing process of neat and modified formulations.

Formulation	T_{max}^a (°C)	ΔH^b (J/g)	ΔH^c (kJ/eq)
Neat	131	353	76
15POSS-A	154	307	67
15POSS-B	164	330	72

a. Temperature of the maximum of the curing exothermic curve

b. Enthalpy released on curing by a gram of formulation

c. Enthalpy released on curing by an equivalent of isocyanate or thiol

COMPOSITES CON POSS

After the curing process, the FTIR-ATR spectra of cured samples of all three formulations were registered to confirm that the complete curing was reached. The spectra of these samples are shown in Figure VI-4. In the spectra, it is possible to observe that the absorption band of isocyanate stretching at 2250 cm^{-1} has disappeared completely, whereas the absorption bands of thiourethane stretching at 1650 cm^{-1} and N-H stretching at 3330 cm^{-1} have been formed. From this technique, no differences are observed among neat and modified formulations, confirming that a fully cured material is obtained and that the differences observed by calorimetric studies are too small to be considered. The main differences observed are related to the O-Si-O region with peaks at 1030 and 1100 cm^{-1} due to the presence of POSS in the filled materials.

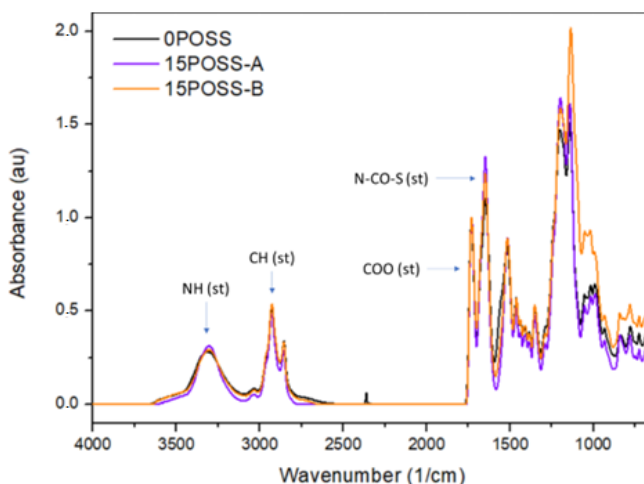


Figure VI-4. FTIR spectra of the neat cured material and the nanocomposites with the maximum amount of POSS added.

VI-3.3. Thermal characterization of the nanocomposites

The thermal stability of the materials prepared was evaluated by thermogravimetry. Figure VI-5 shows the first derivative of the weight loss and the most interesting data are presented in Table VI-3.

COMPOSITES CON POSS

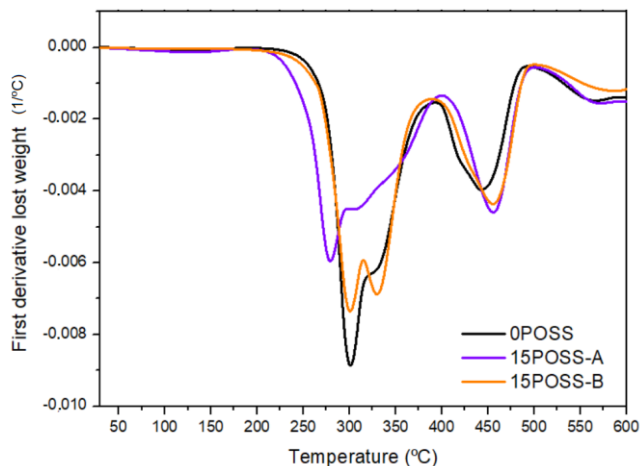


Figure VI-5. DTG curves of neat cured material and the nanocomposites with the maximum amount of POSS added.

Table VI-3. Main data obtained from TGA evaluation of the neat material and of the nanocomposites prepared in air atmosphere.

Sample	T _{5%} ^a (°C)	Residue ^b (%)	T _{peak1} ^c (°C)	T _{peak2} ^c (°C)	T _{peak3} ^c (°C)
0POSS	283	2.1	301	327	443
5POSS-A	271	3.8	294	310	454
5POSS-B	282	3.3	301	330	447
10POSS-A	255	5.2	285	310	455
10POSS-B	279	4.8	302	329	454
15POSS-A	247	6.2	279	308	456
15POSS-B	276	5.7	301	330	456

a. Temperature of 5% of weight loss.

b. Char residue at 600 °C.

c. Temperature of the maximum rate of degradation of three main steps.

As shown in Figure VI-5, the degradation occurs in three steps, as previously reported by us¹³ for PTUs with different chemical structures. The addition of POSS to the formulation does not change the degradation mechanism, and the three peaks (more or less overlapped) are still present. The first peak can be attributed to the thiourethane group decomposition

and the second peak to the b-elimination process of the ester groups in the S3 structure, being the peak at the highest temperature produced by the complete degradation of the network. From the table values, we can see that on increasing the proportion of POSS in the material the initial weight loss starts at a lower temperature. This behavior is more evident in POSS-A due to the presence of terminal groups in the more open silica network. As expected, the char yield at 600 °C determined in the air atmosphere increases with the amount of silicon in the material.

VI-3.4. Morphological properties

The samples' transparency was observed to analyze the dispersion of both POSS structures in the polymeric matrix. Figure VI-6 presents the photograph of the neat material and with the highest POSS proportions confirming a proper dispersion.

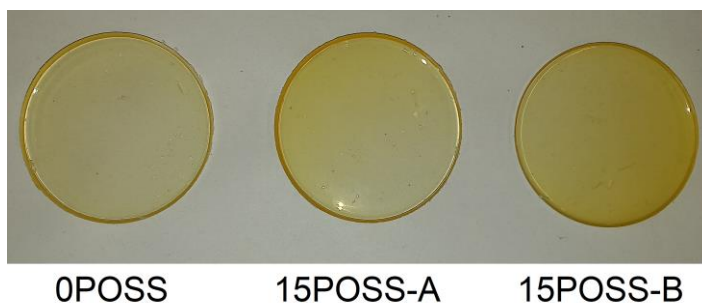


Figure VI-6. Photographs of the neat material and with the highest proportion of POSS-A and POSS-B.

To analyze the effect of the addition of POSS in the microstructure, the fracture surface of the neat, 15% POSS A, and 15% POSS B were evaluated after being broken in liquid nitrogen. Figure VI-7 presents the SEM images taken at 800 magnifications. It can be observed that the neat sample presents a smooth and uniform surface with few signs of roughness typical of a brittle fracture. Contrarily, the fracture surfaces of both POSS nanocomposites show significant increases in roughness with numerous

COMPOSITES CON POSS

fracture paths and river-line crack propagation lines distributed uniformly, indicating a more ductile behavior. This surface morphology implies that, in POSS materials, higher energy should be consumed for the progress of the cracks, thus presenting higher toughness.

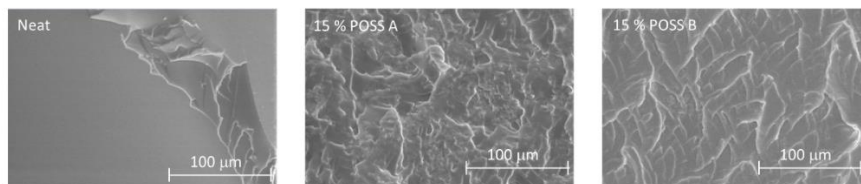


Figure VI-7. SEM micrographs of the fracture surfaces of the neat sample and with the highest proportions of POSS tested at 800 magnifications.

VI-3.5. Thermomechanical properties of the nanocomposites

Thermomechanical analysis (DMA) has been performed to evaluate the materials prepared and the influence of the POSS proportion in their thermomechanical properties. The $\tan \delta$ curves of all the materials prepared are shown in Figure VI-8 and the primary data extracted from the DMA analysis are collected in Table VI-4.

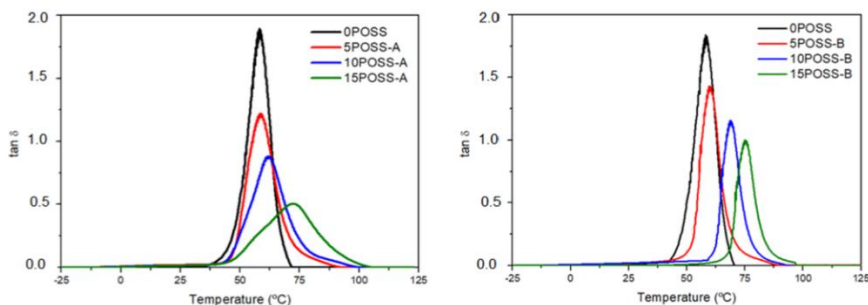


Figure VI-8. Evolution of $\tan \delta$ with the temperature of the neat material and nanocomposites prepared.

Looking at the $\tan \delta$ plots of the neat sample and the nanocomposites prepared with increasing amounts of POSS, it can be observed that the $\tan \delta$ peaks shift to higher temperatures when rising the proportion of POSS in the material increasing around 20 °C for the highest proportion of POSS

COMPOSITES CON POSS

added and due to the higher crosslinking density achieved. At the same time, the curves become broader and lower, leading to lower values of $\tan \delta$ and higher values of FWHM, indicating a less homogeneous material with lower damping properties. It is evident that the presence of POSS in the material reduces the mobility of the polymer chains, due to the covalent bonding of the POSS, with a high functionality, to the matrix. This effect is more evident in POSS-A samples, probably due to the more heterogeneous structure of this POSS.

Table VI-4. Primary data obtained from DMA analysis of the neat material and of all the nanocomposites prepared.

Sample	$T_{\tan \delta}^a$ (°C)	FWHM ^b (°C)	E'_{glassy}^c (MPa)	E'_{rubbery}^c (MPa)
0POSS	55	11	2087	10
5POSS-A	59	13	2120	17
5POSS-B	58	13	2195	15
10POSS-A	64	16	2203	23
10POSS-B	67	14	2380	18
15POSS-A	72	26	2295	28
15POSS-B	73	16	2637	23

- Temperature at the maximum of the $\tan \delta$ peak at 1 Hz.
- Full width at half maximum of the $\tan \delta$ peak.
- Glassy storage modulus determined by DMA at $T_g - 50$ °C.
- Rubbery storage modulus determined by DMA at $T_g + 50$ °C.

Concerning the values for the storage modulus presented in Table VI-4, the incorporation of POSS positively affects the stiffness of the materials, increasing both the glassy and rubbery moduli. This increase in stiffness is also due to the increase in the crosslinking density, due to the covalent incorporation of the POSS (with functionality of eight) into the matrix. In general, POSS-B affects more positively due to its more closed structure.

To determine the vitrimeric-like characteristics and to analyze the effect of the proportion of POSS in these nanocomposites, the relaxation behavior was evaluated by DMA stress relaxation tests at different temperatures

COMPOSITES CON POSS

from 170 °C to 190 °C during 90 min. Figure VI-9 shows the normalized stress relaxation of the prepared materials at 180 °C.

As observed in Figure VI-9, the incorporation of POSS to the network positively affects the relaxation time, reducing it. Moreover, POSS-B has a more significant effect on the relaxation phenomena than POSS-A. The same tendency was observed in all the temperatures tested. As demonstrated by our research team, the relaxation of PTUs is due to the trans-thiocarbamoylation reaction between thiourethane bonds.^{12,13,14} This mechanism goes through the decomposition of thiourethanes to isocyanate and thiol, which instantaneously react to form again the thiourethane group. Therefore, the mechanism is dissociative, but with a relaxation behavior typical of vitrimers involving an Arrhenius-type decrease in viscosity as if the degree of crosslinking remained unchanged. These materials with those characteristics can be qualified as vitrimeric-like.

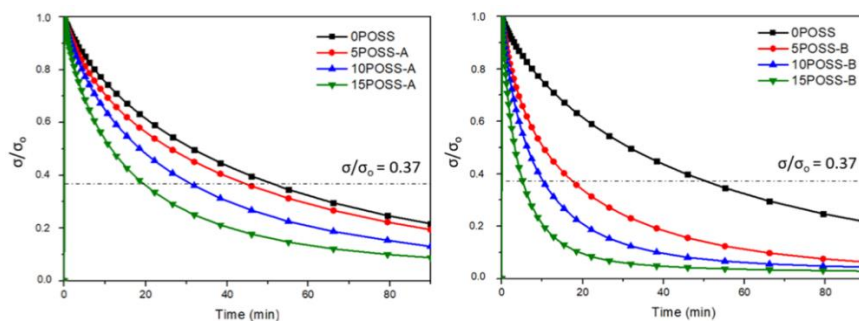


Figure VI-9. Normalized stress relaxation plots as a function of time for the different samples obtained with POSS-A (left) and POSS-B (right) at 180 °C.

It has been described in that an increase in the rubbery modulus reduces the relaxation time because of the decreased ability of reactive groups to diffuse within a higher crosslinked network.⁴¹ However, in the present study, the addition of POSS shortens the relaxation times while producing a significant increase in the rubbery modulus. Silyl ether metathesis has been reported as a mechanism of network relaxation catalyzed by Brønsted or Lewis acids.⁴² More recently⁴³, POSS nanocomposites obtained from polyethylene have been prepared, and it was demonstrated that these

COMPOSITES CON POSS

thermoplastics could be converted into vitrimers through the introduction of POSS structures and further crosslinking by silyl ether metathesis catalyzed by zinc triflate. Moreover, by measures of refractive index and dielectric properties the structural change on heating poly(silsesquioxane) films has been proved.⁴⁰ Thus, in our work, incorporating silsesquioxane structures can provide a second mechanism of relaxation that can potentiate the trans-thiocarbamylation mechanism of the thiourethane groups in the organic matrix shortening the times needed for relaxation.

In previous studies, other research teams have also incorporated two different types of covalent dynamic crosslinking mechanisms⁴⁴ such as transesterification and disulfide metathesis⁴⁵ and transcarbamoylation and disulfide metathesis.⁴⁶ They observed a significant acceleration of the stress relaxation and a decrease in the temperature at which the vitrimer starts to be malleable compared to a similar network with only one exchange mechanism.

From the relaxation stress tests performed at different temperatures between 165 °C and 195 °C, the time to reach a relaxed stress state of $\sigma/\sigma_0 = 0.37$ ($\tau_{0.37}$) can be extracted, plotted versus $1/T$, and fitted to the Arrhenius relationship (Eq. 1). From the Arrhenius equation and the relaxation time needed to attain a viscosity of 10^{12} Pa·s, T_v is also calculated for each material. The main parameters from the Arrhenius equation are presented in Table VI-1 as well as T_v and $\tau_{0.37}$ at 180°C for each material.

As we can see, there is a noticeable decrease in the $t_{0.37}$ values on adding increasing proportions of POSS, leading to the addition of POSS-B to shorter times than POSS-A. The addition of 15 % of POSS-B leads to a relaxation rate around ten times faster than in the case of the neat poly(thiourethane) matrix. It should be considered that the amount of thiourethane bonds in our system is the same despite the composition. However, the activation energies increase on adding POSS to the formulation, although POSS-B tends lower values than POSS-A. The

activation energy in chemical exchange reactions indicates the sensitivity of the reaction rate (relaxation times) to temperature. High E_a s implies that the material relaxes faster when increasing the temperature slightly. Thus, the presence of POSS raises the sensitivity of these nano compounds to temperature variations in the relaxation phenomena, increasing this dependence with increasing the proportion of the inorganic structure in the material. Moreover, faster relaxations can be achieved by a proper combination of low E_a and high $\ln A$, as in POSS B nanocomposites.

Table VI-5. Main data from DMA analysis of the neat material and of the nanocomposites prepared.

Sample	$T_{0.37}^a$ (min)	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	r^2	T_v^b (°C)
0POSS	51	137	28.3	0.995	140
5POSS-A	44	162	35.1	0.997	149
5POSS-B	17	159	35.2	0.997	139
10POSS-A	37	181	40.6	0.990	151
10POSS-B	10	179	41.1	0.993	142
15POSS-A	29	187	42.5	0.993	150
15POSS-B	5	192	44.9	0.997	141

a. Time to reach a value relative relaxed stress of $\sigma/\sigma_0 = 0.37$ at 180 °C.

b. Topology freezing temperature.

It is important to highlight that in the literature there are no references on the effect of the inorganic network structures in the relaxation process, but it seems evident from the results that the higher proportion of cages in POSS-B favors this relaxation phenomenon.

Regarding the topology freezing temperature (T_v), it can be deduced that increasing the proportion of POSS barely affects this parameter in any POSS structure. However, POSS B presents slightly lower T_v values than POSS A, probably due to its more closed structure, leading to lower moduli and, consequently, lower relaxation times, as explained before³⁹. In all the

COMPOSITES CON POSS

POSS samples, T_v is well above T_g , ensuring excellent creep resistance over a wide temperature range, especially at service (room) temperature.

To confirm that the network structure remains unaltered after the relaxation process, we performed a thermomechanical analysis to compare their $\tan \delta$ evolution with temperature. Figure VI-10 presents these comparisons for the neat sample and the higher proportion of both POSS after a relaxation test at 180 °C.

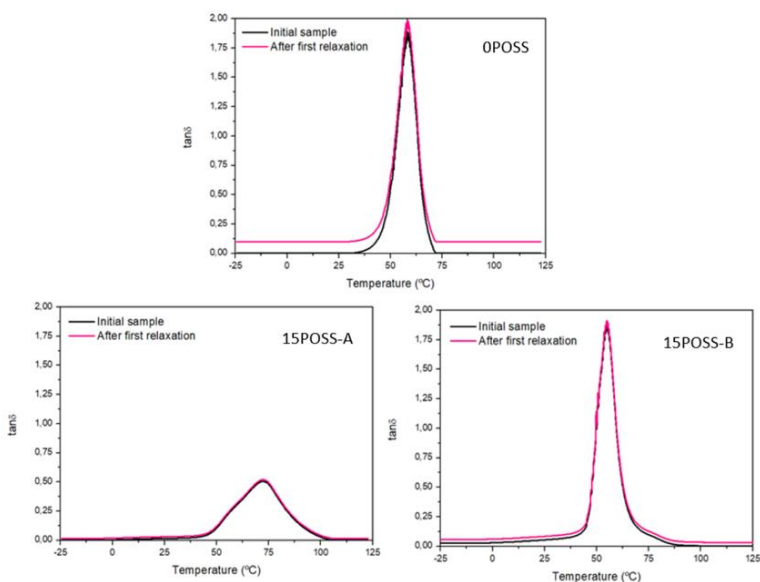


Figure VI-10. Comparison of $\tan \delta$ evolution with temperature before and after a relaxation process at 180 °C for the neat material and with the higher proportion of both POSS.

To reaffirm that no changes in the chemical network structure have occurred during the relaxation phenomenon, FTIR spectra were recorded before and after a relaxation test at 180 °C. Figure VI-11 compares both spectra for the materials with the highest proportion of POSS-A and POSS-B. As we can see, there are no differences when comparing these spectra, confirming that the chemical structure of the network remains unaltered.

COMPOSITES CON POSS

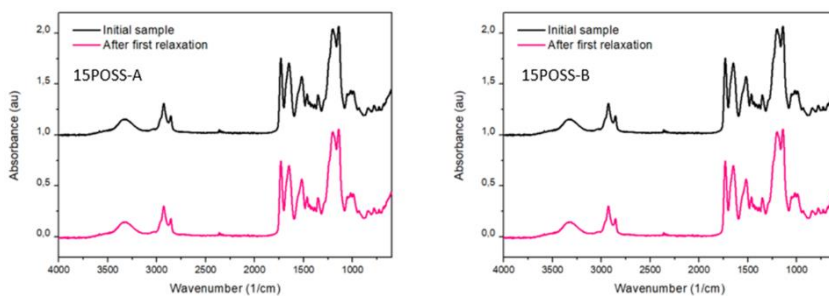


Figure VI-11. FTIR spectra for the neat material and the material after relaxation at 180 °C.

From these tests we can assure that the nanocomposite materials can be reprocessed without important damage of the network structure and that the presence of silsesquioxanes facilitates this process, shortening the time needed.

VI-4. Conclusions

In the present study, hybrid organic–inorganic poly(thiourethane) nanocomposites were prepared from a mixture of a commercial trithiol, different proportions of octathiol functionalized POSS, and hexamethylene diisocyanate. Two POSS derivatives were firstly synthesized by a sol–gel process performed at different conditions: at normal pressure (POSS-A), and in an autogenic autoclave (POSS-B). ^{29}Si NMR spectra showed that POSS-B had a higher proportion of closed octahedral cages. The materials prepared showed good transparency, confirming the excellent dispersion of the inorganic structures in the polymeric matrix. The presence of POSS in the material led to an increase in the thermomechanical parameters (T_g and storage moduli), although the addition of POSS-A increases the heterogeneity of the material, broadening the $\tan \delta$ curve. The SEM images of fracture surfaces demonstrated that the addition of POSS makes these nanocomposites more ductile, increasing their toughness.

The addition of POSS leads to a significantly faster relaxation, especially with a higher proportion of POSS-B, raising the sensitivity to temperature

variations in the relaxation phenomena. Contrarily, increasing the proportion of POSS barely affects the topology freezing temperature in any POSS structure, being T_v , in all the cases, well above T_g , ensuring excellent creep resistance over a wide temperature range, especially at service (room) temperature. Comparing the thermo-mechanical and FTIR characteristics before and after a relaxation process at 180 °C, it has been confirmed that the chemical and network structures remain unaltered.

Acknowledgments

This work is part of the R&D projects PID2020-115102RB-C21 and PID2020-115102RB-C22 funded by MCINAEI/ 10.13039/ 501100011033. We acknowledge these grants and the Generalitat de Catalunya (2017-SGR-77 and BASE3D).

References

- ¹ Stern, M.D.; Tobolsky, A.V. Stress-Time –Temperature relations in polysulphide rubbers. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 93-100.
- ² Elling, B. R.; Dichtel, W. R. Reprocessable Cross-linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanism desirable? *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1488-1496.
- ³ Jin, Y.; Lei, Z.; Taynton, P.; Huang, S.; Zhang, W. Malleable and Recyclable Thermosets: The next Generation of Plastics. *Matter.* **2019**, *1*, 1456-1493.
- ⁴ Denissen, W.; Winne, J.M.; Du Prez, F.E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 30–38.
- ⁵ Zheng, N.; Fang, Z.; Zou, W.; Zhao, Q.; Xie, T. Thermoset Shape-Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11421-11425.
- ⁶ Fortman, D. J.; Brutman, J. P.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14019-14022.
- ⁷ Engels, H.W.; Pirkel, H.-G.; Albers, R.; Albach, R.W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: versatile materials and sustainable

problem solvers for today's challenges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9422 – 9441.

⁸ Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114453–114482.

⁹ Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.

¹⁰ Jaffrennou, B., Droger, N., Méchin, F., Halary, J.-L., & Pascault, J.-P. (2005). Characterization, structural transitions and properties of a tightly crosslinked polythiourethane network for optical applications. *e-Polym.* **2005**, 082.

¹¹ Jia, Y.; Shi, B.; Jin, J.; Li, J. High refractive index polythiourethane networks with high mechanical property via thiol-isocyanate click reaction, *Polymer* **2019**, *180*, 121746 .

¹² Gamardella, F. Guerrero, S. De la Flor, X. Ramis, Serra, A. A new class of vitrimers based on aliphatic poly(thiourethane) networks with shape memory and permanent shape reconfiguration. *Eur. Polym. J.* **2019**, *122*, 109361.

¹³ Gamardella, F.; De la Flor, S.; Ramis, X.; Serra, A. Recyclable poly(thiourethane) vitrimers with high Tg. Influence of the isocyanate structure. *React. Funct. Polym.* **2020**, *151*, 104574.

¹⁴ Gamardella, F.; Muñoz, S.; De la Flor, S.; Ramis, X.; Serra, A. Recyclable Organocatalyzed poly(thiourethane) covalent adaptable networks. *Polymers* **2020**, *12*, 2913.

¹⁵ Li, L.; Chen, X.; Torkelson, J.M. Reprocessable polymer networks via thiourethane dynamic chemistry: recovery of cross-link density after recycling and proof of principle solvolysis leading to monomer recovery, *Macromolecules* **2019**, *52*, 8207–8216.

¹⁶ Wen, Z.; Han, X.; Fairbanks, B.D.; Yang, K.; Bowman, C.N. Development of thiourethanes as robust, reprocessable networks. *Polymer* **2020**, 122715.

¹⁷ Kickelbick, G. *Introduction to Hybrid Materials. In Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; Kickelbick, G., Ed.; Wiley-VCH: Darmstadt, Germany, 2007; pp. 1–48.

COMPOSITES CON POSS

- ¹⁸ Serra, A.; Ramis, X.; Fernández-Francos, X. Epoxy Sol-Gel Hybrid Thermosets. *Coatings* **2016**, *6*, 8.
- ¹⁹ Pandey, S.; Mishra, S.B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *59*, 73–94.
- ²⁰ Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L.M.; Pagliaro, M. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6592–6620.
- ²¹ Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1119–1198.
- ²² *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials: Preparation, Properties, Applications*. Kalia, S.; Pielchowski, K. Eds. Springer, Cham. Switzerland, 2018.
- ²³ A. Legrand, A., Soulié-Ziakovic, C. Silica-Epoxy Vitriimer Nanocomposites. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5893–5902.
- ²⁴ Baranova, A.I.; Afanas'ev, E.S.; Molchanov, V.S.; Askadskii, A.A.; Philippova, O.E. Unmodified silica nanoparticles enhance mechanical properties and welding ability of epoxy thermosets with tunable vitriimer matrix. *Polymers* **2021**, *13(18)*, 3040-3054.
- ²⁵ Yang, H.; He, C.; Russell, T.P.; Wang, D. Epoxy-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposite vitrimers with high strength, toughness, and efficient relaxation, *Giant* **2020**, *4*, 10035-10043.
- ²⁶ Chen, X.; Li, L.; Wei, T.; Venerus, D.C.; Torkelson, J.M. Reprocessable Polyhydroxyurethane Network Composites: Effect of Filler Surface Functionality on Cross-link Density Recovery and Stress Relaxation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 2398-2407.
- ²⁷ Wu, S.; Yang, Z.; Fang, S.; Tang, Z.; Liu, F.; Guo, B. Malleable organic/inorganic thermosetting hybrids enabled by exchangeable silyl ether interfaces. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 1459-1467.
- ²⁸ Penso, I.; Cechinatto, E.A.; Machado, G.; Luvison, C.; Wanke, C.H.; Bianchi, O.; Soares, M.R.F. Preparation and characterization of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) using domestic microwave oven, *J. Non-Cryst. Solids*, **2015**, *428*, 82-89.

- ²⁹ Zhao, J.; Fu, Y.; Liu, S. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Modified Thermoplastic and Thermosetting Nanocomposites: A Review. *Polym. Polym. Compos.* **2008**, *16*, 483-500.
- ³⁰ Montero, B.; Serra, A.; Ramírez, C.; Ramis, X. Epoxy/Anhydride Networks Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 96-108.
- ³¹ Chen W.Y.; Wang Y.Z.; Kuo S.W.; Huang C.F.; Tung P.H.; Chang F.C., Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from POSS-epoxy and meta-phenylenediamine, *Polymer*, **2004**, *45*, 6897-6908.
- ³² Zhang Z.P.; Liang G.Z.; Ren P.G.; Wang J.L. Thermodegradation kinetics of epoxy/DDS/POSS system. *Polym. Compos.* **2007**, *28*, 755-761.
- ³³ Leu, C.M.; Chang, Y.T.; Wei, K.H. Synthesis and dielectric properties of polyimide-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites via POSS-diamine, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9122-9127.
- ³⁴ Lin, H.C.; Kuo, S.W.; Huang, C.F.; Chang, F.C. Thermal and surface properties of phenolic nanocomposites containing octaphenol polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 537-541.
- ³⁵ Fu, B.X.; Hsiao, B.S.; White, H.; Rafailovich, M.; Mather, P.T.; Jeon, H.G.; Phillips, S.; Lichtenhan, J.; Schwab, J. Nanoscale reinforcement of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polyurethane elastomer. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 437-440.
- ³⁶ Fu, B.X.; Hsiao, B.S.; Pagola, S.; Stephens, P.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Mather, P.T.; Jeon, H.G.; Phillips, S.; Lichtenhan, J.; Schwab, J. Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules, *Polymer* **2001**, *42*, 599-611.
- ³⁷ Li, G.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman Jr. C.U. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*, 123-154.
- ³⁸ Mori, H.; Lanzendörfer, M. G.; Müller, A. H. E.; Klee, J. E. Silsesquioxane-Based Nanoparticles Formed via Hydrolytic Condensation of Organotriethoxysilane Containing Hydroxy Groups. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5228-5238.

COMPOSITES CON POSS

- ³⁹ Kaneko, Y.; Shoiriki, M.; Mizumo, T. Preparation of cage-like octa(3-aminopropyl)silsesquioxanes trifluoromethanesulfonate in higher yield with a shorter reaction time. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14475–14478.
- ⁴⁰ Liu, W.C.; Yang, C.C.; Chen, W.C.; Dai, B.T.; Tsai, M-S. The structural transformation and properties of spin-on poly(silsesquioxane) films by thermal curing. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *311*, 233-240.
- ⁴¹ Brutman, J.P.; Fortman, D.J.; De Hoe, G.H.; Dichtel, W.R.; Hillmyer, M.A. Mechanistic Study of Stress Relaxation in Urethane-Containing Polymer Networks. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 1432–1441.
- ⁴² Tretbar, C.A.; Neal, J.A.; Guan, Z. Direct Silyl Ether Metathesis for Vitrimers with Exceptional Thermal Stability *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16595–16599.
- ⁴³ Zhao, B.; Hang, G.; Li, L.; Zheng, S. Nanocomposites of polyethylene with polyhedral oligomeric silsesquioxane: from thermoplastics to vitrimers through silyl ether metathesis. *Mater. Today Chem.* **2022**, *24*, 100759.
- ⁴⁴ Hammer, L.; Van Zee, N.J.; Nicolaÿ, R. Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds. *Polymers* **2021**, *13*, 396.
- ⁴⁵ Chen, M.; Zhou, L.; Wu, Y.; Zhao, X.; Zhang, Y. Rapid Stress Relaxation and Moderate Temperature of Malleability Enabled by the Synergy of Disulfide Metathesis and Carboxylate Transesterification in Epoxy Vitrimers. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 255–260.
- ⁴⁶ Fortman, D.J.; Snyder, R.L.; Sheppard, D.T.; Dichtel, W.R. Rapidly Reprocessable Cross-Linked Polyhydroxyurethanes Based on Disulfide Exchange. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1226–1231.

Capítulo VII

Conclusiones generales

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz

Conclusiones

1. Se ensayó el metanosulfonato de isopropilo como precursor térmico del ácido metanosulfónico. Las formulaciones preparadas presentaban una mayor estabilidad a temperatura ambiente que las preparadas con DBTDL. La temperatura de transición vítrea de los poliuretanos preparados resultó ser independiente de la cantidad de catalizador. Los ensayos de relajación permitieron concluir que los materiales presentaban un comportamiento pseudovitrímico con una relación viscosidad-temperatura tipo Arrhenius. El tiempo de relajación disminuyó al aumentar la proporción de catalizador añadido a la formulación y aumentó con la densidad de entrecruzamiento de la red. Los materiales preparados pudieron ser reciclados sin cambios apreciables en su estructura y conservando sus propiedades mecánicas.

2. Se demostró la capacidad de los triflatos de lantánido como catalizadores ácidos de Lewis en la preparación de poliuretanos y en la relajación vitrímica de estos. El tamaño del catión, su acidez de Lewis y su capacidad de coordinación originaron diferencias significativas en la estructura de los materiales. Se pudieron observar por calorimetría dos procesos diferentes: una primera trimerización de los isocianatos para dar isocianuratos y la formación de los grupos tiuretanos a temperaturas más elevadas. La extensión en la que se producía la primera reacción estaba directamente relacionada con el tamaño del catión. Las temperaturas de transición vítrea de los materiales obtenidos con triflatos de lantánido resultaron ser menores, que al utilizar DBTDL como catalizador, sin embargo, el módulo en el estado gomoso era mayor.

3. Al utilizar dos diferentes disocianatos comerciales, HDI e IPDI, pudo comprobarse la mayor reactividad del HDI, aunque el material final presentaba temperaturas de transición vítrea menores que las obtenidas con IPDI, como era de esperar de su estructura más flexible.

4. La utilización de triflatos de lantánido llevó a tiempos de relajación menores que los observados en materiales catalizados por DBTDL, dando

CONCLUSIONES FINALES

tiempos menores la sal de lantano que la de iterbio. Al aumentar la cantidad de catalizador disminuyó el tiempo de relajación. Estos materiales pudieron ser reciclados sin pérdida de sus propiedades mecánicas.

5. Se prepararon materiales a partir de tioles bio-basados, derivados del escualeno y el limoneno, obtenidos por reacción tiol-eno con ácido tioacético, seguida de saponificación. La variación en las proporciones de ambos tioles en formulaciones con HDI permitió modular las características de los materiales, utilizando DBTDL y el tetrafenil borato de DBU, como catalizadores ácido y básico, respectivamente. Al aumentar la proporción de escualeno aumentó la T_g y el módulo en el estado gomoso, debido a mayor grado de entrecruzamiento. Los materiales resultaron térmicamente estables hasta los 200 °C.

6. La catálisis básica en los materiales biobasados proporcionó una relajación más rápida. El aumento de la cantidad del tiol derivado de limoneno en el material permitió acelerar la relajación, pudiéndose alcanzar relajaciones ($T_{0.37}$) de solo 10 segundos a 180 °C en la muestra con 25% del tiol del escualeno y 75 % del derivado de limoneno. Además, estos materiales mostraron una alta capacidad de autorreparación.

7. Se prepararon materiales híbridos orgánicos-inorgánicos a partir de poliuretanos como matriz orgánica y silsesquioxanos funcionalizados con tioles (POSS), como relleno inorgánico, utilizando DBTDL como catalizador.

8. La preparación de los POSS fue realizada mediante un proceso sol-gel en condiciones diferentes de presión: atmosférica (POSS-A) y autogénica (POSS-B). El estudio por RMN de Si-29 mostró una estructura más cerrada en el caso del POSS-B. Los materiales obtenidos al añadir los POSS fueron transparentes, demostrando una correcta dispersión del refuerzo en la matriz a nivel nanométrico.

CONCLUSIONES FINALES

9. La adición de POSS provocó un aumento de la T_g , del módulo de almacenamiento y de la ductilidad y tenacidad del material. La adición de POSS-A llevó a una mayor heterogeneidad del material que el POSS B, con picos de la $\tan \delta$ más anchos.

10. Los nanocomposites obtenidos relajaron más rápidamente que en el caso de los materiales orgánicos no modificados, siendo especialmente notable en el caso de materiales con POSS B. Tras la relajación no se observó ningún cambio estructural ni de sus características termomecánicas.

11. En conclusión, hemos obtenidos materiales vitriméricos de poliuretanos más sostenibles y con mejores propiedades mecánicas y vitriméricas, que pueden ser reciclados sin pérdida significativa de propiedades y con propiedades autorreparantes.

CONCLUSIONES FINALES

Objetivos futuros

La preparación de redes mixtas poli(tiouretano-isocianurato) no se ha descrito anteriormente. Se propone la preparación de estas redes a partir de un producto comercial, el Desmodur ® N3300, un trímero (o isocianurato) del diisocianato de hexametileno (HDI) y como tiol el 1,6-hexanoditiol (Figura VII-1). Como catalizadores se proponen el dilaurato de dibutylestaño (DBTDL), el triflato de lantano y el generador térmico del 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU).

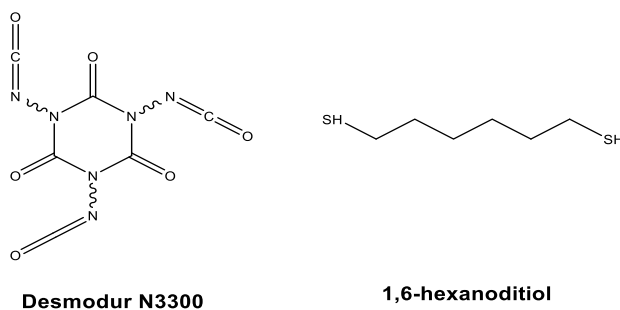


Figura VII-1. Monómeros propuestos para la preparación de redes poli(tiouretano-isocianurato)

Al analizar calorimétricamente el proceso de curado de formulaciones estequiométricas de ambos monómeros, con los tres catalizadores propuestos en una misma concentración (0,5 % en moles respecto a los grupos tiouretanos teóricos), se observan diferencias en los perfiles de sus curvas (Figura VII-2.a). Al aumentar la concentración de catalizador en la muestra de triflato de lantano, se observa la aparición de un segundo pico, a 80 °C, que correspondería a la formación de grupos isocianurato como se describe en el capítulo IV (Figura VII-2.b).

Se ha demostrado que estos materiales son buenos vitrímeros, al decrecer su viscosidad respecto a la temperatura siguiendo un modelo de Arrhenius (Figura VII-3) y al presentar buenos tiempos de relajación (Tabla VII-1) A misma cantidad de catalizador, se observa una cinética más favorable con el catalizador básico que con los ácidos, pero también una gran diferente

CONCLUSIONES FINALES

entre el tiempo del material con DBTDL en comparación con el del material con $\text{La}(\text{OTf})_3$, del orden de diez.

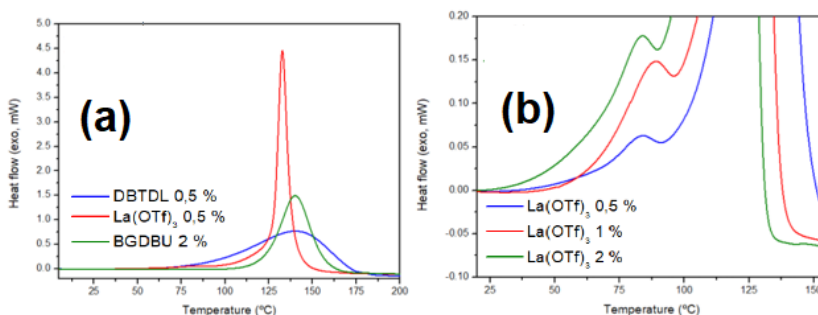


Figura VII-2. Curvas calorimétricas del curado dinámico de (a) formulaciones con diferentes catalizadores en la misma concentración y (b) formulaciones de triflato de lantano a diferentes concentraciones, a 10 °C/min.

Tabla VII-1. Tiempos de relajación de los materiales a 180 °C, obtenidos mediante ensayos de relajación de tensiones.

Muestra	DBTDL 0,5 %	DBTDL 1 %	$\text{La}(\text{OTf})_3$ 0,5 %	$\text{La}(\text{OTf})_3$ 1 %	BGDBU 0,25 %	BGDBU 0,5 %
$T_{0.37}$ (min) a 180 °C	31,9	10,8	3,0	1,4	3,4	1,1

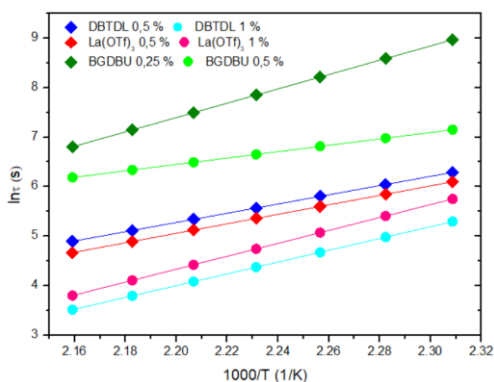


Figura VII-3. Ajuste de Arrhenius de los tiempos de relajación frente a la temperatura de las muestras preparadas, medidos por ensayos de relajación de tensiones.

CONCLUSIONES FINALES

Como objetivos futuros, se proponen:

- Estudiar el efecto de otro lantánido en el proceso de curado y en las propiedades del material, concretamente el iterbio, al ser el lantánido con propiedades electrónicas, de acidez y de coordinación más diferentes a las del lantano. También estudiar el efecto del pKa y la nucleofilia de la base orgánica que libera el precursor térmico de base; por ejemplo, empleando la sal de tetrafenilborato del 1-metilimidazol (BG1MI).
- Analizar mediante espectroscopía Raman la existencia de grupos tiol libres que pudieran confirmar la existencia de grupos isocianurato no abiertos en el material final. En caso afirmativo, estudiar el efecto de diferentes defectos estequiométricos de equivalentes de tioles en las propiedades del material.
- Explicar la gran diferencia en las cinéticas de los procesos de relajación de tensiones entre las muestras con DBTDL y con $\text{La}(\text{OTf})_3$.
- Realizar el reciclaje mecánico de las muestras, y determinar las propiedades mecánicas de los materiales, tras varios ciclos de reciclado.
- Confirmar las propiedades de autorreparación de los materiales, tras aplicación de calor y una presión mínima.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

POLITIOURETANOS TERMOESTABLES VITRIMÉRICOS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD

Federico Guerrero Ruiz

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
POLIURETANS TERMOESTABLES VITRIMÈRICS CON PROPIEDADES MEJORADAS DE RECICLABILIDAD
Federico Guerrero Ruiz



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI