

Preparación y caracterización de redes interpenetradas basadas en monómeros epoxi fotopolimerizables.

Silvana V. Asmussen, Walter F. Schroeder, Ignacio E. dell'Erba, Claudia I. Vallo*

Instituto en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Juan B Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina.

*civallo@fi.mdp.edu.

Introducción

Los epóxidos, y otros monómeros heterocíclicos, pueden ser polimerizados a temperatura ambiente mediante un mecanismo catiónico, fotoiniciado en presencia de una sal de onio como iniciador. Estudios recientes sobre la reactividad de monómeros epóxido en fotopolimerización catiónica con luz UV han mostrado que estos exhiben diferentes comportamientos dependiendo de su estructura. Los monómeros epóxidos del tipo aril glicidil éteres, dan lugar a períodos de inducción largos, lo que limita su utilización en muchas aplicaciones que requieren elevada velocidad de polimerización. Sin embargo, ciertos monómeros epóxido cicloalifáticos, desarrollados recientemente, presentan una elevada reactividad durante la fotopolimerización catiónica con luz UV. Esto los hace muy atractivos para aplicaciones que requieren una alta velocidad de polimerización. Un ejemplo típico de esto son los materiales dentales de fotocurado que deben polimerizar en tiempos adecuados a la práctica clínica (~60 s).

Los fotoiniciadores típicamente utilizados en la polimerización catiónica son las sales de onio del tipo diariliodonio ($Ar_2I^+ MtX_n^-$) y triarilsulfonio ($Ar_3S^+ MtX_n^-$). Estas sales presentan características muy atractivas, como elevado rendimiento cuántico para la fotólisis (entre 0,7 y 0,9), son solubles en una gran variedad de solventes comunes y monómeros polimerizables por vía catiónica, presentan elevada estabilidad térmica, y se pueden preparar fácilmente. Sin embargo, su principal banda de absorción está localizada en la región de longitudes de onda cortas del espectro UV (220-250 nm), y esto constituye una limitación para ciertas aplicaciones tecnológicas. Por lo tanto, el principal desafío para lograr extender la aplicabilidad de la fotopolimerización catiónica a tales tecnologías consiste en desplazar la longitud de onda de descomposición de las sales de onio hacia el rango visible.

Se han reportado recientemente tres modos posibles de lograr la activación indirecta de las sales de onio para dar lugar a la formación de especies catiónicas capaces de iniciar la polimerización de monómeros: (i) oxidación de radicales libres, (ii) transferencia de electrón entre una molécula fotoexcitada y la sal de onio, y (iii) excitación de un complejo de transferencia de carga de la sal de onio. La polimerización catiónica promovida por radicales libres es un método muy flexible que permite extender la longitud de onda de iniciación hacia valores de mayor longitud. Los radicales libres pueden ser producidos de distintos modos: fotoquímicamente, térmicamente, o irradiando el sistema con rayos de alta energía.

El objetivo del presente trabajo es estudiar cuáles son los efectos de la elevada reactividad de los monómeros carboxilato en la preparación de redes interpenetradas epoxi-epoxi y epoxi-metacrilato.

Resultados

Se prepararon mezclas conteniendo diferentes proporciones de los siguientes monómeros: diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, DER 322) con una masa por mol de

grupos epoxi igual a 174.3 g/mol, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato (CE), 2,2-bis[4-(2-metacriloxietoxi)fenil]propano (BisEMA) y 1,6-bis (metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano (UDMA). Las mezclas epoxi-epoxi y epoxi-metacrilato fueron activados por la luz visible por la adición de 2 % P/P de la sal de iodonio p-(octiloxifenil) feniliodonio hexafluoroantimonato (Ar_2I^+), 1 % P/P de camforquinona (CQ) como iniciador radicalario y 1 % P/P de etil 4-(dimetilaminobenzoato) (EDMAB) como agente reductor. La fuente de luz utilizada es una unidad LED en el rango de longitudes de onda de 395 a 480 nm. La irradiancia fue de 600 mW/cm². La reacción de polimerización se estudió mediante espectroscopía infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) en el modo ATR, y por espectroscopía Raman confocal. La conversión por ATR fue seguida a través de la evolución de la banda reactiva representativa C=C a 1637 cm⁻¹ de los grupos metacrilato del UDMA y la BisEMA, y las señales a 745 cm⁻¹ y 915 cm⁻¹ para seguir la conversión de los anillos epoxi del CE y de la DER respectivamente, en función del tiempo de iluminación. La conversión por espectroscopía Raman fue seguida a través de la evolución de la banda C=C a 1640 cm⁻¹ de los grupos metacrilato del UDMA y la BisEMA asociada a la vibración de tensión, y las señales asociadas a los anillos epoxi a 740 cm⁻¹ y 1260 cm⁻¹ para seguir la conversión de los anillos epoxi del CE y de la DER respectivamente, en función del tiempo de iluminación.

El blanqueamiento del fotoiniciador se estudió mediante espectrofotometría UV-vis, siguiendo la evolución de la señal asociada a la λ del máximo de absorción correspondiente a la CQ (470 nm), en función del tiempo de iluminación.

Los ensayos de fotopolimerización realizados a temperatura ambiente en muestras de 2 mm de espesor revelaron que el monómero CE puro alcanza conversión completa a tiempos de irradiación muy cortos (menos que 10 s). En contraste a este comportamiento, los grupos epoxi de la DGEBA mostraron una más baja reactividad bajo las mismas condiciones de fotopolimerización. Con el objetivo de incrementar la velocidad de polimerización de la DGEBA se prepararon mezclas de los monómeros CE y DGEBA. La conversión de los grupos epoxi de la DGEBA en función del tiempo de irradiación en muestras de 2 mm de espesor de mezclas DGEBA:CE con diferentes proporciones de grupos epoxi, mostraron que la velocidad de la reacción de los anillos epoxi en la DGEBA se incrementa con la proporción de CE en las formulaciones debido a que la gran cantidad de calor liberado durante la fotopolimerización del monómero CE acelera la reacción del monómero DGEBA.

Un comportamiento diferente se observó en mezclas CE-UDMA, DGEBA-UDMA y BisEMA-CE, lo cual se discute en profundidad en función de las condiciones de formulación y de fotocurado.

Conclusiones

Se investigaron sistemas epoxi-epoxi y epoxi-metacrilato, donde se pudieron confirmar diferentes comportamientos de la mezcla dependiendo de la naturaleza de los monómeros que la componen.

Referencias

- Bulut, U.; Crivello, J. V. *Macromolecules* 2005, 38, 3584-3595.
Crivello, J. V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 3036-3052.