

## Fotopolimerización catiónica de resinas epoxi activada por silsesquioxanos

Ignacio E. dell'Erba\*, Silvana V. Asmussen, Walter F. Schroeder, 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.

\*ideller@mdp.edu.ar

### Introducción

Los monómeros epóxido de tipo cicloalifático son altamente reactivos para la fotopolimerización catiónica con luz UV-Visible, siendo esta reacción fuertemente exotérmica<sup>[1,2]</sup>. Estos monómeros son especialmente atractivos para aplicaciones que requieren una alta velocidad de polimerización, como por ejemplo, su uso como materiales dentales de obturación.

Las resinas epoxi del tipo diglicidil éter de bisfenol A son ampliamente utilizadas como materiales estructurales o como recubrimientos dadas sus excelentes propiedades, pero no son adecuadas para la fotopolimerización catiónica dada su escasa velocidad de reacción y bajo grado de conversión.

Los silsesquioxanos (SSO) son una clase de compuestos obtenidos por condensación hidrolítica de trialcoxisilanos. Los SSO consisten en una estructura poliédrica de enlaces Si-O-Si, donde además cada átomo de Si está unido a un grupo orgánico R que puede o no tener funcionalidades reactivas. La fórmula general de los silsesquioxanos es  $R_nSi_nO_{(3n/2)-x}(OH)_{2x}$ . Los silsesquioxanos han sido incorporados a las formulaciones de polímeros entrecruzados con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste<sup>[3]</sup>. En este trabajo, nuestro interés se centró en el uso de un SSO con grupos epoxi cicloalifático, es decir, un SSO capaz de fotopolimerizar por un mecanismo catiónico.

El objetivo del presente trabajo es estudiar si ante el agregado de un silsesquioxano fotopolimerizable conteniendo un grupo epoxi cicloalifático a la formulación de una resina epoxi tipo DGEBA, la elevada reactividad y exotermia del primero puede provocar la polimerización de la resina epoxi, con la consecuente obtención de una red entrecruzada.

### Materiales y Métodos

Se utilizó un trialcoxisilano conteniendo un grupo epoxi cicloalifático (trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, TOHES, PM= 246,3 g/mol), como compuesto de partida para la síntesis del silsesquioxano. La resina epoxi empleada fue diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, DER332, peso equivalente=174,3 g/mol).

Se prepararon mezclas de resina DGEBA con distintas proporciones de SSO (entre 10 y 30% de SSO) siguiendo un procedimiento ya reportado en la literatura<sup>[4]</sup>. Se prepararon soluciones del silano TOHES en tetrahidrofurano (1,5 g/ml), a las cuales se les agregó HCOOH 0,1 M en relación molar H<sub>2</sub>O/Si=3 y se trataron a 50°C durante 24 horas. Luego se agregó a cada una de ellas la cantidad necesaria de resina DGEBA y se continuó el tratamiento térmico (24 h a 70°C, 3 h a 75°C, 6 h a 105°C y 6 h a 140°C), permitiendo así la completa eliminación de sustancias volátiles. Se empleó una baja concentración de ácido para evitar reacción de los grupos epoxi. La evolución de la reacción de generación del silsesquioxano por condensación hidrolítica del silano se siguió por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC).

Las mezclas DGEBA-SSO fueron activadas para la fotopolimerización por luz visible por la adición de 2 % p/p de la sal de iodonio p-(octiloxifenil) feniliodonio hexafluoroantimonato (Ar<sub>2</sub>I<sup>+</sup>), 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, con una irradiancia de 600 mW/cm<sup>2</sup>. La reacción de fotopolimerización se estudió mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) en el rango medio y cercano. Las conversiones de anillos epoxi de la resina DER y del SSO fueron seguidas a través de la evolución de las bandas representativas a 4530 cm<sup>-1</sup> y 884 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, en función del tiempo de iluminación.

Las propiedades termomecánicas de las redes fotocuradas DGEBA-SSO se estudiaron por análisis mecánico-dinámico (DMA) utilizando la geometría de flexión en tres puntos. Se prepararon probetas para análisis mediante fotopolimerización de las distintas formulaciones en un molde adecuado y un postcurado de las mismas (2 h a 150°C). Este análisis permitió determinar el módulo elástico de las redes y su temperatura de transición vítrea.

## Resultados

La evolución de la reacción de condensación hidrolítica del silano por SEC mostró la desaparición total del monómero silano y la formación de productos de condensación con pesos moleculares entre 1000 y 9000 g/mol, los cuales pueden asignarse a especies conteniendo entre 4 y 30 átomos de silicio. Los espectros de FTIR de la mezcla muestran que tanto los grupos epoxi del SSO como los de la resina permanecen intactos luego de la condensación hidrolítica.

El estudio de la fotopolimerización por FTIR mostró para el SSO una elevada velocidad de reacción, con sólo 4 segundos de irradiación se alcanzaron valores de conversión de grupos epoxi superiores al 90%. Por el contrario, la velocidad de fotopolimerización de la resina epoxi sola fue muy baja, alcanzando valores de conversión menores al 5% para 40 segundos de irradiación.

La fotopolimerización de las mezclas DGEBA-SSO mostraron que, efectivamente, la presencia del SSO en la formulación acelera la reacción de polimerización de la resina DGEBA. Luego de 40 segundos de irradiación, los valores de conversión de grupos epoxi de la DGEBA para formulaciones con 10, 15, 20 y 30% de SSO fueron de 25%, 30%, 35% y 50% respectivamente.

La temperatura de transición vítrea de los materiales finales fue de 120 -140°C, aumentando ligeramente con el contenido de SSO, debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento de la red. Los valores de módulo elástico vítreo fueron de alrededor de 2 GPa, similares a los observados para una red epoxi obtenida por homopolimerización aniónica.

## Conclusiones

En este trabajo se demostró que es posible fotopolimerizar por un mecanismo catiónico una resina de tipo DGEBA mediante en agregado de cantidades moderadas de un SSO conteniendo un grupo epoxi cicloalifático, obteniendo redes entrecruzadas en tiempos cortos de reacción. Los materiales finales presentaron homogeneidad y buenas propiedades termomecánicas que podrían hacerlos útiles para varias aplicaciones.

## Referencias

- [1] Bulut, U.; Crivello, J. V. *Macromolecules* 2005, 38, 3584-3595.
- [2] Crivello, J. V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 3036-3052.
- [3] dell'Erba et al., *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289, 315-323
- [4] Eisenberg et al., *Macromolecules* 2000, 33, 1940-1947