

SÍNTESIS Y EVALUACION DE UN ESPIRO ORTOCARBONATO MONOFUNCIONALIZADO CON UN GRUPO OXETANO, COMO AGENTE ANTIENCOGIMIENTO PARA FOTOPOLIMERIZACIONES CATIONICAS

Berlanga Duarte, M. L.¹; Acosta Ortiz, R¹.; García Valdez, A.E¹.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo Coahuila. c.p. 25253, México. lydiab@ciqua.mx

1. Resumen

En este trabajo se reporta el uso de un espiro ortocarbonato monofuncionalizado con un grupo oxetano (**OXT-SOC**) como agente antiencogimiento en la fotopolimerización del monómero bis[1-etil(3-oxetanyl)]metil eter (**OXT-221**, **DOX**). Se presenta la síntesis del **OXT-SOC** y su comportamiento al fotopolimerizar cationicamente. Al analizar la reactividad de este agente de antiencogimiento por medio de espectroscopia de FT-IR en tiempo real, se encontró que éste alcanzó una conversión de 65% en los primeros 20 segundos de irradiación con luz UV. Cuando se utilizó el compuesto **OXT-SOC** como agente de antiencogimiento en la fotopolimerización del monómero **OXT 221 DOX** se observó que la presencia del monómero **OXT-SOC** aumenta la velocidad de fotopolimerización del monómero **OXT 221 DOX** en comparación a cuando no se usa el agente.

2. Introducción

En la actualidad a nivel industrial el utilizar materiales compuestos con estabilidad dimensional así como recubrimientos con alto brillo es de gran importancia, por lo que es deseable que la polimerización se lleve a cabo sin que se observe el fenómeno de encogimiento. Muchos materiales compuestos que involucran fibras de alta fuerza tensil en una matriz polimérica, fallan debido ya sea a una pobre adhesión entre la matriz y la fibra, o también a defectos o microfracturas en la matriz. Lo anterior se debe a que cuando estos materiales polimerizan se produce un alto nivel de encogimiento [1]. Por estas razones el estudio de las polimerizaciones y copolimerizaciones de materiales que procedan sin encogimiento o con expansión de volumen es un área de investigación actual que esta adquiriendo notable importancia en el campo de materiales.

Entre los materiales libres de encogimiento y con bajos niveles de tensión, que se ha encontrado es por la incorporación de monómeros bicíclicos o multicíclicos altamente tensionados como los bicicloortoésteres y los espiroortocarbonatos en formulaciones fotocurables cationicamente, propuesto por Bailey [2]. Existen estudios al respecto sobre polimerizaciones y copolimerizaciones precedidas sin encogimiento utilizando aditivos espiro durante los pasados 20 años [3,4]. Los ortoespirocarbonatos son de los monómeros más eficientes cuya polimerización ocurre con expansión de volumen [5]. La flexibilidad que imparte a la red polimérica el grupo epóxico al copolimerizar con el ortoespirocarbonato reduce la tensión interna en el polímero final y pueden polimerizar rápidamente por apertura de anillo en presencia de catalizadores catiónicos [6].

3. Condiciones experimentales

3.1 Materiales

Pentaeritritol, carbonato de dietilo, hidróxido de potasio, mallas moleculares, tetraetil ortocarbonato (TEOC), ácido p-toluensulfónico, trietilamina, todos proporcionados de Aldrich Co. Los monómeros empleados son: bis[1-etil(3-oxetanyl)]metil eter (**OXT-221**,

DOX), de Toagosei, Japon y un oxetano ortoespirocarbonato monofuncionalizado (**HOXT SOC**) el cual fue preparado para este estudio. Una mezcla comercial de sales de antimonato de sulfonio (UVI 6976), esta última fue obtenida por Dow y se utilizó para todas las pruebas al 2% en peso.

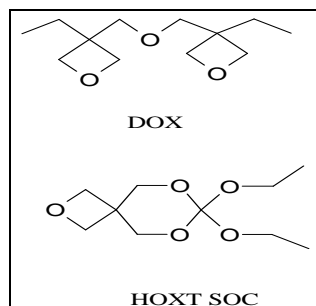
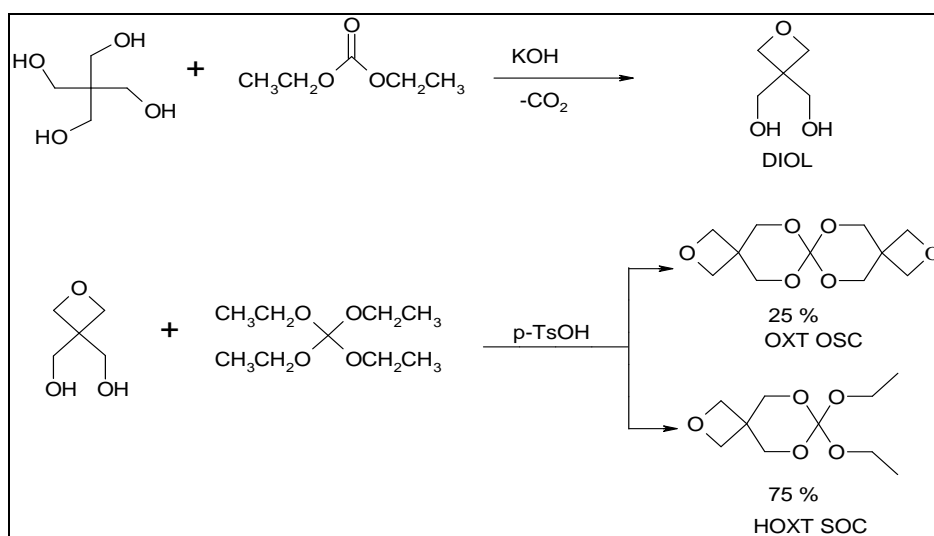


Figura 1. Monómeros empleados

3.2 Procedimiento de síntesis para la obtención del espiroortocarbonato mono y dfuncional oxetano *HOXT OSC* y *OXT OSC*.

Metodología de síntesis de los monómeros epóxicos ortoespirocarbonato, se llevó a cabo en dos etapas como se indica en el esquema1:



Esquema 1. Metodología sintética para la preparación del ortoespirocarbonato mono y difuncionalizado oxetano (**HOXT OSC** y **OXT OSC**)

3.3. Preparación de la muestra y caracterización

Las formulaciones fotocurables fueron preparadas adicionando el monómero **OXT-SOC** a la resina oxetano (**DOX**), en una relación de 10-50 % mol. En todas las mezclas se utilizó el 2% de fotoiniciador catiónico. Las formulaciones fueron irradiadas con lámpara UV, por 2 minutos en aire con una intensidad de luz sobre la superficie de las muestras de $35\text{mW}/\text{cm}^2$.

Las cinéticas de la fotopolimerización fueron determinadas por espectroscopia en tiempo real, empleando un espectrofotómetro Nicolet 5700. Las muestras fueron expuestas simultáneamente sobre un haz UV. Los análisis de DMTA se llevaron a cabo en un reómetro

MKIII(UK). El contenido de gel se determinó en base a la norma ASTM D2765-84. El grado de encogimiento fue obtenido midiendo la densidad del sistema, antes y después de que la película fuera curada, mediante el principio de Arquímedes.

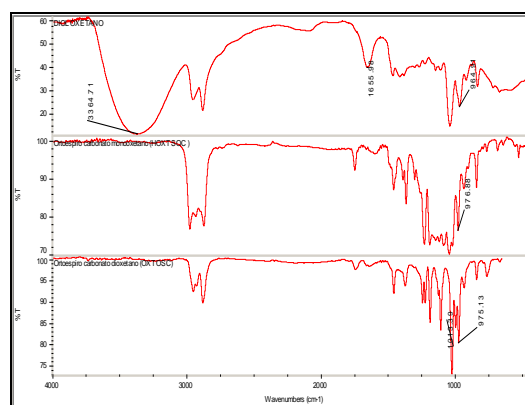
4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis de los monómeros ortoestirocarbonato oxetano: HOXT OSC y OXT OSC.

Para el DIOL por FTIR se observaron señales en 3300cm^{-1} y 1600cm^{-1} para OH y en 980cm^{-1} para C-O-C del grupo oxetano. Por ^1H RMN (MeOD, 300 MHz) δ ppm: 3.75 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$); 4.0 (t, 1 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$); 4.35 (s, 4 H, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$).

En la segunda etapa de síntesis en donde se utilizó el DIOL como material inicial, se obtuvieron los dos monómeros ortoestiro HOXT OSC y OXT OSC, tal como se observa en el Esquema 1.

Figura 1. Comparación por FT IR del Diol oxetano (superior) dos monómeros ortoestiro HOXT OSC (centro) y OXT OSC (inferior)



El HOXT OSC por FTIR desaparecen las bandas características del diol (3300 y 1600cm^{-1}) y se observa la banda de 980cm^{-1} del C-O-C del oxetano. Por ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ ppm: 1.2 (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2-$); 3.6 (q, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2-$); -4.1 (s, 4H, $\text{C-CH}_2\text{-O-}$); 4.45 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$). Para el OXT OSC por FTIR se observa la desaparición del diol oxetano y prevalecen señales de 1021cm^{-1} correspondientes al éter ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), y el oxetano en 980cm^{-1} (C-O-C), por ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ ppm 4.1 (s, 4H, $\text{C-CH}_2\text{-O-}$); 4.45 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$).

Considerando que se obtuvo el **HOXT SOC** (75%) en mayor proporción, se optó por evaluar la actividad de este compuesto como aditivo antiencogimiento, después de la separación del **OXT OSC**.

4.2 Investigación del proceso de fotocurado catiónico.

Primero se investigó la reactividad de los monómeros puros DOX comercial y **HOXT SOC** por análisis FT-IR en tiempo real. Obteniendo curvas de conversión como una función del tiempo de irradiación, en una relación molar de la mezcla 1:1. Obteniendo la conversión del grupo oxetano, en la medida que se lleva a cabo la polimerización.

El **HOXT SOC**, muestra gran reactividad en condiciones ácidas, produciendo 65% de conversión final del oxetano después de 2 minutos de irradiación.

El espectro FTIR del **HOXT SOC** antes y después del curado muestra un fuerte decrecimiento del pico oxetano en 980cm^{-1} , debido a la reacción de polimerización por la apertura del anillo del oxetano, activado por el fotoácido adicionado. Al mismo tiempo aparece un pico intenso en 1750cm^{-1} atribuible al carbonilo del carbonato; debido a la reacción de polimerización por apertura del anillo del ortoestirocarbonato. Más aun la banda

C-O de 1270cm^{-1} , claramente incrementa después del curado UV, indicando la formación del polietercarbonato. Lo anterior demuestra una polimerización de doble apertura de anillo del monómero SOC el cual contiene ambos anillos oxetano y espiroortocarbonato, sucediendo así la copolimerización entre el DOX / HOXT SOC en una relación mol 1:1. Lo anterior se argumenta en base de investigación reportando una copolimerización entre espiroortocarbonatos y un monómero oxirano [7] .

4.3 Caracterización de las películas curadas

La caracterización por DMTA de las películas curadas por UV, permitió conocer la elasticidad y viscosidad de los dos monómeros DOX y HOXT-SOC a grandes intervalos de temperatura, mostrando en el termograma la presencia de un pico $\tan \delta$ lo cual es una evidencia de la copolimerización entre estos dos monómeros. Las películas fotocuradas DOX muestran flexibilidad cuando se adiciona el monómero HOXT SOC, debido a la introducción de estructuras muy flexibles en las cadenas poliméricas fotocuradas y a la reducción de densidad de entrecruzamiento por la presencia del aditivo monofuncional oxetano HOXT SOC, el cual actúa como reactivo de flexibilidad diluyente, incrementando la velocidad de fotopolimerización y la conversión del grupo oxetano obtenido por FTIR en tiempo real. La reacción de copolimerización entre el DOX y HOXT SOC esta también fundamentada en el alto contenido de gel, obteniendo 97%, indicando con esto que el aditivo monofuncional esta unido en la matriz polimérica por reacción de copolimerización y al mismo tiempo esta formando un polímero lineal.

4.4 Medidas de expansión

La eficiencia del HOXT SOC como aditivo de bajo encogimiento fue determinado por la densidad de la formulación inicial y la película curada, observando que el HOXT SOC actúa como aditivo en la reducción de encogimiento de 0.95 durante la polimerización cuando se adiciona en una relación molar DOX/ HOXT SOC 1:1.

5. Conclusiones

Un ortoespirocarbonato monofuncional oxetano (HOXT SOC) fue sintetizado con características para reducir el encogimiento durante la fotopolimerización catiónica de monómeros oxetano. El HOXT SOC y la resina DOX son compatibles en relación entre 5 a 50% del SOC. Las formulaciones, bajo irradiación dan cadenas copoliméricas curadas transparentes. Un incremento en flexibilidad es evidente cuando se incrementa el contenido de SOC en la formulación fotocurable. El encogimiento durante la fotopolimerización se calculó midiendo la densidad, demostrando que el HOXT SOC actúa como aditivo en la reducción de encogimiento y este siempre induce a una expansión lenta en volumen durante polimerización cuando se utiliza relación molar 1:1 con el monómero DOX.

6. Referencias

1. Bailey, W.J.; J Macromol Sci Chem, A(9), 849-865 (1975).
2. Bailey, W.J., US Patent 4,3872, 215, (1983).
3. Y.M. Guo, Y.F. Zou, C.Y. Pan, *Polymer*, **42**, 1337, (2001).
4. Ariffin Z., Wang D., *Macromol. Rapid Comm.*, **19**, 601, (1998).
5. Brady R.F., J. *Macromol. Sc. Rev. Macromol. Chem. Phys. C*, **32**, 135, (1992)

- 6 Takata T., Endo T., *Prog. Polym. Sc.*, **18**, 839, (1993).
- 7 Zhau Z., Jin B., He P., *J. Appl. Polym. Sc.*, **84**, 1457, (2002).