

FORMULACIÓN DE UN POLÍMERO FOTOCURABLE A BASE DE PLA

J. G. Guzmán Moreno^{1*}, R. Acosta Ortiz²

^{1*}*Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional.*

Unidad Profesional Adolfo López Mateos edificio 6,7 y 8, Zacatenco,

México, D.F., C.P. 07738. jguzmanm322@ipn.mx

²*Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd Enrique Reyna #140,*

Saltillo, Coahuila, C.P.25140. racosta@ciqua.mx

Resumen

Se presenta un trabajo en el cual se desarrollan formulaciones fotocurables a base de un polímero biodegradable como es el PLA, el cuál fue sintetizado en el laboratorio a partir del ácido láctico. Las formulaciones fueron hechas con diferentes co-monómeros diluyentes que polimerizan cationicamente por apertura de anillo (CROP). Para ello, se realizó un estudio por Pirometría Óptica acerca del comportamiento de las diferentes variables en la formulación, como: intensidad de luz UV, concentración del fotoiniciador, y tipo de fotosensibilizador. Además, se llevó a cabo un estudio de las cinéticas de la fotopolimerización utilizando la técnica de Espectroscopia Infrarroja en Tiempo Real (RT-FTIR) para observar el efecto de las variables en la conversión de la formulación. Se encontró que las formulaciones a partir de Bisfenol y ácido PLA presentan las mejores propiedades como recubrimiento fotocurable.

Introducción

En la actualidad, la tendencia de la síntesis de nuevos polímeros es hacia la creación de polímeros biodegradables para evitar la acumulación de desechos plásticos. El poliláctido (PLA) es un polímero biodegradable que se obtiene a partir de una fuente renovable, el maíz. Hoy en día los PLA son utilizados en envasado y empaque de comida rápida, bebidas no carbonatadas, y productos frescos. Producto del elevado costo inicial, las primeras aplicaciones en materiales hechos de PLA han sido escasas, pero a medida que nuevas tecnologías de fabricación de PLA han sido desarrolladas, el costo de producción ha ido bajando y estos polímeros han comenzado a encontrar aplicaciones en una gran variedad de productos. El método de obtención del PLA más utilizado hasta ahora es a partir de la polimerización por apertura de anillo del lacturo ($C_6H_8O_4$), el cual es un producto de la condensación de dos moléculas de ácido láctico ($C_3H_6O_3$). La polimerización se hace en estado fundido sin la presencia de disolventes orgánicos. A través de este proceso, se pueden obtener una variedad de polímeros de diferentes grados de cristalinidad y pureza, dando lugar a productos con distintas propiedades que cubren un amplio intervalo de aplicaciones.

Los requerimientos técnicos llegan a ser mas demandantes, y la economía de los procesos se vuelven más importantes. Anteriormente, la industria de las tintas y recubrimientos han usado grandes cantidades de solventes orgánicos inflamables y volátiles, que requieren el uso de hornos de calentamiento para la eliminación de estos solventes. A partir de este antecedente cuatro nuevos tipos de sistemas de recubrimiento han sido desarrollados: polvos, sólidos altos, base agua y fotocurables. La situación actual de las polimerizaciones de los sistemas fotocurables es que es una tecnología establecida y aceptable. Día a día vemos una gran cantidad de objetos que se fabricaron a partir de esta técnica.

En un principio, el problema de muchas de las aplicaciones de los recubrimientos fotocurables, fue la viscosidad de los compuestos químicos entrecruzables definidos como prepolímeros u oligómeros. Esto fue superado utilizando compuestos químicos de baja viscosidad con insaturaciones que actuaron como solventes de los oligómeros. Fueron

considerados como monómeros o diluyentes reactivos. Una de las principales ventajas de los sistemas fotocurables es la velocidad de la conversión de un sistema líquido a un recubrimiento sólido. Esto sucede generalmente en fracciones de segundos, lo cual permite la rápida producción de un recubrimiento. Estas reacciones que pueden ser iniciadas por luz ultravioleta y luz dentro del intervalo del visible, frecuentemente pueden tener ventajas comparadas con la polimerización térmica en donde se utiliza la temperatura para producir centros reactivos. Estas reacciones de polimerización fotoinducida se caracterizan entre otras cosas por la alta velocidad con la que se desarrolla, lo que resulta en un polímero completamente curado en el intervalo de segundos.

En este trabajo se intentó obtener un sistema fotocurable a partir de un polímero biodegradable, específicamente, PLA. Los ensayos de fotopolimerización fueron monitoreados por técnicas instrumentales como la pirometría óptica y la espectrofotometría de IR en tiempo real (RT-FTIR) para determinar con mayor exactitud el comportamiento de la reacción en función a las diferentes variables que definen las formulaciones propuestas de nuestro polímero fotocurable.

Sección Experimental

Material y reactivos.

Los siguientes reactivos fueron comprados y usados tal y como se recibieron: Ácido láctico al 85%, óxido de ciclohexeno, pireno y perileno de Fluka; 2-etilhexanoato de estaño (II) al 95%; di(etilen glicol) divinil éter al 99% de Sigma-Aldrich, Inc.; 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexilcarboxilato; mezcla de isómeros 4-vinil-1-ciclohexano diepóxido al 97%; benzofenona al 99% de Aldrich Chemical Company, Inc.; L-láctido de PURAC Biochem; (4-n-deciloxifenil)fenilyodonio hexafluoroantimonato (DiISbF_6) y el (4-n-deciloxifenil)difenil sulfonio hexafluoroantimonato (TriSbF_6); (Bisfenol A diglicidil eter / BADGE), bis[4-(glicidil)fenil] metano (Bisfenol F diglicidil eter / BFDGE)BADGE y BFDGE fueron muestras comerciales; el cloroformo y diclorometano usados como disolventes se compararon en CTR.

Equipos usado en este estudio.

Un espectrofotómetro de FT-IR Nicolet Magna 550, espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 200 MHz model Geminis 2000 Varian, espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 300 MHz Jeol. Cromatógrafo de líquidos Hewlett-Packard serie 1100 con tres columnas Ultrastayragel con tamaños de poro de 106, 105 y 103 Å y con un detector de UV de arreglo de diodos (HP serie 1100) y un refractómetro diferencial (HP 1047 Å). Termómetro Industrial de rayos infrarrojos modelo Omega OS552-V1-6 de la compañía Omega Inc. con conexión análoga a computadora. Este instrumento tiene una sensibilidad de 1 °C con un intervalo de operación de -18 a 538 °C. Una lámpara de luz UV para determinación de cinéticas Marca UVEXS.

Metodología.

Se sintetizó el láctido en el laboratorio a partir de la condensación del ácido láctico, posteriormente, se mezcló en una relación de 1:1 con diferentes comonómeros como el di(etilen glicol) divinil éter, 4-vinil-1-ciclohexendiepóxido, óxido de ciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexil carboxilato, aceite epoxidado, BADGE y BFDGE; por último, se agregó a cada mezcla el fotoiniciador, DiISbF_6 . Todos los sistemas se

analizaron por pirometría óptica, a una intensidad de 15 mW/cm^2 , y temperatura ambiente, obteniéndose las correspondientes gráficas de *tiempo vs Temperatura*.

Una vez seleccionado el mejor comonomero diluyente, se realizaron estudios sobre el efecto de la concentración de fotoiniciador, intensidad de irradiación de la luz UV, y tipo de fotosensibilizador. Al igual que en el estudio de selección del mejor comonomero diluyente, se realizó un estudio de la reactividad del sistema por pirometría óptica.

Por último, se hicieron estudios cinéticos de la velocidad de polimerización a tres formulaciones propuestas y se observó el efecto de cada variable sobre el grado de conversión de la fotopolimerización. Este estudio se hizo por espectrofotometría de IR en Tiempo Real (RT FT-IR) a una intensidad de 5 mW/cm^2 sobre el pico de 933 cm^{-1} entre los límites de 953 y 913 cm^{-1} .

Resultados y Discusión

Es bien conocido que numerosos compuestos con anillos heterocíclicos pueden ser fotopolimerizados mediante el uso de fotoiniciadores catiónicos. Entonces nuestra propuesta fue la de que el lacturo debería de polimerizar por apertura de anillo, mediante el super ácido generado en la fotólisis de la sales de onio y aun más, que el lacturo debería de copolimerizar hasta un cierto grado con los monómeros utilizados en la formulación fotocurable. De tal manera, se seleccionaron varios monómeros con grupos funcionales que polimerizan catiónicamente tales como los grupos glicidilo de los bisfenoles F y A y del aceite epoxidado de soya, así como los grupos epoxícicloalifático del óxido de ciclohexeno, 4-vinil-1-ciclohexandiepóxido y el 3,4-epoxíciclohexilmetil-3,4-epoxíciclohexanocarboxilato, y también el vinil éter del di(etilen glicol) divinil éter. Al realizar la mezcla del lacturo con los monómeros, nos encontramos con que el lacturo no era muy soluble en los monómeros propuestos, por lo que se intentó solubilizar el lacturo mediante un equipo de ultrasonido. Sin embargo notamos que aun así no se logró la disolución del lacturo en los monómeros, por lo que decidimos agregar un poco de solvente para homogenizar el sistema. Utilizamos el diclorometano por sus características de bajo punto de ebullición, alta volatilidad y baja polaridad lo que ayudaría a que fuera mas fácilmente volatilizado durante la fotopolimerización.

La gráfica de la Figura 1 muestra el resultado del estudio térmico realizado por pirometría óptica, de la reactividad de la mezcla del lacturo con diferentes comonomeros diluyentes. Se puede observar que la mezcla con el di(etilen glicol) divinil éter es la más reactiva, seguida del 4-vinil-1-ciclohexandiepóxido. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en otros estudios. Lapin y colaboradores³ encontraron que los éteres vinílicos son los monómeros que polimerizan más rápidamente al ser irradiados con luz UV. De igual forma, Crivello² reportó que el 4-vinil-1-ciclohexandiepóxido es uno de los monómeros más reactivos para la fotopolimerización catiónica. Se puede observar en la gráfica que también el óxido de ciclohexano fue uno de los monómeros que presentaron alta reactividad, aunque no se alcanzaron las altas temperaturas que se lograron con los dos monómeros anteriores. Esto se debe básicamente a la alta volatilidad de este monómero y a su más baja entalpía en comparación con los otros dos monómeros. Los bisfenoles A y F exhibieron relativamente baja reactividad en comparación con los monómeros anteriores sin embargo desarrollaron mayores temperaturas al ser fotopolimerizados. Esto se puede atribuir nuevamente al contenido mayor energético de estos monómeros al tener una estructura aromática de alto peso molecular.

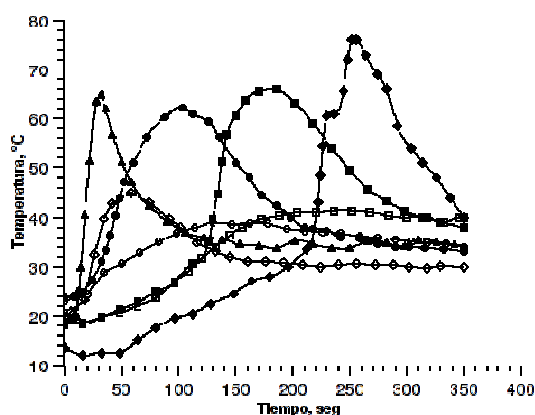


Figura 1. Reactividades de las mezclas PLA-comonómero 1:1 a una intensidad de 15 mW/cm^2 y 1%mol de DiISeF6. (●)4-vinil-1-ciclohexen diepóxido, (■)BADGE, (▲)di(etilen glicol) divinil éter, (○)3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclo hexil carboxilato, (□)Aceite epoxidado, (◇)óxido de ciclohexeno.

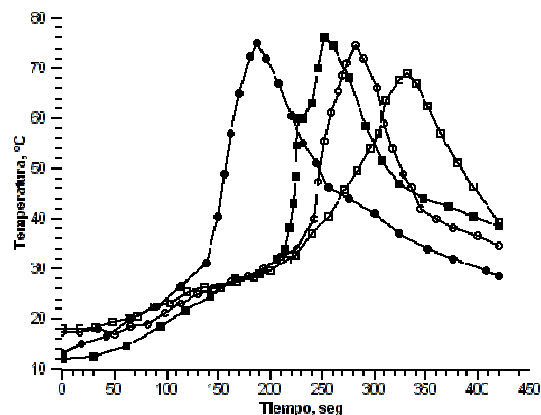


Figura 2. Reactividad de la mezcla PLA-BFDGE 1:1 a una intensidad de 15 mW/cm^2 a diferentes concentraciones de DiISeF6. (●)2%mol, (■)1%mol, (○)0.5%mol, (□)0.25%mol

De aquí podemos concluir que el di(etilen glicol) divinil éter así como el 4-vinil-1-ciclohexandiepóxido mostraron la mas alta reactividad en los sistemas fotocurables. Sin embargo, dado que inherentemente son muy reactivos consideramos que había mas oportunidad de realizar un estudio para hacer mas eficientes otros monómeros que no mostraron esa alta reactividad.

En la Figura 2 se puede observar el efecto que tiene la concentración de fotoiniciador sobre la reactividad de la mezcla. Al incrementar la concentración de fotoiniciador se disminuye el tiempo de inducción y la temperatura tiende a aumentar. Esto se puede explicar sobre las bases del aumento de especies reactivas, lo que se ve reflejado en un mayor consumo de monómero que trae a su vez asociado un efecto de auto aceleración de la polimerización.

En la Figura 3 se muestran los resultados del estudio de la variación de la intensidad de la luz UV sobre el sistema fotocurable PLA-BFDGE con una concentración de fotoiniciador de 1% mol. Se observa que aun a bajas intensidades de luz UV (15 mW/cm^2) se da la fotopolimerización del sistema aunque se tiene un periodo de inducción considerable. Al incrementar la intensidad de la luz UV este periodo va disminuyendo hasta el caso de los 50 mW/cm^2 en el que la polimerización empieza inmediatamente que se enciende la luz. Al doblar esta intensidad a 100 mW/cm^2 no se ve una mejora sustancial con respecto al comportamiento obtenido a 50 mW/cm^2 . Esto se debe a que hay un efecto de saturación en el cual todas las moléculas de fotoiniciador han sido excitadas y por lo tanto un aumento en la intensidad de luz incidente, no resulta en un aumento en la velocidad de polimerización. Hay que hacer notar que en todos los casos se alcanzó una temperatura similar.

En la Figura 4 se observa el efecto que tiene el fotosensibilizador sobre la reactividad de la mezcla. La absorción de energía del fotosensibilizador se lleva a cabo a un intervalo del espectro electromagnético diferente al del fotoiniciador, y por lo tanto esta energía absorbida por el fotosensibilizador es transferida hacia el foto iniciador, aprovechando de una manera más eficiente la emisión de luz UV de la lámpara, lo que resulta en la generación de más especies reactivas. Se observa en al figura 4 que el perileno y el pireno promueven la polimerización cationica del sistema con PLA de una manera mas eficiente.

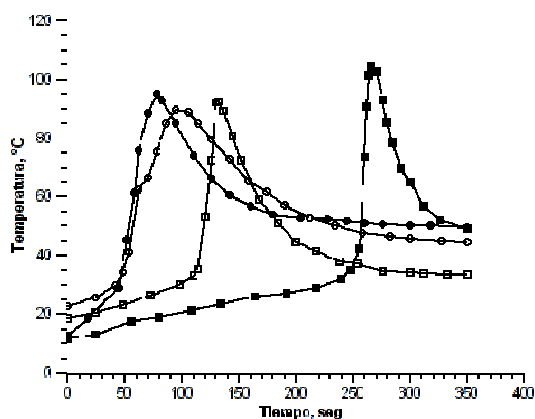


Figura 3. Reactividad PLA-BFDGE 1:1, 1%mol de DiISbF6 y a diferentes intensidades. (●)100 mW/cm², (○)50 mW/cm², (□)25mW/cm², y (■)15mW/cm².

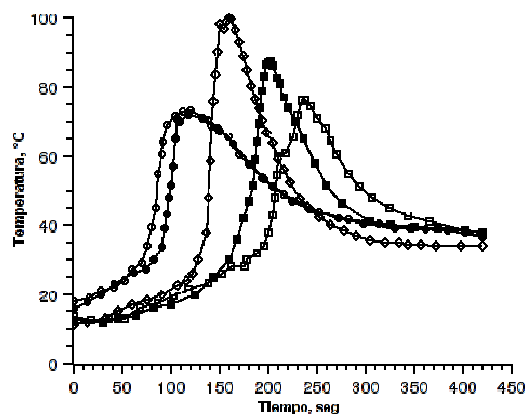


Figura 4. Reactividad PLA-BFDGE 1:1 con 1%mol de DiISbF6, una intensidad de 15 mW/cm² con diferentes fotosensibilizadores. (□)Sin fotosensibilizador, (■)Benzofenona, (◇)Antraceno, (●)Pireno, y (○)Perileno.

En la gráfica que se muestra en la Figura 5 se observa la comparación de la reactividad de tres formulaciones realizado por RT FT-IR, a las que se agregó el perileno como fotosensibilizador y se varió al mismo tiempo la concentración del fotoiniciador. Se puede observar que en las formulaciones donde hay perileno como fotosensibilizador (formulaciones 2 y 3) aumenta en gran medida la conversión, por otra parte, el aumento de la concentración al doble de DiISbF6 como fotoiniciador no tiene tanta contribución en el aumento de la conversión. Por lo tanto concluimos que la formulación con perileno y 1 % mol de DiISbF6 promueve una fotopolimerización eficiente de la formulación de PLA con BFDGE como comonomero.

Conclusión

El BFDGE puede ser un excelente comonomero diluyente para el lacturo debido que presenta compatibilidad en el proceso de polimerización y mezclado de monómeros. El lacturo puede ser fotopolimerizado con fotoiniciadores catiónicos, agregando perileno a la formulación. El aumento de la intensidad de luz UV hace más reactiva la mezcla monomérica.

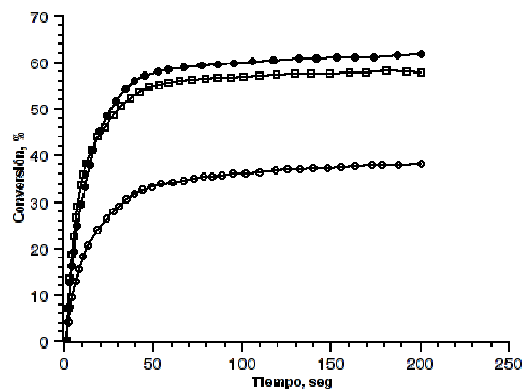


Figura 5. Cinética de las formulaciones propuestas a 5 mW/cm². (○)PLA-BFDGE 1:1+1%mol de DiISbF6, (□)PLA-BFDGE 1:1+1%mol de DiISbF6 + Perileno, y (●)PLA-BFDGE 1:1+2%mol de DiISbF6 + Perileno

Referencias

1. Crivello, J.V. *J. of Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.*, 1999, 37:4241-4254.
2. Crivello, J.V.; Acosta Ortiz, R. *J Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.*, 2002, 40:2298-2309
3. Stephen C., *Lapin Radiation Curing, Sci. and Tech.*, S. Peter Pappas, Ed.; Plenum Press, New York and London, 1992; 241-271.