

# SÍNTESIS DE NUEVOS MONÓMEROS HÍBRIDOS DE TIPO METACRILATO-SILICON-EPOXICICLOHEXANO Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS GRUPOS FUNCIONALES POR FT-IR EN TIEMPO REAL

**Aída E. García Valdez<sup>1\*</sup>, Ivón Patricia Saucedo<sup>2</sup>, Ricardo Acosta Ortiz<sup>1</sup>, María Lydia Berlanga Duarte<sup>1</sup>, Marco Sangermano<sup>3</sup>**

<sup>1\*</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo#140, Saltillo, Coahuila, México, c.p. 25100, Tel(52 844 4389830) e-mail [agarcia@ciqa.mx](mailto:agarcia@ciqa.mx)

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Químicas de la UA de C, Blvd. Venustiano Carranza e Ing. José Cárdenas, 25000, Saltillo, Coahuila, México

<sup>3</sup> Politecnico de Torino, Dipartimento de Scienza Dei Materiali e Ingegneria Chimica, C.so Duca Degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

## Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis de dos monómeros híbridos de tipo metacrilato-silicon-epoxiciclohexano. La preparación de los monómeros se llevó a cabo mediante reacciones sucesivas de hidrosililación, conectando el 1,1,3,3-tetrametildisiloxano con el 4-vinil-1-ciclohexeno 1,2-epóxido, empleando el catalizador de Wilkinson, seguido de la hidrosililación de este intermediario con el metacrilato de alilo en presencia de ácido cloroplatínico como catalizador de la reacción. La reactividad de estos monómeros fue evaluada por RT-FT-IR encontrando que los grupos metacrilato y epoxi polimerizan simultáneamente en presencia de la sal de diariliodonio como fotoiniciador en condiciones libres de oxígeno. La adición de un fotoiniciador de radicales libres permitió la fotopolimerización aún en presencia de aire. Se determinaron las propiedades térmicas de las películas fotocuradas a partir de ambos monómeros encontrándose Tg's de 54 y 31°C para EM2Si y EM4Si, respectivamente.

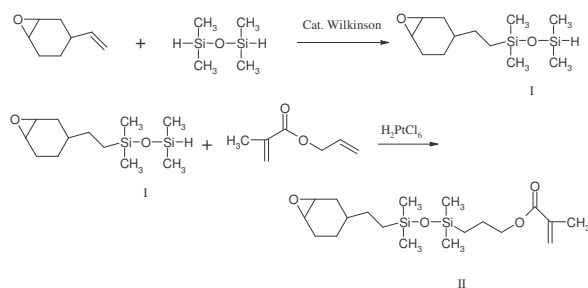
## Introducción

El desarrollo de nuevos sistemas híbridos ha sido uno de los principales objetivos dentro del área de la ciencia de los materiales en su afán por obtener nuevos polímeros que mejoren ó sustituyan a los ya existentes. Los sistemas híbridos fotopolimerizables, son sistemas que contienen al menos 2 funcionalidades, que pueden ser polimerizadas obteniendo como resultado un polímero entrecruzado con propiedades físicomecánicas generalmente superiores a la de los componentes por separado. Se han reportado varios estudios en los que se desarrollaron diferentes sistemas híbridos fotopolimerizables <sup>1,2</sup>. Por ejemplo, la mezcla de un monómero acrílico ya sea con monómeros de tipo epoxido, con éteres vinílicos, con uretano, así como con oligómeros de acrilato con grupos poliéster-polieter, son algunos de los sistemas híbridos mas estudiados. Dentro de estos sistemas híbridos, el sistema acrilato/epóxido, tiene como principal ventaja, el que la inhibición de la polimerización por la presencia de oxígeno se reduzca notablemente, permitiendo que se alcancen altas velocidades de polimerización y conversiones altas, atribuyendo este hecho principalmente al incremento en la viscosidad producido en la polimerización simultánea del epóxido, y del grupo acrílico reduciendo de esta manera la difusión del oxígeno atmosférico al interior de la formulación, obteniendo finalmente un material altamente resistente a solventes químicos y con mayor resistencia al impacto <sup>3</sup>. En la última década se tienen reportes de estudios que se han enfocado hacia la síntesis de nuevos monómeros híbridos que contengan al menos dos funcionalidades fotopolimerizables en la misma molécula <sup>4,5</sup>. Al polimerizar estos monómeros mediante dos

Los monómeros del tipo epoxi-silicon son conocidos por su alta reactividad en reacciones de fotopolimerización catiónica. Bajo condiciones óptimas de fotopolimerización se obtienen materiales entrecruzados con excelentes propiedades térmicas, resistencia química, así como bajos niveles de elongación y flexibilidad, los cuales son excelentes para aplicaciones de recubrimientos. Por otra parte al polimerizar monómeros de tipo silicon-acrilato se obtienen materiales que pueden ser utilizados en recubrimientos para papel, plástico y aluminio. El objetivo principal de nuestra investigación fue preparar dos moléculas híbridas de tipo epoxi-silicon-metacrilato, que al fotopolimerizar de forma concurrente produzcan materiales con propiedades mejoradas.

Los monómeros propuestos EM2Si y EM4Si (figura 1) fueron preparados mediante reacciones de hidrosililación consecutivas. En la primer etapa se hicieron reaccionar por separado el

tetrametildisiloxano y el octametiltetrasiloxano con el 4-vinil-1-ciclohexen 1,2-epóxido en presencia del catalizador de Wilkinson obteniendo el compuesto I para el caso del tetrametildisiloxano. Crivello y Bi <sup>6</sup>, reportaron la reacción regioselectiva de monohidrosililación de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, con el 4-vinil-1-ciclohexeno 1,2-diepoxido para obtener el compuesto I. En la segunda etapa, el hidrosiloxan epoxiciclohexano obtenido, se hizo reaccionar con el metacrilato de alilo en presencia de ácido cloroplátinico como catalizador, obteniendo finalmente el monómero deseado II. Ver esquema 1.



Esquema 1. Metodología de síntesis para la preparación de monómeros híbridos

Las reacciones de hidrosililación fueron monitoreadas por RMN <sup>1</sup>H en CDCL<sub>3</sub> monitoreando la desaparición del grupo vinilo del 4-vinil-ciclohexen 1,2-epóxido. El progreso de la reacción de hidrosililación fue monitoreada periódicamente por la disminución en intensidad de la señal correspondiente al grupo Si-H en 4.7 ppm y la aparición de la señal correspondiente al metileno α al oxígeno en 4.3 ppm. En la figura 2 se presenta el espectro de <sup>1</sup>H del monómero EM2Si

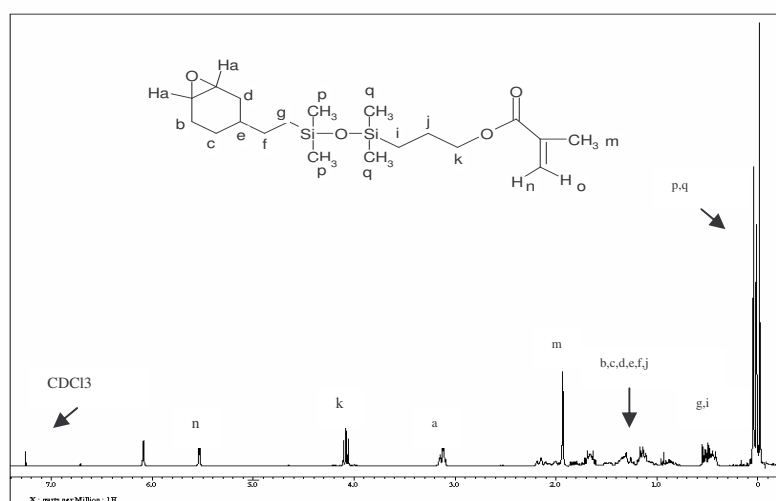


Figura 2. Espectro de RMN H del monómero EM2Si.

Las señales de RMN <sup>1</sup>H de los dos monómeros preparados difieren solamente en el incremento en el número de señales pertenecientes a los grupos Si-Me. Los monómeros obtenidos (EM2Si y EM4Si) son líquidos incoloros de alto punto de ebullición y de apariencia aceitosa con rendimientos de 53.33 y 60% respectivamente de producto purificado.

### *Estudio del fotocurado de los monómeros sintetizados*

Una vez que se caracterizaron los monómeros preparados, se procedió a su evaluación, iniciando el estudio de fotocurado con el monómero EM2Si empleando únicamente el fotoiniciador catiónico, en ausencia de aire (gráfica de la figura 3). Se observa que al polimerizar el monómero se obtienen porcentajes de conversión cercanos a 95% para el grupo metacrílico y solo de un 60 % de conversión para el grupo epóxico, se observan altas velocidades de polimerización para el doble enlace y para el grupo epóxido. La baja conversión del grupo epóxido puede explicarse debido a que al polimerizar rápidamente el grupo metacrilato, reduce la probabilidad de reaccionar del grupo epóxido en el interior de la red polimérica. El grupo acrílico mostró alta reactividad aun y cuando no se usó fotoiniciador radicalico y esto se debe a la formación de radicales libres de tipo arilo en la fotólisis de la sal de iodonio, los cuales actuaron como especies activas que promueven la polimerización de los dobles enlaces.

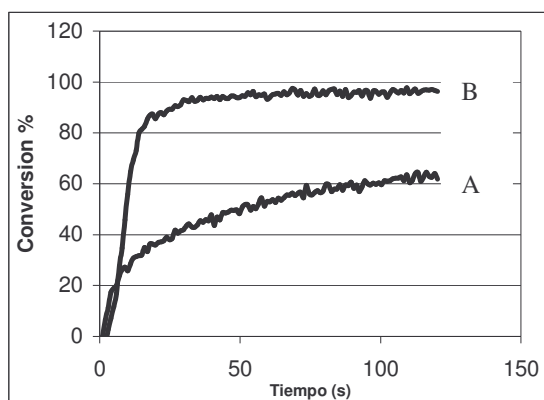


Figura 3. Curvas de cinéticas FT-IR tiempo real de fotopolimerización de EM2Si bajo condiciones libres de oxígeno, el comportamiento del grupo epoxi esta representado por la curva A y el comportamiento de la reactividad del grupo metacrílico esta representado por la curva B.

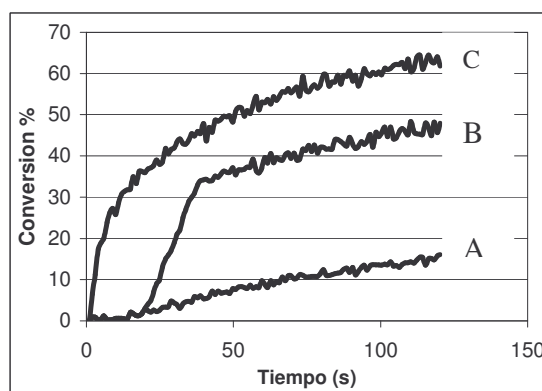


Figura 4. Curvas de cinéticas de FT-IR tiempo real de estudio de fotopolimerización de monómero EM2Si en presencia de aire. La curva A representa el comportamiento del grupo metacrilato en presencia de FIC, la curva C representa el comportamiento del grupo epoxi en presencia de FIC. La curva B representa el comportamiento del grupo metacrilato en presencia de ambos fotoiniciadores (FIC,FIR).

El comportamiento del sistema varía al realizar la fotopolimerización de los monómeros en presencia de aire (figura 4), en donde se observa que el porcentaje de conversión del grupo epóxido se mantiene en 60% (curva C), en cambio el grupo metacrílico (curva A) alcanza conversiones de un 12%, después de 2 minutos de irradiación. Esta baja reactividad del monómero EM2Si se debe a la inhibición por oxígeno, ya que los radicales alquilo producidos reaccionan con el oxígeno, formando peroxiradicales. La reactividad de estos peroxiradicales es mucho menor que la de los radicales alquilo, por lo que paulatinamente se va inhibiendo la reacción de polimerización hasta inhibirla totalmente. El período de inducción se acorta evidentemente cuando se adiciona al sistema un fotoiniciador radicalico bajo las mismas condiciones (curva B de la figura 4). Al agregar fotoiniciador de tipo radical, se generan mas especies iniciantes las cuales también se ven inhibidas por el oxígeno como se aprecia en la figura 4, sin embargo la mayor cantidad de especies iniciantes promueve que el oxígeno se

consume totalmente y permita continuar la polimerización radical. Los datos obtenidos de este estudio indican claramente que el monómero híbrido puede ser curado empleando únicamente el fotoiniciador catiónico en condiciones libres de oxígeno. El comportamiento del monómero EM4Si es muy similar al del monómero EM2Si.

En las figuras 5 y 6 se muestran los termogramas de las películas obtenidas cuando se fotopolimerizaron en capa delgada los monómeros EM2Si y EM4Si. El termograma de la figura 5 muestra una Tg con un valor de 54°C, mientras que en la figura 6, se observa una Tg de 31°C para el monómero EM4Si. Esta diferencia en Tg se puede atribuir al incremento en la longitud de la cadena del monómero híbrido lo que imparte más flexibilidad a la cadena polimérica de este monómero.

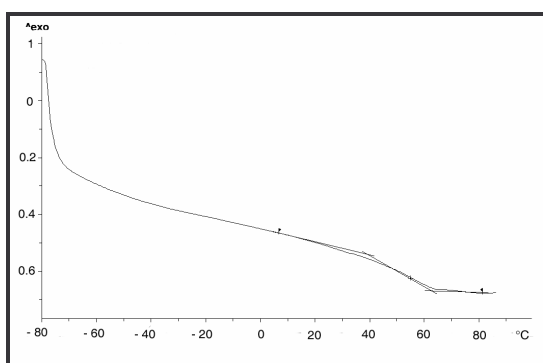


Figura 5. Termograma (DSC) de película curada de monómero EM2Si.

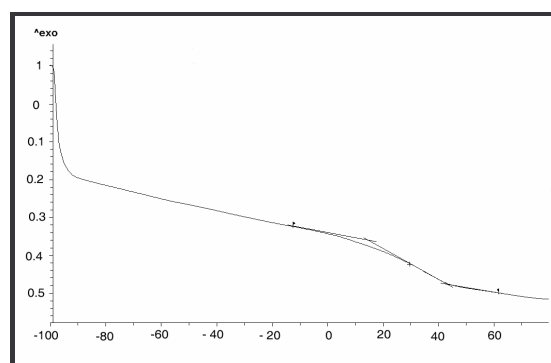


Figura 6. Termograma (DSC) de película curada de monómero EM4Si

## Conclusiones

Se logró exitosamente la preparación de dos monómeros híbridos del tipo metacrilato-silicon-epoxiclohexano, obtenidos mediante reacciones de hidrosililación. Se observó que la fotopolimerización radical para estos dos monómeros se lleva a cabo con altas conversiones (95%) del grupo metacrilato y moderadas para el grupo epóxido (60%) cuando el curado se lleva a cabo en condiciones libres de oxígeno utilizando únicamente el fotoiniciador catiónico. Las películas fotocuradas de los monómeros EM2Si y EM4Si presentaron Tg de 54 y 31 °C respectivamente. Esto se debe a que al aumentar la cadena de silicón la cadena polimérica se hace más flexible.

## Referencias

1. Decker, C; Viet, T.N.T.; Decker, D.; Weber-Koehl, E.; Polymer 2001, 42, 5531-5541
2. Lin, Y.; Stansbury, J.W. Polymer, 2003, 44, 4781
3. Decker, C, Decker, D.; J. Macromol Sci: Pure & Appl Chem. 1997, A34 (4) 605-625
4. Hideyuki Itoh; Atsushi Kameyama; Tadatomi Nishikubo; J.Polym Sci: Polym Chem, 34 217-225 1996.
5. Sangermano, M.; Malucelli, G.; Priola, A.; Manea, M. Progress in Organic Coatings (2006), 55(3), 225-230.
6. Crivello, J.V.; Bi, D.; J Polym Sci, Part A: Polym Chem Ed. 1993, 31, 2563-2572