

PREPARACION DE ESPUMAS EPOXICAS RIGIDAS FOTOCURABLES

Dr. Ricardo Acosta Ortiz¹, M.C. Aida Esmeralda García Valdez²

Resumen: En este artículo se reporta una metodología para preparar resinas epoxicas rígidas usando la técnica de fotopolimerización. Se utilizó la resina epoxica diglicidil éter del bisfenol F y bencensulfonilhidrazida como agente de espumado. Después, se agregó el agente de curado a la resina epoxica y se curó en un horno de luz UV por diez minutos. En este tiempo se obtuvo una resina rígida espumada. Dependiendo de la cantidad de agente de curado es posible modular el tamaño de los poros. Las espumas obtenidas mostraron excelentes propiedades mecánicas de modulo en comparación con espumas convencionales.

Palabras clave: fotopolimerización, espumas, resina epoxica, sistema tiol-ene.

Introducción

Un polímero espumado se produce al mezclar un monómero o polímero con un gas, un disolvente volátil o un compuesto que se descompone al calentarlo liberando gases, lo que resulta en un material con una estructura porosa o celular. Los polímeros espumados más comunes son el poliestireno y el poliuretano, sin embargo, existen también las espumas rígidas que se fabrican usando resinas epoxicas. Las propiedades de los polímeros espumados dependen de la morfología porosa que posea y del grado de reticulación de las cadenas poliméricas: a mayor densidad hay menos poros y se consigue mayor resistencia mecánica y viceversa (Ashida e Iwaski, 1995). Se utilizan en las industrias del mueble, del automóvil, como revestimiento de pavimentos, para la construcción de parachoques y otras piezas, y en la industria del zapato. También se usan como aislante en las construcciones y en cámaras frigoríficas y por último en la industria electrónica. Las propiedades de un polímero espumado incluyen: baja densidad, alta resistencia por unidad de peso, buen aislamiento térmico, buenas cualidades de absorción de energía. La elasticidad del polímero base determina la propiedad correspondiente de la espuma. Los polímeros espumados se clasifican como: a) elastoméricos en las que la matriz polimérica es un hule o elastómero, capaz de una gran deformación elástica; b) flexible: en el que la matriz de polímero es un plástico suave tal como el PVC; c) rígidos: en los que el polímero es un termoplástico rígido tal como el poliestireno o un plástico termofijo como una resina epoxica.

Las fotopolimerizaciones son un proceso especial de polimerización en el cual una mezcla de monómeros y/o oligómeros y un fotoiniciador polimerizan en cuestión de segundos o minutos al ser irradiados ya sea con luz ultravioleta (UV) o visible. El fotoiniciador es un compuesto fotosensible que al absorber la radiación UV o visible genera especies reactivas de tipo radical o iónico, las cuales inician la polimerización de los monómeros u oligómeros para formar un polímero generalmente entrecruzado, dependiendo de la funcionalidad del monómero. Las fotopolimerizaciones son más eficientes que un proceso normal de polimerización iniciado por calor ya que ocurre rápidamente lo que resulta en un ahorro considerable de energía y además generalmente se realizan en ausencia de solventes, lo cual las hace más amigables con el medio ambiente y también trae aunado un ahorro en el proceso. Las fotopolimerizaciones pueden ser de carácter radical o iónico, es decir catiónico o aniónico, dependiendo de las especies que se generan durante la fotólisis del fotoiniciador.

En este estudio se desarrollaron espumas rígidas en un tiempo muy corto de diez minutos mediante un sistema fotocurable que incluye una resina epoxica comercial como es el diglicidil éter del bisfenol F (DGEBF) y un sistema tiol-ene, el cual induce la polimerización anionica de la resina epoxica formando polieteres y al mismo tiempo se producen polioéteres generando redes interpenetradas (IPNs) poliéter-polioéter que imparten a la matriz polimérica mejores propiedades de tenacidad (Acosta y colaboradores, 2014). Este sistema tiol-ene está compuesto por una diamina terciaria funcionalizada con grupos alilo: N1, N1, N6, N6-tetraalil hexil-1,6-diamina (ALA4), un tiol multifuncional: pentaeritritol tetrakismercaptopropionato (PTKMP) y un fotoiniciador radicalico: la dimetoxifenilacetofenona (DMPA) (Acosta y colaboradores, 2015); las estructuras químicas de estos compuestos se encuentran en la Figura 1. Las espumas orgánicas epoxicas obtenidas se analizarán por microscopia electrónica de barrido para determinar su morfología para determinar las propiedades mecánicas de las espumas por medio de análisis dinámico mecánico (DMA). La reactividad del sistema fotocurable se determinará mediante espectroscopía de FTIR en tiempo real (RT-FTIR). También se determinará el tiempo de curado mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

¹ Ricardo Acosta Ortiz es investigador del Centro de Investigación en Química Aplicada en Saltillo, Coahuila, Mexico. ricardo.acosta@ciqa.edu.mx (autor corresponsal)

² Aida E. García Valdez es investigadora del Centro de Investigación en Química Aplicada en Saltillo, Coahuila, Mexico. aida.garcia@ciqa.edu.mx

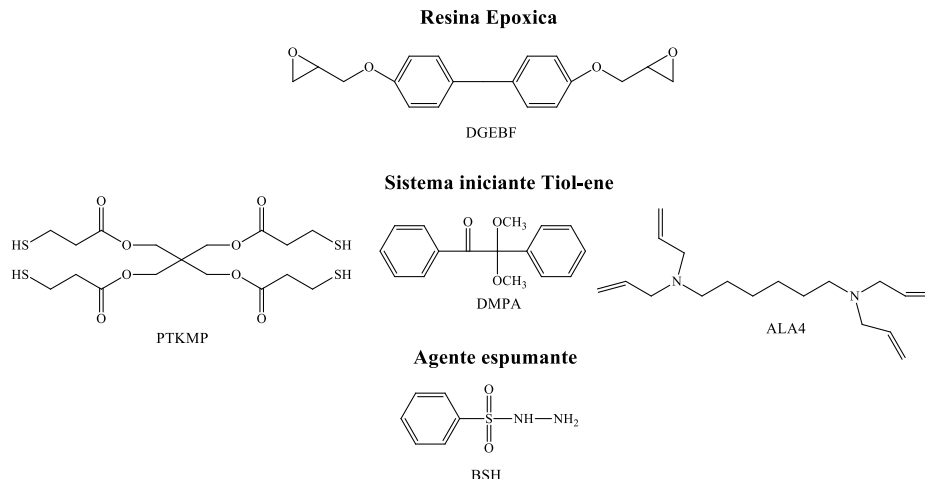


Figura 1. Estructuras químicas de los compuestos usados en este estudio.

Descripción del Método

Síntesis del agente de curado N1, N1, N6, N6-tetraalil hexil-1,6-diamina (ALA4)

En un baño de aceite con temperatura controlada, se colocó un matraz de 3 bocas de 2 L con refrigerante y agitación magnética; después se le agregaron 250 mL de una solución saturada de KOH. Enseguida se agregaron 9.0 g de 1,6-hexanodiamina y se dejó en agitación constante por 10 minutos. Después se le agregaron 26 mL de bromuro de alilo, por medio de un embudo de adición. Al final se agregaron 0.15 g de bromuro de tetrabutil amonio y 0.15 g de yoduro de potasio. La mezcla resultante se calentó a 70 °C por espacio de 32 h. Una vez que la reacción se llevó a cabo el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar. La mezcla resultante se extrajo con éter (3 lavados con 50 mL). Después la fase orgánica se lavó con una solución de cloruro de sodio al 10%, descartándose la fase acuosa. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y después se evaporó el solvente en un rotavapor. La mezcla obtenida se purificó por cromatografía en columna usando sílica gel como fase estacionaria y como eluente una mezcla de acetato-hexano 9:1. Se obtuvo un líquido transparente. El rendimiento de la reacción fue de 80%.

Preparación de formulaciones fotocurables epoxi/tiol-ene

Se pesaron 50 g de la resina epoxica comercial DGEBA en un vial y posteriormente se añadieron 16 g de ALA4 y 0.15 g de DMPA. Después se añadieron 4.75 g de bencensulfonilhidrazida (BSH) y 2.4 g de óxido de zinc. La mezcla se homogenizó en un mezclador de alto cizallamiento marca Ross a 9000 RPM por 20 minutos. Una vez homogenizada la mezcla se añadieron 28.7 g de PTKMP.

Determinación de la reactividad del sistema fotocurable epoxi/tiol-ene por espectroscopia de FT-IR en tiempo real (RT-FTIR)

La reactividad de las resinas epoxicas fotocurables se analizó por RT-FTIR. Las muestras se sometieron a un tratamiento simultáneo foto- térmico para lograr el curado. La temperatura requerida para el curado fue de 85 °C y la intensidad de luz fue de 40 mW / cm². Con el fin de aumentar la temperatura de la muestra en el compartimento del espectrofotómetro, se utilizó una celda de transmisión de calor marca Pike Technologies. La formulación se preparó como se mencionó en el apartado anterior. Después se aplicó una gota de la formulación sobre una pieza circular de película de polipropileno con tratamiento superficial corona, de 3 cm de radio, el cual se cubrió con una pieza idéntica de la película, formando un sándwich. Este sándwich se colocó en la celda de transmisión de calor y después se calentó a 85 °C. La punta de la fibra óptica de una lámpara UV marca UVEX se colocó dentro del compartimento de muestras a un ángulo de 45 ° con respecto al laser de un espectrómetro Thermofisher modelo Nicolet 6700. Este espectrómetro tiene la capacidad de realizar barridos sucesivos en un tiempo determinado.

En este estudio se analizó la muestra a una velocidad de un espectro por segundo. La intensidad de la luz se midió con un radiómetro UV ProcessSupply Inc. Una vez que se estableció la temperatura, la lámpara UV se encendió al mismo tiempo que la lámpara de IR. La muestra se analizó por 600 segundos siguiendo los picos a 4475 cm⁻¹ correspondientes a los dobles enlaces y el pico a 4527 cm⁻¹ que corresponde a los grupos epoxi. La disminución de los perfiles de absorbancia se determinó utilizando el software *Series* de OMNIC. El sistema Tiol-Ene que incluye los agentes endurecedores ALA4 y el PTKMP fueron agregados en relaciones equimolares, mientras que el agente

fotoiniciador DMPA fue agregado una relación de 1% molar con respecto al PTKMP. Se añadió este sistema Tiol-Ene en una concentración de 40% molar con respecto a la resina epoxica.

Se obtuvieron los perfiles cinéticos de fotopolimerización. Por medio del software Series de OMNIC se obtuvo un perfil de la disminución de la absorbancia correspondiente a los picos de interés; cada punto de dicho perfil se transforma a cada punto de la gráfica de conversión contra tiempo de la ecuación (1):

$$\text{Conversión (x)} = \left[\frac{A_0 - A(x)}{A_0} \right] * 100 \quad (1)$$

En donde la conversión de (x) es la conversión a un tiempo determinado, A_0 es la absorbancia inicial del pico y $A(x)$ es la absorbancia a un tiempo determinado. Después de obtenerse las curvas de conversión contra tiempo de cada muestra, estas se promedian. La velocidad de polimerización (R_p) puede ser determinada a cualquier tiempo del experimento a partir de la pendiente de la curva cinética, mostrada en la ecuación (2):

$$R_p = [M]_0 \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

Donde R_p es la velocidad de fotopolimerización, $[M]_0$ es la concentración del monómero inicial; x_2 y es la conversión al tiempo 2 (t_2) y x_1 es la conversión al tiempo 1 (t_1).

Análisis de propiedades mecánicas por análisis dinámico mecánico (DMA)

Para las pruebas de DMA, se prepararon dos probetas de la formulación las cuales tenían las siguientes medidas: 40 mm × 10 mm × 2 mm en un molde de acero inoxidable. La formulación se preparó de acuerdo a la metodología mencionada anteriormente. El molde se colocó sobre otra placa de acero recubierta de teflón de las mismas medidas del molde y se sujetaron ambas con tornillos. Se prepararon las formulaciones y se agregaron al molde cuidando de esparcir adecuadamente la formulación líquida y evitando que se formen burbujas. Una vez lleno el molde se introdujo a la cámara de luz UV provisto de una lámpara de 300 W marca Fusion. Dentro de la cámara, la temperatura que se alcanzó por efecto del calentamiento de la lámpara fue de 85 °C. La intensidad de la radiación UV fue de 40 mW/cm².

Se mantuvieron las muestras dentro de la cámara por espacio de 10 minutos y después se dejaron enfriar las muestras. En el equipo de DMA TA Q500 para el análisis de las muestras, se empleó una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 15 μm. El análisis se realizó con velocidad de calentamiento de 5°C/min en un intervalo de 30°C a 150°C.

Determinación de la temperatura de curado por medio de DSC

Para conocer con exactitud la temperatura de curado de la formulación se hizo un análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), que consistió en someter nuestra mezcla a una rampa de calentamiento de 0 a 200 °C con un incremento de temperatura de 5 °C/min.

Resultados y Análisis

El objetivo principal de este estudio fue desarrollar un método más rápido y eficiente que los que se usan convencionalmente para obtener las espumas rígidas epoxicas. En estos métodos se agrega a la resina epoxica el agente de curado de tipo poliamina y el agente espumado y se cura por varias horas a temperaturas entre 150 °C y 180 °C. En el método de fotopolimerización reportado en este estudio fue posible obtener espumas epoxicas rígidas en solo 10 minutos al irradiar con luz UV de intensidad de 40 mW/cm² y una temperatura de 85 °C. La reactividad del sistema epoxi/tiol-ene se midió cuantitativamente por medio de espectroscopía de FTIR en tiempo real (RT-FTIR).

En esta técnica se mide la disminución de la absorbancia de cierto grupo funcional en este caso del grupo epóxido de la resina DGEBF, de los dobles enlaces del ALA4 y de los grupos tiol del PTKMP. Al irradiar la muestra directamente en el compartimiento del espectrómetro de FTIR con una lámpara de luz UV, se induce la fotopolimerización de la resina epoxica lo que resulta en la disminución de la absorbancia de los grupos funcionales antes mencionados, en función del tiempo. En este caso, se observó que la banda de los dobles enlaces se observó a 4475 cm⁻¹, los epóxidos se encontraron a 4527 cm⁻¹ y los grupos tiol a 5240 cm⁻¹, como se observa en la Figura 2. En esta figura se observan los espectros de NIR de la formulación antes (línea azul) y después de ser fotopolimerizada (línea roja). Como se puede ver, las bandas de absorción de los grupos funcionales se ven bien resueltos.

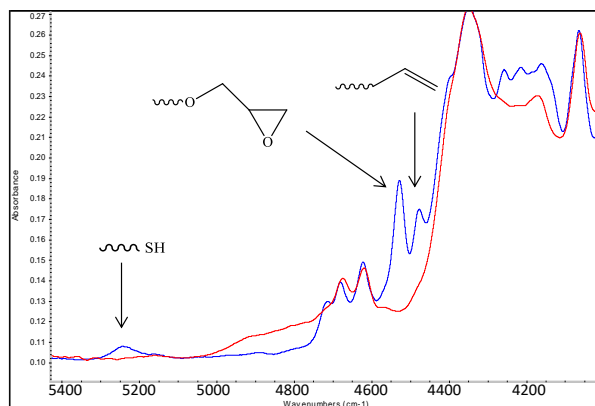


Figura 2. Espectros de IR de la formulación de DGEBF con 40 % del sistema tiol-ene antes (línea azul) y después de ser fotopolimerizada (línea roja).

Después de procesar los perfiles de decaimiento de la absorbancia de los grupos epóxido en el software Series, se obtuvo una gráfica de conversión vs tiempo la cual se muestra en la Figura 3. Se puede observar que la conversión de los grupos epóxido de la resina DGEBF de la formulación al ser irradiados con luz UV alcanzó 75 % en los primeros dos minutos de irradiación y 92 % al tercer minuto, alcanzando una conversión final de 98 % después de 10 minutos de irradiación. Esto implica una alta reactividad del sistema fotocurable epoxi/tiol-ene. Esto se ha atribuido a la presencia de varias especies iniciantes como los grupos diamina terciaria, grupos tiolato y grupos politioeteres. En la Figura 4 se muestra el mecanismo de este tipo de fotopolimerización.

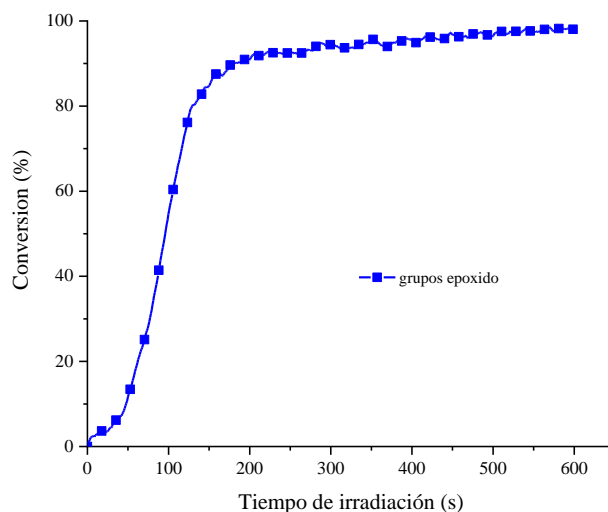


Figura 3. Grafica de conversión contra tiempo de los grupos epóxido del sistema epoxi/tiol-ene usando DGEBF, y el sistema tiol-ene al 40% molar (ALA4:PTKMP:DMPA 1:1:0.01) a85 °C y 40 mW/cm2 de intensidad de luz UV.

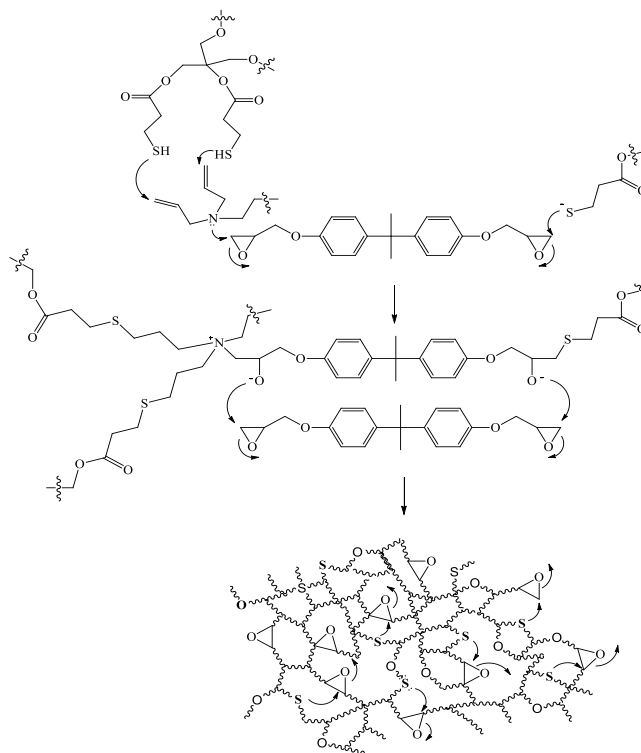


Figura 4. Mecanismo de la fotopolimerización epoxi/tiol-ene.

Análisis

La basicidad de las aminas terciarias promueve por un lado la homopolimerización de apertura del anillo epoxico del resina DGEBF y por otro lado también puede reaccionar para arrancar el protón de los grupos tiol del PTKMP, por medio de una reacción acido-base generando tiolatos, los cuales también pueden inducir la reacción de polimerización por apertura de anillo de la resina epoxica. Los grupos tiol también pueden a su vez reaccionar con los dobles enlaces del agente de curado ALA4 por medio de una reacción tiol-ene para generar politioéteres. Entonces proceden simultáneamente la polimerización anionica de la resina epoxica para generar poliéteres y por otro lado la fotopolimerización tiol-ene para generar politioéteres. Estos resulta en la generación de una red entrecruzada de tipo poliéter-politioéter. La obtención de la espuma epoxica en solo diez minutos representa una ventaja tecnológica en comparación con los procesos convencionales térmicos, principalmente en lo que se refiere al ahorro en energía ya que estos requieren de altas temperaturas por periodos prolongados de tiempo.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades observadas de las espumas obtenidas. Estas propiedades dependen de la composición y densidad de la formulación, así como de la concentración del agente espumante. Se puede observar en primer lugar que la densidad de la espuma fue de 750 Kg/m³. Este valor de densidad nos indica que es una espuma compacta y con tamaños de poros relativamente pequeños, lo cual se puede confirmar al observar en la Figura 5 la textura de la espuma epoxica obtenida. Se puede observar en la Figura 5a que la parte superior de la probeta está ligeramente abultada por efecto de la salida del gas liberado durante la descomposición del BSH. En la micrografía SEM 5b se pueden ver los poros con morfología ovalada los cuales presentan un tamaño de 100 a 250 micras.

Tabla 1. Propiedades físicas, térmicas y mecánicas de la espuma epoxica obtenida del sistema epoxi-tiol-ene.

Muestra	Densidad (Kg/m ³)	Modulo (MPa)	Tg (°C) (DMA)	Temp curado (DSC) (°C)	Resistencia al impacto (J/mm)
Espuma con 40 % molar Tiol-ene	750	350	58	85 °C	12.5

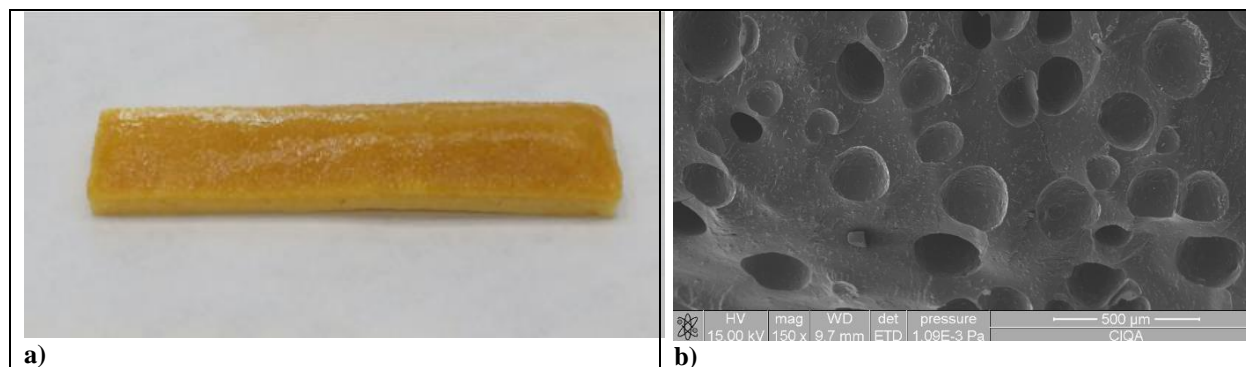


Figura 5. Fotografía del tipo de probetas obtenidas (a) así como micrografía SEM de la misma probeta (b)

El tamaño pequeño obtenido de los poros se debe a que la viscosidad fue relativamente baja (1050 cps) lo que permite el flujo de los gases liberados, sin tanta oposición. Viscosidades altas de la formulación fotocurable resultan en tamaños de poro de 800 micras (Acosta y colaboradores, 2017). Los análisis de las propiedades mecánicas y viscoelásticas de las espumas obtenidas fueron realizados por medio de DMA obteniendo tanto el modulo complejo de la espuma así como su temperatura de transición vítrea (T_g) la cual es la temperatura a la cual un polímero se reblandece. Se encontró que el modulo elástico de esta espuma fue de 350 MPa el cual es un valor alto en comparación con valores reportados en la literatura para espumas epoxicas (Hajimichael y colaboradores, 1986).

La T_g de esta espuma epoxica fue de 58 °C; esto implica que a esta temperatura la estructura celular de la espuma puede tener más movilidad a nivel molecular y sirve como parámetro para establecer hasta que temperatura puede operar esta espumas en una determinada aplicación sin perder sus propiedades.

Conclusiones

En el pasado, se han realizados estudios de curado térmico de la formulación fotocurable utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Al correr la muestra calentando a 5 °C/min hasta 150 °C se encontró un pico exotérmico a 85 °C, lo que nos indica que es necesario calentar la mezcla hasta esta temperatura para que la mezcla solidifique para formar las redes interpenetradas poliéter-politioéter. Este valor sirvió de base para establecer las condiciones de curado durante la fotopolimerización.

Así mismo, se han realizado estudios de resistencia al impacto con probetas de ensayo de las espumas rígidas obtenidas, encontrando que estas presentaban valores de 12.5 J/mm el cual si se compara contra un valor de 8.2 J/mm de una espuma rígida epoxica convencional curada térmicamente, implica que la espuma fotocurada presenta mejores propiedades de tenacidad, es decir que soporta mejor el impacto de una determinada fuerza sin fracturarse. Esto se debe a la presencia de los politioeteres derivados de la fotopolimerización concurrente tiol-ene. Estos politioeteres son especies flexibles que le dan una mayor movilidad a la red interpenetrada y permiten absorber de una mejor manera el impacto antes de producirse la fractura de la probeta.

Se conoce que una de las principales desventajas los polímeros entrecruzados derivados de las resinas epoxicas es precisamente su alta fragilidad lo que induce fácilmente fracturas al ser sometidos a esfuerzos mecánicos. Por la misma razón es necesario agregar un agente flexibilizante a las redes entrecruzadas de los polímeros entrecruzados de las resinas epoxicas que pueden ser hules líquidos, o diepoxidos con una cadena de óxido de etileno, etc.

Recomendaciones

Estas espumas rígidas epoxicas fotocurables podrían encontrar potencial aplicación en industrias como la automotriz, aeroespacial y de embalaje. También podrían emplearse para fabricar turbinas, tablas para surfear, paneles interiores de aviones, así como para el encapsulamiento de componentes electrónicas de tarjetas madre.

Referencias

- Ashida K.; Iwaski, K.; *Thermosetting Foams, en Handbook of Plastic Foams*, Ed.A.H. Landrock, Noyes Publication, Park Ridge, N.J. **1995**
- Acosta Ortiz, R.; García Valdez, A.E.; Navarro Tovar, A.G.; Hilario de la Cruz, A.A.; González Sánchez, L.F.; Trejo García, J.H.; Espinoza Muñoz, J.F.; Sangermano, M.; Development of an hybrid epoxy-amine/thiol-ene photocurable system *J Polym Res*, **2014**, 21, 504
- Acosta Ortiz, R.; Garcia Valdez, A.E.; Sangermano, M.; Hilario de la Cruz A.A.; Aguirre Flores, R.; Espinoza Muñoz, J.F.; Comparison of the Performance of Two Bifunctional Curing Agents for the Photopolymerization of Epoxy Resins and the Study of the Mechanical Properties of the Obtained Polymers *Macromol. Symp.* **2015**, 358, 35–40.
- Acosta Ortiz, R.; Garcia Valdez, A.E.; Rodríguez Ramos, Z.X.; Acosta Berlanga, O.; Aguirre Flores, R.; Mendez Padilla, M.G.; Espinoza Munoz, J.F.; Development of rigid toughened photocurable epoxy foams *J. Polym. Res.*, **2017**, 24, 110
- Hajimichael, M., Lewis, A., Scholey, D., & Simmonds, C. *Investigation and Development of Epoxy Foams. Brit. Polym. J.* **1986** 18(5), 307–311

Notas Biográficas

El Dr. Ricardo Acosta Ortiz es investigador nivel II en el SNI. Realizó su doctorado en el Manchester Metropolitan University en Manchester Inglaterra en 1995. Posteriormente, realizó una estancia sabática en el Rensselaer Polytechnic Institute en Troy, NY en el año 2000 en el área de fotopolimerizaciones catiónicas. Actualmente cuenta con más de 55 publicaciones en esta área.

La M.C. Aída Esmeralda García Valdez estudió su licenciatura en Química en la Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC. Realizó su maestría en la Universidad Autónoma de Nuevo León y actualmente es investigadora asociada en el Centro de Investigación en Química Aplicada en Saltillo, Coahuila. Es coautora de 32 artículos científicos indizados