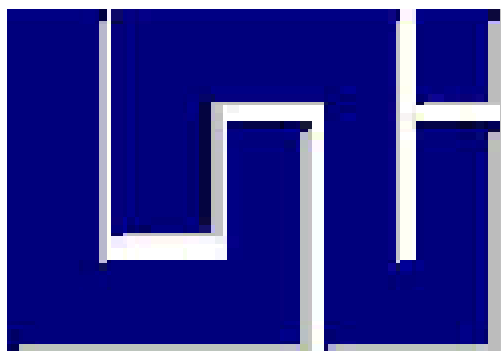


Mon
660.2844
C413
2008

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DESARROLLO DE UNA FORMULACION FOTOCURABLE DE TIPO
TIOL/ENE A PARTIR DEL ACEITE DE SOYA TIONADO.**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. Rosa Argentina Cerda Umaña.

PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:

Dr. Ricardo Acosta Ortiz.

Saltillo, Coahuila, Agosto de 2008.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por haberme dado vida, salud y sabiduría para culminar mis estudios universitarios.

A mi madre, Regina, por el gran amor que siempre me ha dado y por el esfuerzo que hizo para darme estudios universitarios.

A mi abuelita Rosita, por toda la ayuda que siempre me ha brindado.

A Luís Manuel, por apoyarme en todo lo que hago.

Al Dr. Ricardo Acosta, por haber compartido conmigo sus amplios conocimientos, por su paciencia y por la confianza que me brindó.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por haberme dado la oportunidad de realizar mi tesis de graduación en sus instalaciones y por todo el apoyo brindado durante mi estancia en México.

Desarrollo de una formulación fotocurable de tipo Tiol/Ene a partir del Aceite de Soya Tionado.

A mi querida madre, ***Regina***.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se reportan los resultados de los experimentos que se encaminaron para la formulación de polímeros fotocurables de tipo tiol/ene a partir del aceite de soya. En estas pruebas se buscó primeramente la tionación del aceite de soya utilizando para tal fin el ácido tioacético. La Tionación consiste en la incorporación del grupo tioacetato en el aceite de soya. De las diferentes combinaciones hechas, las condiciones que resultaron más favorables fueron: medio básico, reflujo con tolueno y como iniciador de reacción, el peróxido de benzóilo. Una vez ocurrida la tionación, el siguiente objetivo era liberar el grupo tiol del grupo acetato utilizando metanol con el fin de que se diera una transesterificación obteniéndose el tiol y acetato de metilo. Se encontró que las mejores condiciones para lograr la hidrólisis del aceite tionado se observaron cuando se hizo reaccionar directamente el aceite tionado con metanol, en medio básico, a reflujo con tolueno, usando atmósfera inerte de nitrógeno. No obstante, se deseaba que la molécula no se hidrolizase por completo, sin embargo al reaccionar con el metanol, se encontró que se hidrolizaron tanto el grupo tioacetato como los grupos ésteres. Al pasar a la siguiente etapa, que es la fotopolimerización en conjunto con un compuesto de tipo ene, se obtuvieron polímeros de tipo semisólido por la naturaleza de cadena alquílica larga que puede actuar como plastificante reduciendo la temperatura de transición vítrea. Si no se hubieran hidrolizado los grupos éster se hubiesen obtenido polímeros más sólidos ya que inducirían entrecruzamiento al reaccionar con las moléculas con dobles enlaces. Al tener una mezcla de ésteres metílicos estos no están conectados entre sí como sería el caso de los triglicéridos tionados y por lo tanto la reacción de entrecruzamiento no se da en el mismo nivel. Para inducir un nivel más alto de entrecruzamiento se utilizaron monómeros di y trifuncionales como el trialilcianurato (CN) y el 1,6-hexanodiol diacrilato (HDDA), en ambos casos se utilizó como fotoiniciador 2,2 Dimetoxi-2-Fenil- Acetofenona (DMPA). Al fotopolimerizar la mezcla del aceite tionado con el CN en una relación de 1: 2 M se obtuvieron polímeros de tipo semisólido tal y como se esperaba, sin embargo al aumentar la relación de CN se obtuvieron polímeros rígidos y translúcidos. Al realizar la fotopolimerización usando la relación de 1:3 M de aceite de soya con HDDA se obtuvo un polímero sólido, flexible y transparente.

CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN.	- 7 -
II.	OBJETIVOS.	- 9 -
	i. Objetivo general.	- 9 -
	ii. Objetivos Específicos.	- 9 -
III.	MARCO TEÓRICO.	- 10 -
	i. Los Aceites Vegetales.	- 10 -
	ii. Aceite de Soya	- 11 -
	iii. Reacciones de Fotopolimerización	- 11 -
	iv. Fotopolimerización de tipo radical	- 11 -
	v. Tipos de fotoiniciadores.	- 12 -
	vi. Fotopolimerizaciones de Tipo Tiol/Ene	- 14 -
	vii. Aplicaciones de sistemas Tiol/Ene	- 14 -
	viii. Mecanismos de Reacciones Tipo Tiol/Ene.	- 14 -
	ix. Fotopolimerización Catiónica de Aceites vegetales	- 16 -
	x. Pirometría Óptica	- 17 -
IV.	HIPÓTESIS.	- 19 -
V.	PARTE EXPERIMENTAL	- 20 -
	i. Reactivos.	- 20 -
	ii. Estructuras químicas de algunos de los reactivos utilizados en este trabajo.	- 21 -
	iii. Materiales y Equipos.	- 23 -
	iv. Metodología.	- 24 -
	a. Reacción de Tionación del aceite de soya.	- 24 -
	b. Hidrólisis del aceite de soya tionado.	- 25 -
	c. Evaluaciones de Fotopolimerización.	- 26 -
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	- 27 -
	i. Tionación del aceite de soya.	- 27 -
	ii. Hidrólisis del Aceite de Soya Tionado.	- 33 -
	iii. Fotopolimerizaciones utilizando el aceite de soya tionado con el trietil cianurato (CN).	- 37 -
	iv. Fotopolimerizaciones de Aceite de Soya Tionado con 1, 6 Hexanodioldiacrilato (HDDA).	- 39 -
	v. Fotos de Polímeros obtenidos	- 40 -
	vi. Costos de Polímeros.	- 41 -
VII.	CONCLUSIONES.	- 42 -
VIII.	RECOMENDACIONES	- 43 -
IX.	BIBLIOGRAFÍA.	- 44 -

LISTA DE FIGURAS, TABLAS Y GRÁFICAS.

Gráficas.

- Gráfica 1.** Curvas de Pirometría Óptica de distintas formulaciones de Aceite de Soya Hidrolizado con Trialilcianurato..... - 38 -
Gráfica 2. Comparación entre curvas de Pirometría óptica a diferentes combinaciones molares de aceite de soya con HDDA. - 39 -

Tablas.

- Tabla 1:** Distribución de los ácidos grasos en varios aceites vegetales. - 10 -
Tabla 2: Condiciones de experimentación para la tionación de Aceite de Soya. - 31 -
Tabla 3: Relación de áreas de los picos a 1736 y 1687 cm^{-1} - 32 -

Figuras.

- Figura 1.** Dimetoxifenilacetofenona (DMPA) Fotoiniciador de tipo I. - 12 -
Figura 2. Benzofenona Fotoiniciador Tipo II sistema bimolecular de fotoiniciación. ... - 13 -
Figura 3. Mecanismo de fotopolimerización de tipo radical. - 13 -
Figura 4. Mecanismo de Fotopolimerización de tipo Tiol/Ene. - 14 -
Figura 5. Proceso de epoxidación y fotopolimerización catiónica de aceites vegetales epoxidados. - 16 -
Figura 6. Esquema del Pirómetro Óptico Utilizado..... - 17 -
Figura 7. Ejemplo del tipo de graficas obtenidas con el pirómetro óptico. - 18 -
Figura 8. Estructura del Aceite de Soya. - 21 -
Figura 9. 1,6-hexanodiol diacrilato (HDDA). - 21 -
Figura 10. Trialil Cianurato. - 21 -
Figura 11. Pentaeritritol Tetrakis (3-Mercaptopropionato) (PETKMP). - 22 -
Figura 12. 2,2 Dimetoxi-2-Fenil- Acetofenona (DMPA). - 22 -
Figura 13. Sistema de reacción para Tionación de aceite de soya..... - 24 -
Figura 14. Espectro de Infrarrojo del Aceite de soya. - 27 -
Figura 15. Espectro de Infrarrojo del Aceite de Soya después de haber sido tionado. . - 28 -
Figura 16. Reacción de Tionación del Aceite de Soya. - 29 -
Figura 17. Comparación de espectros de RMN del aceite de soya antes y después de la tionación..... - 30 -
Figura 18. Espectro de Infrarrojo del Aceite de Soya hidrolizado. - 34 -
Figura 19. Reacción de Hidrólisis del Aceite de soya. - 35 -
Figura 20. Ésteres metílicos obtenidos en la reacción de hidrólisis. - 36 -
Figura 21. Comparación de espectros de RMN del aceite de soya tionado y después de haber sido hidrolizado..... - 37 -
Figura 22: Polímero obtenido a partir de formulación Aceite de Soya Tionado – Trialilcianurato (AS-CN). - 40 -
Figura 23: Polímeros obtenidos a partir de formulación Aceite de Soya Tionado – 1,6 Hexanodiol diacrilato (AS-HDDA). - 40 -

I. INTRODUCCIÓN.

En los últimos 40 años, el área de las fotopolimerizaciones ha evolucionado de tal manera que ha pasado de ser un objeto de interés puramente científico hasta ser un elemento primordial en la sociedad moderna, ya que ha encontrado múltiples aplicaciones industriales. En esta técnica de polimerización se hace reaccionar un monómero en presencia de un compuesto que al absorber luz ultravioleta o visible genera especies reactivas que inducen la polimerización del monómero. La rapidez con que se llevan a cabo las fotopolimerizaciones (milisegundos a segundos) ha permitido que esta técnica se adapte fácilmente a procesos industriales en los cuales se requiere llevar a cabo producción en serie de ciertos artículos. Entre estos procesos se puede mencionar la fabricación de circuitos electrónicos, de recubrimientos tanto para papel, metales y plásticos, así como en holografía y resinas para oclusiones dentales. También se usa en la fabricación de CDs y DVDs, en tintas fotocurables para empaque, adhesivos, fabricación de lentes de contacto, modificación de superficies y en estereolitografía ¹. Los recubrimientos fotocurables se encuentran presentes en computadoras, teléfonos celulares, tarjetas bancarias y telefónicas. Así mismo se usan en la fabricación de muebles para darles un acabado brillante y lustroso. También se aplican en aparatos electrodomésticos y en la fabricación de papel brillante para revistas. Además casi la totalidad de las tintas usadas para el empaque de alimentos y bebidas enlatadas son fotocurables ².

Las fotopolimerizaciones se implementaron a nivel comercial desde los años 70 y desde entonces estos procesos han ido evolucionando constantemente adaptándose a las mejoras tecnológicas experimentadas en ese tiempo como por ejemplo, las lámparas UV cada vez son más eficientes y baratas. También se han desarrollado nuevos tipos de fotoiniciadores con una mejor compatibilidad entre la absorción del fotoiniciador y la emisión de la lámpara resultando en fotopolimerizaciones más rápidas y con niveles más altos de conversión. También se han desarrollado nuevos monómeros con propiedades “a la medida”.

Actualmente, la crisis del petróleo ha venido obligando tanto a las industrias como a los usuarios finales a buscar nuevas alternativas al uso de productos derivados de este hidrocarburo. Es por eso que el aprovechamiento de los recursos naturales renovables se ha convertido en una de las principales prioridades en la actualidad.

El empleo de fuentes naturales como materias primas para la producción de polímeros es una de las alternativas más viables para sustituir al petróleo. Dentro del área de las fotopolimerizaciones ya se han empleado varios tipos de materiales renovables como materias primas para la preparación de materiales plásticos, podemos mencionar terpenos ³, azúcares ⁴, compuestos ricínicos ⁵ y aceites vegetales ⁶, entre otros.

Dentro de estos materiales naturales, los aceites vegetales se han convertido en una opción interesante para producir polímeros debido su bajo costo y disponibilidad en el mercado. Se han realizado diferentes estudios ^{7,8} en donde se llevan a cabo las modificaciones químicas necesarias para utilizar aceites naturales como monómeros en la producción de materiales poliméricos.

Además del uso en el sector alimenticio, los aceites son usados ampliamente en las producciones de recubrimientos, tintas, plastificantes, lubricantes y agroquímicos. Dentro del campo de los polímeros también se han utilizado como aditivos para mejorar las características de diferentes polímeros, así como también para la obtención de polímeros biodegradables.

En este trabajo de tesis se modificó el aceite vegetal de soya para introducir grupos tiol dentro de la estructura química del aceite con el fin de utilizar este aceite como monómero para fotopolimerizaciones de tipo Tiol/Ene. El aceite de soya se hizo reaccionar primeramente con el ácido tiolacético para introducir grupos tioacetato los cuales fueron posteriormente hidrolizados para obtener el aceite con grupos tiol. Una vez obtenido este aceite modificado se hizo reaccionar con compuestos con dobles enlaces como el trialil cianurato y el 1,6-hexanodioldiacrilato obteniendo los correspondientes polímeros.

II. OBJETIVOS.

i. Objetivo general.

- a.** Obtener monómeros, a partir del aceite de soya, que puedan ser fotopolimerizados por el método de polimerización Tiol/Ene.

ii. Objetivos Específicos.

- a.** Encontrar las condiciones óptimas para introducir el grupo tiol en las moléculas del aceite de soya, utilizando para este fin Ácido Tiolacético.
- b.** Encontrar las condiciones óptimas para hidrolizar las moléculas del aceite de soya, que ya contiene grupos tiol en su estructura.
- c.** Aplicar el método de fotopolimerización por luz UV al aceite de soya tionado con el fin de obtener polímeros.

III. MARCO TEÓRICO.

i. Los Aceites Vegetales:

Los aceites naturales se derivan de las plantas y se encuentran en abundancia en todo el mundo. Están compuestos de moléculas de triglicéridos que constan de tres ácidos grasos unidos al glicerol.⁹

La mayoría de los aceites comunes contienen ácidos grasos que varían en longitud de la cadena alifática, desde 14 hasta 22 carbonos. Los triglicéridos pueden presentar hasta tres dobles enlaces por funcionalidad de ácido graso. En la tabla 1⁹ se muestra la distribución de ácidos grasos en diferentes tipos de aceites vegetales

Ácido Graso	# C : # DE	Aceite de Maíz	Aceite de Linaza	Aceite de Soya
Mirístico	14:1	0.1	0.0	0.1
Palmítico	16:0	10.9	5.5	11.0
Palmitoléico	16:1	0.2	0.0	0.1
Margarínico	17:0	0.1	0.0	0.0
Esteárico	18:0	2.0	3.5	4.0
Oleico	18:1	25.4	19.1	23.4
Linoléico	18:2	59.6	15.3	53.2
Linolénico	18:3	1.2	56.6	7.8
Arachídico	20:0	0.4	0.0	0.3
<i>Behénico</i>	22:0	0.1	0.0	0.1

Tabla 1: Distribución de los ácidos grasos en varios aceites vegetales.

ii. Aceite de Soya:

De estos aceites, el aceite de linaza es el que tiene mayor cantidad de dobles enlaces, seguido del aceite de maíz, dejando al aceite de soya en último lugar, no obstante, el aceite de soya es comercialmente mucho más barato que los otros dos aceites. Dado que el aceite de soya contiene Ácido Linoléico el cual posee dos dobles enlaces en su cadena, en un porcentaje de 53.2%, lo convierte en un candidato viable para utilizarlo como materia prima en la preparación de polímeros.

El aceite de soya (o soja) es un aceite vegetal que procede del prensado de la soja (*Glycine max*). Está compuesto por una mezcla de distintos ácidos grasos, entre los cuales, los principales son el ácido palmítico, esteárico (ambos saturados), linoléico y linolénico (ambos insaturados).

Una de las principales características del aceite de soya es poseer moléculas de cadena larga de 13 a 16 enlaces lo cual le da muy buenas propiedades para el uso industrial: el biodiésel obtenido del aceite de soya se obtiene con relativa sencillez separándole de un 10% de glicerina; además, con aceite de soya es posible elaborar —aparte de combustibles— plásticos.

iii. Reacciones de Fotopolimerización:

Las fotopolimerizaciones son reacciones químicas de polimerización en las cuales los centros activos, ya sean radicales libres o iones, se producen por una reacción fotoquímica. Una vez que se generan estos centros activos reaccionan con los monómeros generando cadenas en crecimiento hasta formar un polímero.

Tradicionalmente las fotopolimerizaciones más comunes se dividen en dos grupos: fotopolimerizaciones radicáticas que usan monómeros vinílicos o acrílicos, y fotopolimerizaciones catiónicas en las cuales se usan monómeros epóxicos, éteres vinílicos y algunos heterociclos como derivados de tetrahidrofurano y oxetanos¹⁰.

iv. Fotopolimerización de tipo radical:

En la fotopolimerización radicática sucede una adición de radicales libres al doble enlace del monómero: primero la adición del radical libre generado con el iniciador y luego la adición de la molécula creciente del polímero.

Las fotopolimerizaciones radicáticas han sido estudiadas extensamente y en la actualidad son las que mayor participación tiene dentro de la industria de los recubrimientos fotocurables así como en electrónica. Para iniciar este tipo de fotopolimerizaciones se usan compuestos químicos generalmente del tipo cetona aromática que absorben luz UV y generan radicales libres al fotolizarse. Estos radicales libres primarios, al estar en contacto con monómeros con dobles enlaces generan una reacción en cadena de polimerización.

v. Tipos de fotoiniciadores:

De acuerdo a los mecanismos mediante los cuales se forman los radicales iniciadores, los fotoiniciadores de tipo radical se dividen generalmente en dos clases:

- a. **Tipo I:** Fotoiniciadores que sufren una división de enlace unimolecular bajo irradiación para producir radicales libres.
- b. **Tipo II:** Fotoiniciadores que sufren una reacción bimolecular donde los fotoiniciadores en su estado excitado interactúan con una segunda molécula (un coiniador) para generar radicales libres.

Los fotoiniciadores radicálicos por fragmentación (Tipo I), son compuestos cetoalquil aromáticos los cuales al ser irradiados con luz UV sufren la homólisis del enlace α al carbonilo para generar un radical benzoílo que es el responsable de la iniciación de la fotopolimerización radical.

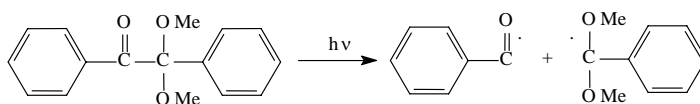


Figura 1. Dimetoxifenilacetofenona (DMPA) Fotoiniciador de tipo I.

En los sistemas bimoleculares de fotoiniciación (Tipo II), se usan cetonas aromáticas como la benzofenona, tioxantona, cumarinas, camfor, etc. las cuales al ser irradiadas con luz UV generan un diradical cetilo el cual es altamente reactivo y es capaz de extraer hidrógenos lábiles de un segundo compuesto, ya sea un alcohol secundario como el isopropanol o aminas terciarias con hidrógenos α al nitrógeno. Una vez que se extrae el átomo de hidrógeno se genera un radical secundario, el cual es la especie iniciante de la polimerización radical. Estos sistemas se ven influidos por la viscosidad del sistema ya que es necesario que ambas especies tengan movilidad. Este tipo de sistema es menos eficiente que el sistema de fragmentación¹¹.

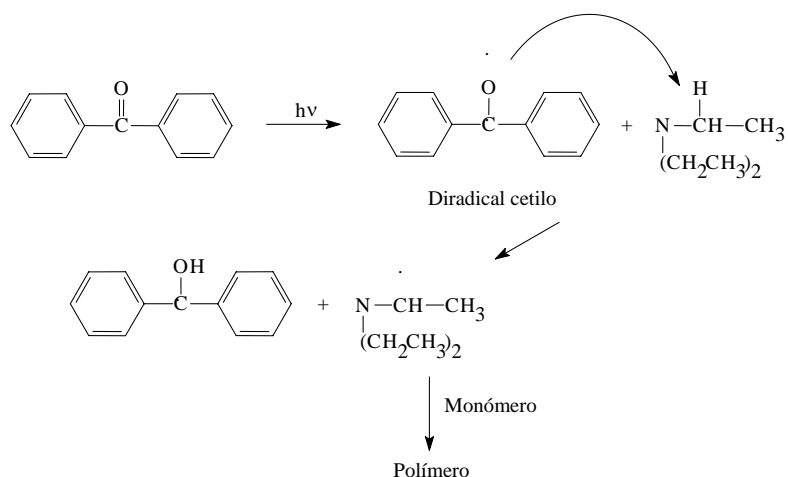


Figura 2. Benzofenona Fotoiniciador Tipo II sistema bimolecular de fotoiniciación.

Una vez que se generan los radicales iniciantes, la polimerización se da de la misma manera que una polimerización clásica con los pasos de propagación y terminación. (Ver figura 3).

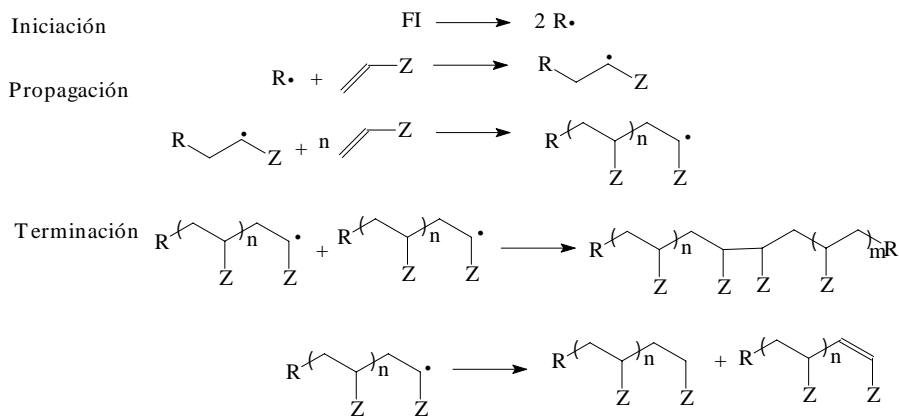


Figura 3. Mecanismo de fotopolimerización de tipo radical.

vi. Fotopolimerizaciones de Tipo Tiol/Ene:

Una variante de las fotopolimerizaciones de tipo radical lo representan las fotopolimerizaciones de tipo tiol-ene. En estos sistemas se hace reaccionar un compuesto que contiene el grupo tiol R-SH y un compuesto olefínico en relación estequiométrica, en presencia o ausencia de un fotoiniciador al ser irradiado con luz UV, obteniéndose materiales con excelentes propiedades físicas y mecánicas.¹²

vii. Aplicaciones de sistemas Tiol/Ene:

La fotopolimerización de sistemas tiol/ene ha encontrado una amplia gama de aplicaciones entre las cuales podemos mencionar las siguientes: recubrimientos para pisos, circuitos electrónicos, adhesivos, recubrimientos para cables, recubrimientos para fibras ópticas y en la fabricación de platos de impresión, solo para mencionar algunos ejemplos¹³. Este tipo de sistemas empezó a tener aplicaciones industriales a partir de los años setentas¹⁴.

Investigaciones posteriores han demostrado que estos sistemas presentan ventajas sobre los sistemas acrílicos que son más ampliamente usados en aplicaciones industriales, sobre todo en el nivel de conversión cuando se usan monómeros multifuncionales.¹⁵ Además, también se obtiene una densidad de entrecruzado altamente uniforme.¹⁶

viii. Mecanismos de Reacciones Tipo Tiol/Ene:

El mecanismo por el cual se realizan las polimerizaciones de tipo tiol/ene se muestra en la figura 4:

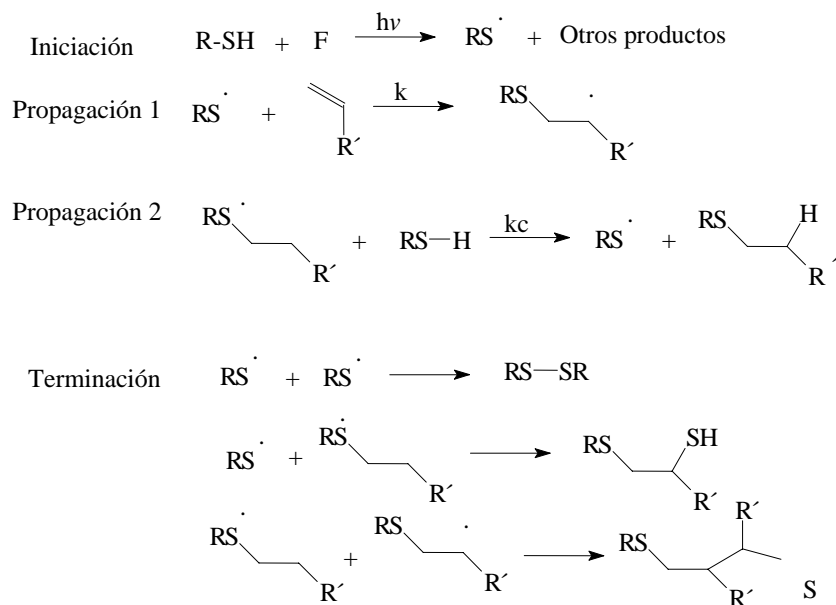


Figura 4. Mecanismo de Fotopolimerización de tipo Tiol/Ene.

Al irradiar con luz UV, el fotoiniciador se fragmenta para formar radicales libres, y estos radicales pueden reaccionar con el átomo de hidrógeno del tiol, el cual es muy lábil y puede ser fácilmente extraído. Esto resulta en la formación de un radical tiil. Este radical puede reaccionar con un alqueno por medio de una reacción de adición generando un nuevo radical. Este radical secundario puede extraer nuevamente el átomo de hidrogeno del tiol para regenerar el radical tiil. Esto resulta en una reacción en cadena en el cual en cada ciclo se forman nuevos radicales tiil hasta que se consume todo el alqueno. La terminación en esta polimerización se da por la colisión de radicales libres ¹⁷.

Una de las grandes ventajas de los sistemas tiol/ene es que casi cualquier tipo de alqueno puede sufrir este tipo de polimerización. Se ha encontrado que entre mayor densidad electrónica presente el doble enlace del alqueno, éste reaccionara más rápidamente con el tiol. La funcionalidad del tiol también influye sobre la velocidad de polimerización: se ha encontrado que los mercaptopropionatos reaccionan más rápido que los mercaptoacetatos y estos, más rápido que los alquiltioles simples ¹⁸.

Se han ensayado diferentes combinaciones de mezclas tiol con otros monómeros fotopolimerizables por radicales libres. La mezcla tiol-acrilato fue reportada por Gush y Ketley ¹⁹ en 1978. Se encontró que esta mezcla polimeriza rápidamente y se pueden formar tanto copolímeros del acrilato con el tiol-acrilato, como homopolímeros acrílicos. Se observó que el acrilato polimeriza más rápido que el tiol-acrilato ya que el acrilato sufre tanto homopolimerización como copolimerización. Esta combinación fue especialmente interesante ya que la Tg del sistema se disminuye por la adición del tiol. Esto se atribuyó a que al agregar el tiol se disminuye la heterogeneidad en la matriz producida en la polimerización de puro hexanodiol diacrilato. Se desconoce la estructura de la red polimérica producida por la polimerización del tiol/acrilato, pero se observó que es diferente de la producida en la polimerización del acrilato difuncional; la densidad de entrecruzado es más homogénea cuando se emplea el tiol.

Lecamp y colaboradores ²⁰ realizaron una investigación en la cual estudiaron la fotopolimerización de un oligómero de tipo poliéter dimetacrílico con diferentes tipos de tioles. Se estudiaron los parámetros clásicos como intensidad de la luz, concentración del fotoiniciador y temperatura de la polimerización, usando técnicas en tiempo real como PhotoDSC y FT-IR. Ellos encontraron que al igual que en el estudio anterior, se daba una mezcla de homopolimerización y copolimerización con la conversión del metacrilato tres veces mas alta que la conversión del tiol. La Tg del polímero obtenido fue altamente dependiente de la concentración del tiol en la mezcla disminuyendo de 50 ° C para la película con puro metacrilato oligomérico a 8 ° C para la película obtenida con la mezcla estequiométrica del tiol y del metacrilato oligomérico. Debido al efecto de plastificación del tiol, la conversión del grupo metacrilato se incrementó de 62% del metacrilato puro a 95% para la mezcla con el tiol.

También se han estudiado otras combinaciones del tiol con otros monómeros, como los poliésteres insaturados y vinil éteres. Dado que el doble enlace de los vinil éteres es rico en electrones es un lógico candidato para un sistema tiol-ene. Decker ²¹ reportó que los tioles

reaccionan rápidamente con vinil éteres. Al ensayar una mezcla 2:1:1 etil-3-mercaptopropionato trimetilo 1 propano: trietilenglicol diviniléter: poliéter insaturado, se encontró que la velocidad de conversión de los grupos vinil éter es mucho mas rápida que la de los poliésteres insaturados. En otro trabajo de Jacobine y Woods²² se estudió el sistema norbornenos multifuncionales/tioles. Se reportaron velocidades de copolimerización ultrarrápidas debido a la relajación de la tensión angular durante la adición irreversible del radical tiil a los dobles enlaces del norborneno.

ix. Fotopolimerización Catiónica de Aceites vegetales:

Los aceites vegetales de soya, algodón y cártamo también han sido utilizados para preparar polímeros mediante el proceso de fotopolimerización catiónica²³. En este proceso es necesario llevar a cabo la epoxidación de los dobles enlaces del aceite vegetal utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y un catalizador de transferencia de fase en ausencia de solventes (ver figura 5).

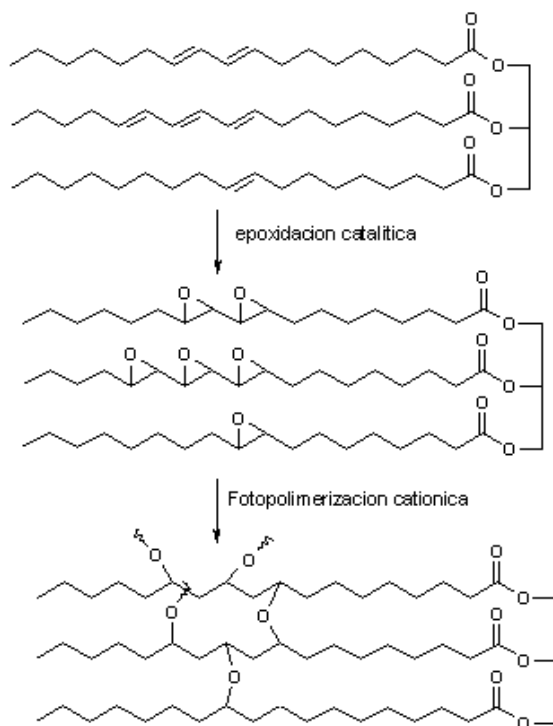


Figura 5. Proceso de epoxidación y fotopolimerización cationica de aceites vegetales epoxidados.

Como catalizador de transferencia de fase se usó el peroxifosfotungstato. Una vez epoxidado el aceite vegetal este se irradia con luz UV en presencia de sales de diarylodonio como fotoiniciadores cationicos. Se obtienen materiales entrecruzados con excelentes propiedades físicas y mecánicas. Estos materiales han encontrado aplicación para la fabricación de tubería para conducir agua potable y drenaje. También se usan como recubrimientos para madera y metales.

x. Pirometría Óptica:

La técnica de Pirometría óptica es una nueva técnica de análisis desarrollada por Crivello y colaboradores^{24,25}, en la cual se determina el perfil de temperaturas desarrollado durante una fotopolimerización.

Es bien conocido que las fotopolimerizaciones son eventos exotérmicos y en algunos casos se pueden alcanzar temperaturas de hasta 250 ° C. Esta técnica consiste en utilizar un termómetro de rayos infrarrojos con conexión análoga a computadora; el haz infrarrojo se alinea perpendicularmente a la muestra. También se usa una fuente de luz UV cuyo haz de luz está dirigido por fibra óptica. La salida de esta fibra se dirige hacia la muestra a un ángulo de 45° (ver figura 6). Después de un período (20 s) de aclimatación de la muestra se enciende la lámpara y se registra el incremento en la temperatura desarrollado por la fotopolimerización. Dependiendo de qué tan rápida y eficiente se lleve a cabo la fotopolimerización, se puede tener un pico muy agudo a tiempos cortos de irradiación para fotopolimerizaciones con velocidades altas de polimerizaciones y conversiones altas o un pico a tiempos largos y en forma de meseta para fotopolimerizaciones ineficientes.

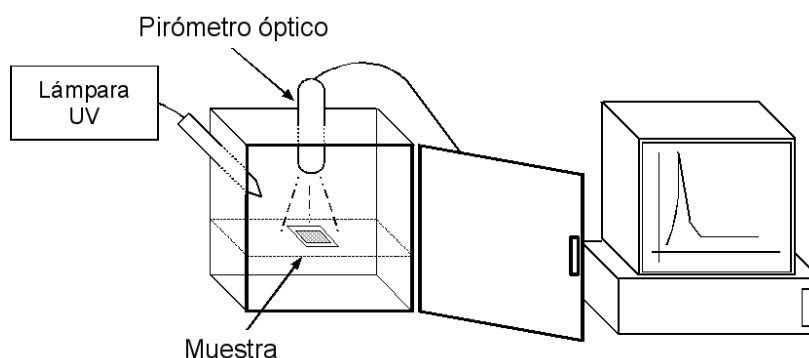


Figura 6. Esquema del Pirómetro Óptico Utilizado.

A manera de ejemplo se ha introducido la figura 7 de la referencia antes citada²⁴. En esta gráfica se puede observar el comportamiento de diferentes sistemas fotocurables de tipo radical. En este estudio se utilizó el fotoiniciador Irgacure 184 (benzoin-1-ciclohexanol) a una intensidad de luz de 400 mJ/cm². Es posible observar los diferentes grados de reactividad de los sistemas estudiados. Por ejemplo entre más definido y agudo sea el pico obtenido, así como la mayor temperatura alcanzada, mejor será el desempeño de la fotopolimerización. En esta gráfica se observa que el pico para el sistema DEGDA es el que alcanzó mayor temperatura la cual es bastante alta (250 °C) y el pico se ve razonablemente agudo y definido, mientras que en el caso opuesto, en el pico para el sistema EGDMA se observa que hay un período de inducción de hasta 30 segundos y el pico se ve muy extendido y con una temperatura máxima de 110 °C.

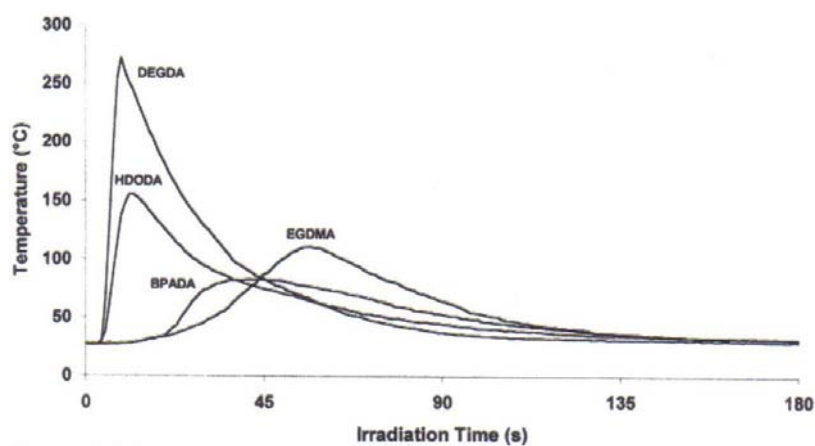


Figura 7. Ejemplo del tipo de graficas obtenidas con el pirómetro óptico.

Se puede decir que esta técnica de análisis resulta bastante sencilla y barata y puede ser muy útil para evaluar y comparar el desempeño de diferentes sistemas fotocurables.

IV. HIPÓTESIS.

Es posible obtener polímeros a partir del aceite de soya modificado químicamente para introducir grupos tiol, mediante la polimerización fotoiniciada de tipo Tiol/Ene.

V. PARTE EXPERIMENTAL.

i. Reactivos.

- ◆ Aceite de Soya, Marca Nutrioli, comprado en Supermercado Soriana.
- ◆ Ácido Tiolacético (CH_3COSH), 96% de pureza. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ Peróxido de Benzoílo ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$), 70% de pureza. Sólido. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ Hidróxido de Sodio (NaOH), 97% de pureza. Hojuelas. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ Sulfato de Sodio Anhidro (Na_2SO_4), 99% de pureza. Sólido granular. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ Ácido Clorhídrico (HCl). Proveedor Fisher Scientific.
- ◆ Metanol (CH_3OH), 99.96% de pureza. Proveedor J.T. Baker.
- ◆ Cloroformo (CHCl_3), 99.8 % de pureza. Proveedor Jalmex.
- ◆ Tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 99.9% de pureza. Líquido. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ 2,2 Dimetoxi-2-Fenil- Acetofenona (DMPA), 99% de pureza. Sólido. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ Pentaeritritol Tetrakis (3-Mercaptopropionato) ($\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_4$), 97% de pureza. Líquido. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ Trialil Cianurato ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$), 98% de pureza. Sólido. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ 1,6 Hexanodioldiacrilato ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$), 80% de pureza. Líquido. Proveedor Aldrich Chemical Company.
- ◆ Agua Destilada (H_2O).
- ◆ Papel Filtro Whatman No 40.

ii. Estructuras químicas de algunos de los reactivos utilizados en este trabajo.

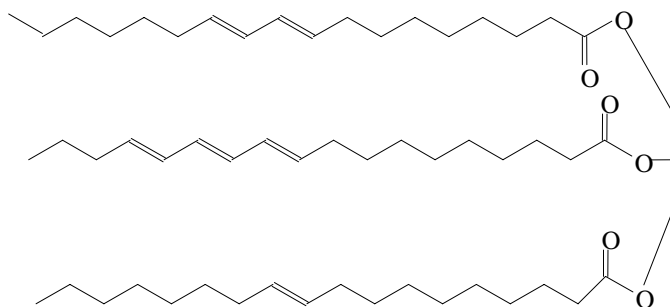


Figura 8. Estructura del Aceite de Soya.

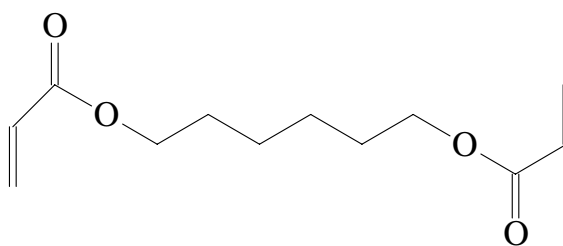


Figura 9. 1,6-hexanodioldiacrilato (HDDA).

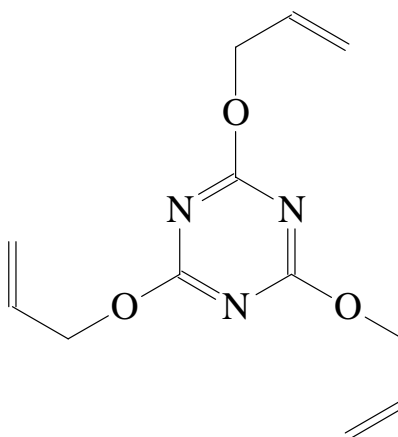


Figura 10. Trialil Cianurato.

Desarrollo de una formulación fotocurable de tipo Tiol/Ene a partir del Aceite de Soya Tionado.

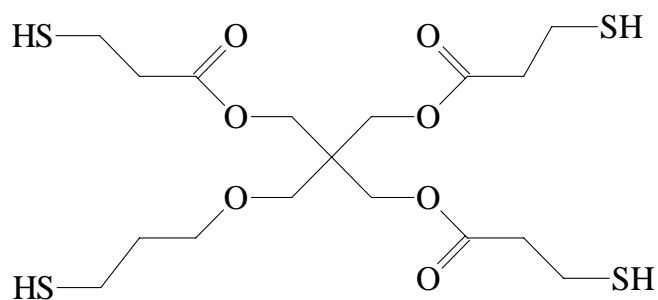


Figura 11. Pentaeritritol Tetrakis (3-Mercaptopropionato) (PETKMP).

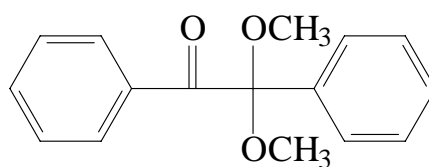


Figura 12. 2,2 Dimetoxi-2-Fenil- Acetofenona (DMPA).

iii. Materiales y Equipos.

- ◆ Matraces bola (con dos embudos de adición) de 50 ml.
- ◆ Matraces Erlenmeyer de 250 ml.
- ◆ Matraces bola de boca ancha de 50 ml.
- ◆ Embudos de separación de 750 ml.
- ◆ Mantas de Calentamiento.
- ◆ Agitadores Magnéticos.
- ◆ Parrilla de Agitación
- ◆ Termómetros, intervalo de lectura de -10°C a 260°C .
- ◆ Espátulas.
- ◆ Rotavapor, Marca BUCHI, Modelo R-205.
- ◆ Lámpara de Luz UV, marca UVEX acoplada con fibra óptica.
- ◆ Termómetro Infrarrojo (Pirómetro Óptico) Marca Omega, Modelo OS552-V1-6 equipado con una sensibilidad de 1°C con un intervalo de operación de -18 a 538°C .
- ◆ Equipo de Espectroscopía de FT-IR, Marca Nicolet, Modelo 550.
- ◆ Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 300 MHz Marca Jeol.

iv. Metodología.

a. Reacción de Tionación del aceite de soya.

Para lograr la introducción del grupo Tiol dentro de las moléculas del aceite de soya se trató este con Ácido Tiolacético, siguiendo el procedimiento que a continuación se detalla:

En un matraz bola, con dos embudos de adición y capacidad de 50 ml, se mezclaron 10 g (0.011337 moles) de aceite de soya con 3 g (0.03941 moles) de Ácido Tiolacético. Este último en un 30% en proporción al aceite de soya.

La reacción se llevó a cabo en un sistema provisto de calentamiento y agitación, semejante al que se observa en la figura 13; el solvente utilizado fue Tolueno, a reflujo, por lo que la temperatura estuvo en el intervalo de 90 ° y 95° C.

El tiempo de reacción fue 5 hrs. Pasado el tiempo se dejó enfriar, luego se lavó tres veces con una solución de NaOH al 10%. Al terminar el lavado con NaOH se procedió a lavar con agua destilada. Estos lavados se hicieron en un embudo de separación y se utilizaron 30 ml en cada lavado. El lavado con agua destilada se hizo para eliminar los residuos de NaOH del lavado y los residuos de Ácido Tiolacético que no haya reaccionado.

Después se pasó la solución de tolueno y aceite tionado a un vaso de precipitado y se le agregaron tres puntas de espátula de Sulfato de Sodio Anhidro y se puso en un agitador. Se agitó por 10 minutos y se filtró en papel filtro Whatman No 40. Esto se hizo con el fin de “secar”, o sea retirar el agua residual que pudiese haber quedado de los lavados realizados previamente.

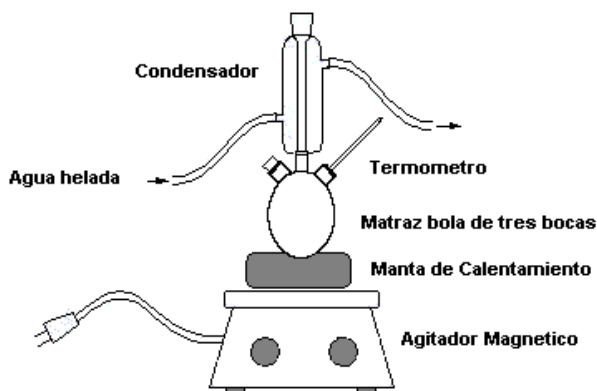


Figura 13. Sistema de reacción para Tionación de aceite de soya.

La solución final se puso en un rotavapor para evaporar el tolueno y obtener el aceite tionado. Para asegurar que se hubiese evaporado todo el tolueno fue necesario conectar luego a una bomba de vacío y dejar ahí hasta que no se observó más evaporación del solvente.

Al finalizar se pesó la muestra, se obtuvieron 9.8 gramos, siendo entonces el rendimiento de la reacción de un 80.01 %.

b. Hidrólisis del aceite de soya tionado.

El aceite de soya una vez tionado se hidrolizó al reaccionar con metanol:

En un matraz bola, con dos embudos de adición y capacidad de 50 ml, se mezclaron 10 gramos de Aceite de Soya Tionado (0.0090744 moles) y metanol como solvente. Se agregó además una pepita de NaOH para volver el medio básico.

Las condiciones de la reacción fueron agitación constante, temperatura entre 60 y 61 ° C, para mantener el metanol a reflujo. El sistema de reacción fue muy semejante al de la figura 13, sólo que además se trabajó con atmósfera inerte, utilizándose para el caso nitrógeno.

El tiempo de reacción fue de 5 horas. Al finalizar se dejó enfriar. Cuando se hubo enfriado, se evaporó el metanol y se sustituyó por cloroformo como solvente.

Cuando la mezcla estuvo fría se lavó tres veces con una solución de HCl al 10%. Luego se lavó otras tres veces pero con agua destilada. Estos lavados se hicieron en un embudo de separación y se utilizaron 30 ml de agua en cada lavado. El lavado con agua destilada se hizo con el fin de eliminar los residuos ácidos de la mezcla.

Después se agregaron tres puntas de espátula de sulfato de sodio anhidro y se puso en un agitador. Se agitó por 10 minutos y se filtró en papel filtro Whatman No 40.

A la solución final se le retiró el cloroformo utilizando un rotavapor, para así obtener el aceite hidrolizado.

Para asegurar que se hubiese evaporado todo el cloroformo fue necesario conectar a una bomba de vacío y dejar ahí hasta que no se observó más evaporación del solvente.

Luego se pesó el aceite, obteniéndose 9.68 gramos, con un rendimiento del 96.27%.

c. Evaluaciones de Fotopolimerización.

Una vez hidrolizado el aceite tionado se procedió a realizar distintas formulaciones al combinarlo con monómeros de tipo ene.

Se evaluaron distintas proporciones de combinación, primero con el trialil cianurato (CN). Luego con el 1,6-hexanodioldiacrilato (HDDA), tanto en proporciones molares como en peso. El fotoiniciador que se utilizó en todos los casos fue de tipo radicalico, el 2,2-dimetoxi-2-fenil- acetofenona (DMPA).

Todas las formulaciones se evaluaron por medio de pirometría óptica y al irradiar con lámpara de luz UV de 300 W.

Para evaluar el grado de incorporación del aceite dentro del polímero se sometió a los polímeros obtenidos a un tratamiento consistente en introducirlos en un vaso de precipitado, agregarles cloroformo y someter a agitación durante 24 horas. Al término del tiempo se evaporaba el cloroformo y se pesaba el aceite que se hubo disuelto en el cloroformo.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

i. Tionación del aceite de soya.

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de tionación del aceite de soya se realizaron diferentes pruebas combinando el aceite de soya con el ácido tiolacético.

Primeramente se analizó el aceite de soya que se iba a modificar, tanto por Espectroscopía de Infrarrojo de transformadas de Fourier (FT-IR) como de resonancia magnética nuclear (RMN), con el fin de identificar los cambios que se llevan a cabo durante la reacción de tionación.

En la figura 14 se observa la estructura original del aceite de soya. La señal que aparece en longitud de onda 3006 cm^{-1} , corresponde a los dobles enlaces de las fracciones de ácidos grasos insaturados. A 1736 cm^{-1} se observa el pico característico de grupos carbonilo de los ésteres del triglicérido.

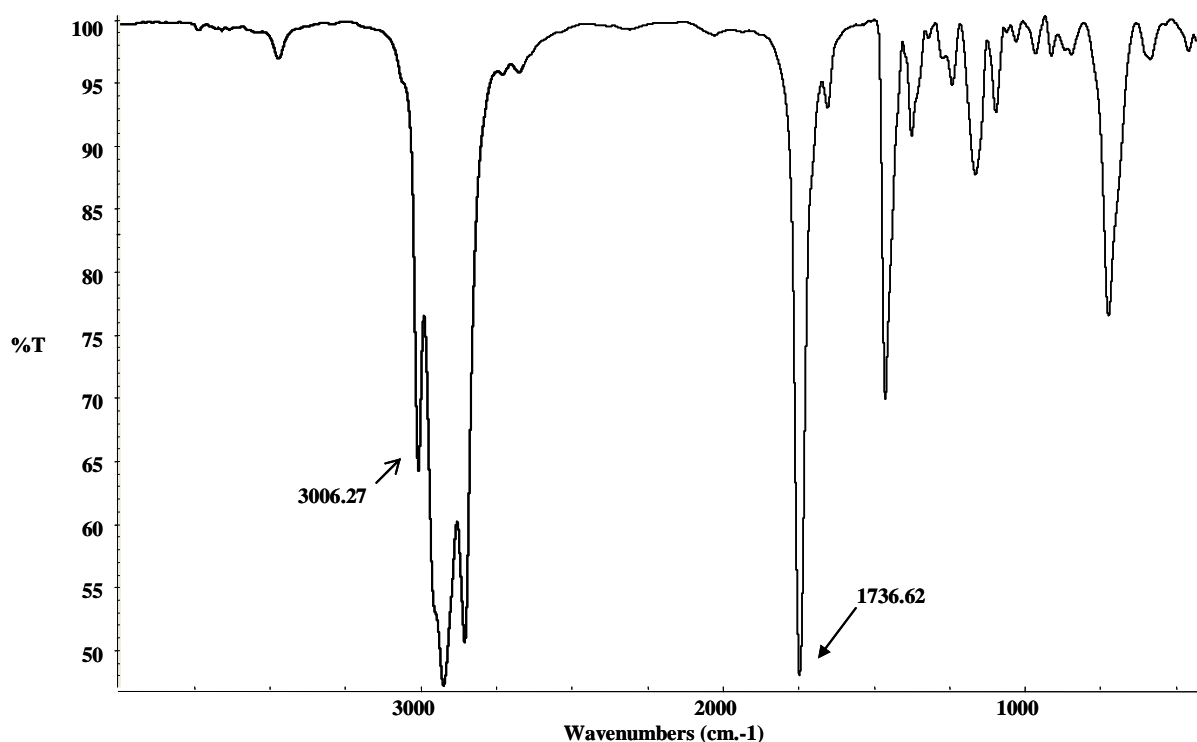


Figura 14. Espectro de Infrarrojo del Aceite de soya.

En la figura 15 se observa el espectro de infrarrojo del aceite de soya después de haber reaccionado con el ácido tiolacético.

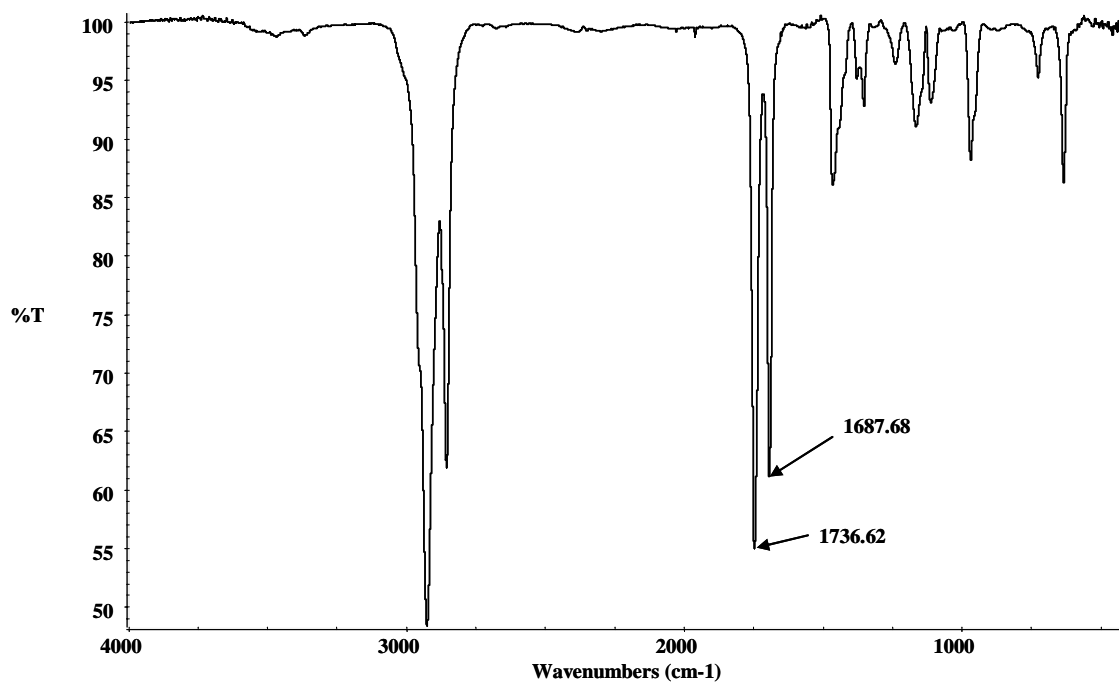


Figura 15. Espectro de Infrarrojo del Aceite de Soya después de haber sido tionado.

Al ocurrir la reacción de Tionación, se produce la incorporación del grupo tioacetato en el aceite de soya. En la figura 15 se puede ver que desaparece la señal de los dobles enlaces de 3006 cm^{-1} y aparece una nueva señal en longitud de onda 1687 cm^{-1} que indica la formación de los grupos tioésteres en el aceite.

En la figura 16 se observa un esquema de cómo se da la reacción de Tionación, en donde se hace reaccionar el aceite de soya con el ácido tiolacético, en presencia de peróxido de benzoílo, como iniciador de la reacción.

Desarrollo de una formulación fotocurable de tipo Tiol/Ene a partir del Aceite de Soya Tionado.

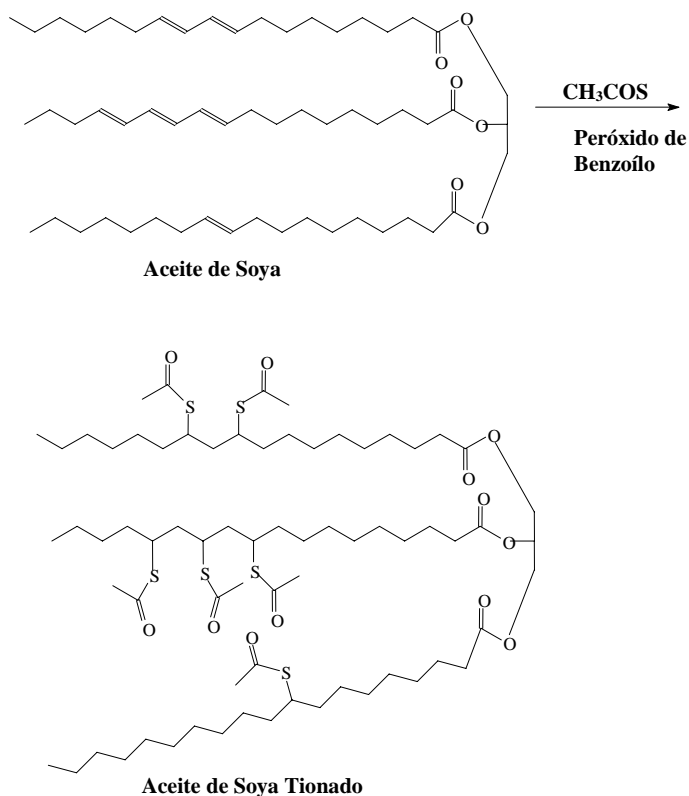


Figura 16. Reacción de Tionación del Aceite de Soya.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón nos muestran claramente como se da la modificación en las moléculas del aceite de soya. En la figura 17 en la parte inferior aparece el espectro original del aceite de soya, mientras que en la parte superior aparece el aceite después de que ha sido tratado con ácido tiolacético. El inserto en la parte superior nos muestra un acercamiento de los picos del grupo tioacetato, que aparecieron en el aceite tionado y que no se observaban en el espectro del aceite de soya original.

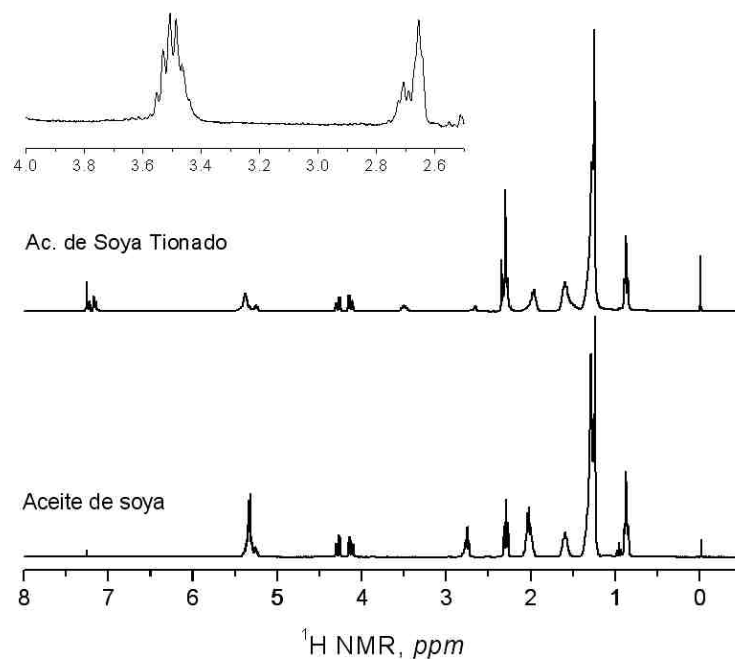


Figura 17. Comparación de espectros de RMN del aceite de soya antes y después de la tiónación.

Se observa en la figura 17 como desaparece el pico correspondiente a los dobles enlaces del aceite de soya a 5.35 ppm. Esto concuerda con la desaparición del pico de dobles enlaces a 3006 cm^{-1} por espectroscopía de FT-IR (ver figura 15). Este pico de doble enlaces está sobrelapado con el pico a 5.25 ppm que corresponde al metilo del fragmento de glicerol del triglicérido y esa es la razón por la que permanece ese pico que podría confundirse con el de los dobles enlaces. Así mismo permanecen las señales a 4.15 y 4.35 ppm igualmente del fragmento de glicerol. Desapareció también del espectro del aceite de soya, la señal a 2.75 ppm que corresponde a los protones del metileno adyacentes a los dobles enlaces. Esto sucede porque desaparece el doble enlace al llevarse a cabo la tiónación. En el espectro del aceite tionado se observa la aparición de señales a 3.5 y 2.65 ppm que corresponden a los protones del carbono adyacente al grupo tiol y al protón del grupo tiol respectivamente.

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas para tionar el aceite de soya se realizaron varios experimentos en los cuales se variaron los parámetros de la reacción como la relación en peso del ácido tiolacético con respecto al aceite de soya, el tipo de catalizador, tiempo y temperatura de reacción. Desde un principio se decidió utilizar tolueno como solvente ya que es de alto punto de ebullición (110 °C) y no tiene grupos funcionales que puedan interferir en el desarrollo de la reacción. El ácido tiolacético se usó como agente tionante en conjunto con un generador de radicales libres, ya sea el peróxido de benzoílo como el azoisobutironitrilo (AIBN). El uso de los catalizadores acelera la reacción de adición del radical tiil generado sobre los dobles enlaces del aceite vegetal

A continuación se enlistan los experimentos realizados para la tionación del aceite de soya:

Condiciones de Experimentación para Tionación de Aceite de Soya						
# Exp.	% Ácido Tiolacético	Iniciador		Cant. AS en RXn (grs)	t. Rxn (hrs.)	T. Rxn (°C)
		Peróxido de Benzoílo	AIBN			
1	25%	X		4	5	90
2	33%	X		4	5	90
3	18.75%	X		4	5	90
4	30%	X		4	5	90
5	30%		X	4	5	90
6	30%	X		4	5	90
7	30%	X		4	24	90
10	30%	X		50	5	90
25	30%	X		50	5	90
43	30%	X		50	5	90
49	30%	X		10	5	90
50	30%	X		10	5	90
51	30%	X		10	5	110

Tabla 2: Condiciones de experimentación para la tionación de Aceite de Soya.

Los espectros de FT-IR del aceite tionado muestran tanto el pico del grupo carbonilo del éster del triglicérido a 1736 cm^{-1} así como el pico del grupo carbonilo del grupo tioacetato a 1687 cm^{-1} como se observa en la figura 15. Se encontró que conforme el pico del tioacetato era más grande, el grado de conversión del aceite tionado era mayor. Por lo tanto se decidió realizar una relación entre el pico del carbonilo del aceite vegetal que no debe de sufrir modificaciones durante la reacción, con el del grupo tioacetato. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Experimento	Área de pico		Relación
	a 1736 cm ⁻¹	a 1687 cm ⁻¹	A1736/A1687
1	1,062.95	222.91	0.21
2	1,161.67	262.72	0.23
3	1,167.92	310.81	0.27
4	2,024.26	214.63	0.11
5	1,727.18	407.26	0.24
6	933.32	576.02	0.62
7	1,285.80	647.15	0.5
10	2,021.75	1,148.00	0.57
25	1,596.91	783.31	0.49
43	1,667.87	546.24	0.33
49	919.98	525.87	0.57
50	933.67	361.09	0.39
51	609.12	297.04	0.49

Tabla 3: Relación de áreas de los picos a 1736 y 1687 cm.⁻¹

Se puede observar que el experimento 6 en el cual se usó 30 % en peso del ácido tiolacético y peróxido de benzoílo como catalizador, calentando a 90 °C por 5 horas, fue el experimento en que se tuvo una mayor relación de las áreas de los picos, lo que significa que hubo un mayor rendimiento del aceite tionado. Otros experimentos como el 10 y el 49 presentaron una relación de área de 0.57. Cuando se calentó la reacción a 110 °C en el experimento 51 hubo una disminución en el rendimiento de la tiónación. Al aumentar la relación en peso del ácido tiolacético a 33% (Exp. 2) se obtuvo una relación baja de áreas (0.23) observándose que la mezcla de reacción se tornó de color café oscuro lo cual no sucedió en los demás experimentos. Por los que concluimos que no es recomendable agregar más del 30 % en peso para llevar a cabo la tiónación. Por otro lado cuando se usó una relación baja de ácido tiolacético (18.75% en exp. 3) también se obtuvieron bajos rendimientos del aceite tionado. También se hicieron pruebas variando el iniciador de la reacción. Se utilizó el peróxido de benzoílo y AIBN (Exp. 5), sin embargo, las lecturas de Espectroscopía por Infrarrojo mostraron que la reacción de tiónación ocurre en mayor conversión usando el peróxido de benzoílo. Por esta razón se decidió usar entonces este último catalizador.

En conclusión, las mejores condiciones ensayadas para lograr la tiónación fueron calentar la mezcla de reacción a 90 °C, utilizando peróxido de benzoílo como catalizador y una relación del 30 % de ácido tiolacético, usando tolueno como solvente.

ii. Hidrólisis del Aceite de Soya Tionado.

En esta segunda etapa el objetivo era liberar el grupo tiol del grupo acetato utilizando metanol con el fin de que se diera una transesterificación obteniéndose el tiol y acetato de metilo. Es evidente que tenemos dos grupos susceptibles de ser hidrolizados: el grupo tioacetato y los grupos éster entre el glicerol y los ácidos grasos. Esperaríamos que el grupo tiocetato fuera más rápidamente hidrolizable que los grupos éster. Con esta hipótesis en mente se realizaron varios experimentos. Se ensayó la reacción en distintos solventes, a distintas proporciones, en medio básico y ácido, y por último a diferentes temperaturas (tanto ambiente como a reflujo del solvente utilizado):

En principio se trató de llevar a cabo la hidrólisis utilizando un solvente y metanol como reactivo. Se probaron solventes como el tetrahidrofurano (THF), cloroformo y éter etílico. Una vez elegido el solvente se añadía metanol en concentración de 30% en peso con respecto al aceite tionado.

Las temperaturas de reacción que se utilizaron fueron las de reflujo para cada tipo de solvente, así de 32 grados para el éter etílico y 51 grados para el cloroformo. La reacción con THF no fue favorable.

A pesar de variar junto con el solvente, el medio de la solución, trabajando tanto en medio básico como ácido, se observó que la reacción de hidrólisis no se realizaba en buenos rendimientos. Esto se dedujo al observar que en el espectro de FT-IR de la mezcla de reacción después de ser tratada y secada, aún se observaba el pico a 1687 cm^{-1} . Por lo tanto se procedió a probar el metanol como solvente y reactivo al mismo tiempo tanto en medio básico como ácido, observándose en este caso la desaparición completa del pico a 1687 cm^{-1} permaneciendo el pico a 1736 cm^{-1} (ver figura 18). Los mejores resultados se observaron cuando se utilizó medio básico. Para efectos de convertir el medio en básico se añadía una pepita de NaOH a la mezcla.

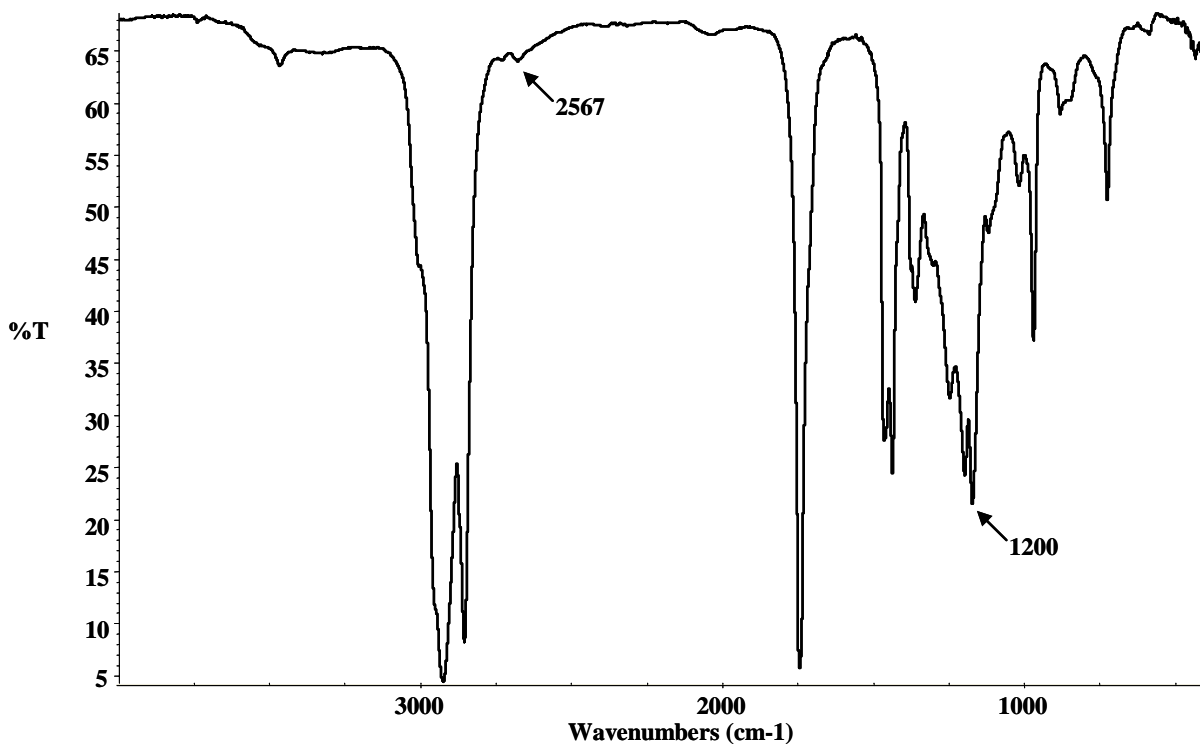


Figura 18. Espectro de Infrarrojo del Aceite de Soya hidrolizado.

Después se decidió comprobar si era necesario aplicar calor para lograr la hidrólisis y se hizo la reacción a temperatura ambiente, solo con agitación, y se corroboró mediante el análisis por espectroscopía infrarroja observándose que la reacción de hidrólisis se llevó a cabo, sin embargo, el rendimiento es más alto cuando se aplica calor llevándose la reacción a reflujo del metanol (61 °C).

El siguiente paso para optimizar la reacción fue realizar la reacción bajo atmósfera inerte ya que podía estar reaccionando parte del azufre con el oxígeno del aire, por lo tanto se compararon los espectros de la reacción bajo atmósfera de aire y otra bajo atmósfera de nitrógeno y comprueba que en realidad la reacción es mejor cuando se da en condiciones de atmósfera inerte (nitrógeno, para este estudio).

Por lo tanto se concluyó que las mejores condiciones para lograr la hidrólisis del aceite tionado se observaron cuando se hizo reaccionar directamente el aceite tionado con el metanol, en medio básico, a reflujo con tolueno, usando atmósfera inerte de nitrógeno.

No obstante haber encontrado condiciones buenas para la hidrólisis, se deseaba que la molécula no se hidrolizase por completo, sin embargo al reaccionar con el metanol, se encontró que se hidrolizaron tanto el grupo tioacetato como los grupos ésteres.

En la figura 19 se muestra la reacción que teóricamente debería de ocurrir:

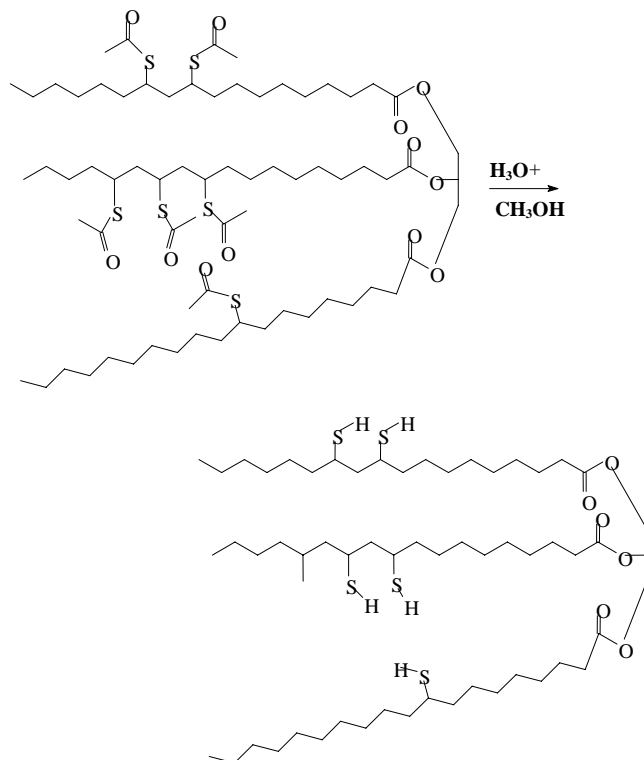


Figura 19. Reacción de Hidrólisis del Aceite de soya.

Al llevarse a cabo la hidrólisis se pretendía que solo los grupos tioésteres se hidrolizaran con el fin de liberar el grupo tiol. Pero también se tienen presentes los tres grupos ésteres de los ácidos grasos esterificados con el glicerol, los cuales también son susceptibles de ser hidrolizados durante la hidrólisis. Se pensó que los grupos tioéster deberían de ser más rápidamente hidrolizables que los ésteres. Se probaron diferentes medios de reacción con el fin de lograr una hidrólisis selectiva de los tioésteres observándose que en todos los casos se hidrolizó tanto el tioéster como el éster obteniéndose al final la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos, los cuales se funcionalizaron con grupos tiol. En la figura 20 se observan los productos obtenidos.

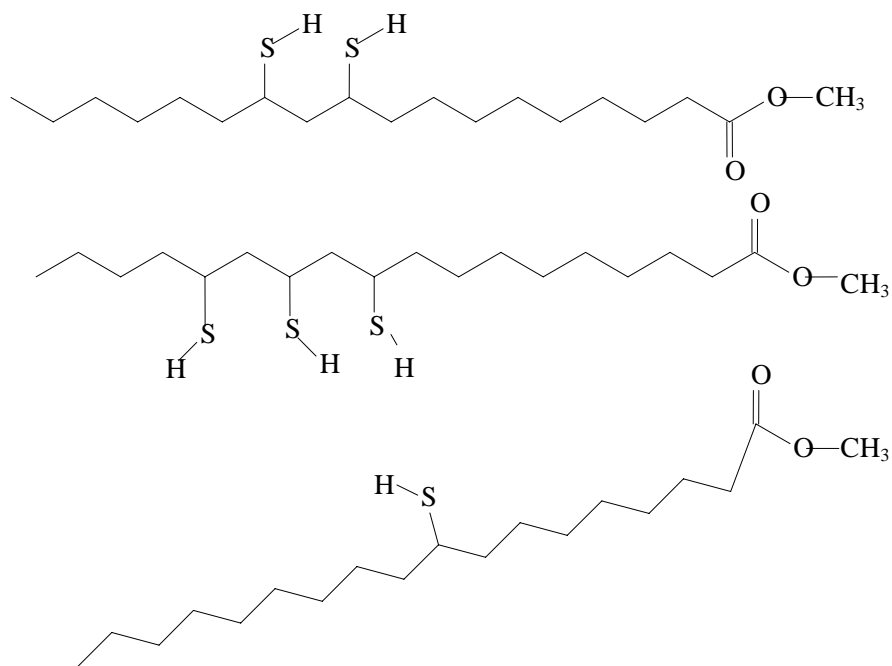


Figura 20. Ésteres metílicos obtenidos en la reacción de hidrólisis.

En el espectro de Infrarrojo se pueden apreciar los cambios que se llevaron a cabo. En primer lugar se observa la desaparición del pico a 1687 cm^{-1} que corresponde al tioéster. Esto nos indica que la hidrólisis del tioéster se llevó a cabo. Además se observa la aparición de un pico pequeño a 2567 cm^{-1} característicos de los grupos tiol. También se conserva el pico correspondiente al enlace C-S a 1200 cm^{-1} (ver espectro figura 18).

Sin embargo al obtener el espectro de RMN se obtuvo información más precisa respecto a las reacciones que se llevaron cabo durante la hidrólisis. En la figura 21 se muestra una comparación de los espectros del aceite de soya tionado y del aceite ya hidrolizado. Se aprecia visiblemente el cambio en donde desaparecen las señales del glicerol a 4.15 y 4.35 ppm, ya que la molécula se hidrolizó completamente. Es decir se hidrolizaron tanto los grupos tioésteres como los ésteres. Además aparece el pico a 3.75 ppm que indica que se formaron los ésteres metílicos de los ácidos grasos tionados.

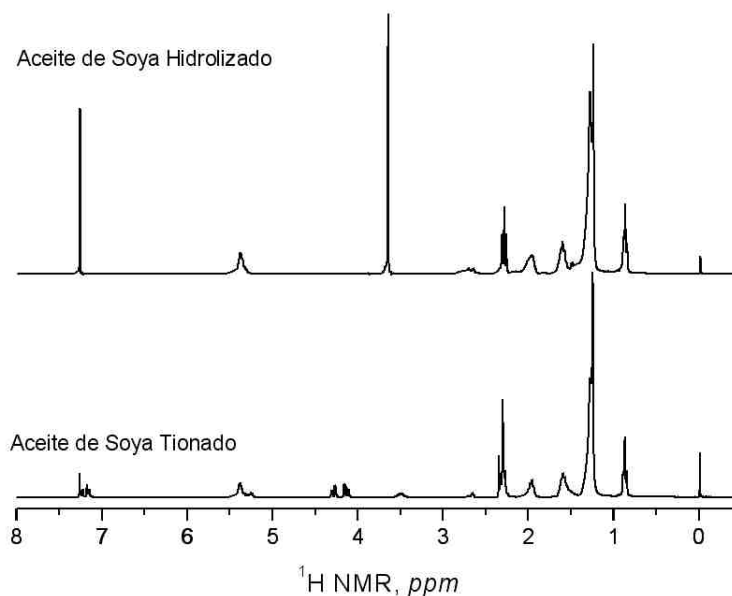
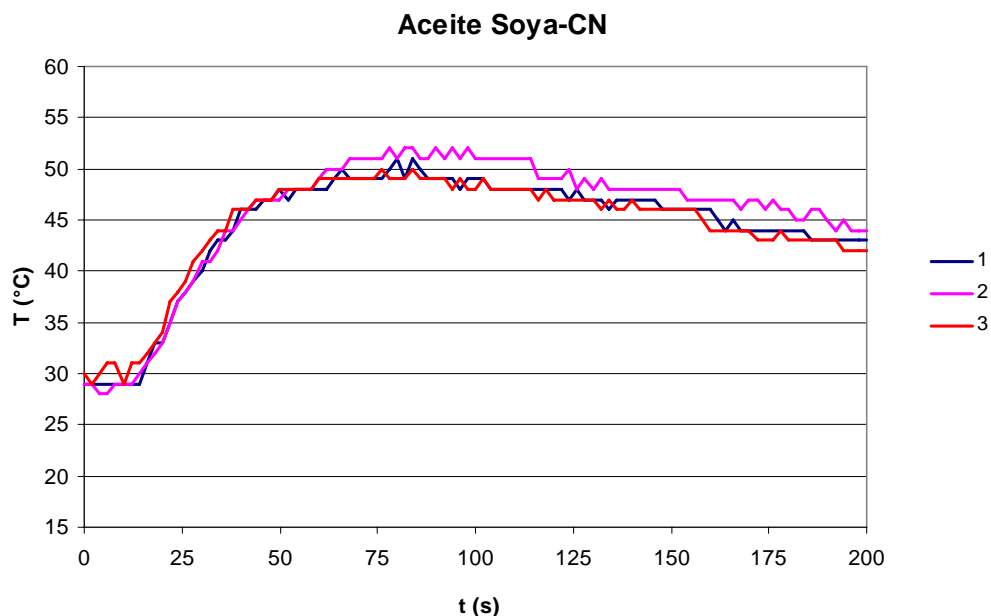


Figura 21. Comparación de espectros de RMN del aceite de soya tionado y después de haber sido hidrolizado.

iii. Fotopolimerizaciones utilizando el aceite de soya tionado con el trialil cianurato (CN).

En vista de los resultados obtenidos se decidió utilizar la mezcla de ésteres metílicos con grupos tiol. Aquí esperaríamos que los polímeros que se obtuvieron fueran más de tipo semisólido por la naturaleza de cadena alquílica larga que puede actuar como plastificante reduciendo la temperatura de transición vítrea. Si no se hubieran hidrolizado los grupos éster esperaríamos tener polímeros más sólidos ya que inducirían entrecruzamiento al reaccionar con las moléculas con dobles enlaces. Al tener la mezcla de ésteres metílicos estos no están conectados entre sí como sería el caso de los triglicéridos tionados y por lo tanto la reacción de entrecruzamiento no se da en el mismo nivel. Para inducir un nivel más alto de entrecruzamiento se utilizaron monómeros di y trifuncionales como el trialilcianurato (CN) y el 1,6-hexanodiol diacrilato (HDDA).

A continuación se presentan en la gráfica 1 los resultados cuando se llevaron a cabo las fotopolimerizaciones utilizando el aceite de soya tionado y el trialil cianurato. Los perfiles térmicos de la reacción se obtuvieron mediante la técnica de pirometría óptica. Se usó el DMPA como fotoiniciador.



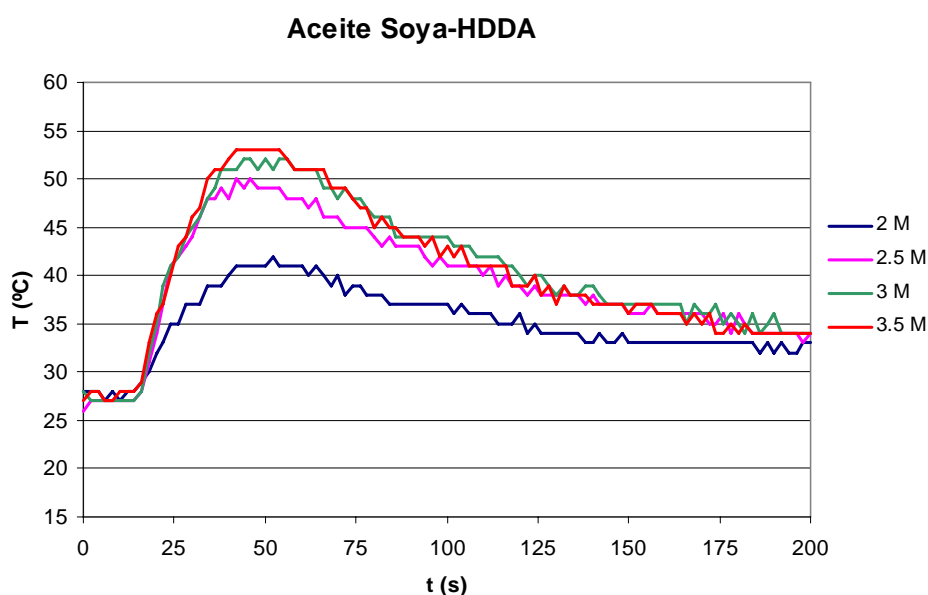
Gráfica 1. Curvas de Pirometría Óptica de distintas formulaciones de Aceite de Soya Hidrolizado con Trialilcianurato.

Clave	Tionación	Hidrólisis
1		Atm. Aire, medio básico, 5 hrs., T 40 °C, metanol.
2	Según método descrito en Sección Metodología.	Atm. Aire, medio básico, 5 hrs., T 61 °C, metanol.
3		Atm. N ₂ , medio básico, 5hrs., Metanol, T ambiente (25 °C).

Se observa que en los tres casos reportados se obtuvo prácticamente el mismo tipo de perfil térmico y prácticamente las mismas temperaturas máximas. Aunque se realizaron muchas más pruebas de fotopolimerización usando el CN y el aceite de soya tionado, se obtuvieron resultados semejantes y por esa razón se decidió reportar estos tres experimentos. Al fotopolimerizar la mezcla del aceite tionado con el CN en una relación de 1: 2 en la cámara de curado con una lámpara de luz UV con una intensidad de 300 W se obtuvieron polímeros de tipo semisólido tal y como se esperaba sin embargo al aumentar la relación de CN se obtuvieron polímeros rígidos y translúcidos.

iv. Fotopolimerizaciones de Aceite de Soya Tionado con 1, 6 Hexanodioldiacrilato (HDDA).

En este estudio se realizaron formulaciones utilizando HDDA como monómero “ene”, el aceite tionado de soya y como fotoiniciador radicalico el DMPA. La relación aceite de soya hidrolizado y HDDA se probó en las distintas relaciones molares de 1:1, 1:2, 1:2.5, 1:3, 1:3.5.



Gráfica 2. Comparación entre curvas de Pirometría óptica a diferentes combinaciones molares de aceite de soya con HDDA.

En la gráfica 2 se observa los resultados de un estudio comparativo realizado por pirometría óptica en el cual se utilizó el aceite de soya tionado con distintas proporciones de HDDA. Teóricamente esperaríamos que la mezcla de ésteres metílicos del aceite tionado tuviera en conjunto 6 dobles enlaces por lo que considerando que el HDDA tiene 2 dobles enlaces deberíamos de tener una relación estequiometría de 3 equivalentes de HDDA contra 1 equivalente de aceite de soya tionado. Se ensayaron diferentes relaciones de HDDA, desde 2 hasta 3.5 equivalentes de HDDA contra 1 de aceite de soya tionado. Se aprecia que a una relación aceite de soya tionado-HDDA 1:2 la temperatura máxima alcanzada fue de 42 °C obteniéndose un perfil relativamente ancho. Al ir incrementando los equivalentes de HDDA se observa que la temperatura máxima aumenta. En el caso de la relación de 3 de HDDA contra 1 de aceite de soya, la temperatura alcanzó los 52 °C. Esto representa un aumento de 10 °C en comparación a cuando se usaron 2 equivalentes de HDDA. Esto implica que efectivamente la mezcla tionada tiene aproximadamente 6 dobles enlaces. Al aumentar la relación a 3.5 equivalentes de HDDA el perfil térmico es muy similar al obtenido cuando se usaron los 3 equivalentes.

Desarrollo de una formulación fotocurable de tipo Tiol/Ene a partir del Aceite de Soya Tionado.

Al realizar la fotopolimerización en una cámara de curado con lámpara de luz UV con intensidad de 300 W usando la relación de 1:3 de aceite de soya: HDDA se obtuvo un polímero sólido, flexible y transparente.

v. Fotos de Polímeros obtenidos:



Figura 22: Polímero obtenido a partir de formulación Aceite de Soya Tionado – Trialilcianurato (AS-CN).



Figura 23: Polímeros obtenidos a partir de formulación Aceite de Soya Tionado –1,6 Hexanodioldiacrilato (AS-HDDA).

vi. Costos de Polímeros:

Para conocer los costos de producir un polímero de tipo tiol/ene a partir de aceite de soya tionado, se hizo un pequeño análisis costos, basado en la cantidad de reactivos utilizados y el precio de estos en el mercado y esto nos da como resultado el dato que 10 grs del polímero tiene un costo 0.94\$.

No obstante, este valor debe considerarse únicamente para un nivel de ***producción en laboratorio***, no es válido a una escala mayor, por lo tanto no se puede considerar para decidir si es no factible la producción del polímero a una escala industrial.

Para conocer la factibilidad de la producción de este polímero es necesario, en primer lugar, Optimizar el proceso, según lo descrito en la sección Recomendaciones del presente trabajo; en segundo lugar, una vez optimizado, se procede a escalar a nivel de ***planta piloto*** para hacer cálculos reales de los costos de equipos, reactivos, costos directos e indirectos, como personal de laboratorio, etc.

Es por lo tanto necesario realizar un Estudio de Factibilidad de la Producción de un Polímero de Tipo Tiol/Ene a partir del Aceite de Soya tionado, pero eso no es un objetivo del presente Estudio y la información dada al inicio de este apartado debe considerarse solo como una referencia.

VII. CONCLUSIONES.

Se logró producir monómeros de aceite de soya tionado capaces de ser polimerizados por el método de fotopolimerización tiol/ene.

Se estableció que las mejores condiciones para que se diera la Tionación del aceite de soya se llevaron a cabo en tolueno con ácido tiolacético al 30% en presencia de peróxido de benzoílo.

La reacción de hidrólisis se llevó a cabo completamente en metanol en presencia de Hidróxido de Sodio como catalizador, obteniéndose así ésteres metílicos de los ácidos grasos del aceite de soya tionado.

La mezcla de ésteres metílicos tionados obtenidos, polimerizó por medio del mecanismo Tiol/Ene al reaccionar tanto con trialil cianurato (CN) como con 1,6-Hexanodiol diacrilato (HDDA).

Las reacciones de fotopolimerización se monitorearon por medio de Pirometría Óptica observándose incrementos en la temperatura de reacción de hasta 20 ° C, indicando con esto que se llevó a cabo la fotopolimerización Tiol/Ene.

VIII. RECOMENDACIONES

Encontrar las condiciones para llevar a cabo la desprotección del tiol del grupo acetato sin que se hidrolicen los grupos ésteres del glicerol.

Utilizar el aceite de soya obtenido en este estudio como diluyente reactivo en conjunto con un tiol multifuncional como el PETKMP con el fin de utilizar menos proporción de este tiol y así abaratar costos de formulación.

Realizar un nuevo estudio para medir las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros obtenidos.

IX. BIBLIOGRAFÍA.

1. Harbourn, D.; Proceedings Radtech Asia 2005, p.3-23.
2. Dietliker, K., K.; Chemistry and Technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints, ed. P.K.T. Oldring, SITA Technology Ltd, London 1991.
3. Crivello, J.; Macromolecular Symposia, 1996, 107, 75-83.
4. Crivello, J.V.; Bratslavsky, S.A.; J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1994, 32(15), 2919-30.
5. Distler, Harry; Schneider, Kurt. (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG). Ger. Offen. DE 2131115 19730111 (1973).
6. Crivello, J.V., Narayan, R. Sternstein, S.S.; J. Appl Polym Sci, 1997, 64 (11), 2073-87
7. Acosta Ortiz, R.; Prieto López, D.A.; Guillén Cisneros, Ml.; Rico Valverde, J.C.; Crivello, J.V. *Polymer*, 2005, 46, 5, 1535-1541,
8. Wool, Richard P.; Khot, Shrikant N.; LaScala, John J.; Bunker, Shana P.; Lu, Jue; Thielemans, Wim; Can, Erde; Morye, Shantaram S.; Williams, George I. ACS Symposium Series (2002), 823(Advancing Sustainability through Green Chemistry and Engineering), 177-204.
9. Rolando Maldonado García, Los productos de las plantas. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México (1985).
10. Crivello, J.V.; J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1999, 37, 4241-4254.
11. Dietliker, K.K.; Chemistry and Technology of UV&EB formulation for Coatings. Inks& Paints, Oldring, PKT Ed.; SITA Technology LTD, London, Vol, 3. Cap. 1, 1991.
12. Carlsson, I.; Harden, A.; Lundmark, S.; Manea, A.; Svensson, L. In Photoinitiated Polymerization; Belfield, K.D.; Crivello, J.V.; ACS Symposium Series 847; American Chemical Society, Washington, DC, 2003, p.65-75.
13. Jacobine, A.F.; In Radiation Curing In Polymer Science and Technology III; Fouassier, J.D.; Rabek, J.F.; eds; Elsevier: London, 1993, chapter 7, p.219-268.

14. Morgan, C.R.; Magnotta, F.; Ketley, A.D.; J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1977, 15, p.627.
15. Bowman, C.N.; Anseth, K.S.; Macromol Symp, 1995, 93, 269.
16. Natarajan, L.V.; Sheperd, C.K.; Brandelik, D.M.; Sutherland, R.L.; Chandra, S.; Tondiglia, V.P.; Tomlin, D.; Chem Mater 2003, 15, p.2477.
17. Hoyle, C.E.; Lee, T.Y.; Roper, T.; J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2004, 42, p.5301.
18. Hoyle, C.E.; Cole, M.; Bachemin, M.; Kuang, W. Jonsson, S. ; Radtech NA Tech Conf Proc 2002, p.675.
19. Gush, D.P. ; Ketley, A.D. ; Mod Paint Coat 1978, November, p.58,
20. Lecamp, L.; Houllier, F.; Youssef, B.; Bunel, C.; Polymer, 2001, 42, p.2727.
21. Decker, C.; Decker, D.; Polymer, 1997, 38, p.2229.
22. Jacobine, A.F.; Wood, J.G.; Rakas, M.A.; US Pat 5 516 455, 1996.
23. Crivello, J.V.; Polymer Preprints, 2000,41 (2), 1849.
24. Falk, B.; Vallinas, S.M.; Crivello, J.V.; J. Polym Sci; Polym Chem; 2003, 41, p.579-596.
25. Falk, B.; Vallinas, S.M.; Crivello, J.V.; Polym Mater Sci Eng Prep. 2003, 89, 279.
26. R.M. Silverstein, Spectrometric Analysis of Organic compounds, Editorial Wiley Internacional.