

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIIMICA**

**T.Mon
547.28
O13
2011**



**SÍNTESIS DE POLÍMEROS A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS
NATURALES COMO EL ESCUALENO UTILIZANDO LA TÉCNICA
DE FOTOPOLIMERIZACIÓN TIOL – ENE**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. OBREGÓN BLANDÓN, ENA ADELIGNA

PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

TUTOR:

RICARDO ACOSTA ORTIZ

MANAGUA, NICARAGUA, MARZO 2011



ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTO	i
DEDICATORIA	ii
RESUMEN	iii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
III. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Generalidades	4
3.1.1 Mercaptanos.....	4
3.2 Fotopolimerización	5
3.2.1 Fotopolimerización del Tipo Radical.....	5
3.3 Reacción Tiol-Ene	7
3.4 Reacción de Fotopolimerización Tiol-Ene	9
3.4.1 Antecedentes.....	10
3.5 Cinética de Fotopolimerización en Tiempo Real	11
3.5.1 Espectroscopia Infrarrojo en Tiempo Real (RT- FTIR).....	11
3.5.2 Pirometría Óptica.....	12
3.6 Técnicas de caracterización de compuestos orgánicos	13
3.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo.....	13
3.6.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	14
3.7 Cromatografía	14
3.8 Análisis Térmico de Polímeros	15
3.8.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	15
3.8.1.1 Temperatura de Transición Vítrea.....	15
3.8.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	16
3.8.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA).....	16
IV. MATERIAL Y MÉTODO	18
4.1 Material	18
4.1.1 Reactivos.....	18
4.1.2 Materiales de Laboratorio.....	19
4.2 Equipos	20
4.3 Método	21
4.3.1 Síntesis del SQT.....	21
4.3.1.1 Formación del tioéster.....	21
4.3.1.1.1 Por reacción térmica.....	21
4.3.1.1.2 Por irradiación con luz UV.....	21



4.3.1.2 Purificación del tioéster del escualeno.....	22
4.3.1.3 Caracterización por FT-IR y RMN ¹ H.....	22
4.3.1.3.1 Espectrofotometría de IR.....	22
4.3.1.3.2 Espectrofotometría de RMN.....	22
4.3.1.4 Hidrólisis del Tioéster.....	23
4.3.1.5 Purificación en Columna.....	23
4.3.2 Determinación de la Cinética de Fotopolimerización	23
mediante RT- FTIR.....	23
4.3.3 Determinación de los perfiles Térmicos mediante	25
Pirometría Óptica.....	25
4.3.4 Caracterización de los Polímeros.....	25
4.3.4.1 Preparación de las muestras.....	25
4.3.4.2 Análisis Mecánico Dinámico.....	26
4.3.4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	26
4.3.4.4 Análisis Termogravimétrico.....	26
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1 Síntesis del SQT.....	27
5.1.1 Formación del Tioéster.....	27
5.1.2 Purificación del tioéster de escualeno.....	31
5.1.3 Hidrólisis del Tioéster.....	31
5.1.4 Purificación por columna.....	33
5.1.5 Caracterización de los compuestos por RMN ¹ H y FT-IR.....	34
5.1.5.1 Caracterización de los compuestos por RMN ¹ H.....	34
5.1.5.2 Caracterización de los compuestos por FT-IR.....	36
5.2 Evaluaciones de las Fotopolimerizaciones.....	39
5.2.1 Cinética de fotopolimerización en tiempo real.....	43
5.2.1.1 Cinética en Tiempo Real de SQT y PETA.....	43
5.2.1.2 Cinética en Tiempo Real de SQT y TAC.....	44
5.2.1.3 Cinética en Tiempo Real de SQT y DEGVE.....	44
5.2.2 Perfiles Térmicos obtenidos mediante pirometría.....	46
5.3 Caracterización de los Polímeros.....	47
5.3.1 Preparación de las Probetas.....	47
5.3.2 Caracterización de los polímeros por ATR.....	50
5.3.3 Análisis Térmicos de Polímeros por DMA, DSC, TGA.....	52
5.3.3.1 Análisis Mecánico Dinámico.....	52
5.3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	55
5.3.3.3 Análisis Termogravimétrico.....	58
VI. CONCLUSIONES.....	60
VII. RECOMENDACIONES.....	61
VIII. ABREVIATURAS.....	62



IX.	BIBLIOGRAFIA.....	63
X.	ANEXOS.....	66



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del Escualeno.....	4
Figura 2. Estructura del Ácido Tiolacético.....	4
Figura 3. Sistema Unimolecular de Fotoiniciación.....	6
Figura 4. Sistema Bimolecular de Fotoiniciación.....	6
Figura 5. Etapas de Polimerización.....	7
Figura 6. Reacción Tiol-Ene.....	7
Figura 7. Reacción Tiol-Ene con doble enlace.....	8
Figura 8. Reacción Tiol R-SH de un alquino.....	8
Figura 9. Mecanismo de Fotopolimerización Tiol-Ene.....	9
Figura 10. Esquema del RT-FTIR	12
Figura 11. Esquema del Pirómetro Óptico.....	13
Figura 12. Resumen de las absorciones de enlaces en moléculas orgánicas.....	13
Figura 13. Representación de la Temperatura de Transición Vítrea en un DSC...	16
Figura 14. Sistema de reacción en calentamiento.....	21
Figura 15. Cámara de curado.....	22
Figura 16. Configuración utilizada para pirometría óptica.....	25
Figura 17. Configuración utilizada para fotopolimerización.....	26
Figura 18. Mecanismo de Reacción para la formación del tioéster.....	28
Figura 19. Mecanismo de Reacción de la formación del SQT.....	32
Figura 20. Cromatoplaqueta de la purificación por columna.....	33
Figura 21. Espectro de RMN ¹ H del Escualeno.....	34
Figura 22. Espectro de RMN ¹ H del Tioéster.....	35
Figura 23. Espectro de RMN ¹ H del SQT.....	36
Figura 24. Comparación de los espectros de FT-IR del Escualeno, Tioéster y el SQT.....	37
Figura 25. Escualeno Tiolado.....	38
Figura 26. Estructura molecular de los monómeros utilizados para fotopolimerizar.....	39
Figura 27. Esquema de Fotopolimerización de SQT con PETA.....	40
Figura 28. Esquema de Fotopolimerización de SQT con DEGVE.....	41
Figura 29. Esquema de Fotopolimerización de SQT con TAC.....	42
Figura 30. Curvas de Conversión contra tiempo del sistema fotopolimerizable SQT /PETA.....	43
Figura 31. Curvas de Conversión contra tiempo del sistema fotopolimerizable SQT /TAC.....	44
Figura 32. Curvas de Conversión contra tiempo del sistema fotopolimerizable SQT /DEGVE.....	45
Figura 33. Perfiles térmicos obtenidos utilizando pirometría óptica.....	47
Figura 34. Probetas realizadas en cámara de curado de 300 W. a) SQT / PETA b) homopolímero del PETA.....	48
Figura 35. Película formada con la formulación de TAC y SQT.....	48
Figura 36. Gel formado con SQT/DEVGE.....	49
Figura 37. Comparación del polímero obtenido con SQT y DEGVE mediante ATR.....	50



Figura 38. Comparación del polímero obtenido con SQT y TAC mediante ATR....	51
Figura 39. Gráfica de Almacenamiento de módulo contra temperatura y de Tan delta contra temperatura del polímero obtenido al fotopolimerizar PETA/SQT.....	52
Figura 40. Tan Delta del sistema TMPTMP/Pentaeritritol trialil éter con diferentes concentraciones de triacrilato glicerol propoxilado.....	53
Figura 41. Gráfica de Almacenamiento de módulo contra temperatura y de Tan delta contra temperatura del polímero obtenido al fotopolimerizar el homopolímero de PETA.....	54
Figura 42. Termograma del DSC del polímero obtenido con PETA/SQT.....	55
Figura 43. Termograma del DSC del homopolímero PETA.....	56
Figura 44. Termograma del DSC del polímero obtenido con TAC/SQT.....	56
Figura 45. Termograma del DSC del homopolímero del TAC.....	57
Figura 46. Termograma del DSC del polímero obtenido con DEGVE/SQT.....	57
Figura 47. Gráfica del TGA del polímero obtenido con PETA/SQT.....	58
Figura 48. Gráfica del TGA del polímero obtenido con TAC/SQT.....	59



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados para síntesis y fotopolimerizaciones.....	18
Tabla 2. Materiales utilizados para síntesis del SQT.....	19
Tabla 3. Materiales utilizados para fotopolimerizaciones.....	20
Tabla 4. Proporciones utilizadas para la formulación PETA/SQT.....	24
Tabla 5. Proporciones utilizadas para la formulación DEGVE/SQT.....	24
Tabla 6. Proporciones utilizadas para la formulación TAC/SQT.....	
Tabla 7. Diferentes experimentos realizados para dar lugar a la formación del tioéster.....	29
Tabla 8. Proporciones utilizadas para la introducción del grupo tiil en el escualeno utilizando tratamiento térmico.....	30
Tabla 9. Proporciones utilizadas para la introducción del grupo tiil en el escualeno utilizando irradiación UV.....	30



AGRADECIMIENTO

A Dios por llevarme a su lado a lo largo de esta vida siempre llenándome de bendiciones y de mucha alegría.

A Dr. Ramiro Guerrero Santos por haberme brindado la oportunidad de realizar mi tesis monográfica en el Centro de Investigaciones en Química Aplicada, por sus consejos y por su gran apoyo.

A mi tutor Dr. Ricardo Acosta Ortiz por su esfuerzo y dedicación. Sus conocimientos y orientaciones, su paciencia han sido de gran importancia para la realización esta tesis.

A LCQ. Marlene Rodríguez, Msc. Aida García y Dra. Lidia Berlanga por todos los conocimientos y consejos brindados.

Al CIQA por las facilidades en infraestructura y a los siguientes investigadores por su ayuda en la técnicas de análisis de DSC, DMA, ATR y RMN LCQ María Guadalupe Méndez Padilla, LCQ Julieta Sánchez Salazar, LCQ. Judith Cabello, Msc. Karla Gutiérrez y Dr. Javier Enriquez.

A Msc. Ana Zavala y Msc. Carlos Espinoza por su gran apoyo y solidaridad durante mi estancia en Saltillo.

Mis más sinceros agradecimientos a la Facultad de Ingeniería Química ya que gracias al convenio entre UNI-CIQA fue posible realizar este trabajo monográfico y en especial a Msc. Luz Violeta Molina por todas las gestiones realizadas durante su decanatura para facilitar el viaje y sobretodo por la gran confianza depositada en mi persona.

A todos mis amigos y amigas porque su amistad va mas allá de de un simple apoyo y compañía, por que de cada uno de ustedes he recibido palabras de aliento o alegría que he necesitado

Por último, quiero agradecer a todas aquellas personas que sin esperar nada a cambio compartieron sus conocimientos y diversión.

Gracias



DEDICATORIA

A Dios nuestro padre celestial por ser quien guía e ilumina mi vida a cada instante y porque siempre está conmigo y porque ha puesto en mi camino a personas que han sido mi soporte y compañía durante mis estudios.

A mis padres Henry Obregón y Ena María Blandón por su amor, ejemplo y apoyo incondicional. Por darme la oportunidad de hacer realidad este sueño compartido, por su apoyo, confianza, por alentarme a ser lo que quiero ser. Los quiero

A mi hijo Santiago Fernández Obregón, a quien amo con todo mi corazón por ser la luz, el soporte y la fuerza que me impulsa a seguir a delante, todos mis triunfos son tuyos.

A mis hermanos Henry, Hazael y Haziél por su incondicional apoyo, por todos sus sabios consejos, aún en las distancias los llevo siempre conmigo.

A mis sobrinitas a quienes adoro con todo mi corazón: Jaziela, Joshuara y Joanna por ser la alegría de mi familia.

A mis abuelitas Adela Blandón y Digna Obregón, porque han sido un estímulo a querer vivir, por sus sabios consejos e incondicional apoyo.



RESUMEN

En este trabajo se presenta la metodología para preparar polímeros a partir del escualeno. Este compuesto de origen natural, fue sometido a una reacción de tiolación utilizando la reacción tiol-ene, seguido de una hidrólisis básica del tioéster obtenido, para obtener un compuesto con 6 grupos tiol (SQT). Posteriormente este compuesto tiolado se hizo reaccionar con monómeros con dobles enlaces, utilizando la técnica de fotopolimerización tiol-ene para obtener politioéteres.

El escualeno tiolado SQT se fotopolimerizó en conjunto y por separado con tres diferentes monómeros insaturados, como el pentaeritritol triacrilato (PETA), el trialil cianurato (TAC) y el dietilenglicol divinil éter (DEGVE). Primeramente se determinaron las cinéticas de fotopolimerización por FTIR en tiempo real, encontrándose que con los tres compuestos, además de la reacción de fotopolimerización tiol-ene, ocurre también la homopolimerización de los monómeros insaturados. También se observaron bajas conversiones del grupo tiol, debido a su alta funcionalidad. Adicionalmente, se determinaron los perfiles térmicos alcanzados durante la fotopolimerización tiol-ene, mediante pirometría óptica, encontrándose que la mezcla más reactiva es la que utiliza pentaeritritol triacrilato y escualeno tiolado (PETA/SQT), logrando un aumento de hasta 57 °C.

Mediante el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se logró obtener el módulo elástico del polímero con pentaeritritol triacrilato y escualeno tiolado (PETA/SQT) encontrándose un módulo bajo, comparado con el homopolímero, esto debido a que la adición del tiol permite obtener un polímero más flexible. También se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea de los tres polímeros obtenidos, las cuales fueron: -25.12 °C para el polímero con pentaeritritol y escualeno tiolado (PETA/SQT), -22.61 para el polímero con trialil cianurato y escualeno tiolado (TAC/SQT) y para el polímero con dietilenglicol divinil éter (DEGVE/SQT) de -20.99 °C.

El análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros con pentaeritritol y escualeno tiolado (PETA/SQT) y trialil cianurato y escualeno tiolado (TAC/SQT) revelaron que, los polímeros fueron estables térmicamente, soportando temperaturas de hasta 270 °C sin degradarse, debido al alto grado de entrecruzamiento.



I. INTRODUCCIÓN

Desde la invención de los primeros polímeros en 1909, la importancia de éstos se ha venido incrementando considerablemente, a tal grado que hoy en día aparecen prácticamente en cada aspecto de la vida diaria y se les encuentra en coches, muebles, ropa e inclusive en medicamentos. Desde entonces se han venido desarrollando una serie de resinas sintéticas que han revolucionado la industria moderna, a lo largo del siglo XX y lo que va del XXI. El uso de los diferentes tipos de polímeros se ha convertido en una necesidad y estos han llegado a sustituir exitosamente a otros materiales como metales, madera piedra, papel, etc, tanto en el ámbito doméstico, industrial y comercial.

Dentro de los procesos de preparación de los polímeros se tienen los procesos térmicos y los inducidos por radiaciones; como radiaciones gamma, luz UV y microondas, pero las más utilizadas son los térmicos y los fotoinducidos por luz UV. Esta última técnica de fotopolimerización ha venido revolucionando en los últimos años las industrias de los recubrimientos y adhesivos.

Una de las causas de este crecimiento es que las fotopolimerizaciones son más amigables con el medio ambiente, que los sistemas tradicionales de polimerización, ya que no se utilizan solventes orgánicos volátiles, y se llevan a cabo a altas velocidades de producción. Además, tienen un enorme ahorro económico y energético sobre las polimerizaciones térmicas, debido a que se realizan en cuestión de segundos o minutos, en comparación con horas de los procesos térmicos y de esta manera solo utilizan una fracción de la energía utilizada en los procesos térmicos.

Es bien conocido que las materias primas para la producción de polímeros son derivados del petróleo, como el etileno, propileno y estireno, entre otros, obtenidos mediante su refinación. Con la escasez de petróleo se han venido desarrollando diversos estudios encaminados a utilizar nuevas alternativas de materias primas, que no sean derivados del petróleo, para la producción de polímeros con propiedades similares a los plásticos sintéticos, y por esta razón se ha considerado la utilización de recursos naturales renovables.

El empleo de estas fuentes para producir polímeros, es actualmente una de las áreas con mayor empuje, tanto en investigación como en desarrollo, principalmente en lo que respecta a la preparación de nuevos tipos de monómeros de origen natural.

En el área de las fotopolimerizaciones se han utilizado varias sustancias derivadas de recursos naturales renovables, como materias primas para la elaboración de materiales plásticos, dentro de los cuales, se pueden mencionar terpenos¹, azúcares², compuestos ricínicos³ y aceites vegetales⁴, entre otros.



El escualeno es un compuesto que se encuentra abundantemente en la naturaleza, y se usa ampliamente en la medicina. En este trabajo se sintetizó un compuesto tiolado multifuncional, mediante la modificación de la estructura química del escualeno, con el objetivo de utilizar este monómero para fotopolimerizaciones de tipo Tiol-Ene. El escualeno se hizo reaccionar primeramente con el ácido tiolacético para introducir grupos tioéster, los cuales, fueron hidrolizados para obtener el escualeno con grupos tiol.

Después que se logró la modificación completa del escualeno se hizo reaccionar con los monómeros: trietil cianurato, dietilenglicol divinil éter, pentaeritritol triacrilato mediante fotopolimerización, obteniendo los correspondientes polímeros.



II. OBJETIVOS

Objetivo General

- Sintetizar polímeros a partir de un monómero derivado de una materia prima natural renovable como el *Escualeno*, mediante Fotopolimerización Tiol-Ene.

Objetivos Particulares

- Determinar las condiciones óptimas para introducir el grupo Tiol en la estructura del Escualeno.
- Utilizar la técnica de Fotopolimerización con luz ultravioleta (UV) al escualeno tiolado y monómeros insaturados: trietil cianurato (TAC), pentaeritritol triacrilato (PETA) y dietilenglicol divinil éter (DEGVE) con el fin de obtener polímeros.
- Determinar las cinéticas de fotopolimerización utilizando la técnica de espectrofotometría en tiempo real de las formulaciones con escualeno tiolado (SQT) y monómeros insaturados.
- Determinar los perfiles térmicos de la fotopolimerización tiol-ene de las formulaciones con escualeno tiolado (SQT) y monómeros insaturados, mediante Pirometría Óptica.
- Determinar del tiempo de fotopolimerización en masa de las formulaciones con escualeno tiolado (SQT) y monómeros insaturados.
- Caracterizar los polímeros, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Mecánico Dinámico (DMA).



III. MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades

La molécula del **Escualeno** fue descubierta en 1906 por el químico japonés Mitsumaru Tsujimoto, su estructura fue establecida 10 años después, el escualeno es un triterpenoide de estructura química 2,6, 10, 15, 19, 23 hexametiltetracosá 2,6,10,14,18,22 hexadieno.

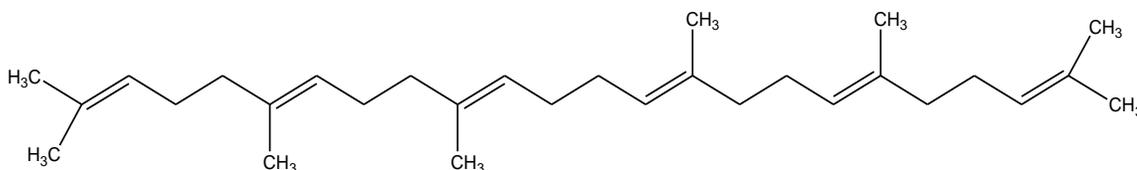


Figura 1. Estructura del Escualeno

El escualeno se encuentra abundantemente en la naturaleza, por ejemplo en las aceitunas, en el germen de trigo en el aceite de oliva entre otras, sin embargo, la mayor concentración se encuentra en el hígado de tiburón. El cuerpo humano también contiene entre un 5 y 8 % de esta sustancia en la grasa corporal. Entre otros compuestos, el escualeno mantiene la piel hidratada. Varios órganos del cuerpo también, contienen escualeno.⁵

3.1.1 Mercaptanos o grupo Tiol

Los alcanotioles, R-S-H son compuestos de azufre análogos a los alcoholes y se pueden considerar como derivados monoalquilados del sulfuro de hidrógeno. El grupo S-H se designa como tiol, mercapto o sulfhidrilo. La química de los tioles es análoga en muchos puntos a la de los alcoholes.

El ácido tiolacético se utiliza como un grupo tiol en la síntesis de compuestos orgánicos (productos químicos de caucho, agentes de curado, agentes de reticulación, la metalurgia, pesticidas, productos farmacéuticos). Es un compuesto de color amarillo, con olor acre.

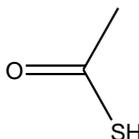


Figura 2. Estructura del Ácido Tiolacético



3.2 Fotopolimerización

Una reacción de polimerización fotoinducida es una reacción en cadena, donde el paso de la iniciación se produce por un evento fotoquímico. El término fotoquímico se reserva normalmente para aquellos procesos que se inician, mediante la radiación visible o ultravioleta. A estas longitudes de onda, la radiación induce una transición del estado electrónico fundamental del fotoiniciador a un estado electrónico excitado.⁶

De esta manera, la fotopolimerización puede ser definida como un proceso, mediante el cual, se utiliza luz UV o visible para incrementar el peso molecular de una molécula. A los polímeros derivados de estos procesos, se les conoce también, como fotopolímeros.⁷

Tradicionalmente las fotopolimerizaciones más comunes se dividen en dos grupos:

- Fotopolimerizaciones radicáticas, las cuales usan monómeros vinílicos o acrílicos.
- Fotopolimerizaciones catiónicas, en las cuales, se usan monómeros epóxicos, éteres vinílicos y algunos heterociclos como derivados de tetrahidrofurano y oxetanos.⁸

3.2.1 Fotopolimerización del Tipo Radical

Las fotopolimerizaciones radicáticas, se han estudiado ampliamente y en la actualidad son las que mayor participación tienen 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.

De acuerdo a los mecanismos, mediante los cuales, se forman los radicales iniciadores, los fotoiniciadores de tipo radical se dividen generalmente en dos clases:⁹

- **Tipo I:** Fotoiniciadores que sufren homólisis del enlace α al carbonilo aromático. También, se les conoce como fotoiniciadores unimoleculares debido a que una misma molécula produce dos radicales al ser irradiada con luz UV.
- **Tipo II:** Fotoiniciadores que al absorber luz UV producen un radical cetilo, que reacciona con una segunda molécula (coiniador), generando un radical secundario, responsable de la iniciación de la polimerización.

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



Figura 3. Sistema unimolecular de Fotoiniciación

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 que 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, especie iniciante de la polimerización radical. Estos sistemas son 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 fragmentación (Tipo I).

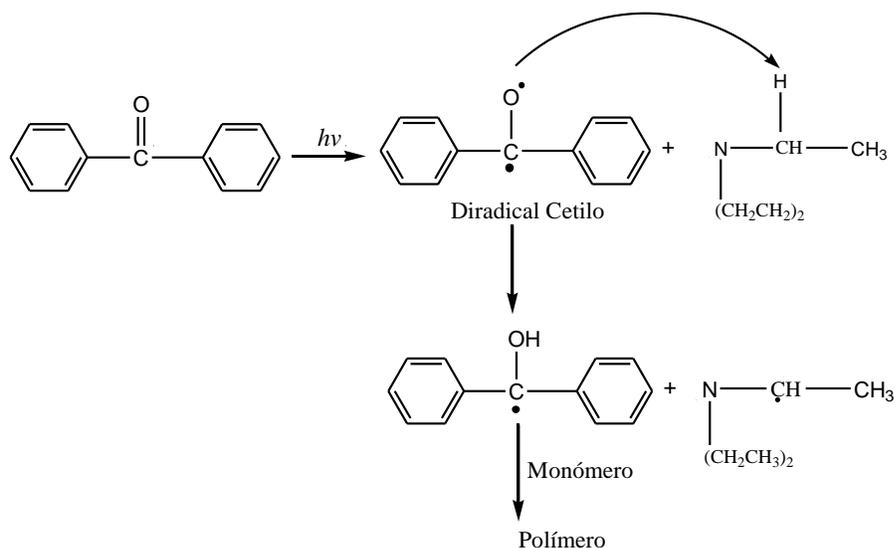


Figura 4. Sistema bimolecular de Fotoiniciación



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. A continuación se presenta el esquema de una polimerización radical. Una vez que se generan los radicales a partir del fotoiniciador, estos reaccionan con el compuesto insaturado para generar un radical secundario. Este a su vez puede reaccionar con una nueva molécula de monómero para generar una especie propagante. La terminación de la polimerización se da cuando la concentración de radicales libres es muy alta y empiezan a reaccionar entre sí, desactivando de esta manera el proceso de propagación.

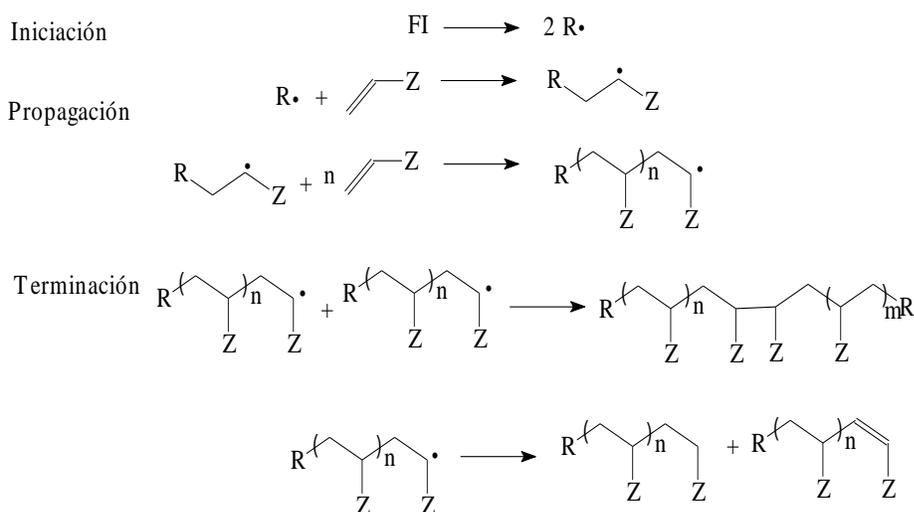


Figura 5. Etapas de Polimerización

3.3 Reacciones Tiol-Ene

Las reacciones tiol-ene, implican la reacción de adición de una molécula con un grupo tiol (S-H) con otra molécula que contiene un doble enlace o triple en su estructura, ya sea mediante un mecanismo de radicales libres o iónico.¹⁰

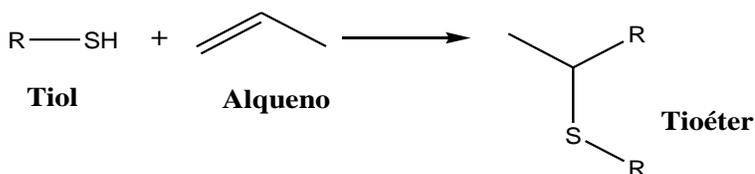
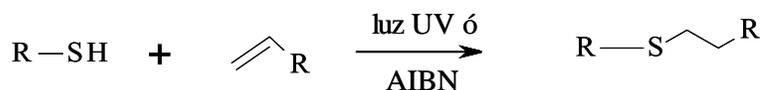


Figura 6. Reacción Tiol-Ene



La adición de un tiol a un doble enlace puede ocurrir de forma Markovnikov.¹¹ En este tipo de reacciones el hidrógeno del tiol se adiciona al carbono menos sustituido mientras que la otra fracción que incluye el tióxido se adiciona al carbono más sustituido.

Sin embargo, estas reacciones son muy lentas y con frecuencia no se llevan a cabo o requieren de condiciones muy severas, a menos que se agregue un ácido protónico o un ácido de Lewis. Por ejemplo, estas reacciones tendrían que llevarse a cabo en ácido sulfúrico como solvente¹² o en conjunto con $AlCl_3$ ¹³. Si esta reacción de adición se lleva a cabo en presencia de un iniciador que genere radicales libres como el AIBN o peróxidos, o en su defecto se lleva a cabo una reacción fotoquímica, la adición se lleva a cabo de una manera de tipo Anti-Markovnikov¹⁴. En este caso la reacción de adición del tiol al doble enlace se efectúa rápidamente y de forma cuantitativa.



R= cualquier grupo alquilo

Figura 7. Reacción Tiol ene con doble enlace

La reacción de adición por radicales libres puede utilizar H_2S , R-SH, (en donde R puede ser primario, secundario, o terciario), ArSH o RCOSH.¹⁵ El grupo R puede contener varios grupos funcionales. En cuanto a los alquenos, estos pueden ser terminales, internos, contener ramificaciones o pueden ser cíclicos o tener grupos funcionales como OH, COOH, COOR, NO_2 y RSO_2 -. La adición de Ph_3SiSH a alquenos terminales en condiciones de radicales libres, también se da en forma AntiMarkovnikov¹⁶. Si se tiene un alquino, es posible llevar a cabo la adición de 1 o 2 moles del tiol R-SH.

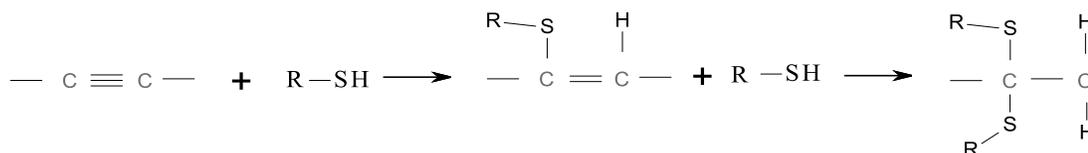


Figura 8. Reacción Tiol-RSH de un alquino

También es posible que ocurran reacciones intramoleculares para obtener tioéteres cíclicos¹⁷ o reacción con alquinos para dar sulfuros de vinilo¹⁸. Derivados de selenio como R-SeH reaccionan de forma similar¹⁹.

Estas reacciones tiol-ene son altamente selectivas y proceden con rendimientos cuantitativos, además de que no se ven influidas grandemente por el tipo de solvente. Derivado de estas ventajas, actualmente las reacciones tiol-ene han encontrado una amplia utilidad en síntesis de diferentes tipos de compuestos como dendrímeros y biopolímeros.



3.4 Reacción de Fotopolimerización Tiol-Ene.

Los sistemas de fotopolimerización tiol-ene consisten en composiciones reactivas basadas en la reacción estequiométrica de olefinas multifuncionales (alquenos) y tioles multifuncionales (mercaptanos), que polimerizan al ser expuestos a la acción de la luz UV o al de haz de electrones (EB) de radiación.²⁰ Este proceso muestra ventajas sobre la fotopolimerización radicalica convencional, ya que no se ve inhibida por el oxígeno, a diferencia de las polimerizaciones basadas en acrilatos.²¹

En general, los sistemas tiol-ene polimerizan por un mecanismo de reacción en cadena de los radicales libres, que incluye dos pasos: una extracción del átomo de hidrógeno del tiol, para producir un radical tiil (iniciación) y la adición del radical tiil sobre el doble enlace de una segunda molécula funcional ene generando un radical secundario (propagación 1). Este radical secundario a su vez puede volver a extraer el átomo de hidrógeno de un segundo grupo tiol para producir una reacción en cadena (propagación 2). La terminación ocurre al reaccionar dos radicales.²²

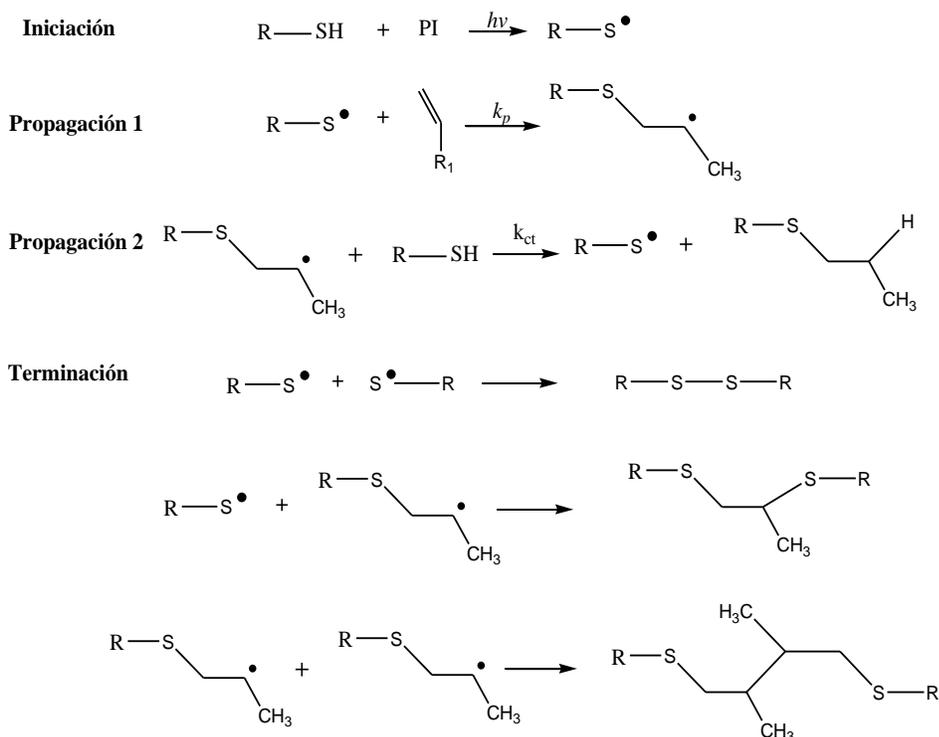


Figura 9. Mecanismo de Fotopolimerización Tiol-Ene



3.4.1 Antecedentes

Hace más de 100 años se comenzaron los estudios de la utilización del azufre dentro del área de los polímeros, ya que en 1839 Charles Goodyear²³ observó el entrecruzamiento de los polímeros insaturados, mediante la adición de azufre elemental. Este proceso más tarde se conocería como vulcanización, y aún hoy en día se utiliza ampliamente en la industria de neumáticos.

Años más tarde se demostró que la adición de tioles a olefinas era posible gracias a un estudio realizado por Theodore Posner.²⁴ Los primeros reportes sobre reacciones tiol-ene se remontan desde 1930 y 1950 con los estudios realizados por Kharasch²⁵ y colaboradores, ya que ellos encontraron que una molécula de oxígeno podría iniciar el proceso de adición al oxidar el tiol a un radical tiil.

Von Braun descubrió que ciertos tioles insaturados como el propeno 3- tiol y el buteno 4- tiol al tratar de ser destilados, producían compuestos no volátiles.

Los primeros trabajos definitivos se realizaron hace 40 años con la primera publicación de fotopolimerización Tiol-ene por Ketley, Morgan y colaboradores.²⁶ Esta publicación condujo al estudio de la química de las reacciones tiol-ene.

Años más tarde Gush y Ketley²⁷ demostraron que era posible el uso de fotoiniciadores para iniciar la fotopolimerización tiol-ene y que los tioles podrían causar algún efecto al ser incorporado en las formulaciones con acrilatos para reducir la inhibición del oxígeno para aumentar las propiedades finales de la película. También desarrollaron fotopolimerizaciones con monómeros alílicos y acrílicos utilizando tioles polifuncionales.²⁸

Jacobine y Woods²⁹ realizaron el estudio de los sistemas norbornenos multifuncionales/tioles, reportándose velocidades de copolimerización ultrarrápidas durante la adición del radical tiil a los dobles enlaces.

Decker³⁰ reportó que los tioles reaccionaban rápidamente con vinil éteres, al realizar un estudio con una mezcla 2:1: de etil mercaptopropionato trimetil propano: trietilenglicol divinil éter: poliéter insaturado, encontrando que la conversión de los vinil éster era más rápida que la de los esterios insaturados.

Wuttichroenwong³¹ desarrolló 3 tioles mercaptopropionato 1,6-Hexano bis(3-mercaptopropionato) (HD-SH), *trans*-1,4-Ciclohexanedimetil bis(3-mercaptopropionato) (CHDM-SH), y 4,4'-Isopropilidenediciclohexano bis(3-mercaptopropionato) (HBPA-SH) exclusivos para fotopolimerización tiol-ene los cuales fueron formulados con 1,3,5-triazil-1,3,5-triazine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione (TATATO).

Acosta^{32,33} y colaboradores desarrollaron nuevos materiales híbridos basados en la combinación de sistemas tiol-ene y el sistema catiónicos. Demostraron que



al fotopolimerizar una formulación consistente de un tiol multifuncional con un monómero insaturado y un monómero epóxico, que las formulaciones son altamente reactivas, aún a bajas intensidades de luz UV y bajas concentraciones de iniciador.³³ Cuando el monómero epóxico se agregó a la formulación tiol-ene hubo una disminución en la velocidad de polimerización en comparación cuando el grupo epóxico no fue agregado. También observaron que el grupo tiol podía reaccionar con el anillo oxirano del monómero epóxico protonado para formar un nuevo enlace entre el tiol y el monómero epóxico.³²

En otro estudio desarrollado por Umaña³⁴, se utilizó una formulación fotocurable a base de aceite de soya tiolado con monómeros como el 1,6 hexanodiol diacrilato y el trialil cianurato.

Acosta R. y Martínez Y.³⁵ desarrollaron un polímero a partir del monómero de la sacarosa utilizando la técnica de fotopolimerización tiol-ene y utilizando ditiotreitól (DTT), el cual es un tiol difuncional, obteniéndose un poliéter de sucrosa flexible con una Tg 30 °C.

3.5 Cinéticas de Fotopolimerización en Tiempo Real

Una de las ventajas del curado por radiación, es la rapidez con la que se da este evento, el cual se desarrolla normalmente en fracciones de segundo; para formar una red polimérica altamente entrecruzada. Para los científicos que trabajan en esta área, ha sido muy difícil seguir adecuada y exactamente las cinéticas de estas reacciones ultrarrápidas, cuando se llevan a cabo con las lámparas UV de alta intensidad que se usan normalmente en sistemas prácticos.

Se han desarrollado técnicas específicas para este propósito, siendo las más utilizadas: espectroscopia infrarrojo en tiempo real (RT-FTIR) y pirometría óptica (OP).

3.5.1 Espectroscopía Infrarrojo en Tiempo Real (RT-FTIR)

El principio básico de este método de análisis consiste en la exposición de la muestra simultáneamente al rayo de luz UV, que induce la polimerización y al haz de rayos infrarrojos del espectrómetro de IR que analiza la disminución de la absorbancia del doble enlace reactivo³⁶ y del grupo funcional S-H, como resultado del consumo de estos al ser polimerizados. Debido a que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie analizada, es posible determinar las cinéticas de fotopolimerización, al graficar la disminución de la absorbancia de un determinado pico en función del tiempo. Los perfiles de conversión vs. tiempo son directamente obtenidos de las curvas obtenidas.³⁷



Esta técnica puede realizarse en espectrofotómetros que tengan la capacidad de realizar barridos sucesivos en intervalos cortos de segundos, o aún de milisegundos. La muestra se coloca entre dos pastillas de KBr o en su defecto en una película de sándwich de polipropileno con tratamiento de corona. La salida de una fuente de luz UV acoplada a una fibra óptica se posiciona en un ángulo de 45° , con respecto a la muestra (ver figura 10). La lámpara se enciende al mismo tiempo que se inicia el barrido de la muestra, así que los cambios que se registran en grupos funcionales conforme se lleva la polimerización, son registrados y además son proporcionales a la concentración por lo cual se puede determinar la cinética de fotopolimerización.

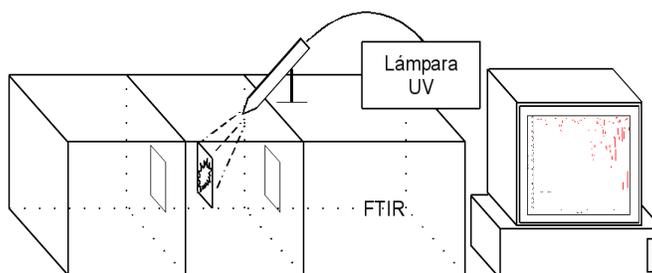


Figura 10. Esquema del RT-FTIR

3.5.2 Pirometría Óptica (OP)

Esta técnica fue desarrollada por James Crivello y colaboradores³⁸, la cual consiste en la determinación del perfil de temperaturas desarrollado durante la fotopolimerización, en función del tiempo. OP es altamente sensible, reproducible y un método analítico rápido.

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 11). Las fotopolimerizaciones son eventos exotérmicos y el termómetro infrarrojo detecta el aumento en la temperatura asociado a la fotopolimerización. Dependiendo de la reactividad de los monómeros la fotopolimerización puede alcanzar temperaturas de hasta 250°C .

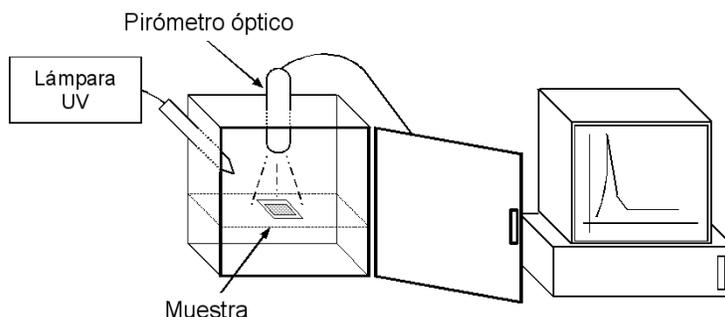


Figura 11. Esquema del Pirómetro Óptico

3.6 Técnicas de Caracterización de compuestos Orgánicos

3.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visibles y de las microondas.

Un espectrómetro de infrarrojo somete el compuesto muestra a una radiación infrarroja en la banda de longitudes de onda de 2 a 15 micrómetros (μm). Esta región se describe a menudo en términos de número de onda (frecuencia), 5000 cm^{-1} a 670 cm^{-1} , que es fundamentalmente el número de ciclos u ondas en una distancia de un centímetro, calculado como $1/\lambda$, con λ en centímetros. Aunque esta radiación es débil e incapaz de causar una alteración permanente en una molécula, suministra energía suficiente para que los enlaces vibren por alargamiento (vibración longitudinal), tijereteo, flexión, balanceo, torsión o coleo.

Puesto que los distintos enlaces y grupos funcionales absorben energía a frecuencias diferentes, los espectros del infrarrojo se aplican ordinariamente en el análisis cualitativo, es decir, en la determinación de los tipos de grupos que hay en una molécula.³⁹

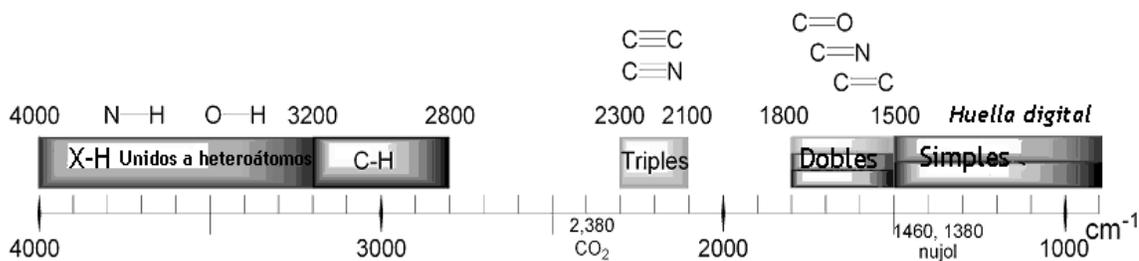


Figura 12. Resumen de las absorciones de enlaces en moléculas orgánicas.



Los tiofenoles y mercaptanos alifáticos en particular, en la forma de líquidos o en solución, manifiestan absorción de alargamiento S-H en la región de 2600-2550 cm^{-1} (3.85-3.92 μm). La banda de alargamiento S-H es característicamente débil y pudiera no detectarse en el espectro de soluciones diluidas o en películas finas.⁴⁰

3.6.2 Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) depende de la transición entre estado de energía de rotación nuclear por absorción de energía de radiofrecuencia electromagnética. Esta técnica es adecuada para el estudio de todos los núcleos que posean un momento angular asociado a este, un momento magnético, los núcleos más importantes de esta clase son ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P y ^{11}B .

RMN ^1H . Esta técnica está basada en el comportamiento del átomo de hidrógeno en las moléculas orgánicas. Según la posición del átomo, el equipo suministra una señal particular, los espectros de RMN constituyen una herramienta fundamental en el análisis cualitativo para determinar la estructura de las moléculas orgánicas.⁴¹

3.7 Cromatografía

Las técnicas cromatográficas se emplean para separar los componentes individuales de una mezcla y en ciertos casos, para identificar un compuesto comparando su comportamiento cromatográfico con el de las sustancias conocidas

La base de la técnica es que cuando un determinado soluto interactúa con dos fases, una de ellas, habitualmente sólida llamada fase estacionaria, experimenta una serie de procesos (adsorción en fase sólida, solubilización en cada fase, arrastre por la fase móvil, etc), que en último extremo, llevan a que el soluto se reparta entre ambas fases.

La **cromatografía en columna**, es una variedad de la cromatografía que se emplea para la separación de mezclas o purificación de sustancias a escala preparativa, en la que la fase móvil es líquida y pasa a través de la fase estacionaria, sólida o líquida, que se encuentra retenida en un recipiente cilíndrico.

Esta consiste en hacer pasar, mediante gravedad la fase líquida sobre el sólido soporte o activo (de diámetro de partícula grande) retenido en una columna recta, generalmente de vidrio, de dimensiones considerables (varios centímetros de diámetro y una altura de 5 a 10 veces el diámetro) y recogida de las fracciones del compuesto.⁴²



3.8 Análisis Térmico de Polímeros

Los análisis térmicos son una serie de técnicas instrumentales, en las cuales se determina un parámetro físico o químico en función de la temperatura. Entre los cuales, se encuentran Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

3.8.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

Registra la diferencia entre el flujo de calor entre la muestra y la de referencia en función de la temperatura. Esta técnica mide la cantidad de energía que necesita una muestra para estar equilibrada térmicamente con la referencia, mientras están sujetas a un programa de temperatura controlado.

El calorímetro diferencial de barrido determina temperaturas y flujo de calor asociados a transiciones de los materiales en función del tiempo y la temperatura, y proporciona datos cualitativos y cuantitativos en procesos endotérmicos y exotérmicos, durante transiciones físicas que son causados por cambios de fase, fusión, oxidación, entre otros. Esta técnica se fundamenta en que se debe mantener el sistema en equilibrio, por lo que, cualquier absorción o eliminación de calor por parte de la muestra deberá ser suministrado en la referencia, y esto es lo que se registra gráficamente. Así que cualquier absorción o eliminación de calor originados por la muestra para llevar a cabo en sus cambios físicos o químicos (T_g , T_m , T_c , T_{ox} , T_{xlnq}) quedará registrado

3.8.1.1 Temperatura de Transición Vítre

Temperatura de transición vítrea de polímeros (T_g), es la temperatura a la cual se presenta un cambio reversible en la región amorfa de un polímero al pasar de una condición viscosa o hulosa a una condición rígida y relativamente frágil.

La temperatura de transición vítrea (T_g), es un parámetro importante en el análisis de polímeros, principalmente para los amorfos, los cuales no presentan señales de fusión, únicamente T_g .

La T_g se observa como un cambio de pendiente endotérmico, el cual se determina la mayoría de los casos como el punto medio del cambio de pendientes. La determinación de la T_g depende, tanto de la velocidad de calentamiento como de la historia térmica del material.

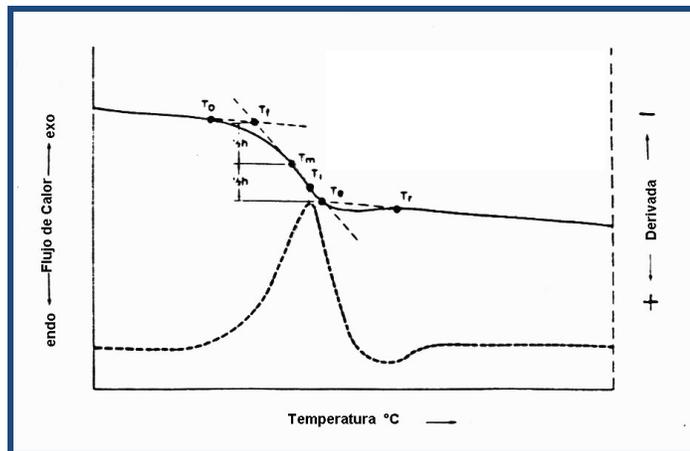


Figura 13. Representación de la Temperatura de Transición Vítrea en un DSC

3.8.2 Análisis Termogravimétrico

Mide la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura (requiere que la muestra desprenda productos de descomposición volátiles). Determina temperaturas de volatilización, estabilidad térmica y porcentajes de pérdida de peso.

El analizador termogravimétrico se utiliza para determinar la cantidad de material orgánico que se descompone y elimina al someterlo a un calentamiento controlado entre 50 y 1000 °C, bajo una atmósfera controlada, así como determinar el contenido de cargas y cenizas. La cantidad de masa perdida en el rango de temperatura especificado proporcionando el análisis de composición de la muestra. Los resultados obtenidos dependerán de la estabilidad térmica de material, observándose a bajas temperaturas y atmósfera inerte volatilización de los aceites, plastificante, humedad, posteriormente la descomposición de los polímeros y finalmente en atmósfera oxidativa la pérdida de residuo carbónico producto de la descomposición de algunos polímeros, negro de humo y obteniendo finalmente un residuo inorgánico.

3.8.3 Análisis Mecánico Dinámico

El análisis mecánicodinámico conocido por sus siglas en inglés como DMA (dynamic mechanic analysis), es un análisis utilizado en estudios de procesos de relajación y en reología, para estudiar y caracterizar el comportamiento de materiales viscoelásticos como polímeros y sus respuestas ante impulsos, estrés, deformación en tiempo y frecuencia.⁴³



Este estudio es importante para la comprensión de la mecánica de materiales poliméricos utilizados como hules, fibras textiles, empaques, plásticos, espumas y diferentes compuestos.

DMA utiliza el principio de estímulo-respuesta, para ello se aplica una fuerza oscilante a la muestra y se mide el desplazamiento resultante. Adicionalmente se puede determinar la rigidez y el módulo de la muestra. Además es posible determinar las propiedades de deformación del material.



IV. MATERIAL Y MÉTODO

4.1 Material

4.1.1 Reactivos

Tabla 1. Reactivos utilizados para síntesis y fotopolimerizaciones

Reactivos	Fórmula Molecular	PM (g/mol)	d	Punto de Ebullición °C	Casa Comercial
Escualeno 98 %	C ₃₀ H ₅₀	410.72	0.856	285	Aldrich
Ácido Tiolacético 96 %	C ₂ H ₄ OS	76.12	1.068	87 -90 °C	Aldrich
DMPA 99 %	C ₁₆ H ₁₆ O ₃	256.3			Aldrich
AIBN	C ₈ H ₁₂ N ₄	164.21			Akzo nobel
Hidróxido de Sodio (polvo y hojuelas) 97 %	NaOH	40	2.13	1,390	Aldrich
Sulfato de Sodio ≥ 99 %	Na ₂ SO ₄	142.04	2.68		Aldrich
Acido Clorhídrico 37 %	HCl	36.46	1.2	110	Aldrich
Acido Acético	CH ₃ COOH	60.05		117-118	Aldrich
Di(etilenglicol)divinil éter 99%	C ₈ H ₁₄ O ₃	158.2	0.968	198-199	Aldrich
Trietil Cianurato ≥ 98 %	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃	249.27		456.05	Fluka
Pentaeritritol Triacrilato	C ₁₄ H ₁₈ O ₇	298.29		500.42	Fluka
Cloroformo	CHCl ₃	119.38		60.5-61.5	CTR
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14		110-111	CTR
Hexano	C ₆ H ₁₄	86.18		69	CTR
Acetato de etilo	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	88.11		76.5-77.5	CTR
Metanol	CH ₃ OH	32.04		64.7	CTR
Agua Destilada	H ₂ O	18.04		100	CIQA
Cloroformo -d 99.8 % atom	CCl ₃ D	120.39	1.48	60.9	Aldrich

La purificación en columna se realizó utilizando Silica Gel (Aldrich) 70-230 malla 60 A°



4.1.2 Materiales de Laboratorio

Tabla 2. Materiales utilizados para la síntesis de SQT

Cant.	Descripción
1	Matraz de 3 bocas de 100 ml, medida 14/20
1	Refrigerante medida 14/20
1	Termómetro
1	Adaptador de Termómetro
1	Manta de Calentamiento
1	Parrilla de Agitación
1	Reóstato
1	Tapones esmerilados de vidrio medida 14/20
1	Agitador
1	Probeta 50 ml
	Gel de Silicón
2	Pipeta 1 ml
3	Tubos de Cuarzo
3	Septas 14/20
1	Embudo de Separación 250 ml
1	Tapón 24/40
2	Vaso de Precipitado
1	Embudo
2	Papel Filtro
1	Matraz Erlenmeyer
1	Matraz fondo redondo 100 ml
1	Espátula
1	Soporte
4	Pipetas Pasteur
1	Columna
2	Cromatoplacas
100	Tubos de Ensayo
1	Pinza
3	Cubas
2	Tubos para RMN
2	Pastillas de KBr



Tabla 3. Materiales utilizados para fotopolimerizaciones

Cant.	Descripción
6	Viales
	Película de Polipropileno con tratamiento corona en una de las caras
2	Venda
1	Portatransparencia
2	Portamuestras
1	Molde de polietileno de alta densidad

4.2 Equipos

- Balanza Analítica.
- Espectrofotómetro de FT-IR Nicolet Magna 550 equipado con software Series para realizar barridos sucesivos,
- Radiómetro fabricado por la empresa UV Process Supply Inc. (Control Cure radiometer).
- Rotavapor, marca BUCHI, modelo R-205
- Lámpara de Luz UV, marca UVEX acoplada con fibra óptica.
- Pirómetro Óptico, modelo Omega OS552-V1-6. Tiene una sensibilidad de 1 ° C con un intervalo de operación de -18 a 538 ° C.
- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 300 MHz marca Jeol. Los desplazamientos químicos están representados en partes por millón en escala δ y con referencia al tetrametilsilano.
- Cámara de Curado: Cabina provista de una lámpara UV F300S Marca Fusion UV colocada en la parte superior y con un espejo Dichroic R500 en la parte inferior, para reflexión de luz.
- Calorímetro diferencial de barrido TA Instrument, modelo DSC 2920.
- DMA TA Instrument Q800 rango de análisis de (-110 a 200 °C), velocidad de calentamiento 5 °C/min.
- TGA TA Instrument Q800 rango de análisis Temperatura Ambiente-800 °C.



4.3 MÉTODO

4.3.1 Síntesis del SQT

4.3.1.1 Formación del Tioéster

4.3.1.1.1 Por reacción térmica.

En un matraz de 3 bocas se pesaron 2 g ($4.87E-03$ moles) de escualeno (SQ), 4.45 g ($5.84E-02$ moles) de ácido tiolacético (ATA), $8.00E-03$ g ($4.87E-05$ moles) de azobisisobutirinitrilo (AIBN) y 40 ml de Tolueno. La reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas esmeriladas de medidas 14/20 de 100 ml, provisto de calentamiento, agitación, condensador, y con adaptador para entrada de nitrógeno, (ver Fig.14), a una temperatura entre 100 y 110 °C para mantener a reflujo el tolueno.

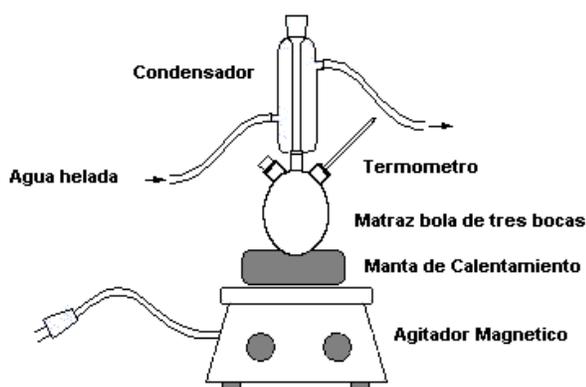


Figura 14. Sistema de Reacción en Calentamiento

La reacción se realizó por un tiempo de 5 hrs, posteriormente se dejó enfriar y se procedió a rotaevaporar para eliminar el tolueno, y luego disolver en cloroformo para luego purificar.

4.3.1.1.2 Por irradiación con luz UV

En un tubo de cuarzo se pesaron 1 g ($2.43E-03$ moles) de escualeno (SQ), 2.22 g ($2.92E-02$ moles) de ácido tiolacético (ATA), $1.56E-02$ g ($6.08E-05$ moles) de dimetoxi fenil acetofenona (DMPA). Una vez pesados todos los componentes, el tubo se colocó dentro de la cámara de luz UV.

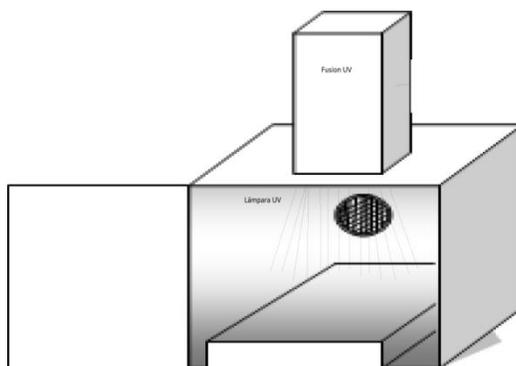


Figura 15. Cámara de Curado

4.3.1.2 Purificación del tioéster del escualeno

Finalizada la irradiación de la mezcla de reacción, esta se disolvió en cloroformo y se añadió a un embudo de extracción. Después se procedió a lavar la solución orgánica con una solución de NaOH al 10 % (3 x 30 ml) para eliminar el exceso del ATA. Enseguida se lavó la fase orgánica con agua destilada (3 x 30 ml), para eliminar residuos inorgánicos.

Después se secó la fase de cloroformo con sulfato de sodio anhidro para eliminar trazas de humedad, seguida de filtración del sulfato de sodio hidratado, y evaporación del solvente para obtener el tioéster crudo.

4.3.1.3 Caracterización por FT-IR y RMN ¹H.

4.3.1.3.1 Espectrofotometría de IR

Utilizando una pipeta pasteur se colocó una gota de la muestra en una pastilla de KBr, para analizarla por espectroscopía de FT- IR (ver anexo 4). La lectura se realizó utilizando 25 scans por segundo en modo de transmitancia.

4.3.1.3.2 Espectrofotometría de RMN ¹H

En un tubo de resonancia magnética se colocaron 0.25 mg de la muestra y 5 ml de cloroformo deuterado, el cual se envía para que se corra la muestra en espectrómetro de RMN (ver anexo 3) para obtener el espectro de protón del producto.



4.3.1.2 Hidrólisis del Tioéster.

En un matraz de tres bocas se colocaron 5.5 g del tioéster crudo y se le agregó 1.1 g de NaOH en polvo y 40 ml metanol. Enseguida se mantuvo en agitación hasta lograr que el hidróxido de sodio se solubilizara en el metanol.

Luego se colocó en un sistema provisto de calentamiento, agitación y trampa de argón para evitar que el disolvente se evaporara, a una temperatura de 65 °C.

Posteriormente se realizaron lavados con ácido clorhídrico y lavados con agua destilada. Al final la muestra se redisolvió en cloroformo y se agregó sulfato de sodio para eliminar la humedad.

4.3.1.3 Purificación en columna

Para iniciar la purificación por cromatografía en columna se preparó una suspensión de silica gel en hexano. Antes de la llave de teflón de la columna, se colocó un tapón de algodón para evitar que se pasara la silica gel, a través de la columna. Por medio de un embudo de vidrio se vertió la suspensión golpeando ligeramente para que el empacado fuera uniforme.

Se abrió la llave para eliminar el exceso del solvente dejando 0.5 ml de este por arriba del absorbente para que la muestra se pueda disolver en ella. La muestra se colocó en el centro de la silica gel para lograr mayor uniformidad. Luego se agregó una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporción 98:2 a la columna, y se abrió la llave y se colectaron fracciones de 10 ml en tubos de ensayo

4.3.2 Cinética de fotopolimerización Tiol-ene por espectroscopia infrarroja (FT-IR) en tiempo real de las formulaciones de SQT con TAC, DEGVE y PETA

Los análisis por FT-IR en tiempo real se realizaron en un Espectrómetro FT-IR Magna 550 equipado con un detector DTGS. Este equipo tiene la capacidad de realizar barridos sucesivos durante un tiempo determinado. Al espectrómetro se le acopló una lámpara de mercurio de luz UV con conducción de la luz por medio de fibra óptica. La punta de dicha fibra se situó a 45°, con respecto a la posición vertical de la muestra en el compartimiento.

La intensidad de la radiación UV se midió con un radiómetro, y ésta se ajustó al alejar o acercar la punta de la fibra por la cual emerge la luz UV.

Las muestras a analizar se prepararon en cantidades estequiométricas, tomando en consideración el número de grupos funcionales en cada monómero (PETA, DEGVE, TAC y SQT), utilizando las siguientes cantidades:



Tabla 4. Proporciones utilizadas para la formulación PETA /SQT

	SQT	PETA	DMPA
Eq	1	2	0.03
mol	3.25E-04	6.50E-04	9.75E-06
PM(g/mol)	615.20	298.30	256.30
g	0.2	0.19	0.002

Tabla 5. Proporciones utilizadas para la formulación DEGVE y SQT

	SQT	DEGVE	DMPA
Eq	1	3	0.03
mol	3.25E-04	9.75E-04	9.75E-06
PM(g/mol)	615.2	158.2	256.3
g	0.2	0.15	0.002

Tabla 6. Proporciones utilizadas para la formulación TAC /SQT

	SQT	TAC	DMPA
Eq	1	2	0.03
mol	3.25E-04	6.50E-04	9.75E-06
PM(g/mol)	615.20	249.27	256.30
g	0.2	0.16	0.002

Una vez mezclada y homogenizada la muestra, se tomó una gota de esta formulación y se colocó sobre una película de polipropileno con tratamiento corona y encima otra película formando sándwich. El sándwich se situó en el portamuestras y se introdujo en el espectrofotómetro.

El equipo se programó para realizar un barrido por segundo. Cuando el espectrómetro de IR estuvo listo para iniciar el análisis y la muestra en el compartimiento se inició el barrido de la muestra al mismo tiempo que se encendió la lámpara UV.

Una vez terminado el barrido de la muestra se seleccionaron los picos de interés y se calculó el área de cada uno de ellos, a través del tiempo obteniéndose de esta manera un perfil de disminución de la absorbancia en función del tiempo

4.3.3 Determinación de los perfiles térmicos mediante Pirometría Óptica (OP) de las fotopolimerizaciones Tiol-Ene con TAC, DEGVE y PETA

El pirómetro se ajustó en modo PRN y se programó para realizar una lectura de temperatura cada dos segundos; después se ajustó la intensidad de la lámpara de luz UV utilizando un radiómetro.

La muestra se preparó siguiendo las mismas precauciones que para el análisis por espectroscopía de IR en tiempo real (RT-FTIR), utilizando las mismas cantidades estequiométricas de tiol, monómero e iniciador.

Se colocaron tres gotas de la mezcla sobre un trozo de venda que a su vez se situó sobre una película de polipropileno con tratamiento corona. Después se cubrió con otro pedazo de película de PP para formar un sándwich. Este sándwich se colocó dentro de un porta transparencias de cartón y este se situó en la cámara oscura, en la cual se encuentran fijos, tanto el pirómetro como la lámpara de luz UV.

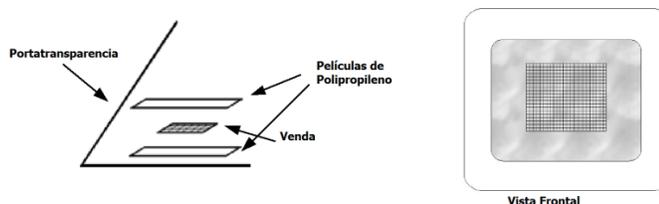


Figura 16. Configuración utilizada en Pirometría Óptica

El barrido de la muestra se inició al mismo tiempo que se encendió la lámpara UV, registrando las temperaturas desarrolladas durante la fotopolimerización, con la ayuda de una computadora con el software de operación del pirómetro.

4.3.4 Caracterización de los Polímeros.

4.3.4.1 Preparación de las muestras.

Con la finalidad de preparar las probetas de dimensiones adecuadas para los análisis térmicos requeridos se cortaron moldes en placas de polipropileno. Se pesaron los componentes de las formulaciones en un vial limpio y seco y el contenido de estos se vertió en un molde de 4 x 1 cm aproximadamente para que posteriormente fueran irradiadas en la cámara de curado.

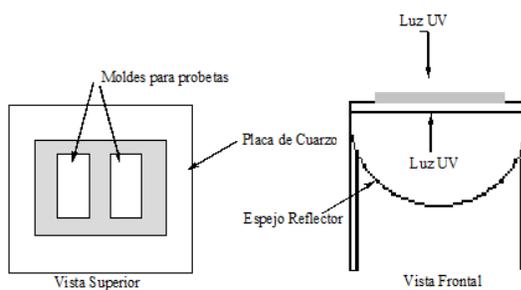


Figura 17. Configuración utilizada para la fotopolimerización

4.3.4.2 Análisis Dinámico Mecánico

Se utilizó un Equipo TA Instrument Q800 (ver anexo 5) provisto de sistema de enfriamiento con Nitrógeno líquido mordaza tipo Cantiliver simple, empleando una frecuencia de 1Hz y una amplitud de 15 μm . El análisis se realizó con velocidad de calentamiento de 5°C/ min en un rango de -50°C a 200°C.

4.3.4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

Se utilizó un equipo TA instrument modelo DSC2920 (ver anexo 6) para el análisis se tomó 3-13 mg que fueron colocados en una cápsula de aluminio; el análisis se realizó utilizando una rampa de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min en un rango de -50 a 200 °C.

4.3.4.4 Análisis Termogravimétrico.

Se utilizó un equipo TA instrument Q500(ver anexo 7). Se utilizó de 3-7 mg de la muestra que se colocaron en una canastilla de platino, iniciando el análisis a temperatura ambiente hasta llegar a 600°C en atmósfera de nitrógeno y 600-800 °C bajo atmósfera de oxígeno con una velocidad de 10 °C/min.



V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los objetivos de este trabajo fue encontrar los parámetros óptimos para sintetizar un compuesto con grupos tiol, el cual es un compuesto novedoso que no ha sido reportado en la literatura científica, mediante la modificación química del escualeno, para ser utilizado en esta investigación como monómero para fotopolimerizaciones tiol-ene.

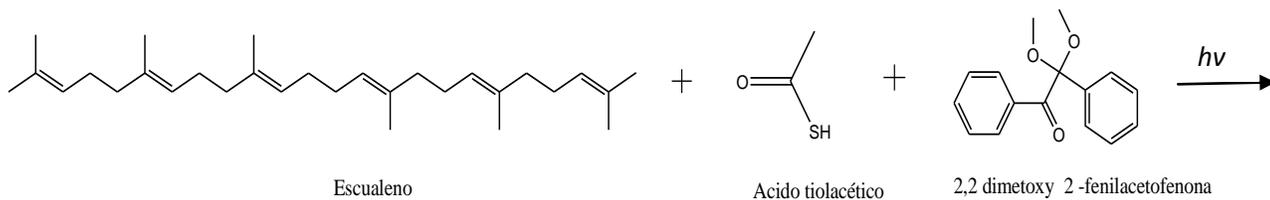
5.1 Síntesis de SQT

La síntesis del tiol se llevó a cabo en dos etapas:

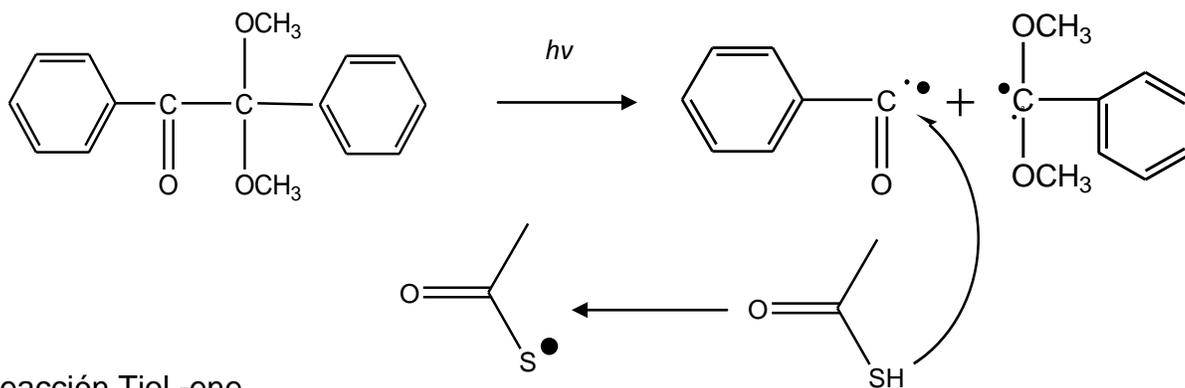
- Formación del Tioéster del escualeno.
- Hidrólisis del Tioéster para dar lugar al tiol.

5.1.1 Formación del Tioéster

En la primera etapa de la síntesis la reacción química involucrada fue una reacción tiol – ene. Como ya se mencionó, este tipo de reacción es altamente selectiva y procede en rendimientos cuantitativos. Se utilizó como fotoiniciador la dimetoxifenil acetofenona (DMPA), la cual al ser irradiada con luz UV genera un par de radicales libres que pueden iniciar la reacción de fotopolimerización, arrancando el átomo de hidrógeno del ATA, y generando de esta manera un radical tiil que posteriormente se adicionó a los dobles enlaces presentes en el SQ formando un tioéster (ver figura 18)



Reacción Fotoquímica



Reacción Tiol -ene

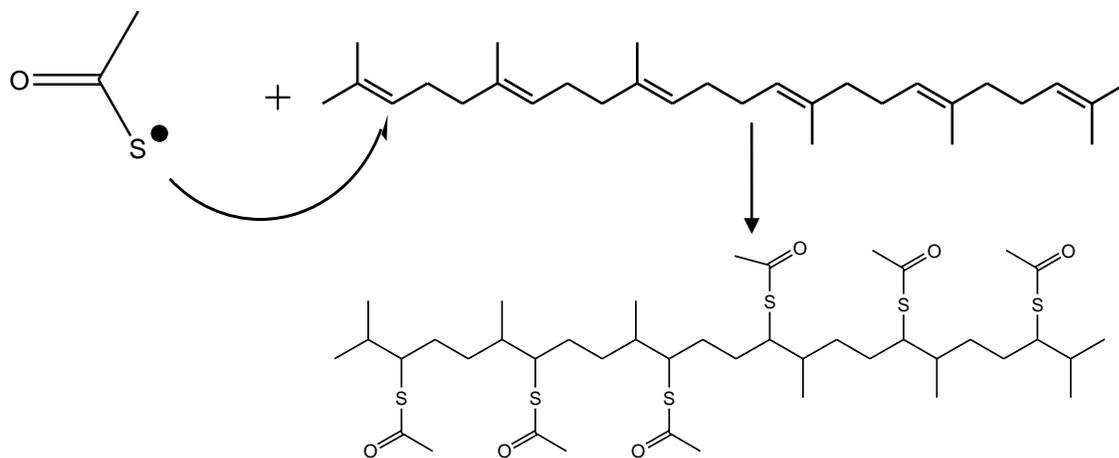


Figura 18. Mecanismo de reacción para la formación del Tioéster del escualeno



Para determinar las condiciones óptimas de formación del tioéster, se realizaron diferentes experimentos variando: equivalentes del ATA, tiempo y método de reacción: irradiación UV y método térmico.

En la siguiente tabla se muestran los diferentes experimentos realizados:

Tabla 7. Diferentes experimentos realizados para dar lugar a la formación del tioéster

Calentamiento	SQ (g)	ATA(g)	AIBN(g)	DMPA(g)	Tiempo	Solvente
	1	1.065	0.00399		6 hrs 10 min	Tolueno
	2	2.22	0.00798		5 hrs 30 min	Tolueno
	2	4.44	0.00798		5 hrs	Tolueno
	1	1.065		0.00622	6 hrs 10 min	Tolueno
	2	4.44		0.011	4 hrs 20 min	Tolueno
	1	2.22	0.00399		7 hrs	Tolueno seco
Radiación UV	SQ (g)	ATA(g)		DMPA(g)	Tiempo	
	1	1.065		0.0039	20 min	
	1	2.22		0.0093	30 min	
	1	2.22		0.0180	45 min	
	1	2.22		0.0180	1hr	
	1	2.22		0.0180	1 hr 15 min	
	1	2.22		0.0180	1 hr 15 min	

En estudios preliminares se realizaron experimentos en los cuales se irradió con luz UV la mezcla del SQ con el ATA, variando el exceso del ATA desde un 10 hasta un 80 %. En estos se observó que la reacción se estaba llevando a cabo de forma incompleta, ya que tanto por FT-IR como por RMN se seguía observando la presencia de los dobles enlaces, los cuales teóricamente deberían desaparecer al llevarse a cabo la reacción estequiométrica entre el tiol y el doble enlace. Por tal razón se decidió utilizar un 100 % en exceso de ATA y también aumentar el tiempo de reacción.

Cabe destacar que con ambos métodos: térmico y por irradiación UV, se logró llevar cabo la reacción al 100 % de rendimiento lográndose la introducción del grupo tioéster en los seis dobles enlaces que tiene el SQ, encontrando que las condiciones óptimas son las mencionadas en las tablas 8 y 9



Tabla 8. Proporciones utilizadas para la introducción del grupo tiil en el SQ utilizando tratamiento térmico.

	SQ	ATA	AIBN
Eq	1	12	0.01
mol	4.87E-03	5.84E-02	4.87E-05
PM	410.72	76.12	164.2
g	2	4.45	8.00E-03
ρ	0.856	1.068	
V	2.34	4.16	

Condiciones

100 % exceso de ATA

Volumen de Tolueno: 50 ml

Tiempo de Reacción: 5 hrs 30 min

Temperatura: 100 °C para mantener el tolueno a reflujo.

Atmósfera Inerte

Otro aspecto importante para que permitió que esta reacción se llevara a cabo fue dejarla en reposo y a temperatura ambiente durante 48 hrs .

Tabla 9. Proporciones utilizadas para la introducción del grupo tiil en el SQ utilizando radiación UV.

	SQ	ATA	DMPA
Eq	1	12	0.02
mol	2.43E-03	2.92E-02	4.86E-05
PM	410.72	76.12	256.3
g	1	2.22	1.25E-02
ρ	0.856	1.068	
V	1.16	2.08	

Las cantidades mostradas en la tabla 9 fueron colocadas en cada tubo de cuarzo utilizado para llevar a cabo la reacción, se utilizaron 3 tubos en total.



Condiciones

100 % exceso de ATA

Tiempo de Reacción: 1 hr 15 min

Atmósfera Inerte.

Para efectos de optimización, la mayoría de los experimentos se realizaron irradiando con luz UV, ya que la reacción se podía realizar en menos tiempo, además que no se utilizaba solvente, facilitando la manipulación del compuesto, así como un mayor rendimiento en comparación con el método térmico (93 % contra 52 %).

5.1.2 Purificación del tioéster de SQ

Las cantidades de cada tubo se disolvieron en cloroformo y colocadas en embudo de extracción. La purificación con NaOH se realizó con el objetivo de eliminar el ATA que no reaccionó, se realizaron 5 lavados con ácido clorhídrico y 3 con agua destilada.

5.1.3 Hidrólisis del Tioéster

Para obtener el SQT a partir del tioéster obtenido, se llevó a cabo una hidrólisis básica, utilizando una solución metanólica de NaOH, liberando de esta forma la sal de sodio del SQT. Después mediante la acidificación, utilizando HCl_(ac) al 5 %, el tióxido generado se protonó, obteniendo el SQT. En la figura 19 se muestra una representación esquemática del proceso.

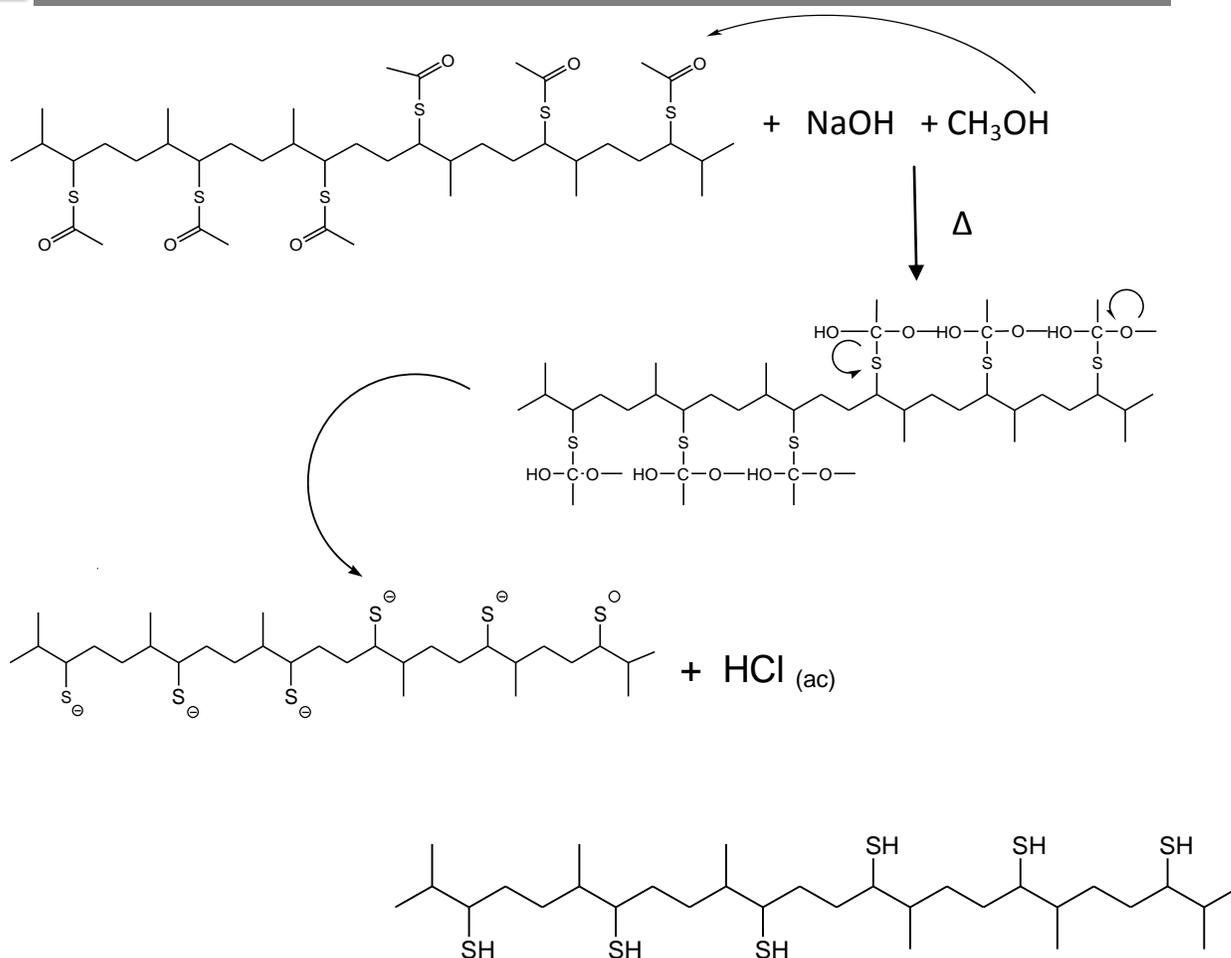


Figura 19. Mecanismo de Reacción de la formación del SQT.

Esta reacción se llevó a cabo primeramente a temperatura ambiente y utilizando ácido acético para realizar la acidificación en la cual se observaron cambio de color y desprendimiento de calor, pero después de realizar los lavados con la solución de ácido acético se observó mediante FT-IR que la hidrólisis no se completaba, porque se observaba el pico del grupo CO en 1689.8 cm^{-1} . Por lo cual se procedió a realizar la reacción con tratamiento térmico en atmósfera inerte, con una temperatura de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ para mantener a reflujo el metanol y se procedió a monitorear la reacción mediante FT-IR observando los cambios al agregar el NaOH en un determinado tiempo de reacción. Además se cambio el ácido acético por clorhídrico



Se encontró que las condiciones óptimas para lograr la formación del SQT fueron las siguientes:

NaOH = 1.1 g

CH₃OH =40 ml

Tiempo de reacción=5 hrs 30 min

La acidificación del tióxido se logró efectuando lavados con una solución de ácido clorhídrico al 5 %, realizando 4 lavados con 30 ml de la solución y posteriormente se realizaron 2 lavados con agua destilada

5.1.4 Purificación en columna

El compuesto SQT crudo se purificó por cromatografía en columna utilizando como fase móvil hexano y acetato de etilo en una relación 98:2 y como fase estacionaria silica gel de tipo flash.

En la figura 20 se observa la cromatoplaca que permitió la identificación de las fracciones que fueron colocados en cada tubo de ensayo, donde la presencia de una sola mancha nos indica que el compuesto fue purificado de una manera satisfactoria.



Figura 20. Cromatoplaca de la purificación por columna



5.1.5 Caracterización de los compuestos por RMN ^1H y FT-IR

5.1.5.1 Caracterización por RMN ^1H

En la figura 21 se muestra el espectro del escualeno que se utilizó como materia prima. Se observan las señales a 1.55 y 1.6 ppm que corresponden a los grupos metilos, tanto cis como trans identificados como Ht y Hc. En 2.1 ppm se observan los protones alílicos (adyacentes a los dobles enlaces) y a 5.2 ppm los protones de los dobles enlaces.

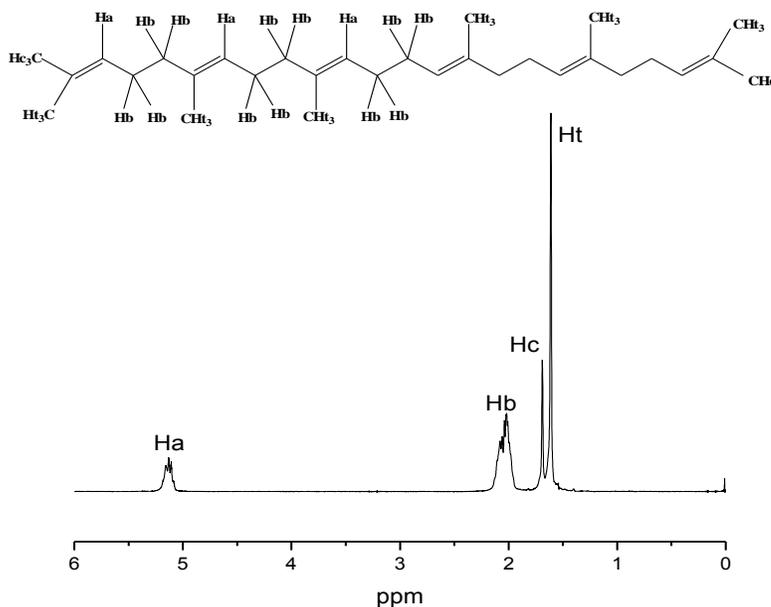


Figura 21. Espectro de RMN ^1H del Escualeno

Una vez que se llevó a cabo la reacción con el ácido tioacético y después de ser purificado el compuesto intermediario, se obtuvo el espectro mostrado en la figura 22. Se observa claramente como desapareció completamente la señal a 5.2 ppm de los dobles enlaces, desaparece el pico a 2.1 ppm de los protones alílicos, ya que no existen más los dobles enlaces y aparece un pico pronunciado a 2.2 ppm que corresponde al grupo metilo de los grupos tioéster introducidos a la estructura del escualeno. También aparece un nuevo pico a 3.2 ppm que corresponde al protón del carbono unido al átomo de azufre del tioéster.

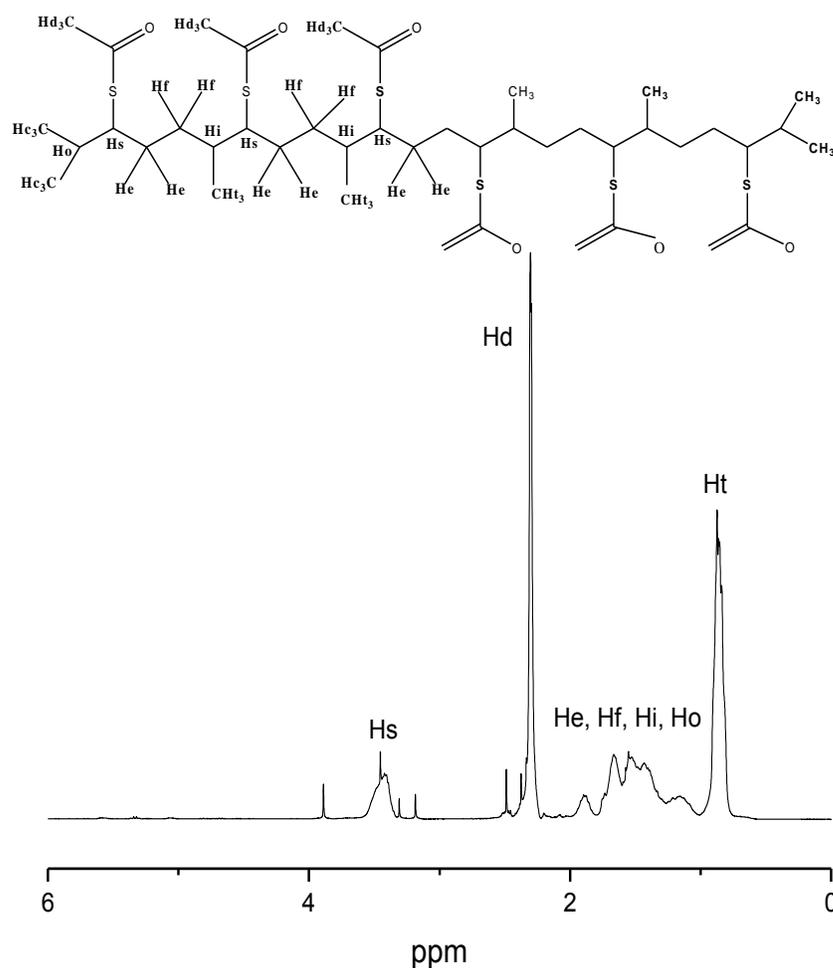


Figura 22. Espectro de RMN ^1H del Tioéster

En la figura 23 se puede observar el espectro de protón del SQT, obtenido después de la hidrólisis básica del compuesto tioéster intermediario. Se observa la desaparición del pico a 2.2 correspondiente al grupo metilo del tioéster, lo cual nos indica que este grupo fue eliminado de la molécula obteniendo el SQT.

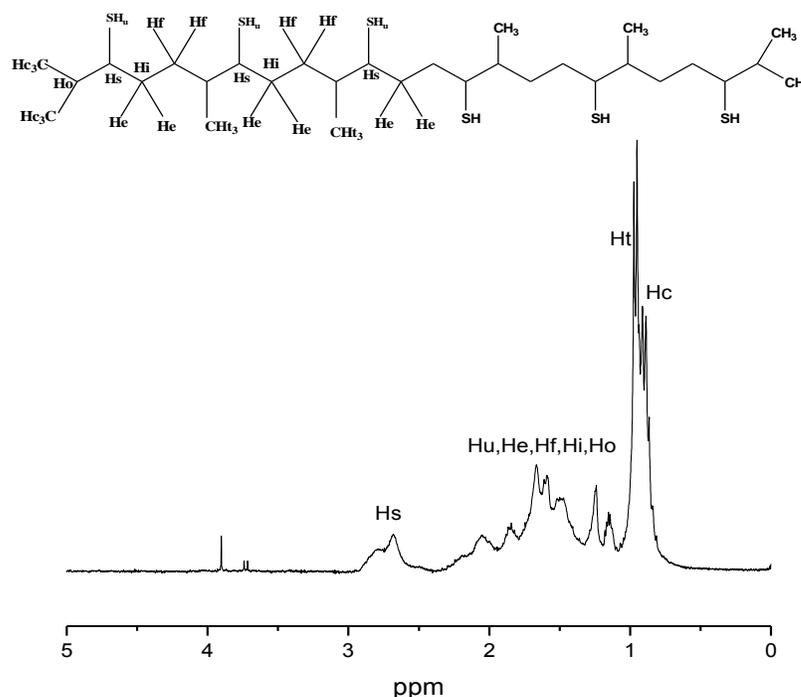


Figura 23. Espectro de RMN ¹H del SQT

5.1.5.2 Caracterización de los compuestos por FT-IR

En la figura 24 se observa la comparación de los espectros de FT-IR del escualeno, el tioéster y el SQT. En el espectro del SQ se observa el pico a 1670.09 cm^{-1} correspondiente a los dobles enlaces presentes en su estructura.

Después que se realizó la primera reacción en el cual se formó el tioéster aparece un pico más pronunciado a 1689.8 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo que se adicionó del ATA. Una vez que se lleva a cabo la hidrólisis del tioéster se observa la desaparición del pico del carbonilo y aparición de un nuevo pico a 2562.2 cm^{-1} que corresponde al S-H formado. En la figura 25 se muestra el aspecto físico del SQT purificado, nombre químico así como su peso molecular teórico.

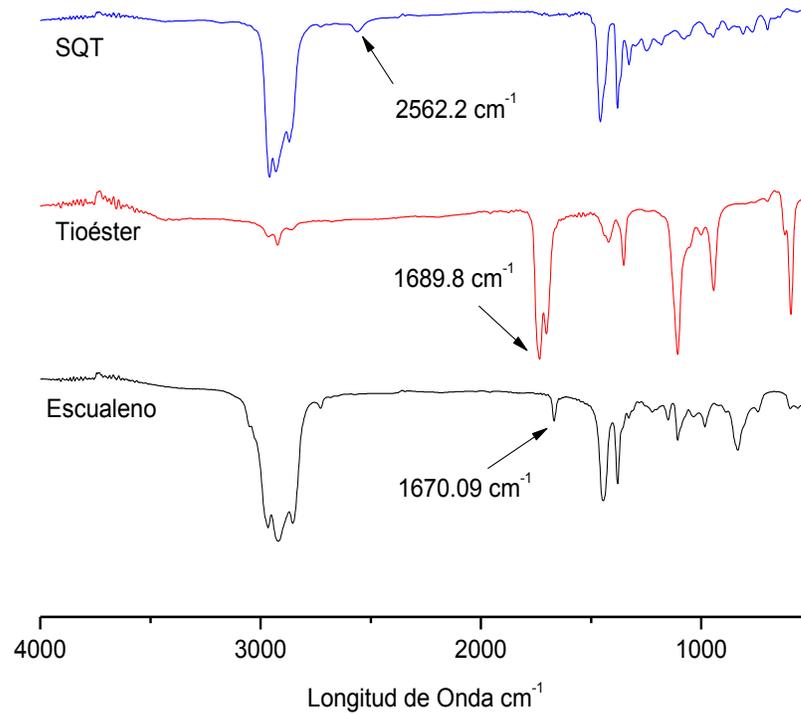


Figura 24. Comparación de los espectros de FT-IR del Escualeno, Tioéster y el SQT.

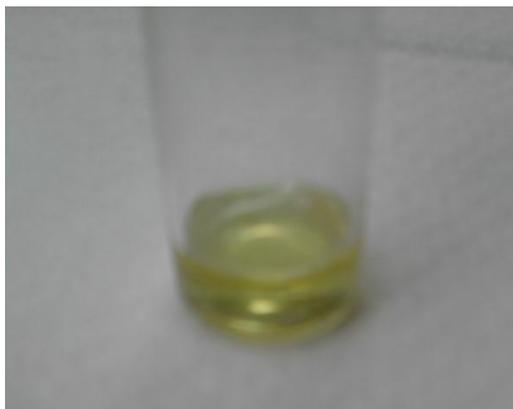


Figura 25. Escualeno Tiolado

Nombre: 2,6,10,15,19,23 hexametiltetracosane -3,7,11,14,18,22 hexatiol

Fórmula Molecular: $C_{30}H_{62}S_6$

Peso molecular: 615.20 g/mol

5.2 Evaluaciones de las Fotopolimerizaciones

Para realizar las fotopolimerizaciones se utilizaron tres monómeros: pentaeritritol triacrilato (PETA), di (etilenglicol)divinil éter (DEGVE) y el trialil cianurato (TAC). Las estructuras químicas de estos se muestran en la figura 26.

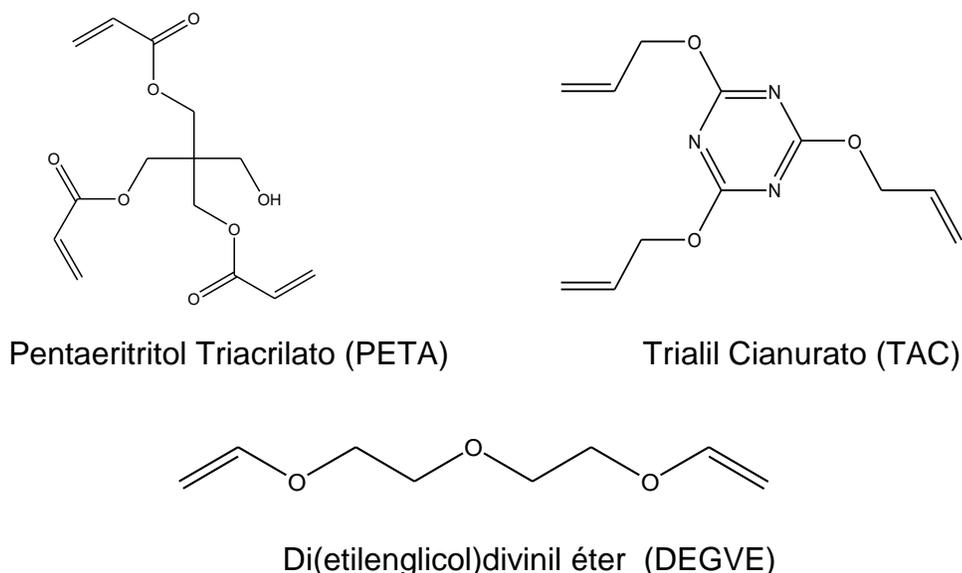


Figura 26. Estructura molecular de los monómeros utilizados para fotopolimerizar

Se utilizaron estos 3 monómeros para observar la reactividad del tiol con tres compuestos con diferente reactividad en los dobles enlaces. Por ejemplo, los dobles enlaces del TAC son alílicos y se conoce que tienen poca tendencia a reaccionar consigo mismos, es decir que no tienen gran tendencia a homopolimerizar. El caso opuesto es el de los dobles enlaces acrílicos como los del PETA, ya que estos homopolimerizan rápidamente al ser irradiados con luz UV. En el caso del DEGVE, estos dobles enlaces al ser ricos en electrones son muy reactivos, ya que los dobles enlaces sin compartir del oxígeno están deslocalizados con el doble enlace, además muestran poca tendencia a homopolimerizar.

En el caso del PETA y del TAC se utilizó una relación 1:2 por su funcionalidad y para el DEGVE se utilizó 1:3. En las figuras 27, 28 y 29 se muestra una representación esquemática de los polímeros obtenidos al reaccionar el SQT, tanto con el PETA como con el DEGVE y el TAC respectivamente.

Todas las fotopolimerizaciones fueron realizadas en una cámara provista de una lámpara UV de 300 W marca Fusion (ver anexo 1)

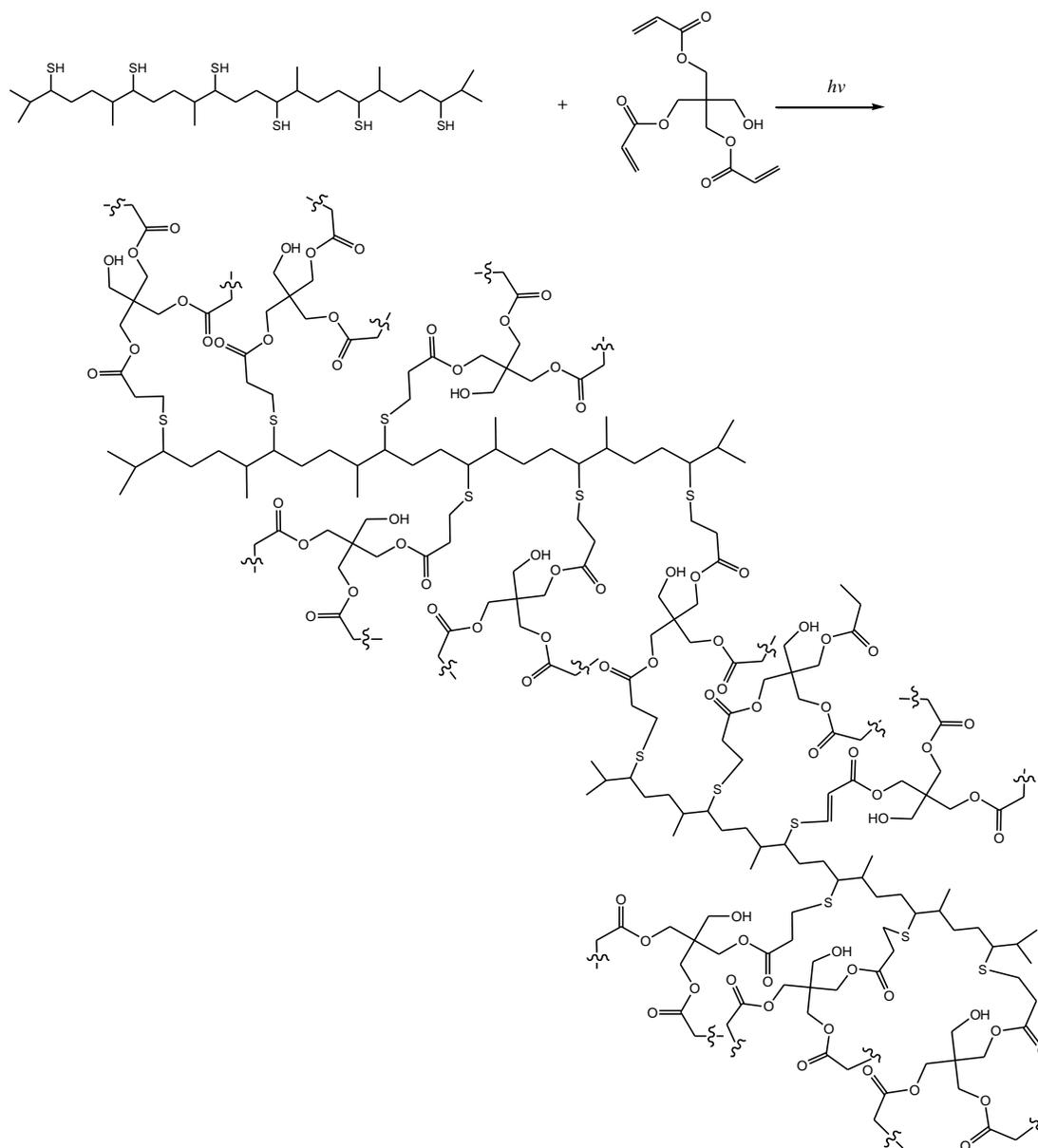


Figura 27. Esquema de Fotopolimerización de SQT con PETA

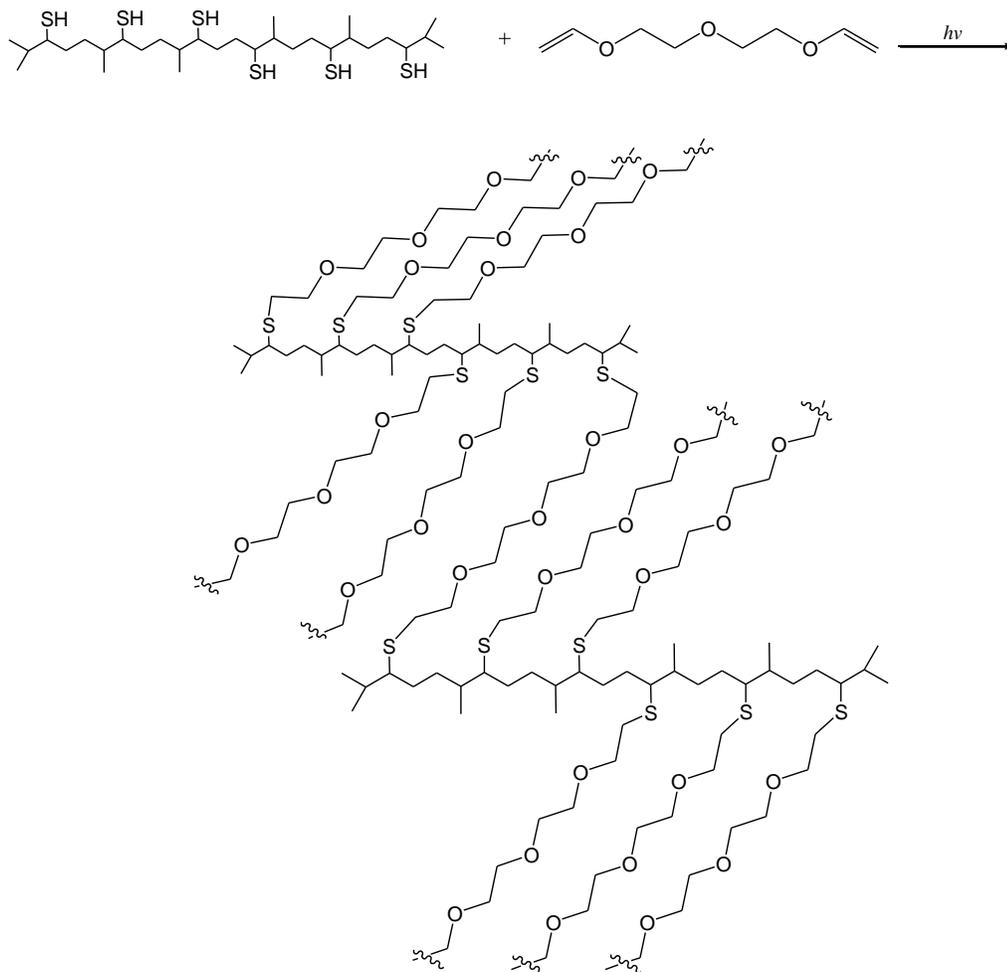


Figura 28. Esquema de la Fotopolimerización de SQT con DEGVE

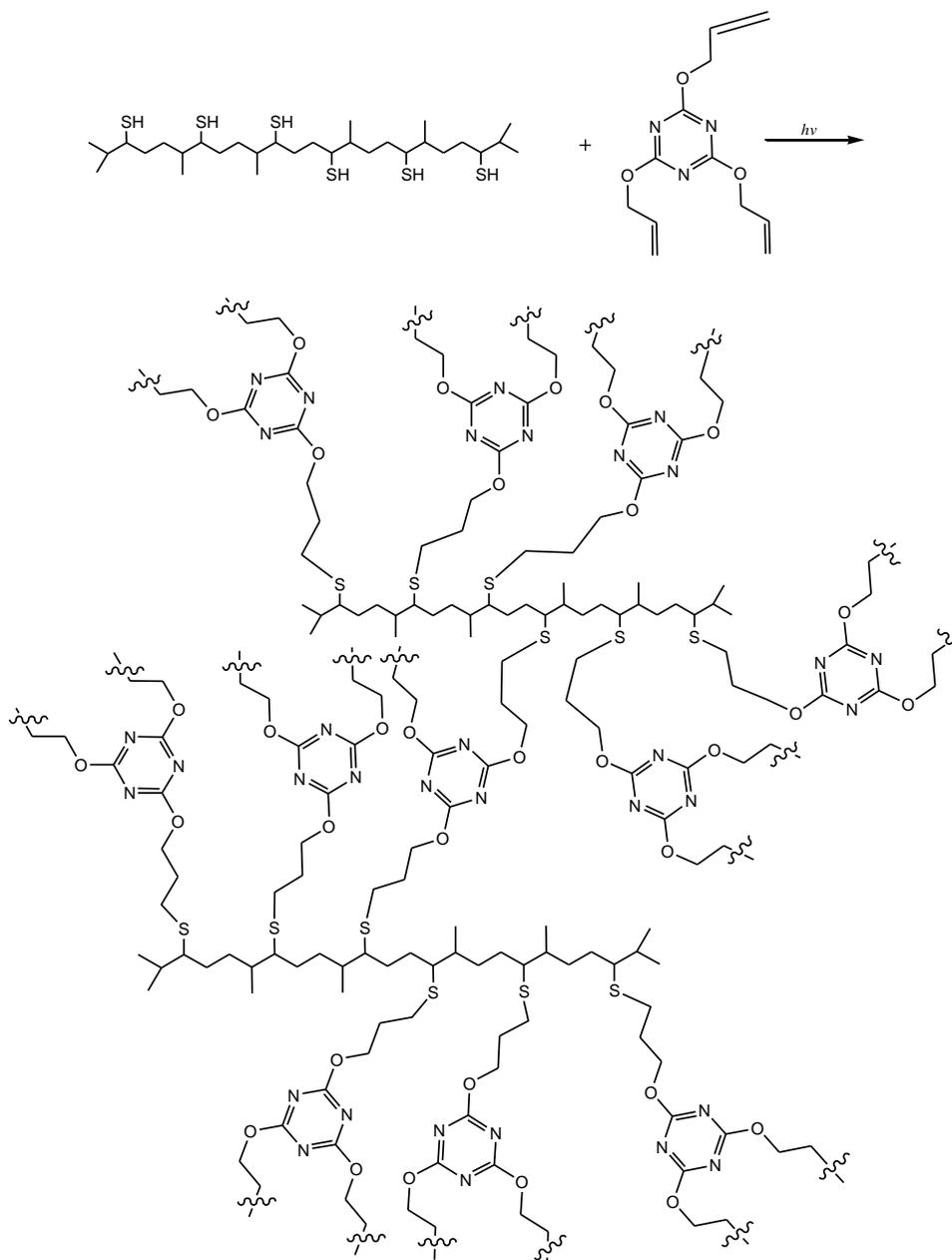


Figura 29. Esquema de la Fotopolimerización del SQT con TAC



5.2.1 Determinación de las Cinéticas de Fotopolimerización en Tiempos Real

Para determinar la reactividad de cada sistema fotocurable a base de SQT se decidió determinar las cinéticas de fotopolimerización en tiempo real, utilizando un espectrofotómetro con capacidad de realizar barridos sucesivos. En estas determinaciones se realizaron cinco replicas en cada una de las pruebas para observar el comportamiento de la formulación, utilizando una intensidad de luz UV de 15 mW/cm^2

5.2.1.1 Cinética en Tiempo Real de SQT/PETA

En el caso de la formulación SQT/PETA se observó la disminución de los picos de los dobles enlaces en 1646 cm^{-1} y la disminución del pico del S-H en 2562 cm^{-1} , obteniendo un 70 % de conversión de los dobles enlaces y un 5 % del grupo tiol.

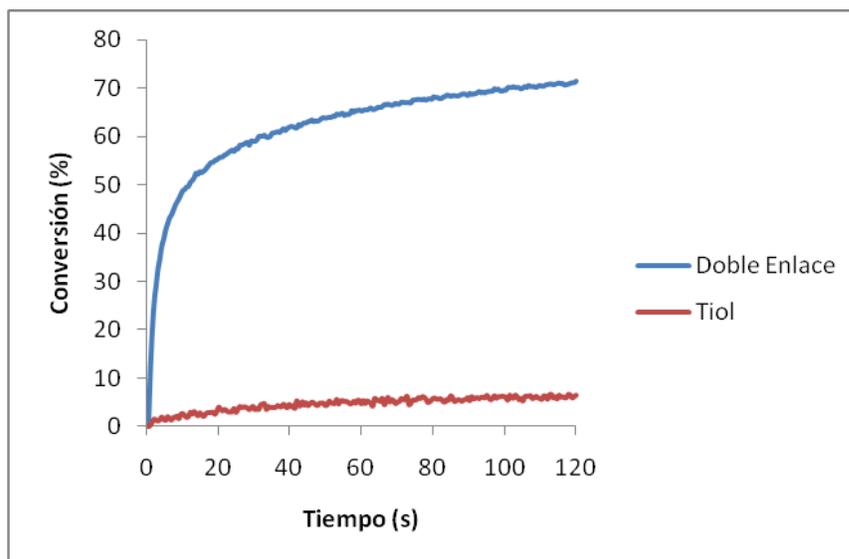


Figura 30. Curvas de Conversión contra tiempo del sistema fotopolimerizable SQT /PETA

Este comportamiento puede explicarse fácilmente debido a la alta reactividad del PETA, el cual homopolimeriza preferentemente y solo reacciona alrededor de un 5 % con el SQT. Aquí se puede ver claramente que en los primeros 10 segundos de irradiación se logra alrededor de un 50 % de conversión y a los 40 segundos se alcanzó un 65 %, mientras que a los 120 segundos se tiene un 71% de conversión. En cambio la curva del SQT solo alcanza una conversión final del 5%.



5.2.1.2 Cinética en Tiempo Real de SQT y TAC

En el caso de la formulación SQT/TAC se observó la disminución de los picos del doble enlace en 917 cm^{-1} y el S-H 2562 cm^{-1} obteniendo un 75 % de conversión para los dobles enlaces y un 25 % para el grupo tiol.

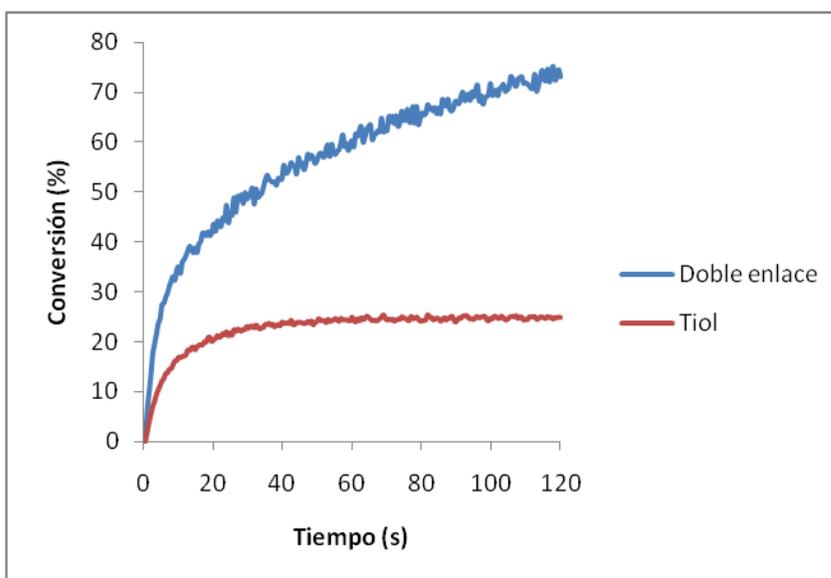


Figura 31. Curvas de Conversión contra tiempo del sistema fotopolimerizable SQT /TAC

En este caso como se mencionó anteriormente, los enlaces alílicos no tienen una alta tendencia a homopolimerizar como los acrilatos, sin embargo en este caso es visible que sí hay un alto porcentaje de homopolimerización, ya que si la fotopolimerización se llevará a cabo únicamente por el mecanismo Tiol-ene ambas curvas (tiol y doble enlace) deberían de ser muy similares ya que se deben de consumir al mismo tiempo. En este caso dada la menor tendencia a homopolimerizar del TAC se logró una conversión del 25 % para el grupo tiol, mientras que para los dobles enlaces la conversión final fue del 75 %, después de 120 segundos.

5.2.1.3 Cinética en Tiempo Real de SQT y DEGVE

Para la formulación SQT/DEGVE se observó la disminución del pico del doble en 1679 cm^{-1} y el SH en 2562 cm^{-1} , obteniendo un 80 % de conversión para los dobles enlaces y un 25 % para el grupo tiol. En este caso también se observa la homopolimerización del doble enlace del DEGVE, mientras que solo un 25 % del tiol reacciona por medio del mecanismo tiol-ene para producir los politioéteres.

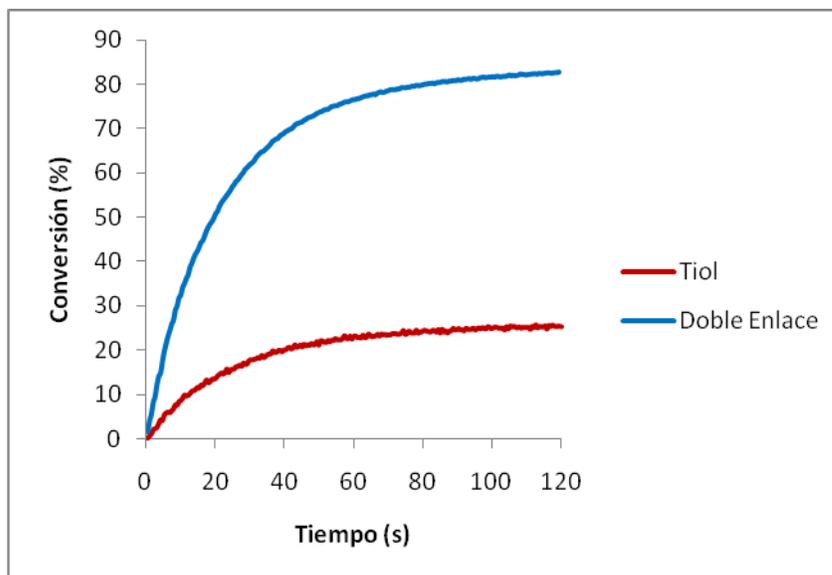


Figura 32. Curvas de Conversión contra tiempo del sistema fotopolimerizable de SQT/ DEGVE

Con el fin de tratar de explicar el comportamiento del SQT en la fotopolimerización tiol-ene, se revisó la literatura pertinente, encontrando el siguiente dato. Al incrementar la funcionalidad, tanto de los monómeros ene como de los compuestos con grupos tiol, se alcanza más rápido el punto de gel. Es decir, entre mas grupos funcionales estén presentes en los monómeros, se alcanza una mayor densidad de entrecruzamiento y más rápidamente. Al suceder esto quedan más grupos funcionales atrapados en la red tridimensional sin posibilidad de seguir reaccionando y por lo tanto se logran menores conversiones.

En este estudio * se postuló una ecuación, mediante la cual es posible predecir a que conversión se alcanza el punto de gelación, considerando el número de grupos funcionales en cada comonómero:

$$\alpha = \left[\frac{1}{r(f_{\text{tiol}}-1)(F_{\text{ene}}-1)} \right]^{1/2} \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

α = conversión a la cual se alcanza el punto de gelación

r = Relación molar tiol/ene

F_{tiol} = Funcionalidad del tiol

F_{ene} = Funcionalidad del alqueno

* Jacobine, A.F., et al., Photocrosslinked norbornene-thiol copolymers: synthesis, mechanical properties, and cure studies. Journal of Applied Polymer Science, 1992. 45(3): p. 471-83



TAC y PETA

$$\alpha = \left[\frac{1}{2(6-1)(3-1)} \right]^{1/2}$$

DEGVE

$$\alpha = \left[\frac{1}{3(6-1)(2-1)} \right]^{1/2}$$

Al aplicar esta ecuación a este estudio se encontró que para el TAC y el PETA, los cuales son monómeros trifuncionales en conjunto con el SQT, el cual es hexafuncional, se obtiene una conversión teórica de gelación del 22%, mientras que para el DEGVE que es difuncional se encontró una conversión de 25%

Las conversiones encontradas experimentalmente, mediante la utilización de la técnica FT-IR en tiempo real coinciden con los obtenidos, mediante la ecuación 1, para los casos del TAC y del DEGVE, lo que demuestra que aunque los porcentajes de conversión del SQT sean bajos, debido a la alta funcionalidad de éste, solo se hubiera podido alcanzar estos niveles de conversión. En cuanto al PETA en este caso, se encontró que la alta reactividad de este monómero, resultó en un alto grado de homopolimerización y una baja conversión del SQT, pero aún y cuando hubiera reaccionado totalmente con el PETA solo hubiera habido un 16 % adicional de conversión del grupo tiol.

5.2.2 Perfiles Térmicos mediante Pirometría Óptica

Para la determinación de los perfiles térmicos ocurridos, durante la fotopolimerización tiol-ene, se utilizó una intensidad de luz de 20 mW/cm² y un tiempo de 200 s. En la figura 33 se muestran los perfiles térmicos obtenidos con respecto al tiempo para las tres formulaciones.

En el caso del PETA se encontró que éste presentó el mayor aumento de temperatura alcanzando los 83 °C, lo que implica que hubo un incremento de 57 °C, como resultado de la fotopolimerización. Aquí hay que aclarar que la temperatura inicial fue la temperatura ambiente a la que se corrieron las muestras. Para los casos del TAC y del DEGVE las temperaturas máximas alcanzadas fueron de 40 y 43 °C respectivamente con un aumento de 14 y 12 °C.

La diferencia tan pronunciada para la formulación SQT/PETA, con respecto a las otras dos formulaciones se atribuyó nuevamente a la homopolimerización del acrilato, la cual ocurre rápidamente y en altas conversiones. Se puede concluir entonces de este estudio que la fotopolimerización con PETA/SQT es la más reactiva debido principalmente a que la homopolimerización del PETA ocurre más rápidamente que la fotopolimerización tiol-ene y que esta última no es tan reactiva como se puede observar de los resultados de las formulaciones de SQT con TAC y DEGVE.

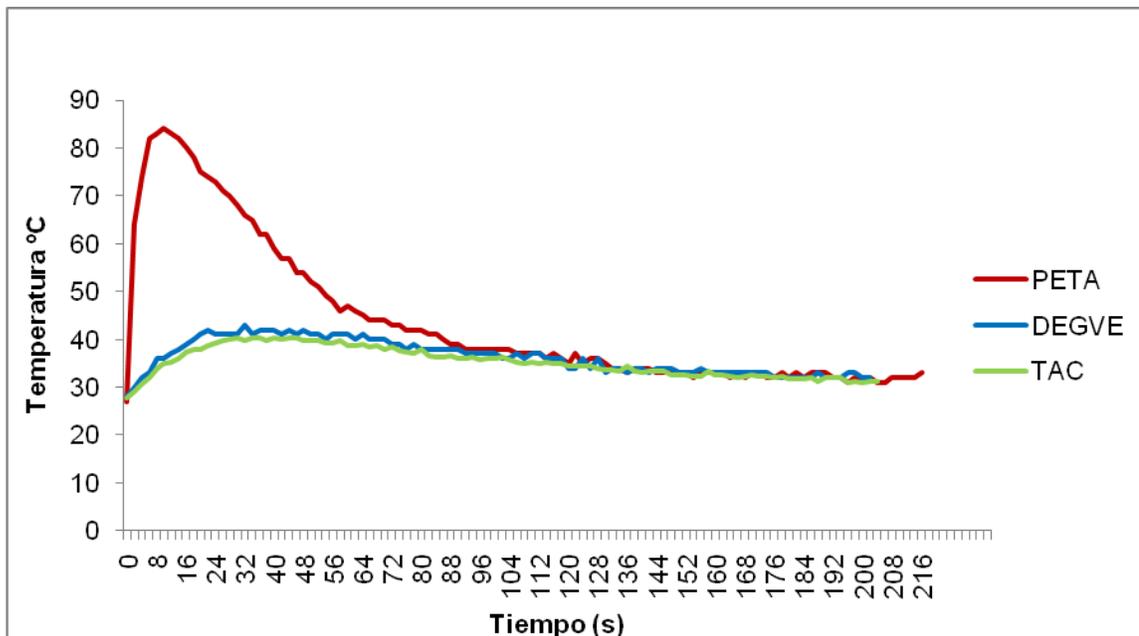


Figura 33. Perfiles térmicos obtenidos utilizando pirometría óptica.

5.3 Caracterización de los Polímeros

5.3.1 Preparación de las Probetas

Para poder llevar a cabo el análisis por la técnica de DMA fue necesario fabricar probetas con dimensiones preestablecidas. Para fabricar estas probetas fue necesario preparar moldes utilizando una placa de polipropileno de un grosor similar a lo establecido para el análisis. Después, utilizando una navaja o cutter, se cortó de la placa el material necesario para producir un hueco que tuviera las dimensiones establecidas de la probeta. Una vez listo el molde se prepararon las formulaciones fotocurables y se vertieron en el molde.

Estas formulaciones fueron irradiadas en la cámara de curado provista con la lámpara UV de microondas de 300 W marca Fusion. Dentro de esta cámara se colocó un reflector cóncavo sobre el cual se colocaron las muestras a fotocurar.

La finalidad de este reflector es que la muestra se irradie, tanto por la parte superior como por la parte inferior, de tal manera que la muestra quede uniformemente curada.

En el caso de la formulación realizada SQT/PETA se obtuvo un polímero rígido y se determinó el nivel de curado al observar la muestra cada 30 segundos, determinando un tiempo de curado de 1 min 30 seg. Además y para fines comparativos, se preparó una probeta del homopolímero de PETA utilizando fotoiniciador y determinándose el tiempo de curado de 30 segundos

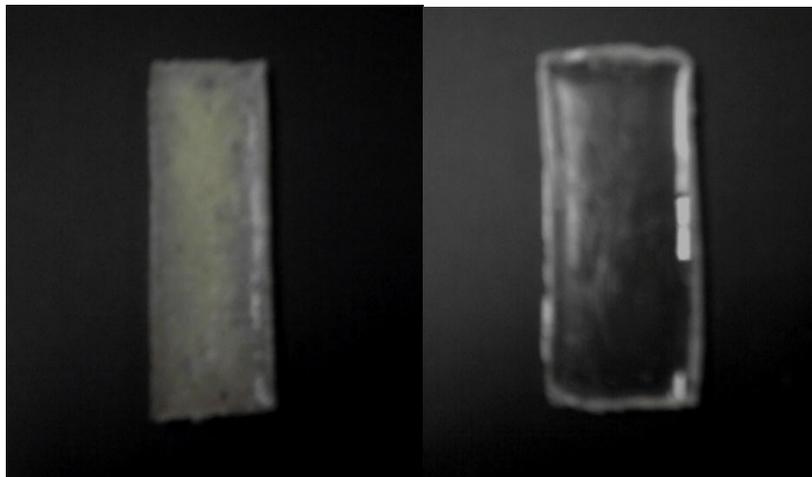


Figura 34. Probetas realizadas en cámara de curado de 300 W. a) SQT / PETA b) homopolímero del PETA

En el caso de la formulación del SQT/TAC y de acuerdo a los resultados anteriormente descritos de reactividad, en las que se encontró que esta formulación no era tan reactiva como la de PETA/SQT, al tratar de realizar las probetas siguiendo el mismo método que para PETA/SQT se encontró que no polimerizaba totalmente, obteniéndose un polímero con partes más curadas que otras. Esto se debió a que el espesor de la placa era muy grueso. Por esta razón se decidió polimerizar en capa delgada.

Se utilizó un vidrio portaobjeto y se colocó la formulación en una capa ligeramente delgada, formando una película, asegurando de esta manera un curado homogéneo. En este caso el polímero resultante tenía el aspecto de una película y el tiempo que tardó en curarse por completo fue de 10 minutos.



Figura 35. Película formada con la formulación de TAC y SQT.



Para la formulación con DEGVE/SQT no fue posible colocar la formulación en el molde, debido a la consistencia de la formulación, ya que el DEGVE es un líquido no viscoso, y debido a esto la formulación se escurría por debajo del molde. Por tal motivo se decidió colocar nuevamente ésta formulación en un vidrio portaobjeto y se vertió una capa muy delgada de la formulación y rápidamente se colocó en la cámara para que fuera irradiada por la luz UV. En este caso el polímero resultante mostró un aspecto viscoso como un gel y el tiempo de curado fue de 10 minutos.



Figura 36. Gel formado con SQT/DEGVE

5.3.2 Caracterización de los Polímeros por ATR

Para caracterizar los polímeros obtenidos se decidió utilizar la técnica de espectroscopía de FT-IR. Sin embargo, debido a la consistencia de gel de los polímeros obtenidos con TAC/SQT y DEGVE/SQT se decidió utilizar la técnica de reflexión atenuada (ATR).

En la figura 37 se observa la comparación de los espectros de FT-IR realizados tanto del polímero obtenido como de las comonómeros SQT y DEGVE. Se observa la desaparición del pico de 2562.2 cm^{-1} correspondiente al grupo S-H del SQT y también la desaparición del pico de 1618.94 cm^{-1} que corresponde a los dobles enlaces del DEGVE. Por otro lado, en el espectro del polímero se observa la aparición de un nuevo pico en la banda de 1104.66 cm^{-1} que corresponde a la señal del C-S que generalmente muestra su absorción en $1020\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$.

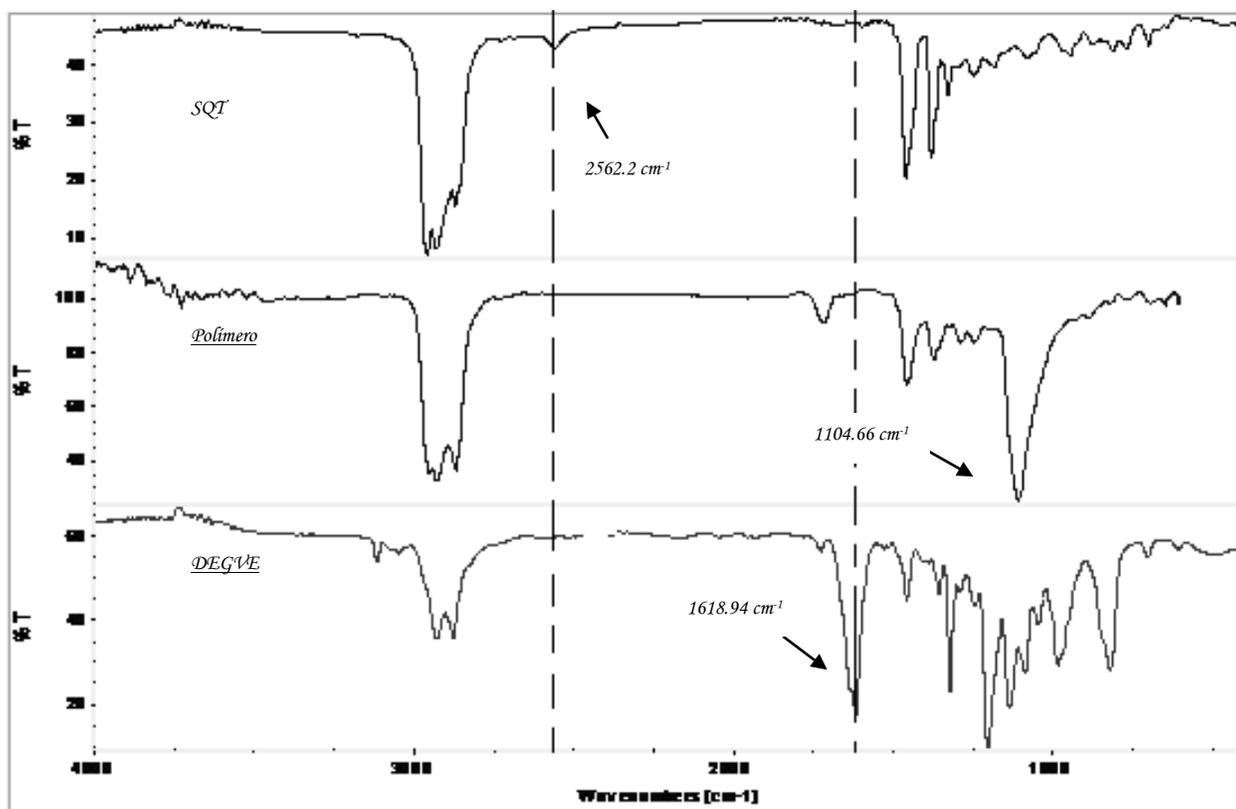


Figura 37. Comparación del polímero obtenido con SQT y DEGVE mediante ATR.



De la misma forma, en la figura 38 se observa la comparación de los espectros de FT-IR del TAC y el SQT y del polímero derivado de estos. También se observa la desaparición del pico de 2562.2 cm^{-1} del grupo tiol del SQT y también la reducción en el pico en 938.05 cm^{-1} que corresponde a la señal de los dobles enlaces del TAC, además se observa que el pico de 1138.75 cm^{-1} corresponde al grupo C-S del politioéter formado.

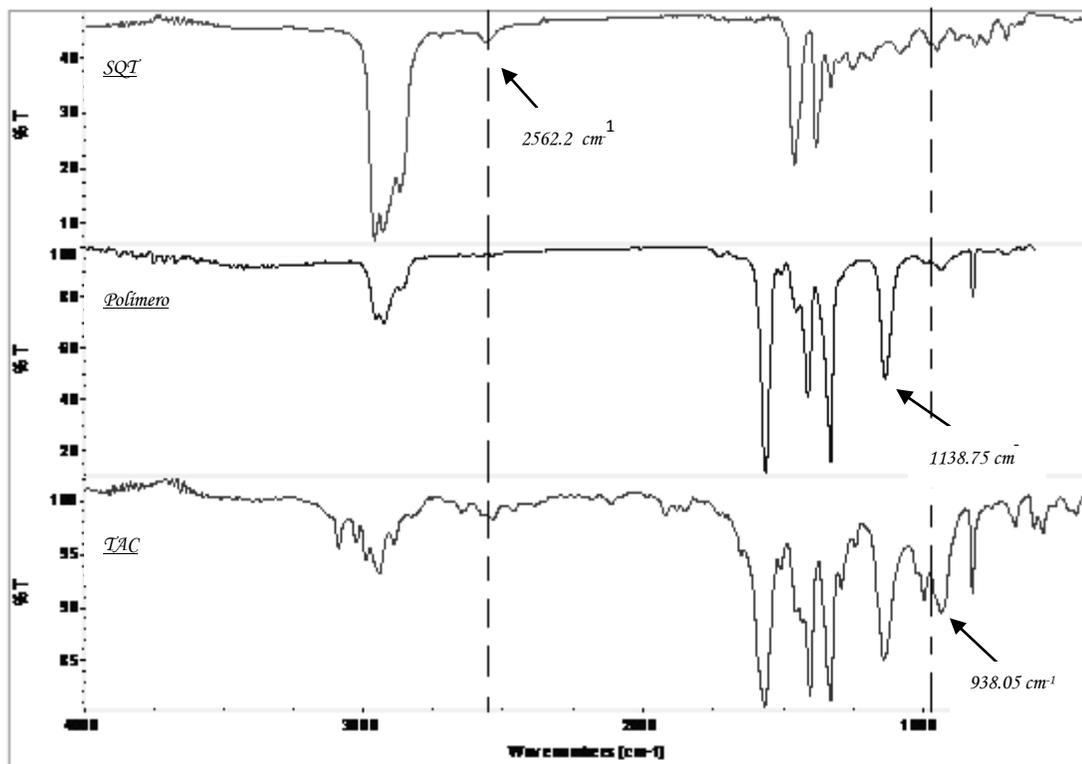


Figura 38. Comparación de los espectros de FT-IR de SQT y TAC con el espectro de ATR del polímero obtenido a partir de TAC/SQT



5.3.3 Caracterización de los Polímeros mediante DMA, DSC, TGA

5.3.3.1 Análisis Mecánico Dinámico

Debido a que solo fue posible preparar las probetas, tanto del polímero derivado de la formulación PETA/SQT, así como la del homopolímero derivado del PETA, solo estos dos polímeros fueron analizados mediante la técnica de DMA. Los termogramas derivados del análisis del polímero derivado de SQT/PETA se muestran en la figura 39. En éste se presentan tanto la curva de módulo elástico en azul, así como la curva Tan delta en rojo. El Módulo elástico de este polímero fue de alrededor de 600 MPa a 45 °C. Conforme se aumenta la temperatura hay un rápido descenso del módulo. Este descenso está asociado a la temperatura de transición vítrea (T_g). Como se puede observar esta transición se da en un intervalo de temperaturas, pero convencionalmente se puede considerar la T_g como el punto medio de esta transición que en nuestro caso sería de -15 °C.

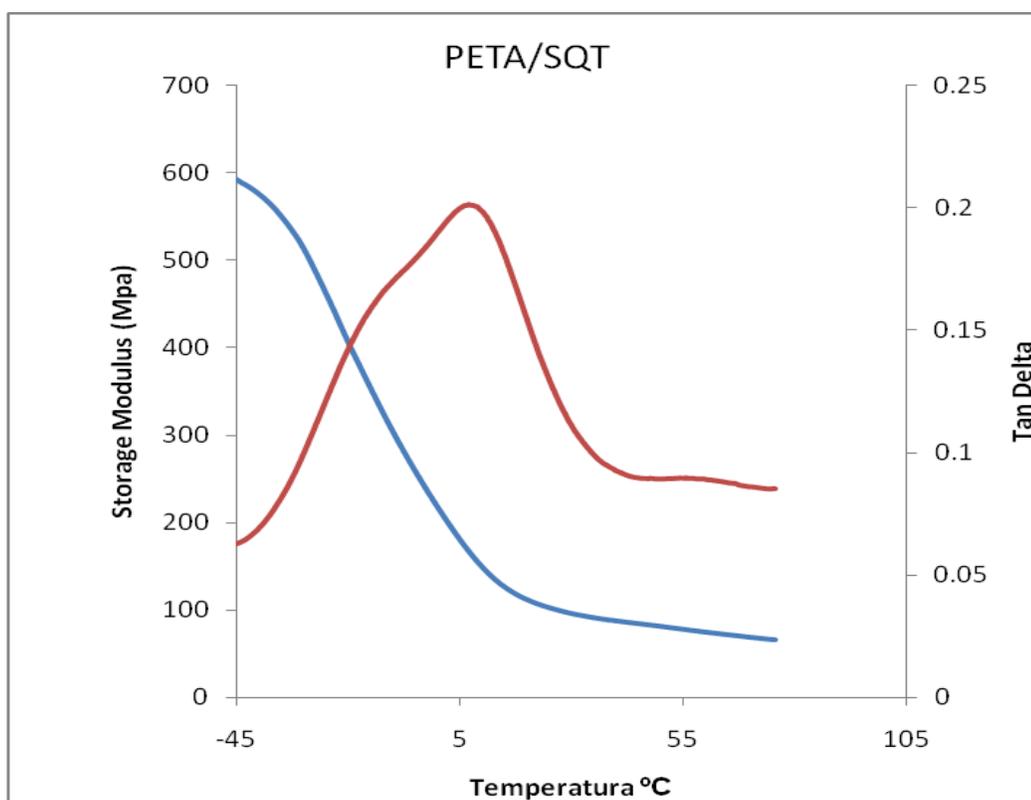


Figura 39. Gráfica de Almacenamiento de módulo contra temperatura y de Tan delta contra temperatura del polímero obtenido al fotopolimerizar PETA/SQT



Otra manera que se tiene de asignar la Tg por DMA es considerando la temperatura del máximo del pico de la curva de Tan delta. En nuestro caso la curva Tan delta se observa irregular, por lo tanto sería más difícil asignar la Tg usando este parámetro. Se ha encontrado que una de las grandes ventajas derivadas de la fotopolimerización tiol-ene es que se obtienen polímeros con una alta uniformidad en la densidad de entrecruzamiento, lo que resulta en polímeros con buenas propiedades físicas y mecánicas. Experimentalmente se ha encontrado que por DMA se puede medir esta uniformidad en la densidad del entrecruzamiento al tener curvas de Tan delta altamente simétricas. En la Figura 40 se observan algunos resultados reportados por Bowman⁴⁴ y colaboradores se puede ver que el pico Tan delta para un sistema puramente tiol-ene es simétrico y angosto. Sin embargo al fotopolimerizar en presencia de diferentes concentraciones de acrilato, el correspondiente pico tan delta se va engrosando y haciendo más corto. En contraste se puede ver que el pico Tan delta para un sistema de acrilatos puro, es muy ancho y corto. Lo que denota que hay muy poca uniformidad en la densidad de entrecruzado. Los homopolímeros acrílicos interfieren en el empacamiento de la red entrecruzado de polioéter y por lo tanto el pico Tan delta se va haciendo cada vez más ancho.

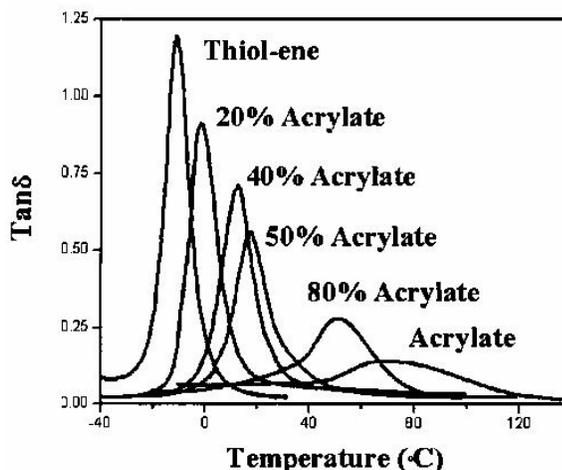


Figura 40. Tan delta del sistema TMPTMP/pentaeritritol trialil éter con diferentes concentraciones de triacrilato de glicerol propoxilado.

En este caso como ya se mencionó anteriormente, la formulación con SQT/PETA mostró un alto grado de homopolimerización, por lo que es normal que el pico Tan delta sea tan irregular, lo que denota también, que la densidad de entrecruzamiento no es uniforme.



Esto se comprobó experimentalmente al correr el DMA del homopolímero del PETA mostrado en la figura 41, ya que aunque el módulo elástico es ligeramente mayor (1089 MPa), la curva tan delta es aún más amplia e irregular que en el caso del polímero derivado de SQT/PETA. Esto nos indica que en el polímero acrílico de PETA la densidad de entrecruzamiento es irregular y esto pudiera resultar en algunas fallas mecánicas del material si el material se somete a esfuerzos mecánicos o tensiones.

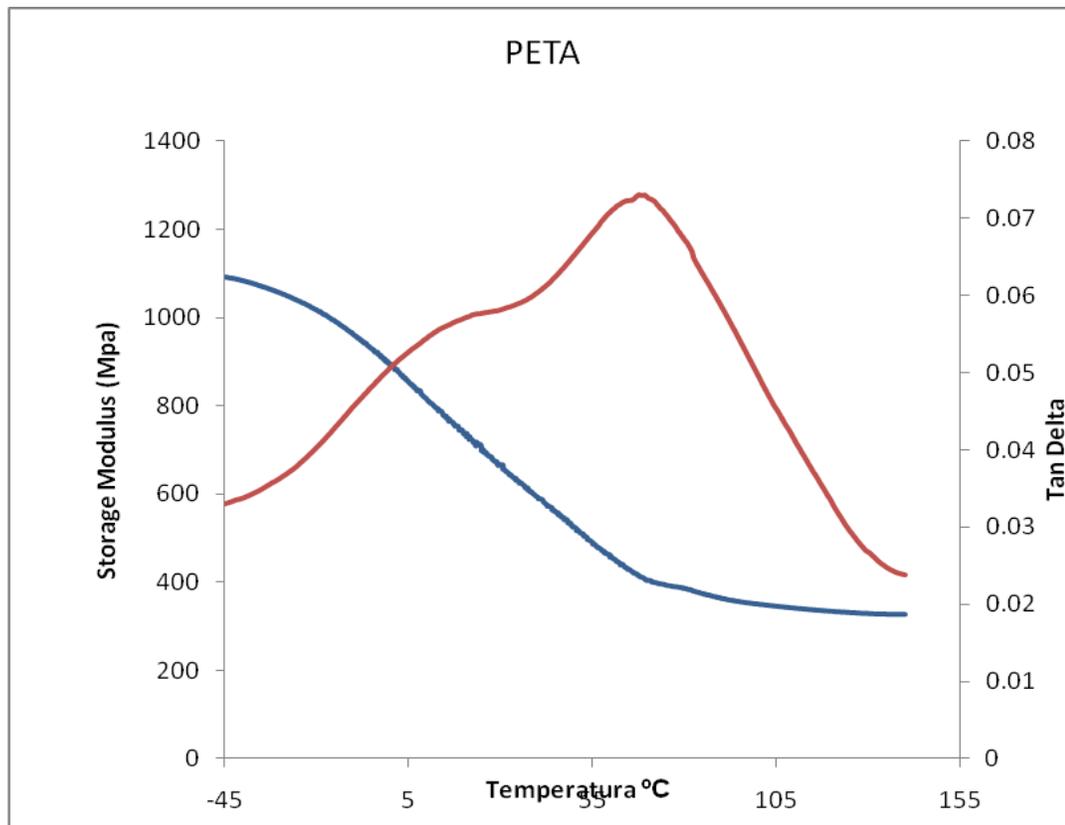


Figura 41. Gráfica de Almacenamiento de módulo contra temperatura y de Tan delta contra temperatura del polímero obtenido al fotopolimerizar el PETA.



5.3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Los análisis fueron realizados utilizando una rampa de 10 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno 50 ml/ min en un rango de temperatura de -50 a 200 °C.

En las figuras 42 y 43 se muestran los termogramas obtenidos por DSC para el polímero PETA/SQT y para el homopolímero del PETA, determinando los valores de T_g de -25.12 °C y 25.24 °C. Aquí la diferencia tan grande en T_g se debe a la alta flexibilidad que es inherente a los politioéteres derivados de la fotopolimerización tiol-ene. Esta flexibilidad le permite una mayor movilidad a las cadenas poliméricas y esto resulta en una T_g baja. Los polímeros acrílicos derivados de la polimerización del PETA no tienen esa movilidad y por lo tanto su T_g es más alta en casi 50 °C.

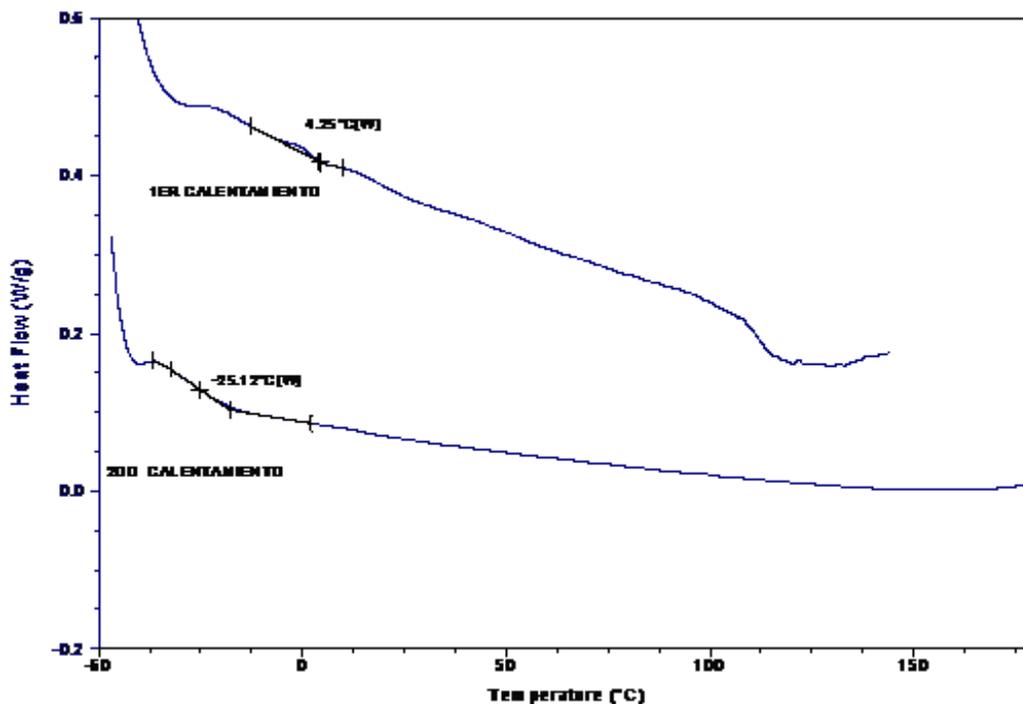


Figura 42. Termograma del DSC del polímero obtenido con PETA/SQT

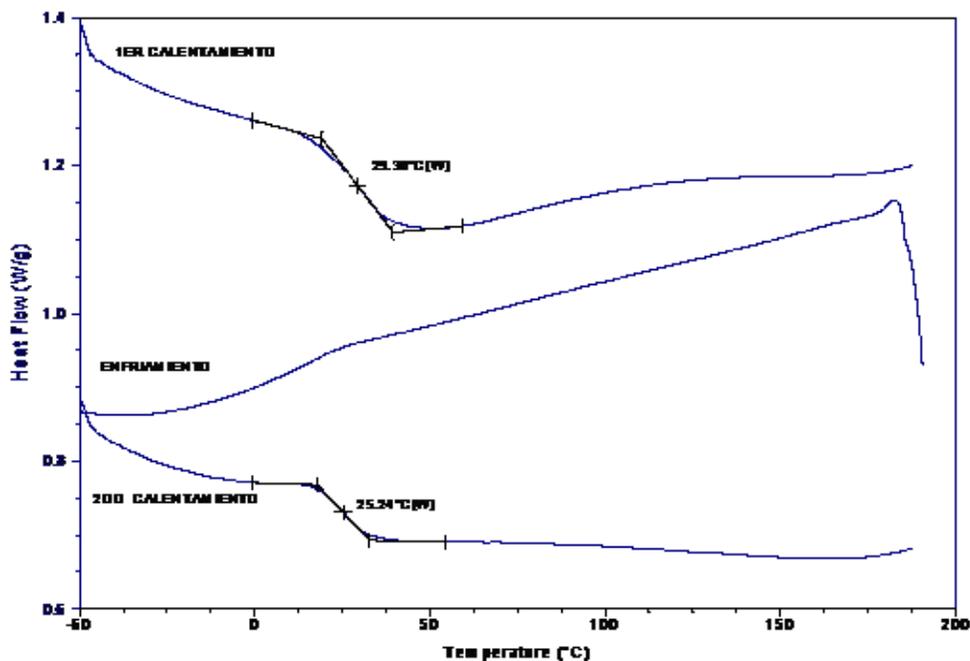


Figura 43. Termograma del DSC del homopolímero PETA.

En las figuras 44 y 45 se muestran los termogramas del DSC obtenidos del polímero TAC/SQT y el homopolímero del TAC determinándose una Tg de -22.61°C y de 28.75. °C respectivamente.

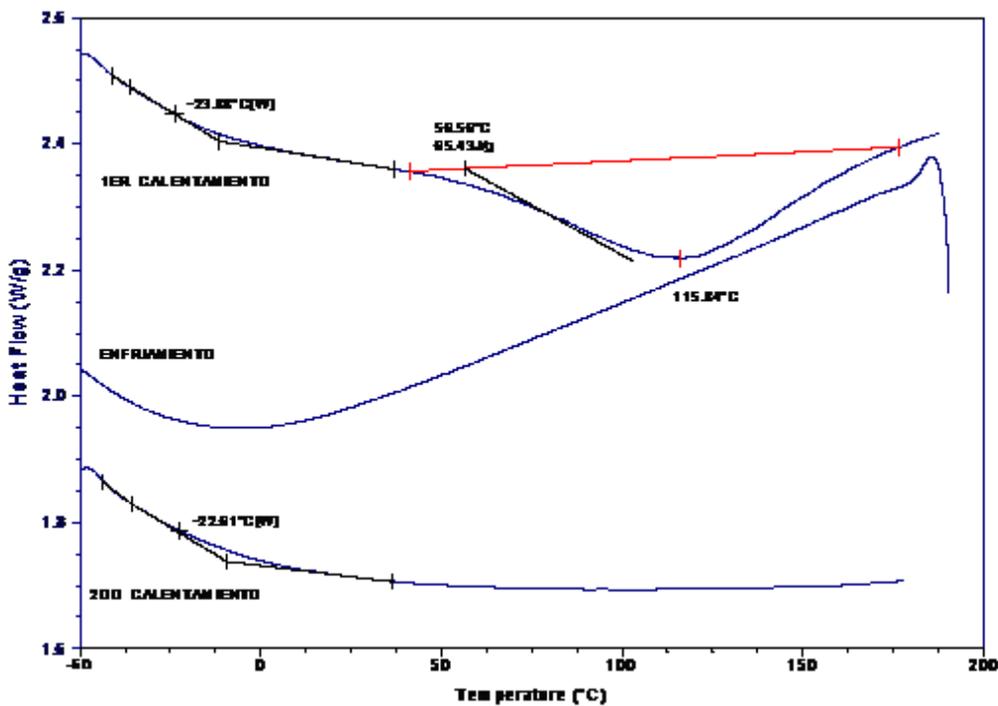


Figura 44. Termograma del DSC del polímero del TAC/SQT

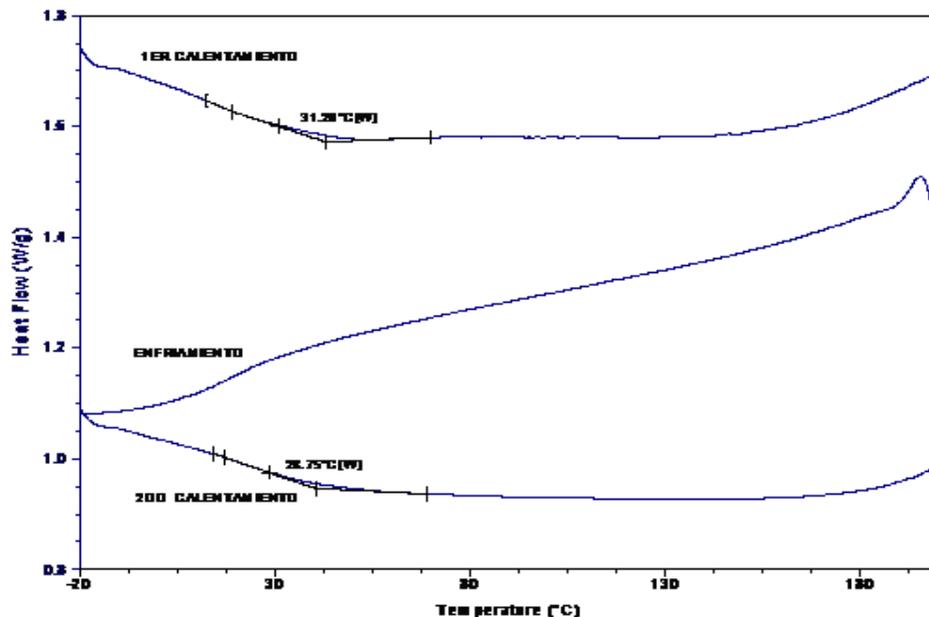


Figura 45. Termograma del DSC del homopolímero obtenido con TAC

En la figura 46 se observa el termograma obtenido para el polímero obtenido con DEGVE/SQT obteniéndose una Tg de -20.29 °C, Esta baja Tg se debe a que los politioéteres que se obtienen derivados de los sistemas tiol-ene son muy flexibles y de esa flexibilidad resulta los valores bajos de Tg.

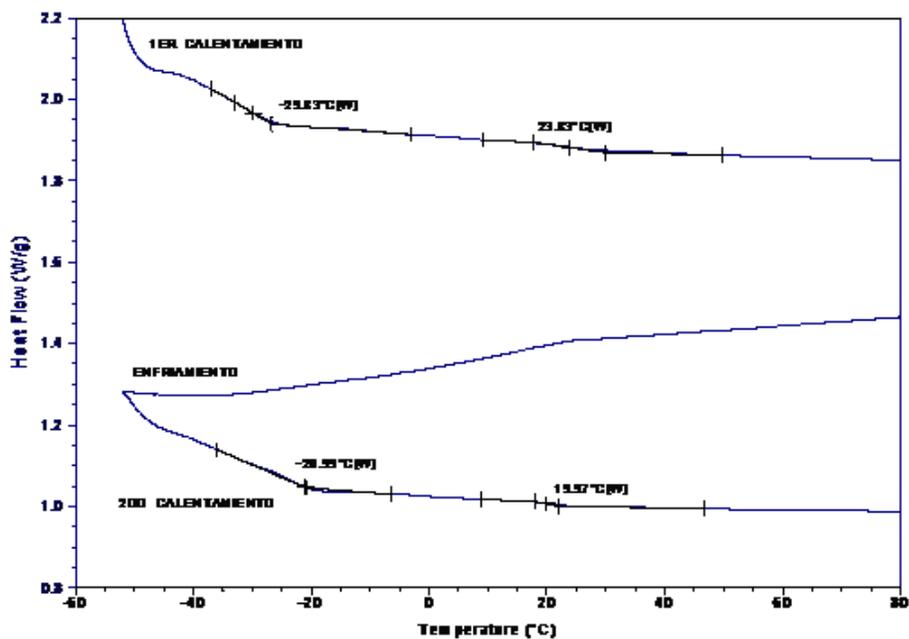


Figura 46. Termograma del DSC del polímero obtenido con DEGVE/SQT



5.3.3.3 Análisis Termogravimétrico

Se determinó la estabilidad térmica de los polímeros sometiéndolo a un tratamiento térmico en un equipo calorimétrico de tipo TGA. El calentamiento se programó a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno y al llegar a 600 °C se le introdujo una corriente de oxígeno para quemar totalmente la muestra.

En la figura 47 se muestran los resultados obtenidos para el polímero de PETA/SQT. En esta se puede ver que el polímero no sufre de pérdida en peso al calentar la muestra hasta los 270 °C, lo que denota que este material es altamente estable térmicamente. A partir de esta temperatura hay un rápido descenso en el cual hay una pérdida en peso del 32 % y al seguir calentando la muestra la pérdida llega hasta el 95%. Cuando la muestra se calienta hasta los 450 °C. El residuo de aproximadamente 5 % se consume totalmente al alcanzar la temperatura de 600 °C, ya que a esta temperatura se introduce una corriente de oxígeno para calcinar totalmente la muestra.

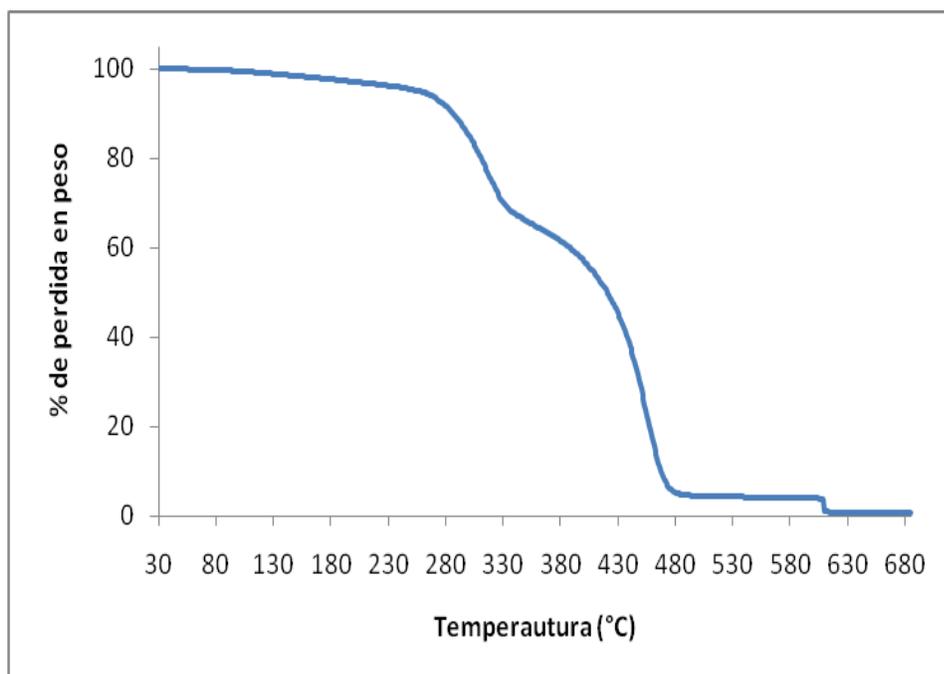


Figura 47. Gráfica del TGA del polímero obtenido con PETA/SQT



En el caso del polímero derivado de la formulación TAC/SQT no se ve el tipo de degradación de dos etapas, como en el caso anterior, sin embargo, el polímero puede soportar temperaturas de hasta 270 °C sin aparente degradación y a partir de esta temperatura se observa una rápida pérdida en peso que finaliza a los 410 °C con un 100 % de pérdida en peso.

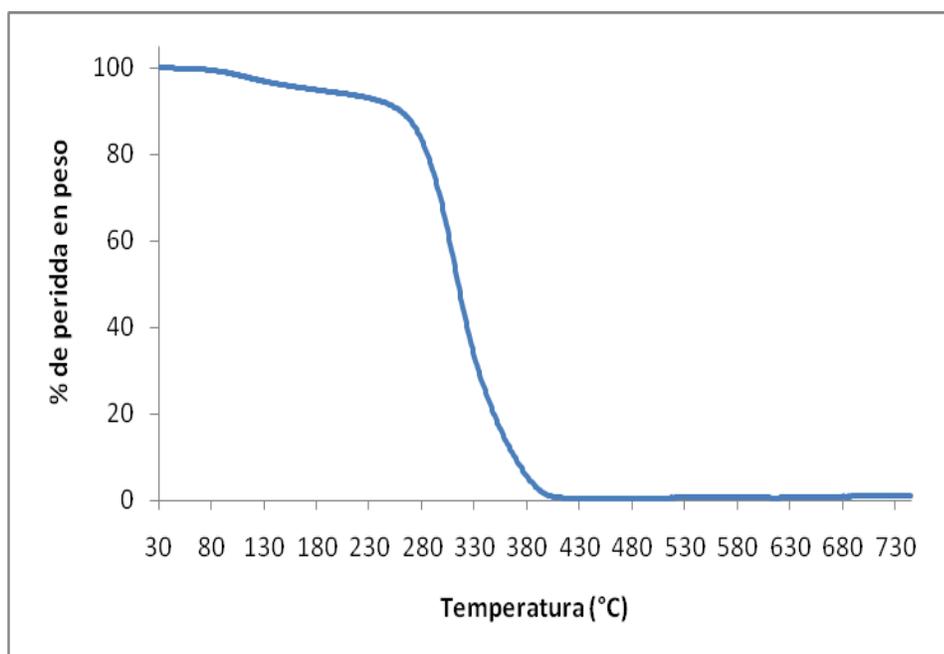


Figura 48. Gráfica del TGA del polímero obtenido con TAC/SQT



VI. CONCLUSIONES

- La tiolación del escualeno se logró por irradiación UV, utilizando un 100 % de ácido tiolacético utilizando 2 % de dimetoxi fenil acetofenona como iniciador.
- La hidrólisis se logró utilizando 1.1g de NaOH y 40 ml de metanol por método térmico durante 5 hr y 30 minutos.
- Se obtuvieron polímeros a partir del escualeno tiolado utilizando los tres monómeros insaturados.
- Se determinaron los perfiles térmicos derivados de la fotopolimerización Tiol-Ene mediante pirometría óptica, observando que la fotopolimerización con SQT/PETA fue la más reactiva, pero esto fue debido a que ocurre preferentemente la homopolimerización del PETA.
- Al fotopolimerizar los 3 monómeros con el SQT, se encontró por medio de RT-FTIR que aunque ocurre la fotopolimerización tiol-ene esperada, se observaron altos porcentajes de homopolimerización, principalmente en el PETA y en menor proporción en el TAC y en el DEGVE. Esto se puede atribuir a la multifuncionalidad del tiol.
- El tiempo de fotopolimerización en masa para las formulaciones estudiadas fueron de PETA/SQT 1 minuto 30 segundos, TAC/SQT 10 minutos y para DEGVE/SQT 10 minutos.
- El análisis de DMA mostró que el polímero de PETA/SQT presentó un módulo elástico de 606.9 MPa, lo que nos indica que es un polímero flexible, como son la mayoría de los politioéteres derivados de la fotopolimerización tiol-ene.
- Las temperaturas de transición vítrea encontradas fueron de: -25.12 °C para el polímero con PETA/SQT, de -22.61 para el TAC/SQT y para DEGVE/SQT de -20.99 °C.
- Los polímeros obtenidos con TAC/SQT y PETA/SQT mostraron una excelente estabilidad térmica soportando temperaturas de 270 °C sin aparente degradación.



VII. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis para determinar cuánto monómero no reaccionó mediante el análisis de porcentaje de gel.
- Realizar un estudio en el cual se varíen los equivalentes de los monómeros insaturados utilizados para realizar las fotopolimerizaciones con el SQT, con el fin de aumentar la conversión de éste.
- Fotopolimerizar el escualeno tiolado con monómeros derivados de recursos naturales con el objetivo de obtener polímeros 100 % biocompatibles.
- Realizar un estudio de rentabilidad para los diferentes polímeros obtenidos a escala de laboratorio.
- Realizar un estudio para determinar la aplicación específica para cada polímero.



VIII. ABREVIATURAS.

AIBN	2,2 Azobisisobutirinitrilo
ATA	Ácido Tiolácetico
ATR	Attenuated Total Reflectance
CDCl₃	Cloroformo Deuterado
DEGVE	Di(etilenglicol)divinil éter
DMPA	2,2 Dimetoxi -2-fenilacetofenona
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Diferencial Scanning Calorimeter
FT-IR	Fourier Transform Infrared
OP	Optical Pyrometry
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RT-FTIR	Real Time Fourier Transform Infrared
SQT	Escualeno Tiolado
SQ	Escualeno
TAC	Trietil Cianurato
Tg	Temperatura de Transición Vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico



IX. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Crivello, J.; Macromolecular Symposia, 1996, 107, 75-83.
- [2] Crivello, J.V.; Bratslavsky, S.A.; J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1994, 32(15), 2919-30.
- [3] Distler, Harry; Schneider, Kurt. (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG). Ger. Offen. DE 2131115 19730111 (1973).
- [4] Crivello, J.V., Narayan, R. Sternstein, S.S.; J. Appl Polym Sci, 1997, 64 (11), 2073-87.
- [5] <http://www.sophim.com/htmls/fsqualene.html>
- [6] Hans Beyer, Wolfgang Walter/ Manual de Química Orgánica/19 Edición Versión Española/Pág.150
- [7] H. E. Avery Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción Edición en español/ Editorial Reverte 1992
- [8] Crivello, J.V.; J Polym Sci: Part A : Polym Chem, 1999, 37, 4241-4254
- [9] K.K Dietliker. *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for coatings, Inks & Paints*; edit P.K.T.Oldring. vol. 3 Photoinitiators for free radical and cationic polymerization; **1988**, p66
- [10] [http:// faculty.smu.edu/dson/research/thiolene.htma](http://faculty.smu.edu/dson/research/thiolene.htma).
- [11] Belley M. Zamboni R. J. Org. Chem. (1989) 54, 1230-1232.
- [12] Shostakovskii, M.F.; Kul'bovskaya, N.K.; Gracheva, E.P.; Lava, V.L., Yakushina, L.M.; *J Gen Chem, USSR*, **1962**, 32, 707.
- [13]. Belley, M.; Zamboni, R.J.; *Org Chem*, **1989**, 54, 1230.
- [14]. A.V.; Mirskova, A.N.; *Sulfur, Rep.*; **1986**, 6, 77.
- [15] Janssen, M.J.; *The chemistry of carboxylic acid and esters*, Wiley, NY, **1969**, p.720.
- [16]. Haché, B.; Gareau, Y.; *Tetrahedron Lett*, **1994**, 35, 1837.
- [17]. Kirpichenko, S.V.; Toltiskova, L.L.; Suslova, E.N.; Voronkov, M.G S.; *Tetrahedron Lett*, **1993**, 34, 3889.
- [18]. Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato.; Tyu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N.; *J Am Chem Soc*, **1992**, 114, 5902.



- [19]. Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato.; Tyu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N.; *Tetrahedron Lett*, **1992**, 33, 5525.
- [20] Pappas, S.P., *Radiation Curing: Science and Technology*. 1992. 448
- [21] Schwalm Reinhold/ UV Coatings. Basics Recient Developments and new applications/ Editorial Elseive/ Primera Edición 2007/pag. 123
- [22] Hoyle Charles, Roper Tood, Yeon Tai; Advances in the polymerization of the thiol formulations. Wiley Interscience 2004.
- [23] Stevens, M. P. *Polymer Chemistry*, 3rd ed.; Oxford University Press: Oxford, New York, 1999; 265-267.
- [24] Posner, T., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1905. **38**: p. 646-657.
- [25] Kharasch, M. S.; Read, A. T.; Mayo, F. R. *Chem. and Ind.* **1938**, 57, 752.
- [26] Morgan, C.R; Magnotta, F.; Ketley, A.D. J Polym Sci Polym Chem Ed 1977,15, 627.
- [27] Gush, R. W.; Ketley, A. D.; Morgan, C. R.; Whitt, D. G., Comparative rate studies of uv-curable systems using a photocalorimetric device. *Journal of Radiation Curing* **1980**, 7, (2), 20-5.
- [28] Morgan, C. R.; Ketley, A. D., The photopolymerization of allylic and acrylic monomers in the presence of polyfunctional thiols. *Journal of Radiation Curing* **1980**,7, (2), 10-13.
- [29] Jacobine A.F; Wood J.G; Rakas. M.A 1996 US Patent 5 516455.
- [30] Decker, C; Decker D; Photoinitiated polymerization of vinyl ether and acrylate monomers mixtures. Journal of macromolecular science, pure and applied chemistry (1997) A34(4)605-625
- [31] Wutticharoenwong Kosin, Bio-Based Reactive diluents and Thiol-ene Photopolymerization for environmentally benign coatings , University Akron, 2007. Tesis Doctoral
- [32] Acosta Ortiz R.; Puente Urbina, B.A ; Cabello Valdez, L.V; Berlanga Duarte, M.L; Guerrero Santos, R; García Valdez, A.E; Soucek Mark D. ; Journal Polymer Science. Part: A Polym. Chem, (2007) 45 4829-4894
- [33] Acosta Ortiz R.; Cabello Valdez,L.V; Berlanga Duarte, M.L.; Garcia Valdez , A.E; Soucek M.D Macromolecular Materials and Engineering (2008), 293, 731-739.



- [34] Umaña R. Desarrollo de una formulación fotocurable a partir del aceite de soya tiolado. Centro de Investigación en Química Aplicada, 2008 Tesis de licenciatura.
- [35] Acosta Ortiz R. ; Martínez Ruiz Y.; Garcia Valdez, A.E; Berlanga Duarte, M.L. Preparation of a crosslinked sucrose polymer by thiol-ene photopolimerization using dithiohtreitol as a comonomer. Carbohydrates polymer (2010) 82(3), 822-828.
- [36] Decker C.; Moussa K.; Macromolecules,22,4455 (1989).
- [37] Decker C; J. Polym Science Part A. Polym Chem ED, 1992 ,30 pág. 913
- [38] Crivello J.; Falk B. Zonca Jr. M.; J. Appl Polym Scie 92: 3303-3319, 2004
- [39] Bailey Philip, Bailey Christina/ Química Organica/Pearson Educacion 1998/Pag.426
- [40] Silverstein Robert, Clayton Bassier G. / Morrill Terence C / Identificación Espectro métrica de Compuestos Orgánicos / Editorial Diana / Versión en Español/ Primera Edición /Pág. 85,86
- [41] Franco Anderson, Martínez Pedro, Villamizar / Química General/Editorial Elizcom/Primera Edición 2008/pag.56
- [42] Valcárcel Cases M, .Gomez Hens A./Técnicas Analíticas de Separación/Editorial Reverté/Edición en Español 1998/Pág. 437
- [43] Sepe, M.P.; Dynamic mechanical analysis for plastics engineering, Plastic design library, Norwich, NY, 1998
- [44] Cramer, N.B., Reddy, S.K.; O'brien, A.K.; Bowman, C.N.; Macromolecules, 2003, 36, 7964-7969



X. ANEXOS



Anexo 1. Cámara de Curado 300 W



Anexo 2. Rotavapor Marca BUCHI



Anexo 3. Espectrómetro Resonancia Magnética Nuclear



Anexo 4. Espectrómetro de Infrarrojo



Anexo 5. Analizador Mecánico Dinámico



Anexo 6. Calorímetro Diferencial de Barrido



Anexo 7. Analizador Termogravimétrico



Anexo 8. Pirómetro óptico acoplado con una lámpara UV



Anexo 9. Esquema utilizado para realizar Cinética en tiempo real