



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“POLIMERIZACIÓN DE ACEITE DE SOYA VÍA
RADIACIÓN GAMMA, CARACTERIZACIÓN
MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL”

TESIS
QUE PRESENTA

EDUARDO MARTÍN DEL CAMPO LÓPEZ

INGENIERO QUÍMICO

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO; SEPTIEMBRE DE 2006

ÍNDICE GENERAL

Índice de Tablas	vi
Índice de Figuras	vii
Abreviaturas y Símbolos	x
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I “GENERALIDADES DE POLÍMEROS Y RADIACIÓN”	3
<i>1.1 INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS</i>	3
<i>1.2 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS</i>	6
<i>1.3 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA (VÍA RADICALES LIBRES)</i>	6
<i>1.3.1 NATURALEZA DE LA POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA</i>	7
<i>1.3.2 SECUENCIA DE EVENTOS EN LA POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA</i>	7
<i>1.3.3 INICIACIÓN</i>	8
<i>1.3.3.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS INICIADORES</i>	8
<i>1.3.3.2 INICIACIÓN FOTOQUÍMICA</i>	9
<i>1.3.3.3 INICIACIÓN POR ENERGÍA IONIZANTE</i>	9
<i>1.3.4 CONDICIONES DE PROCESO</i>	9
<i>1.3.4.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA O EN BULTO</i>	9
<i>1.3.4.2 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN</i>	10
<i>1.3.4.3 POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA</i>	10
<i>1.4 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA IÓNICA</i>	10
<i>1.4.1 POLIMERIZACIÓN CATIONICA</i>	10
<i>1.4.2 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA</i>	11
<i>1.5 COPOLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN</i>	11
<i>1.6 CONCEPTOS BÁSICOS DE RADIACIÓN</i>	12
<i>1.7 RADIACIÓN GAMMA</i>	13

1.7.1	<i>DECAIMIENTO RADIOACTIVO</i>	14
1.7.2	<i>INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA CON LA MATERIA</i>	15
1.7.2.1	<i>EFFECTO FOTOELÉCTRICO</i>	15
1.7.2.2	<i>EFFECTO COMPTON</i>	15
1.7.2.3	<i>PRODUCCIÓN DE PARES</i>	16
1.7.3	<i>ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA EN LA MATERIA</i>	17
1.8	<i>MAGNITUDES Y UNIDADES RADIOLÓGICAS</i>	17
1.8.1	<i>EXPOSICIÓN Y RAPIDEZ DE EXPOSICIÓN</i>	17
1.8.2	<i>DOSIS ABSORBIDA Y RAPIDEZ DE DOSIS ABSORBIDA</i>	18
1.9	<i>MECANISMOS QUÍMICOS DE LOS EFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA</i>	18
1.9.1	<i>PROCESOS PRIMARIOS EN QUÍMICA DE RADIACIÓN</i>	18
1.9.2	<i>PROCESOS SECUNDARIOS EN QUÍMICA DE RADIACIÓN</i>	19
1.9.2.1	<i>PROCESO MOLECULAR</i>	19
1.9.2.2	<i>PROCESO RADICAL</i>	19
1.9.2.2.1	<i>Reacciones de Recombinación Radical-Radical</i>	19
1.9.2.2.2	<i>Reacciones de Desproporción Radical-Radical</i>	20
1.9.2.2.3	<i>Reacciones de Abstracción</i>	20
1.9.2.2.4	<i>Secuestradores de Radicales</i>	20
1.9.3	<i>RESULTADOS DE LA QUÍMICA DE RADIACIÓN</i>	21
CAPÍTULO II	<i>“ACEITE DE SOYA”</i>	22
2.1	<i>INTRODUCCIÓN</i>	22
2.1.1	<i>TRIGLICÉRIDOS</i>	22
2.1.2	<i>REACCIONES QUÍMICAS DE LOS TRIGLICÉRIDOS</i>	23
2.2	<i>PROPIEDADES Y PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ACEITE DE SOYA</i>	24
2.2.1	<i>PROPIEDADES DE LOS ACEITES NATURALES</i>	24
2.2.2	<i>PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ACEITE DE SOYA</i>	25
2.2.2.1	<i>GRANOS DE SOYA</i>	25
2.2.2.2	<i>PRE-TRATAMIENTO</i>	26
2.2.2.3	<i>EXTRACCIÓN</i>	26
2.2.2.4	<i>PURIFICACIÓN</i>	26
2.2.2.4.1	<i>Desgomado</i>	26
2.2.2.4.2	<i>Refinado</i>	27
2.2.2.4.3	<i>Blanqueado</i>	27
2.2.2.4.4	<i>Fraccionamiento y Winterizado</i>	27
2.2.2.4.5	<i>Desodorización</i>	27

2.3 APLICACIONES DEL ACEITE DE SOYA	27
2.3.1 APLICACIONES CONVENCIONALES	27
2.3.2 APLICACIONES NOVEDOSAS	28
2.3.2.1 APLICACIONES ACTUALES	28
2.3.2.1.1 Aceite de Soya como Lubricante	28
2.3.2.1.2 Aceite de Soya como Recubrimiento Orgánico	28
2.3.2.2 APLICACIONES EN POLÍMEROS	28
2.3.2.2.1 Polimerización del Aceite de Soya	29
2.3.2.2.2 Rutas Sintéticas para Obtener Monómeros a base de Triglicéridos	29
2.3.2.2.3 Utilidades de los Monómeros a base de Aceites Naturales	32
CAPÍTULO III “TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN”	34
3.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO	34
3.1.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)	34
3.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)	34
3.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	35
3.2.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	35
3.2.1.1 ESPECTROS RMN ¹ H	35
3.2.1.2 ESPECTROS RMN ¹³ C	36
3.2.2 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)	36
3.2.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (IR-FT)	37
3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA (UV-Vis)	37
3.3 TÉCNICAS MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES	38
3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	38
3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	39
CAPÍTULO IV “DESARROLLO EXPERIMENTAL”	40
4.1 REACTIVOS	42
4.2 MATERIALES Y EQUIPOS	43
4.3 ACEITE DE SOYA	43
4.3.1 POLIMERIZACIÓN INICIADA TÉRMICAMENTE	43
4.3.2 POLIMERIZACIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA	44
4.4 ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO	47
4.4.1 POLIMERIZACIÓN INICIADA TÉRMICAMENTE	47

4.4.2	<i>POLIMERIZACIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA</i>	49
4.5	<i>ACEITE DE SOYA Y ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO</i>	53
4.6	<i>CARACTERIZACIÓN</i>	55
4.6.1	<i>CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TÉRMICO</i>	55
4.6.2	<i>CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA</i>	56
4.6.3	<i>CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL</i>	57
CAPÍTULO V	<i>“DISCUSIÓN DE RESULTADOS”</i>	58
5.1	<i>ACEITE DE SOYA</i>	58
5.1.1	<i>CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA</i>	58
5.1.2	<i>CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA</i>	59
5.1.2.1	<i>RMN</i>	59
5.1.2.2	<i>RPE</i>	66
5.1.2.3	<i>IR-FT</i>	68
5.1.2.4	<i>UV-Vis</i>	69
5.2	<i>ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO</i>	70
5.2.1	<i>POLIMERIZACIÓN INICIADA TÉRMICAMENTE</i>	70
5.2.1.1	<i>SÍNTESIS</i>	70
5.2.1.2	<i>CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA</i>	72
5.2.1.2.1	<i>Rendimiento de Reacción</i>	72
5.2.1.2.2	<i>Solubilidad</i>	72
5.2.2	<i>POLIMERIZACIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA</i>	72
5.2.2.1	<i>SÍNTESIS</i>	72
5.2.2.2	<i>CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA</i>	74
5.2.2.2.1	<i>Rendimiento de Reacción</i>	74
5.2.2.2.2	<i>Solubilidad</i>	75
5.2.2.3	<i>CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA</i>	76
5.2.2.3.1	<i>RMN</i>	76
5.2.2.3.2	<i>RPE</i>	87
5.2.2.3.3	<i>IR-FT</i>	88
5.2.2.3.4	<i>UV-Vis</i>	91
5.2.2.4	<i>CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TÉRMICO</i>	93
5.2.2.4.1	<i>CDB</i>	93
5.2.2.4.2	<i>ATG</i>	94
5.2.2.5	<i>CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL</i>	95
5.2.2.5.1	<i>MEB</i>	95
5.2.2.5.2	<i>Difracción de Rayos X</i>	97

5.3 ACEITE DE SOYA Y ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO	98
5.3.1 <i>CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA</i>	98
5.3.1.1 <i>RENDIMIENTO DE REACCIÓN</i>	98
5.3.1.2 <i>SOLUBILIDAD</i>	98
5.3.2 <i>CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA</i>	99
5.3.2.1 <i>RMN</i>	99
5.3.2.2 <i>RPE</i>	101
5.3.2.3 <i>IR-FT</i>	102
5.3.2.4 <i>UV-Vis</i>	103
5.3.3 <i>CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TÉRMICO</i>	104
5.3.3.1 <i>CDB</i>	104
5.3.3.2 <i>ATG</i>	105
5.3.4 <i>CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA</i>	106
CONCLUSIONES	107
REFERENCIAS	108

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Espectro electromagnético	13
Tabla 2.1	Estructuras y puntos de fusión de algunos ácidos grasos comunes	23
Tabla 4.1	Monómeros	42
Tabla 4.2	Iniciadores	42
Tabla 4.3	Disolventes	42
Tabla 4.4	Material de laboratorio	43
Tabla 4.5	Equipos	43
Tabla 4.6	Mezclas de AS con iniciadores térmicos I	45
Tabla 4.7	Mezclas de AS con iniciadores térmicos II	46
Tabla 4.8	Mezclas de AS y ASEA	53
Tabla 4.9	Mezclas de AS, ASEA e iniciador térmico	54
Tabla 5.1	Condiciones de análisis en el equipo para la resonancia paramagnética electrónica	66
Tabla 5.2	Interpretación del espectro IR-FT del AS	68
Tabla 5.3	Información de los espectros UV-Vis del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	69
Tabla 5.4	Interpretación del espectro IR-FT del ASEA	89
Tabla 5.5	Interpretación del espectro IR-FT del polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA	89
Tabla 5.6	Interpretación del espectro IR-FT del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 24.4 kGy en atmósfera con O ₂	90
Tabla 5.7	Información de los espectros UV-Vis del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA	91
Tabla 5.8	Interpretación de los termogramas ATG del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA	94
Tabla 5.9	Interpretación del espectro IR-FT del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	102
Tabla 5.10	Información del espectro UV-Vis del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	103
Tabla 5.11	Interpretación de los termogramas ATG del AS y el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	105

Índice de Figuras

Figura 1.1	Estructura de los polímeros lineales, ramificados y entrecruzados	4
Figura 1.2	Efecto fotoeléctrico	15
Figura 1.3	Efecto Compton	16
Figura 1.4	Producción de pares	16
Figura 2.1	Rutas para injertar grupos polimerizables a los aceites naturales	30
Figura 4.1	Metodología para el AS	40
Figura 4.2	Metodología para el ASEA	41
Figura 4.3	Metodología para el AS y el ASEA	41
Figura 4.4	Irradiación del AS en atmósfera con O ₂	44
Figura 4.5	Determinación de la viscosidad relativa del AS	44
Figura 4.6	Irradiación del AS en atmósfera sin O ₂	45
Figura 4.7	Irradiación mezclas de AS con iniciadores térmicos en atmósfera con O ₂	46
Figura 4.8	Irradiación mezclas de AS con iniciadores térmicos en atmósfera sin O ₂	46
Figura 4.9	Polimerización iniciada térmicamente del ASEA en atmósfera con O ₂	48
Figura 4.10	Polimerización iniciada térmicamente del ASEA en atmósfera sin O ₂	49
Figura 4.11	Polimerización iniciada por radiación del ASEA en atmósfera con O ₂	50
Figura 4.12	Polimerización iniciada por radiación del ASEA en atmósfera sin O ₂	51
Figura 4.13	Polimerización iniciada por radiación de una mezcla ASEA con iniciador térmico en atmósfera con O ₂	52
Figura 4.14	Irradiación mezcla AS-ASEA 50/50 en masa en atmósfera con O ₂	54
Figura 4.15	Irradiación mezcla AS-ASEA 50/50 en masa con iniciador térmico en atmósfera con O ₂	55
Figura 4.16	Análisis CDB-ATG	56
Figura 4.17	Análisis RMN	56
Figura 4.18	Análisis RPE	56
Figura 4.19	Análisis IR-FT	56
Figura 4.20	Análisis UV-Vis	57
Figura 5.1	Viscosidad relativa del aceite de soya y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	58
Figura 5.2	Espectro RMN ¹ H del AS puro	59
Figura 5.3	Espectro RMN ¹³ C del AS puro	60
Figura 5.4	Espectros RPE del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	66
Figura 5.5	Espectros IR-FT del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	68
Figura 5.6	Espectros UV-Vis del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	69
Figura 5.7	Polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA en atmósfera con O ₂	72
Figura 5.8	Polímeros obtenidos por la polimerización iniciada por radiación del ASEA	74

Figura 5.9	Rendimientos de reacción de los polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	74
Figura 5.10	Espectro RMN ¹ H del ASEA puro	76
Figura 5.11	Espectro RMN ¹³ C del ASEA puro	77
Figura 5.12	Espectro RMN ¹³ C del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 12.2 kGy en atmósfera con O ₂	84
Figura 5.13	Espectro RMN ¹³ C del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 340 kGy en atmósfera con O ₂	85
Figura 5.14	Espectros RPE del ASEA y polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	87
Figura 5.15	Espectros IR-FT del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA	88
Figura 5.16	Espectros UV-Vis del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA	91
Figura 5.17	Termogramas CDB del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA	93
Figura 5.18	Termogramas ATG del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA	94
Figura 5.19	Micrografías de los polímeros de ASEA I (500X)	95
Figura 5.20	Micrografías de los polímeros de ASEA II (500X)	96
Figura 5.21	Micrografías de los polímeros de ASEA III (500X)	96
Figura 5.22	Micrografía del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 24.4 kGy en atmósfera sin O ₂ (500X)	96
Figura 5.23	Difractogramas de rayos X de los polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O ₂	97
Figura 5.24	Producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	98
Figura 5.25	Espectro RMN ¹³ C del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	99
Figura 5.26	Espectro RPE del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	101
Figura 5.27	Espectro IR-FT del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	102
Figura 5.28	Espectro UV-Vis del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	103
Figura 5.29	Termogramas CDB del AS, ASEA y el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	104
Figura 5.30	Termogramas ATG del AS, ASEA y el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O ₂	105

Figura 5.31 Micrografía del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂ (500X) 106

Abreviaturas y Símbolos

NOTACIÓN DEL CAPÍTULO I

Y	grupo sustituyente diferente a hidrógeno
R [*]	especie reactiva
T _m	temperatura de fusión cristalina
T _g	temperatura de transición vítrea
I	iniciador de reacción en polimerizaciones por crecimiento de cadena
A-A	monómero bifuncional, con un solo tipo de grupo funcional
B-B	monómero bifuncional, con un solo tipo de grupo funcional, pero diferente de A-A
n	número de moles de una especie química
R·	radical libre
R'·	radical libre, diferente de R·
k _d	constante de velocidad para la disociación del iniciador
M	molécula de monómero
M ₁ ·	radical monomérico inicial
k _i	constante de velocidad para la etapa de iniciación
k _p	constante de velocidad para la etapa de propagación
M _n ·	radical con un tamaño de n unidades de monómero
M _m ·	radical con un tamaño de m unidades de monómero
M _{n+m}	molécula polimérica por la unión de M _n · y M _m ·
M _n	molécula polimérica saturada
M _m	molécula polimérica insaturada
k _{tc}	constante de velocidad para la etapa de terminación por combinación
k _{td}	constante de velocidad para la etapa de terminación por desproporción
k _t	constante de velocidad para la etapa de terminación
M ₁	monómero 1
M ₂	monómero 2
Z	número de atómico (numero de protones)
A	masa atómica
N	número de neutrones
λ	longitud de onda
ν	frecuencia de onda
X [*]	elemento con núcleo inestable
A _t	actividad del material radiactivo en cualquier tiempo
A _o	actividad inicial del material radiactivo
t	tiempo
k	constante de decaimiento radiactivo
I _d	intensidad de la radiación después de cruzar un material de un determinado espesor
I _o	intensidad de la radiación incidente
d	espesor del material atravesado por la radiación
μ	coeficiente de atenuación másico

x	exposición
x	rapidez de exposición
D	dosis absorbida
D	rapidez de dosis absorbida
Mo	molécula cualquiera
Mo ⁺	ion Mo con carga positiva 1+
Mo ⁺⁺	ion Mo con carga positiva 2+
Mo'	molécula Mo en estado singulete de excitación
Mo'''	molécula Mo en estado triplete de excitación
Mo*	molécula Mo en estado excitado
Mo ₁	molécula del compuesto 1
Mo ₂	molécula del compuesto 2
R ₁	radical caliente 1
R ₂	radical caliente 2
Mo·	radical de la molécula Mo
MoMo	producto de la combinación radical-radical (dimerización) de dos radicales Mo·

NOTACIÓN DEL CAPÍTULO II

R	grupo alifático
R'	grupo alifático diferente a R y R''
R''	grupo alifático diferente a R y R'
R ₁	grupo alifático diferente a R, R', R'' y R ₂
R ₂	grupo alifático diferente a R, R', R'' y R ₁
AS	aceite de soya
ASEA	aceite de soya epoxido acrilatado

NOTACIÓN DEL CAPÍTULO III

T _g	temperatura de transición vítrea
T _m	temperatura de fusión cristalina
T _c	temperatura de cristalización del polímero
I	espín nuclear
S	espín electrónico
m _s	valor de una orientación del electrón
RMN	resonancia magnética nuclear
RPE	resonancia paramagnética electrónica
n	número de núcleos equivalentes

NOTACIÓN DEL CAPÍTULO IV

AS	aceite de soya
ASEA	aceite de soya epóxido acrilatado
THF	tetrahidrofurano

RPE	resonancia paramagnética electrónica
RMN	resonancia magnética nuclear
CDB	calorimetría diferencial de barrido
ATG	análisis termogravimétrico
TMS	tetrametilsilano
MEB	microscopia electrónica de barrido

NOTACIÓN DEL CAPÍTULO V

AS	aceite de soya
ASEA	aceite de soya epoxido acrilatado
RMN	resonancia magnética nuclear
RPE	resonancia paramagnética electrónica
IR-FT	espectroscopia infrarroja
UV-Vis	espectroscopia UV- Visible
CDB	calorimetría diferencial de barrido
ATG	análisis termogravimétrico
MEB	microscopia electrónica de barrido
H	núcleo de hidrógeno
C	núcleo de carbono
In	integración
m	multiplete
sx	sextuplete
s	singulete
q	cuadruplete
dd	doble de dobles
TMS	tetrametilsilano
I	espin nuclear
n	número de núcleos equivalentes
n'	número de núcleos equivalentes diferentes de n
R ₁	grupo alifático
R ₂	grupo alifático diferente a R ₁
R ₃	grupo alifático diferente a R ₁ y R ₂
R ₄	grupo alifático diferente a R ₁ , R ₂ y R ₃
λ	longitud de onda
DMSO	dimetil sulfóxido
n	orbital atómico de no enlace
π^*	orbital π de anti-enlace
PASEA	polímero de aceite de soya epoxido acrilatado
T ₁₀	temperatura a la cual la muestra pierde el 10 % de su masa por efecto del calor

INTRODUCCIÓN

Desde el siglo pasado, el desarrollo sustentable se ha convertido en la clave ideal para la industria. En la búsqueda por una química sostenible, las materias primas renovables que explotan las capacidades sintéticas de la naturaleza, están cobrando una considerable importancia. Los aceites y grasas tanto de origen animal como vegetal, constituyen la mayor porción en el consumo actual de materias primas renovables en la industria química, ya que ofrecen un gran número de aplicaciones.

Los polímeros y compuestos poliméricos son materiales que se usan extensivamente en diversas áreas, pues tienen excelentes propiedades mecánicas, elevada resistencia a la corrosión y estabilidad dimensional. Los polímeros y compuestos poliméricos se derivan del petróleo; por lo tanto, conforme sus aplicaciones aumentan, un suministro alternativo de estos materiales se vuelve cada día más importante. En las investigaciones de los últimos años, se han desarrollado rutas químicas con el fin de modificar a los triglicéridos de los aceites naturales, y utilizarlos como monómeros en la síntesis de polímeros o materiales compuestos; además, son abundantes en cualquier parte del mundo; pero sobre todo, tienen ventajas ambientales y económicas en comparación a las materias primas a base de petróleo.

Para tal efecto, ya se han desarrollado materiales poliméricos a base de aceites naturales, principalmente con el aceite de soya, pero son componentes minoritarios en una matriz polimérica, actuando únicamente como modificadores en el mejoramiento de las propiedades físicas de la matriz principal. Un aspecto importante a destacar, es que hasta la fecha, los materiales poliméricos que solamente son obtenidos a base de triglicéridos son de bajo peso molecular y materiales de bajo nivel de entrecruzamiento incapaces de ser productos rígidos.

Por tal motivo, el objetivo principal de este trabajo de investigación, fue sintetizar polímeros utilizando como monómeros al aceite de soya (AS) y al aceite de soya epoxido acrilatado (ASEA), mediante una polimerización por crecimiento de cadena vía radicales libres. Normalmente, este tipo de polimerización se inicia por la disociación térmica de los enlaces de ciertos compuestos, denominados iniciadores, pero la propuesta que maneja esta investigación, es la de utilizar la energía de los rayos gamma como iniciador de la reacción de polimerización para obtener polímeros con estructuras estables. Sin embargo, a pesar de que el aceite de soya se irradió a diferentes dosis (de 50 a 440 kGy) en atmósferas con o sin oxígeno, la sola presencia de sus dobles enlaces no fue suficiente para promover su polimerización, pero tampoco su degradación. Por otro lado, el aceite de soya epoxido acrilatado polimerizó en sólidos con formas bien definidas cuando se irradió a diferentes dosis, en atmósferas tanto con oxígeno como en ausencia; además, conforme aumentó la dosis de irradiación, de la misma manera lo hizo el grado de reticulación de estos polímeros. Algunos productos derivados de las irradiaciones se caracterizaron por las siguientes técnicas: Espectroscopia de IR-FT, con la cual se dio seguimiento a la reacción de los grupos polimerizables (dobles enlaces); RMN de ^1H y ^{13}C , para detectar cambios estructurales; RPE, para detección de electrones libres (radicales libres); UV-Vis, para determinar posibles cambios en los cromóforos (grupos carbonilos); CDB y ATG, para evaluar la estabilidad y el comportamiento térmico; MEB, para caracterizar la morfología superficial de los productos poliméricos; y Difracción de rayos X, para evaluar el grado de cristalinidad.

La polimerización iniciada térmicamente del ASEA también se llevó a cabo, pero los productos fueron claramente diferentes a los obtenidos de la polimerización iniciada por radiación, ya que resultaron ser pequeños fragmentos sólidos incapaces de procesarse en materiales con formas definidas. Finalmente, nunca fue posible la copolimerización de una mezcla AS-ASEA mediante su irradiación; en lugar de un copolímero, se obtuvo un polímero de ASEA con injertos de AS.

Con base en lo anterior, el trabajo está dividido en cinco capítulos con temas bien definidos, que permiten abordar de una mejor manera el tema central de la investigación. En el capítulo I, se presenta información general sobre los polímeros y algunos conceptos fundamentales de radiación. El capítulo II, está enfocado a la información que hace referencia a los aceites empleados en este trabajo. En el capítulo III, se menciona la teoría básica sobre las técnicas de caracterización utilizadas en el análisis de los materiales. El capítulo IV, describe a detalle toda la parte experimental empleada para la polimerización. En el capítulo V, se discuten todos los resultados generados durante la investigación; y por último, se dan las conclusiones finales del trabajo.

CAPÍTULO I. “GENERALIDADES DE POLÍMEROS Y RADIACIÓN”

1.1 INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS

Los *polímeros* son macromoléculas constituidas por las uniones sucesivas de un gran número de moléculas más pequeñas. Las pequeñas moléculas que se combinan una con otra para formar moléculas poliméricas son denominadas *monómeros*, y las reacciones por las cuales ellas se combinan son llamadas *polimerizaciones*.

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros, dos tipos de clasificaciones han sido utilizadas fundamentalmente¹. Una clasificación los divide en polímeros de *condensación* y polímeros de *adición*, en tanto la otra los divide en polímeros *por etapas* y polímeros *por crecimiento de cadena*.

La clasificación *condensación-adición*², es principalmente aplicada a la composición de los polímeros. Los polímeros de *adición*, son aquellos formados por monómeros que reaccionan con ellos mismos debido a la conversión de sus dobles enlaces en enlaces saturados (monómeros vinílicos³) sin la pérdida de una pequeña molécula, de tal manera que, la unidad repetitiva de un polímero de este tipo tiene la misma composición del monómero. Los polímeros de *condensación*, son aquellos que se forman a partir de monómeros polifuncionales por varias reacciones de *condensación* con la eliminación de una pequeña molécula, es decir, en este tipo de polímeros algunos átomos del monómero no pasan a formar parte del polímero. Por otro lado, la clasificación *condensación-adición* también involucra la estructura química de los polímeros. Los polímeros de *adición*, son los polímeros que no tienen grupos funcionales como parte de las cadenas poliméricas; sin embargo, tales grupos pueden estar presentes como substituyentes colgantes de las cadenas. En contraparte, los polímeros de *condensación*, son polímeros que tienen grupos funcionales como parte de las cadenas poliméricas; por lo tanto, sus unidades repetitivas están unidas por grupos funcionales.

La clasificación *etapas-crecimiento de cadena*⁴, esta basada en el mecanismo de las reacciones de *polimerización*. La *polimerización por etapas*, se lleva a cabo por la reacción progresiva entre los grupos funcionales de los monómeros, lo primero que sucede, es la reacción de los dos monómeros para formar un dímero; posteriormente, se adiciona un tercer monómero para dar un trímero, luego un cuarto para formar un tetrámero y así sucesivamente. La situación es diferente en la *polimerización por crecimiento de cadena*, donde los monómeros pasan a formar parte del polímero de a uno por vez.

La principal diferencia en la clasificación *etapas-crecimiento de cadena*, es que en la *polimerización por etapas*, las cadenas en *crecimiento* pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas, esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños. Pero en una *polimerización por crecimiento de cadena*, los monómeros solo pueden reaccionar con cadenas

¹ ODIAN, George: *Principles of Polymerization*, 1991, p. 1

² Idem.

³ Ibidem. p. 4

⁴ Ibidem. p. 6

en crecimiento, por lo que dos cadenas crecientes no pueden unirse como si se tratara de una polimerización por etapas.

Los polímeros pueden clasificarse como: *Lineales*, *ramificados* y *entrecruzados*⁵, dependiendo de su estructura molecular. En los polímeros lineales, los monómeros se unen uno con otro en longitud continua para formar moléculas poliméricas, pero bajo ciertas condiciones de reacción o con cierto tipo de monómeros, los polímeros pueden ser muy diferentes.

Los polímeros ramificados, son polímeros que contienen grupos laterales de moléculas de monómero sobresaliendo en varios puntos a lo largo de la cadena polimérica central, y es posible obtenerlos mediante una polimerización por etapas, o mediante una polimerización por crecimiento de cadena.

Cuando las moléculas del polímero están unidas unas con otras en puntos donde terminan, los polímeros son entrecruzados. El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización, si se usan los monómeros apropiados, o por medio de varias reacciones químicas posteriores a la polimerización. Si el número de puntos de entrecruzamiento es suficientemente alto, se produce un polímero tridimensional o espacial, en el cual todas las cadenas poliméricas forman una molécula gigante.

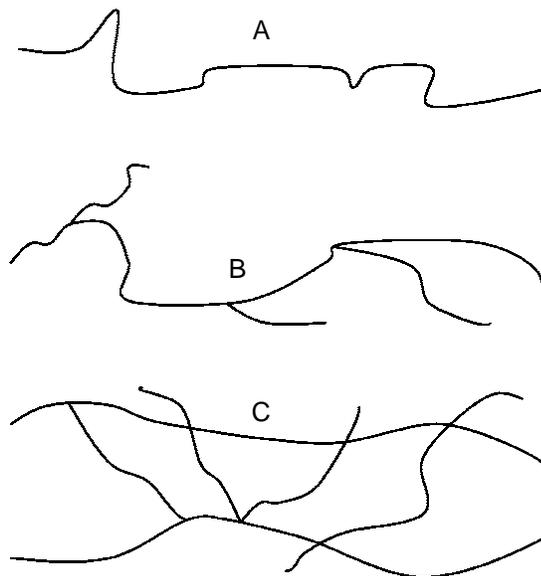


Figura 1.1 Estructura de los polímeros. A, lineales; B, ramificados; C, entrecruzados⁶.

Un polímero es *cristalino*, si sus cadenas poliméricas están dispuestas de modo perfectamente ordenado. En los polímeros cristalinos, las cadenas suelen alinearse estando completamente extendidas, pero no siempre pueden extenderse en línea recta. En la mayoría de los polímeros, las cadenas se extienden solo una corta distancia para luego plegarse sobre si mismas, y formar apilamientos llamados “lamella”. La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos.

⁵ Ibidem. p. 17

⁶ Ibidem. p. 18

Un polímero es *amorfo*, si no existe un ordenamiento y sus cadenas poliméricas forman una masa enredada (fuera de la lamella). Una única cadena puede formar parte tanto de una lamella cristalina, como de una porción amorfa; de hecho, algunas cadenas comienzan en una lamella, atraviesan la región amorfa, y finalmente se unen a otra lamella (moléculas vinculo). Las regiones amorfas le confieren dureza a un polímero, es decir, la habilidad de poder plegarse sin romperse.

La estructura de un polímero afecta en gran medida a la cristalinidad, si es lineal y ordenado, el polímero se empaqueta fácilmente en forma de cristales (lamella), pero si es ramificado y desordenado, tiene una dificultad para empacarse en una red cristalina.

Los materiales poliméricos se caracterizan por dos tipos de temperaturas de transición, la *temperatura de transición vítrea*, T_g , y la *temperatura de fusión cristalina*, T_m . La transición vítrea, es una transición de segundo orden porque involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, se manifiesta en los polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino (amorfos), sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido. Cuando el polímero es enfriado por debajo de su T_g , se vuelve rígido y quebradizo, al igual que el vidrio.

El fundido es una transición de primer orden que se manifiesta en polímeros cristalinos, involucra modificación en la capacidad calorífica y un calor latente, ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en líquidos desordenados. Un polímero convencional a menudo tiene dominios cristalinos y amorfos, de modo que exhibe un punto de fusión (T_m) y una T_g , pero las cadenas que funden no son las mismas cadenas que experimentan transición vítrea.

De acuerdo al comportamiento térmico y mecánico, los polímeros pueden agruparse en tres clases: *Polímeros termoplásticos*, *polímeros termoestables* y *elastómeros*. Los polímeros termoplásticos, se componen de largas cadenas poliméricas y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, se ablandan y conforman un flujo viscoso; además, funden cuando se calientan lo suficiente.

Los polímeros termoestables, están compuestos por largas cadenas poliméricas con fuertes enlaces cruzados entre ellas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros son más resistentes que los termoplásticos, aunque también más frágiles, y no tienen una temperatura de fusión fija (T_m).

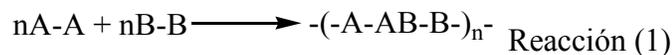
Los elastómeros, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Estos polímeros, pueden ser estirados hasta muchas veces su propia longitud para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente. Obviamente, no todos los polímeros amorfos son elastómeros, algunos son termoplásticos.

Si un polímero amorfo tiene una T_g por debajo de la temperatura ambiente, será un elastómero, porque es blando y elástico; pero si un polímero amorfo tiene una T_g por encima de la temperatura ambiente, será un termoplástico.

1.2 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

La polimerización por etapas, se lleva a cabo por las reacciones químicas entre dos grupos funcionales, y se clasifica según los monómeros utilizados. En el primer caso, los dos monómeros son bifuncionales o polifuncionales con un mismo tipo de grupo funcional cada monómero, pero diferentes entre ambos (monómero bifuncional, es un monómero que contiene dos grupos funcionales por molécula; monómero polifuncional, monómero con tres o más grupos funcionales). Por otro lado, en el segundo caso uno de los monómeros contiene en su molécula dos tipos diferentes de grupos funcionales.

La polimerización por etapas, procede por un incremento relativamente lento en el peso molecular del polímero, y el monómero desaparece muy temprano en la reacción. La representación general de esta polimerización es la siguiente (Reacción 1):



Donde A-A y B-B representan dos monómeros diferentes bifuncionales con un solo tipo de grupo funcional por monómero.

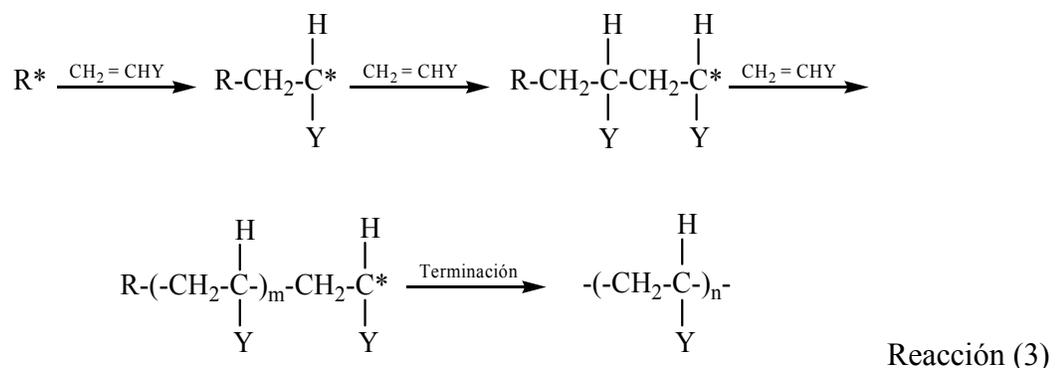
Cuando uno o más monómeros con más de dos grupos funcionales por molécula están presentes, el polímero resultante debe ser ramificado; pero en otros casos, la formación de *estructuras de red* (unión de moléculas poliméricas con otro tipo de moléculas) provoca el entrecruzamiento.

1.3 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA (VÍA RADICALES LIBRES)

La polimerización por crecimiento de cadena, se inicia por una *especie reactiva* (R^*), que tiene su origen en un compuesto denominado *iniciador* (I).



La especie reactiva pueden ser un radical libre, un catión o un anión, que se adiciona a una molécula de monómero por la apertura de un enlace π , formándose un nuevo centro reactivo. Este proceso se repite, según la Reacción 3, tantas veces como las moléculas del monómero se adicionan continuamente al centro reactivo propagante.

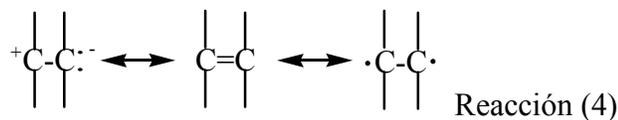


El crecimiento del polímero finaliza en algún punto por la destrucción de un centro reactivo, debido a una reacción apropiada que depende del tipo de centro reactivo y las condiciones particulares de reacción.

1.3.1 NATURALEZA DE LA POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA

El doble enlace carbono-carbono en monómeros vinílicos y el doble enlace carbono-oxígeno en aldehídos y cetonas, son los dos tipos principales de enlaces que experimentan polimerización por crecimiento de cadena; sin embargo, la polimerización del doble enlace carbono-carbono es por mucho la más importante. El grupo carbonilo no es apropiado a la polimerización por iniciadores radicales debido a su naturaleza polarizada, pero los aldehídos y las cetonas son polimerizados por iniciadores aniónicos y catiónicos.

Distinto al enlace carbonilo, el doble enlace carbono-carbono sufre polimerización por iniciadores de radicales libres o iones, la diferencia es que el enlace π de un monómero vinílico, responde apropiadamente a las especies iniciadoras por una ruptura homolítica o heterolítica.



1.3.2 SECUENCIA DE EVENTOS EN LA POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA

La polimerización por crecimiento de cadena (vía radicales), es una reacción en cadena que consiste en una secuencia de tres pasos: *Iniciación, propagación y terminación*⁷. El paso de iniciación involucra dos reacciones, la primera es la producción de radicales libres por una o varias reacciones, el caso más frecuente es la disociación homolítica de un iniciador.

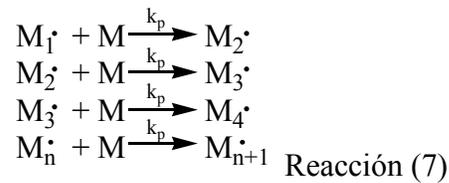


La segunda parte de la iniciación, abarca la adición de un radical a la primera molécula de monómero, para crear cadenas de especies iniciadoras $M_1\cdot$.

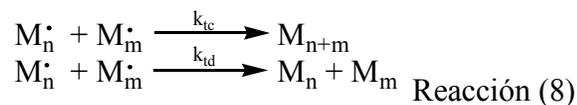


El paso de propagación, consiste en el crecimiento de $M_1\cdot$ por la adición sucesiva de moléculas de monómero (cientos o miles), cada adición crea un radical, el cual tiene la misma identidad que un previo, excepto que es mayor por una unidad más de monómero. La adición sucesiva se representa mediante la Reacción 7:

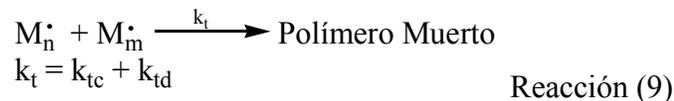
⁷ Ibidem. p. 205



En el paso de terminación, la aniquilación de los radicales libres por una reacción molecular ocurre. Cuando los radicales se unen entre si, la reacción es de combinación, pero si un hidrógeno en posición β a un centro radical se transfiere a otro radical, la reacción es de desproporción; esto último, tiene como resultado la formación de dos moléculas poliméricas, una saturada y otra insaturada.



La Reacción 9, también muestra el paso de terminación de una polimerización por crecimiento de cadena.



El término *polímero muerto*, significa el cese en el crecimiento del radical propagante. La reacción de propagación procederá indefinidamente hasta que todo el monómero en el sistema de reacción sea totalmente agotado; siempre y cuando, no tenga una fuerte tendencia hacia la terminación⁸.

1.3.3 INICIACIÓN

Varios sistemas iniciadores pueden ser utilizados para llevar a cabo la polimerización; por lo tanto, los radicales pueden ser obtenidos de métodos térmicos y fotoquímicos⁹.

1.3.3.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS INICIADORES

La disociación térmica homolítica de los iniciadores, es el más amplio método utilizado de generar radicales para iniciar la polimerización. Las polimerizaciones iniciadas de esta manera, son llamadas polimerizaciones *iniciadas térmicamente* o *catalizadas térmicamente*. El número de compuestos que pueden utilizarse como iniciadores térmicos es muy limitado, con frecuencia restringido a compuestos con energías de disociación de enlace en el intervalo de 100 a 170 kJ/mol. Únicamente una pequeña clase de compuestos que incluyen aquellos con enlaces O-O, S-S, N-O poseen el rango deseado en sus energías de disociación, pero sólo los peróxidos y compuestos azo tienen un uso extensivo como fuentes de radicales.

⁸ Ibidem. p. 206

⁹ Ibidem. p. 211

1.3.3.2 INICIACIÓN FOTOQUÍMICA

Las polimerizaciones *fotoquímicas* o *fotoiniciadas*, ocurren cuando los radicales se producen por irradiación ultravioleta y luz visible; en general, la absorción de luz resulta en la producción de radicales por cualquiera de los siguientes caminos:

1. Algún compuesto en el sistema experimenta excitación por la absorción de energía, y una posterior descomposición produce radicales.
2. Algún compuesto experimenta excitación, y las especies excitadas interactúan con un segundo compuesto para formar radicales derivados de este último.

1.3.3.3 INICIACIÓN POR ENERGÍA IONIZANTE

Las fuentes radiactivas y aceleradores de partículas, son empleados para iniciar polimerizaciones por crecimiento de cadena. El efecto químico de los diferentes tipos de radiación son cualitativamente los mismos, aunque existen diferencias cuantitativas. La excitación molecular puede ocurrir con la posterior formación de radicales de la misma manera como en la fotólisis, pero la ionización de un compuesto debido al desprendimiento de un electrón es más probable, ya que las energías de estas radiaciones (10 keV – 100 MeV), son mucho mayores que las energías de la luz visible y la luz ultravioleta (1 – 6 eV)¹⁰.

Muchas polimerizaciones iniciadas por radiación, son polimerizaciones por radicales; sin embargo, a bajas temperaturas, las especies iónicas son estables y capaces de iniciar la reacción. A temperatura ambiente o mayores, las especies iónicas frecuentemente no son estables, y se disocian para alcanzar el estado radical. La iniciación por radiación puede también llevarse a cabo usando iniciadores u otros compuestos, que se descompongan por efecto de la radiación.

1.3.4 CONDICIONES DE PROCESO¹¹

Las condiciones bajo las cuales las polimerizaciones por radicales se llevan a cabo son de tipo homogéneo y heterogéneo. Esta clasificación se basa usualmente en si la mezcla de reacción inicial es homogénea o heterogénea; algunos sistemas homogéneos pueden convertirse en heterogéneos conforme transcurre la polimerización, debido a la insolubilidad del polímero en el medio de reacción. Las *polimerizaciones en masa* y *en solución* son procesos homogéneos, en tanto las *polimerizaciones en suspensión* y *en emulsión* son procesos heterogéneos.

1.3.4.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA O EN BULTO

La polimerización en masa o en bulto de un monómero puro, ofrece el proceso más simple con un mínimo de contaminación del producto; sin embargo, la polimerización en bulto es difícil de controlar debido a las características de la polimerización por crecimiento de cadena, elevada naturaleza exotérmica, altas energías de activación involucradas y tendencia hacia el efecto gel combinado con la difícil disipación del calor en el sistema. La polimerización en masa requiere de un cuidadoso control de la temperatura, además de la necesidad por un equipo de agitación fuerte y complicado, ya que la viscosidad en el sistema de reacción aumenta drásticamente a conversiones relativamente bajas.

¹⁰ Ibidem. p. 229

¹¹ Ibidem. pp. 301-303

1.3.4.2 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

En la polimerización en solución, el disolvente actúa como diluyente, ayuda a la transferencia de calor y permite una agitación más fácil, ya que la viscosidad de la mezcla de reacción es menor que en la polimerización en masa. Por otro lado, la presencia del disolvente causa nuevas dificultades, pues aunque el disolvente es elegido con apropiada consideración, la pureza del polímero puede afectarse si hay dificultades en removerlo.

1.3.4.3 POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA

La polimerización heterogénea, se emplea extensivamente para controlar los problemas de viscosidad y temperatura, sobresaliendo dos tipos: Polimerización por precipitación y polimerización en suspensión. Las polimerizaciones por precipitación comienzan como polimerizaciones homogéneas, pero son rápidamente convertidas a polimerizaciones heterogéneas, donde el polímero formado es insoluble en el medio de reacción.

La polimerización en suspensión, también conocida como gota o perla, se realiza por la suspensión de gotas de monómero (50 - 500 μm) utilizando surfactantes o dispersantes en una fase continua, generalmente agua; la relación en masa agua-monómero varía de 1:1 a 4:1 y es propia de cada sistema. Una de las características más importantes de esta polimerización, es que cada gota de monómero se considera como un sistema micro de polimerización en masa.

Las polimerizaciones en dispersión y emulsión, se llevan a cabo para producir dispersiones que pueden ser directamente empleadas como recubrimientos, pinturas (pinturas a base de agua), adhesivos y otros productos, pero no para obtener productos de alta pureza libres de dispersantes y otros aditivos.

1.4 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA IÓNICA

Casi todos los monómeros que contienen el doble enlace carbono-carbono experimentan polimerización vía radicales, ya que la polimerización iónica es más selectiva. *La polimerización catiónica* esta esencialmente limitada a aquellos monómeros con sustituyentes donadores de electrones; mientras tanto, *la polimerización aniónica* toma lugar en monómeros que poseen grupos aceptores de electrones¹².

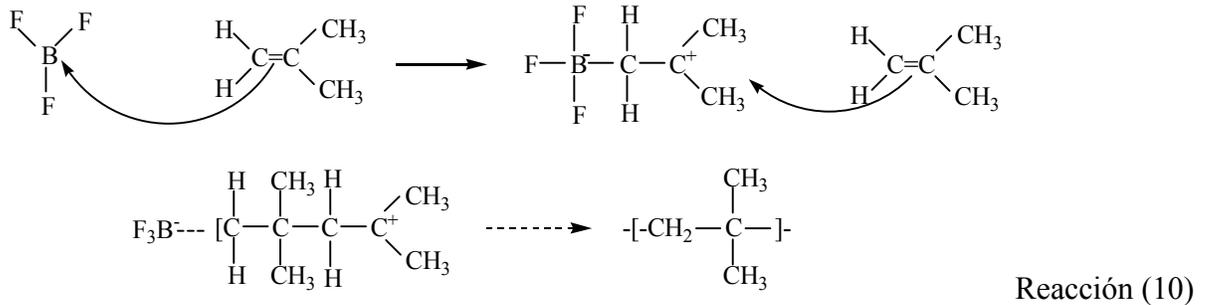
Distinto a la polimerización radical, el proceso de terminación en la polimerización iónica nunca involucra la reacción bimolecular entre dos cadenas poliméricas propagantes de una misma carga. La terminación de una cadena propagante ocurre por su reacción con el contraion, solvente o alguna otra especie presente en el sistema de reacción.

1.4.1 POLIMERIZACIÓN CATIONICA¹³

La polimerización catiónica se efectúa por un mecanismo semejante al proceso de radicales libres. Se emplean catalizadores muy ácidos para iniciar la polimerización. Con frecuencia se prefieren los ácidos de Lewis como el trifluoruro de boro, BF_3 , porque no dejan contraion que pueda reaccionar con la cadena en crecimiento.

¹² Ibidem. p. 356

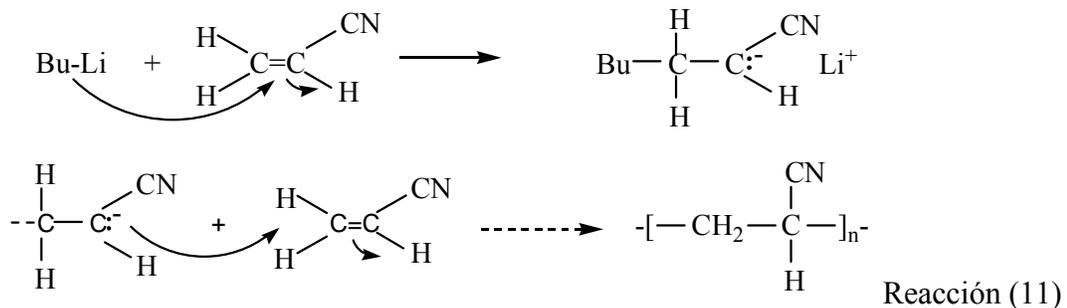
¹³ WADE, L.G: *Química Orgánica*, 1993, pp. 1244-1245



1.4.2 POLIMERIZACIÓN ANIONICA¹⁴

La polimerización aniónica depende de la presencia de un grupo estabilizador. Para que la polimerización aniónica sea efectiva, el doble enlace debe estar unido a un grupo que atraiga electrones, como un carbonilo, un grupo ciano o nitro.

Por lo general, la polimerización aniónica se inicia con un carbanión fuerte, como un reactivo de organolitio o de Grignard. La adición conjugada del iniciador a una molécula del monómero inicia el crecimiento de la cadena; bajo las condiciones de la polimerización, no hay una buena fuente de protones disponible, y muchas unidades de monómero reaccionan antes de que el carbanión se protone.

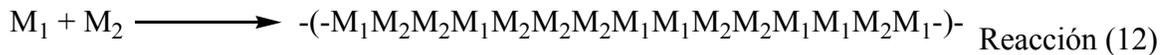


1.5 COPOLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

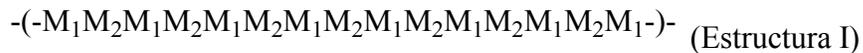
En muchas polimerizaciones por etapas, se usan en el proceso dos reactivos o monómeros, y el polímero obtenido contiene dos diferentes tipos de estructuras en la cadena. Este no es el caso de la polimerización por crecimiento de cadena, donde únicamente un monómero es necesario para producir un polímero; sin embargo, las polimerizaciones por crecimiento de cadena pueden ser realizadas con la mezcla de dos monómeros, para formar productos poliméricos con dos estructuras diferentes en la cadena polimérica. El tipo de proceso de polimerización por crecimiento de cadena en el cual dos monómeros se polimerizan simultáneamente, se llama *copolimerización*, y el producto es un *copolímero*. Es importante notar que el copolímero no es una aleación de dos homopolímeros, pero contiene unidades de ambos monómeros incorporados en cada molécula copolimérica¹⁵. El copolímero de la Reacción 12, es un *copolímero aleatorio*, donde el arreglo de los monómeros en la cadena polimérica es de forma aleatoria.

¹⁴ Ibidem. pp. 1246-1247

¹⁵ ODIAN, George: *Principles of Polymerization*, 1991, p. 452



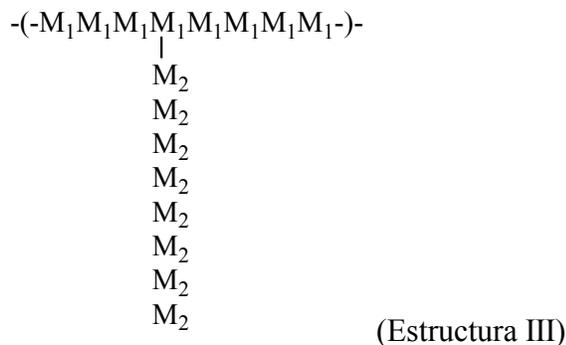
De acuerdo a la estructura, existen otros tres tipos de copolímeros: *Copolímeros alternos*, *copolímeros en bloque* y *copolímeros de injerto*. Los copolímeros alternos, son aquellos con cantidades equimolares de ambos monómeros, y una distribución regular alternada (Estructura I).



Los copolímeros en bloque, son copolímeros lineales con secuencias grandes sin interrumpir de un solo monómero (Estructura II).



Los copolímero de injerto, son copolímeros ramificados, cuyas estructuras se basan en la unión de las cadenas poliméricas de ambos monómeros (Estructura III)



1.6 CONCEPTOS BÁSICOS DE RADIACIÓN

Átomo: Toda la materia conocida en la naturaleza está formada por átomos, estos a su vez se componen de núcleos y electrones. Los núcleos atómicos están constituidos por neutrones y protones (nucleones), en tanto que los electrones se encuentran en orbitales alrededor del núcleo. En un átomo estable, existe igual número de protones y electrones.

Núclido: Es un átomo con una constitución nuclear específica, es decir un número atómico Z (número de protones) característico, y un número de masa A (suma de protones, Z más neutrones, N) determinado.

Radiación: Es la emisión y propagación de energía a través del espacio o de un medio material en forma de ondas electromagnéticas (fotones) o partículas. Existen dos tipos de radiación:

1. *Corpuscular o de partículas:* Electrones, protones, neutrones, partículas alfa y partículas beta, etc.
2. *Electromagnética:* Luz visible, rayos X, rayos gamma, etc.

Radiación electromagnética: Consiste en la oscilación de un campo eléctrico y magnético que transporta energía de un punto a otro y se mueve a la velocidad de la luz. Las ondas de radiación electromagnética, se componen de crestas y valles (convenientemente las primeras hacia arriba y las segundas hacia abajo), la distancia entre dos crestas o valles se denomina *longitud de onda* (λ). La *frecuencia* (ν), esta determinada por la veces que la onda corta la línea base en la unidad de tiempo, esta frecuencia es tan importante que las propiedades de la radiación dependen de ella, y esta dada en Hertz (Hz).

Espectro electromagnético: Es el conjunto de ondas electromagnéticas (radiación electromagnética) que emite o absorbe una sustancia. Va desde las de menor longitud de onda, como son los rayos cósmicos, los rayos gamma y los rayos X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio. La tabla siguiente muestra el espectro electromagnético, con sus longitudes de onda, frecuencias y energías de fotón:

Tabla 1.1 Espectro electromagnético

	Longitud de onda (m)	Frecuencia (Hz)	Energía (J)
Rayos gamma	< 10 pm	>30.0 EHz	>19.9E-15 J
Rayos X	< 10 nm	>30.0 PHz	>19.9E-18 J
Ultravioleta del vacío	< 200 nm	>1.5 PHz	>993E-21 J
Ultravioleta cercano	< 380 nm	>789 THz	>523E-21 J
Luz visible	< 780 nm	>384 THz	>255E-21 J
Infrarrojo cercano	< 2.5 μ m	>120 THz	>79.5E-21 J
Infrarrojo medio	< 50 μ m	>6.00 THz	>3.98E-21 J
Infrarrojo lejano	< 1 mm	>300 GHz	>199E-24 J
Microondas	< 30 cm	>1.0 GHz	>1.99E-24 J
Ultra alta frecuencia radio	<1 m	>300 MHz	>1.99E-25 J
Muy alta frecuencia radio	<10 m	>30 MHz	>2.05E-26 J
Onda corta radio	<180 m	>1.7 MHz	>1.13E-27 J
Onda media (AM) radio	<650 m	>650 kHz	>4.31E-28 J
Onda larga radio	<10 km	>30 kHz	>1.98E-29 J
Muy baja frecuencia radio	>10 km	<30 kHz	<1.99E-29 J

1.7 RADIACIÓN GAMMA

La radiación gamma es un tipo de radiación electromagnética producida generalmente por elementos radiactivos. Debido a las altas energías que posee, los rayos gamma constituyen un tipo de *radiación ionizante* capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa (α) o beta (β).

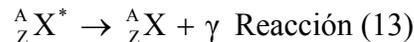
La radiación ionizante es un flujo de partículas (corpúsculos) o fotones de elevada energía que producen, directa o indirectamente, ionización cuando interactúan con la materia; es decir, ionizan a sus átomos desplazando los electrones de las órbitas y confiriéndoles propiedades fisicoquímicas distintas. La ionización es, por lo tanto, la formación de un par de iones, el

negativo (el electrón libre) y el positivo (el átomo sin uno de sus electrones). La radiación ionizante suele ser un fenómeno de la *radiactividad*.

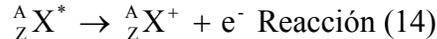
1.7.1 DECAIMIENTO RADIATIVO

El decaimiento radiactivo, es un proceso en el cual un núcleo inestable de un átomo emite partículas o fotones, este fenómeno es conocido como radiactividad. Cuando un núcleo presenta decaimiento radiactivo, tiende a alcanzar su estabilidad; en ocasiones el núcleo hijo es estable, pero en otras sigue siendo radiactivo y decae a su vez en forma sucesiva hasta que uno de los núcleos producidos es estable. Las formas principales de decaimiento radiactivo son: Decaimiento alfa (α), beta (β) y gamma (γ), captura electrónica, conversión interna y transición isomérica.

Cuando un núcleo inestable tiende a alcanzar un estado estable emitiendo radiación gamma, el núcleo padre (emisor) y el núcleo hijo tiene el mismo número de masa (A) y el mismo número atómico (Z); de esta manera, se denominan núcleos isómeros.



La conversión interna, también es una forma de decaimiento, compite con la emisión gamma ya que un núcleo inestable transmite energía a un electrón orbital, y este es emitido por el átomo quedando ionizado.



La *actividad radiactiva*, es la rapidez de desintegración de los núcleos de una muestra de material radiactivo, las unidades de actividad son el Curie (Ci), $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ desintegraciones por segundo (dps), pero para el SI la unidad es el Becquerel (Bq), cuya equivalencia es: $1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps}$.

Para deducir una ecuación de velocidad de decaimiento radiactivo, es necesario considerar una muestra de material radiactivo con un solo tipo de núclido. El número de núcleos originales disminuirá paulatinamente con el tiempo debido al decaimiento propio; como la actividad es proporcional al número de núcleos radiactivos, también disminuye con el tiempo, reduciéndose cada vez en la misma proporción. La forma matemática en que varía la actividad de la muestra con respecto al tiempo es de tipo exponencial.

$$A_t = A_0 e^{-kt} \dots \text{Ecuación 1}$$

Donde A_t , es la actividad para el tiempo t; A_0 , es la actividad inicial en el tiempo $t = 0$; y k, es la constante de decaimiento, fracción del número de núcleos radiactivos presente en la muestra en cualquier instante que decaen en la unidad de tiempo, característica de cada núclido y que no se ve afectada por el estado físico o químico de la muestra, tiempo⁻¹ [s^{-1}].

1.7.2 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA CON LA MATERIA

La radiación gamma son fotones que no tienen masa ni carga y son emitidos con energía del orden de los MeV, los procesos principales de interacción de la radiación gamma con la materia son: Efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares.

1.7.2.1 EFECTO FOTOELÉCTRICO

Se da cuando un fotón interacciona con un electrón de las capas K o L de los átomos del material, el fotón desaparece y el electrón es emitido, denominándose *fototelectrón*. El fototelectrón es emitido con una energía igual a la energía del fotón incidente, menos la energía requerida para extraer el electrón de la capa K o L.

Después de la emisión del fototelectrón, la vacancia se llena con un electrón de otra capa y se presentan reacomodos sucesivos, dando lugar a la emisión de rayos X característicos del átomo correspondiente. El efecto fotoeléctrico da lugar a la ionización del átomo, y sucede preferentemente con radiación gamma de baja energía (< 0.5 MeV) y materiales de gran masa atómica.

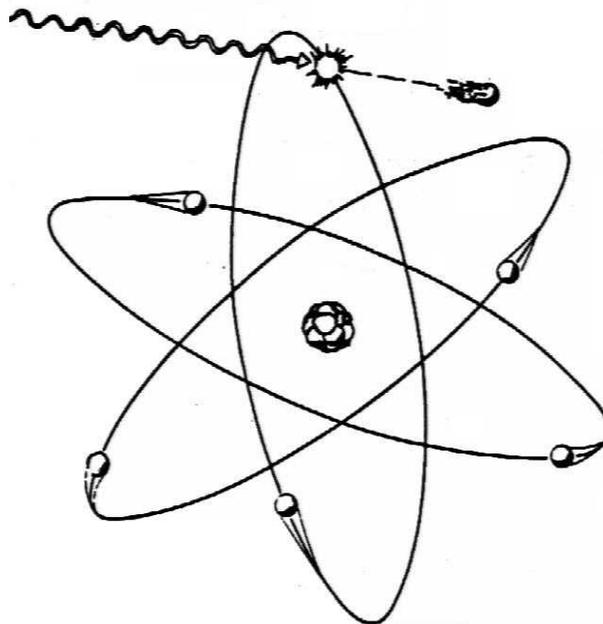


Figura 1.2 Efecto fotoeléctrico

1.7.2.2 EFECTO COMPTON

En este caso, un fotón interacciona con un electrón en capas externas del átomo, cede solo parte de su energía y se dispersa respecto a su trayectoria original. El electrón atómico es emitido con energía igual a la energía del fotón incidente, menos la energía del fotón dispersado.

El efecto Compton también da lugar a la ionización del átomo, y se presenta preferentemente con radiación en el intervalo de energía típico del decaimiento gamma de los núclidos radiactivos, de 0.5 a 1 MeV.

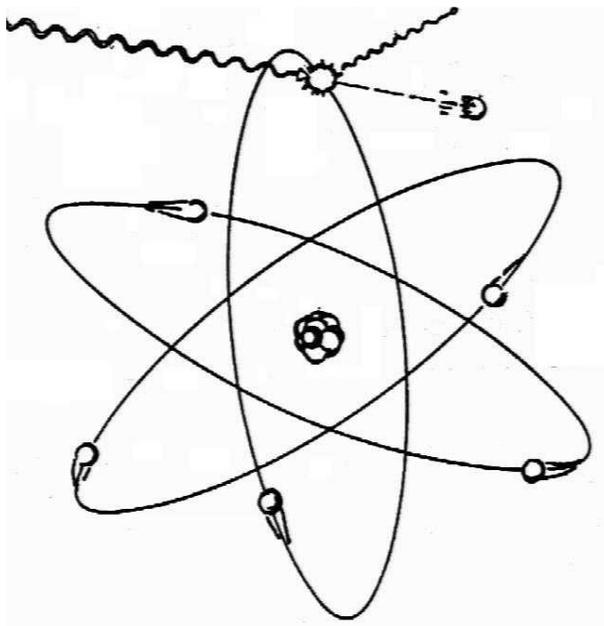


Figura 1.3 Efecto Compton

1.7.2.3 PRODUCCIÓN DE PARES

En este proceso, toda la energía del fotón se transforma en dos partículas, un electrón y un positrón, emitidas cada una con energía igual a la mitad de la energía del fotón. Como la energía en reposo del electrón y del positrón es 0.511 MeV, la producción de pares solo se presenta con radiación de energía mayor a 1.022 MeV.

Debido a que la producción de pares requiere llevarse a cabo cerca del núcleo y en presencia de un campo electromagnético de intensidad suficiente, el proceso ocurre en materiales con un número atómico (Z) alto.

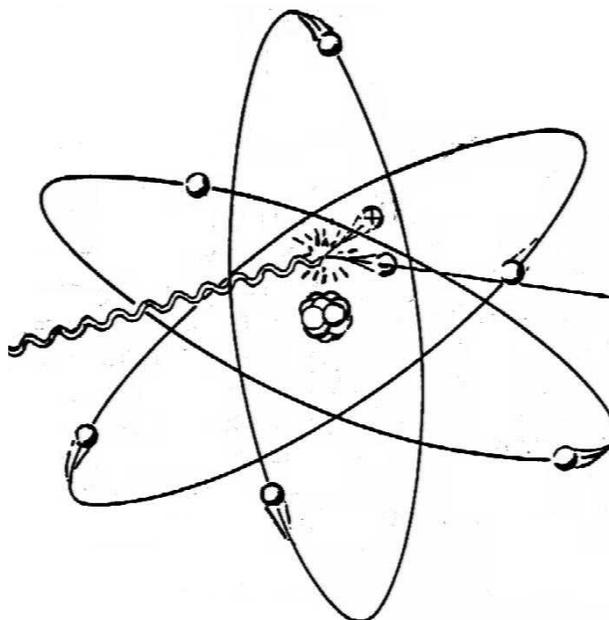


Figura 1.4 Producción de pares

1.7.3 ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA EN LA MATERIA

En un vacío perfecto, las radiaciones continuarían moviéndose indefinidamente, pero en un medio sólido, líquido o gaseoso, todas las formas de radiación pierden energía y acaban siendo absorbidas. A medida que los fotones atraviesan un material, van siendo absorbidos y dispersados; por lo tanto, la absorción puede expresarse en términos de la reducción de la intensidad, número de fotones por unidad de tiempo.

La absorción de la radiación es de carácter exponencial muy similar al decaimiento radiactivo. En cada choque, la energía de la radiación disminuye en una pequeña cantidad, de modo que pierde energía progresivamente hasta que resulta frenada y absorbida; sin embargo, cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre un absorbente, cada fotón perdido por el haz resulta de un proceso único (absorción o dispersión) llamado *atenuación de la radiación*.

La interacción entre un fotón y un electrón supone un choque mecánico directo; este hecho, explica una de las características más sobresaliente de la radiación electromagnética, su gran poder de penetración en la materia, muy superior al de las partículas cargadas¹⁶.

$$I_d = I_o e^{-\mu d} \dots \text{Ecuación 2}$$

Donde I_d , es la intensidad de la radiación gamma después de atravesar cierto espesor de material; I_o , intensidad de la radiación incidente; d , el espesor del material, longitud [m]; y μ , el coeficiente de atenuación másico del material, que depende de la energía de la radiación incidente y del tipo de material absorbedor, área/masa [m^2/kg].

1.8 MAGNITUDES Y UNIDADES RADIOLÓGICAS

1.8.1 EXPOSICIÓN Y RAPIDEZ DE EXPOSICIÓN

La exposición (x), es la cantidad de energía eléctrica que la radiación electromagnética produce en una unidad de masa de aire.

$$x = \frac{dQ}{dm} = \frac{\text{Número de cargas eléctricas}}{\text{Unidad de masa de aire}} \left[= \right] \frac{C}{kg} \dots \text{Ecuación 3}$$

dQ , es el valor absoluto de la carga total de iones de un signo producidos por la radiación electromagnética en un kg de masa de aire, dm . El *Roentgen*, R, es la unidad especial del SI para medir la exposición, y esta definida por la cantidad de radiación electromagnética que en 0.001293 g (1 cm^3 de aire, en condiciones estándar de presión y temperatura) produce una unidad electrostática de carga.

$$1 \text{ R} = 1 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^3} = 2.58 \times 10^{-4} \frac{C}{kg}$$

¹⁶ WILSON, J.E: *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics*, 1974, pp. 531-559

La rapidez de exposición (x), es la rapidez con la que la radiación electromagnética produce cargas eléctricas en el aire.

$$x = \frac{dx}{dt} [=] \frac{C}{kg.s} \text{ ó } \frac{R}{h} \dots \text{Ecuación 4}$$

1.8.2 DOSIS ABSORBIDA Y RAPIDEZ DE DOSIS ABSORBIDA

La dosis absorbida (D), es la cantidad de energía promedio que absorbe un material al ser expuesto a la radiación de cualquier tipo.

$$D = \frac{d\bar{E}}{dm} = \frac{\text{Energía absorbida}}{\text{Unidad de masa de material}} [=] \text{ Gray ó Gy } \dots \text{Ecuación 5}$$

$d\bar{E}$, es la energía promedio depositada por la radiación ionizante en una masa dm .

$$1 \text{ Gy} = 1 \frac{J}{kg}$$

La unidad especial para la dosis absorbida es el rad, y se define como la cantidad de 100 erg depositados en 1 g, $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$.

La rapidez de dosis absorbida (D), es la rapidez con la que la radiación de cualquier tipo deposita su energía en cualquier material expuesto; dD , es el incremento de dosis absorbida en el intervalo de tiempo dt .

$$D = \frac{dD}{dt} [=] \frac{Gy}{s} \text{ ó } \frac{rad}{h} \dots \text{Ecuación 6}$$

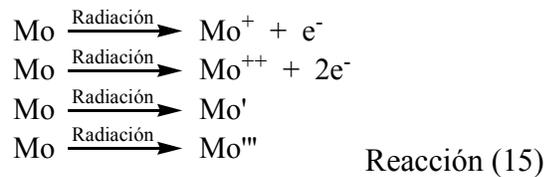
1.9 MECANISMOS QUÍMICOS DE LOS EFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA

Generalmente, los rayos gamma pueden ser considerados como productores de electrones Compton en el absorbedor, pero el bulto de la ionización y excitación viene de las interacciones posteriores de estos electrones, y no de las interacciones directas entre los fotones y la materia.

1.9.1 PROCESOS PRIMARIOS EN QUÍMICA DE RADIACIÓN

El paso de la radiación ionizante a través de la materia causa, primordialmente, iones y moléculas con estados excitados electrónicamente; en la Reacción 15, se muestran los productos de la interacción de la radiación ionizante con la molécula Mo. Las reacciones posteriores de los iones y moléculas excitadas, son dependientes de sus propiedades particulares¹⁷.

¹⁷ BOLT, Robert O. y James G. Carroll: *Radiation Effects on Organic Materials*, 1963, pp. 39-40



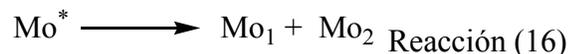
En la configuración normal de muchas moléculas, los electrones compartidos en un enlace dado entre átomos están apareados, y por lo tanto los efectos espín (espín resultante) cancelados. La multiplicidad de un estado con referencia al espín resultante (s) es, $2s + 1$; de esta manera, cuando los electrones están apareados, el espín resultante es 0 y la multiplicidad del estado es 1, lo cual aplica a un estado singulete de excitación. En un estado triplete de excitación, los electrones están desapareados, por lo que el espín resultante es 1, y en consecuencia la multiplicidad es 3. Las moléculas en estado triple son paramagnéticas, ya que contienen electrones desapareados, y pueden considerarse como radicales dobles¹⁸.

1.9.2 PROCESOS SECUNDARIOS EN QUÍMICA DE RADIACIÓN

Los procesos secundarios ocurren posterior a la ionización y excitación primarias, conduciendo a los efectos químicos finales.

1.9.2.1 PROCESO MOLECULAR

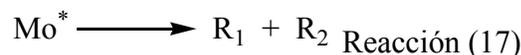
Una molécula excitada puede disociarse en dos moléculas y cualquier exceso de energía puede ser parcialmente convertido en energía cinética. La molécula Mo^* , casi siempre, procede de una excitación inicial o una recombinación de iones.



Cuando este proceso ocurre, las moléculas Mo_1 y Mo_2 representan el producto final de la radiólisis, pero es un proceso más lento que la disociación de radicales, ya que requiere el intercambio de un átomo (usualmente hidrógeno).

1.9.2.2 PROCESO RADICAL

Los radicales formados con una elevada energía cinética, se denominan *radicales calientes*.



Si la disociación de los radicales (R_1 y R_2) ocurre, los radicales libres formados pueden emplearse en los siguientes tipos de reacción.

1.9.2.2.1 Reacciones de Recombinación Radical-Radical

Esto ocurre principalmente en las *espuelas* (racimos de ionizaciones y excitaciones de menos de 10 Å de radio, provocado por el paso de la radiación), donde la concentración de radicales es alta. En la Reacción 18, se representa una recombinación de radicales para formar la molécula original, y por lo tanto, no se produce un cambio neto.

¹⁸ Ibidem. pp. 40-41



Sin embargo, los radicales se pueden combinar para formar una nueva molécula diferente.



1.9.2.2.2 Reacciones de Desproporción Radical-Radical

Estas ocurren usualmente con la transferencia de un átomo de hidrógeno, y los dos radicales no tienen que ser idénticos para que este tipo de reacción se lleve a cabo.

1.9.2.2.3 Reacciones de Abstracción

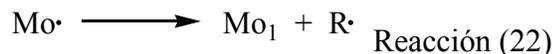
Los radicales en la espuela, o los radicales que escapan de la espuela, pueden reaccionar con otras moléculas para extraer un átomo de hidrógeno.



El radical $Mo\cdot$, no puede reaccionar con la molécula MoH , pues no se produce un cambio neto en la reacción. Los radicales $Mo\cdot$, tienen una larga vida en el bulto de la solución y desaparecen únicamente por combinaciones radical-radical, disociación de radical o por reacción con secuestradores de radicales. En compuestos insaturados, $Mo\cdot$ puede desaparecer por adición al doble enlace, respondiendo en parte a la aparente dimerización de muchas moléculas bajo irradiación¹⁹.

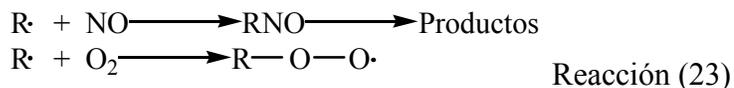


Si $Mo\cdot$ es un gran radical, entonces se descompone en moléculas más pequeñas y radicales menos complejos.

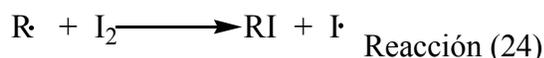


1.9.2.2.4 Secuestradores de Radicales

Ciertas moléculas poseen una alta afinidad por los radicales y pueden reaccionar con ellos en casi cualquier colisión, por ejemplo: DPPH, el óxido nitroso (NO), o una molécula de oxígeno.

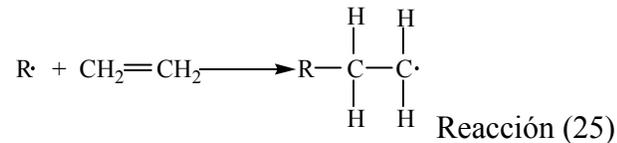


Todos los halógenos, como el yodo (I_2), son secuestradores de radicales en sistemas orgánicos, debido a la debilidad del enlace halógeno-halógeno comparado con los enlaces carbono-halógeno.



¹⁹ Ibidem. pp. 48-49

El secuestrador de radicales más general, y probablemente que mayor influencia tiene en los efectos de la radiación en sistemas orgánicos, es una molécula insaturada, ya que los radicales se adicionan al doble enlace muy fácilmente. Una reacción de este tipo, es el primer paso en la polimerización de hidrocarburos insaturados por crecimiento de cadena vía radicales libres.



1.9.3 RESULTADOS DE LA QUÍMICA DE RADIACIÓN

Todos los compuestos orgánicos que son irradiados, crean productos gaseosos de bajo peso molecular. La producción de gases varía ampliamente con el tipo de compuesto; por ejemplo, los materiales saturados son los que más producen gases; en contraste a los compuestos aromáticos, cuyas emisiones son mínimas.

En la irradiación de muchos compuestos orgánicos, principalmente vinílicos e insaturados, los productos formados son por lo general agrupados bajo la designación de polímeros, pero en muchos casos, no se obtiene verdaderos polímeros de alto peso molecular.

Cuando la radiación gamma interactúa con un material polimérico, y su energía es absorbida de tal forma que sitios reactivos como los radicales libres se producen, es posible que el polímero experimente varias reacciones químicas. Existen tres consecuencias fundamentales de estas reacciones²⁰: 1) *entrecruzamiento*, aquí las cadenas poliméricas se unen formando una red; 2) *degradación*, este proceso involucra la disminución del peso molecular del polímero ocasionado por la ruptura de las cadenas poliméricas; y 3) *injerto*, lo que ocurre en esta situación, es que un nuevo monómero se polimeriza y se injerta a la cadena polimérica base.

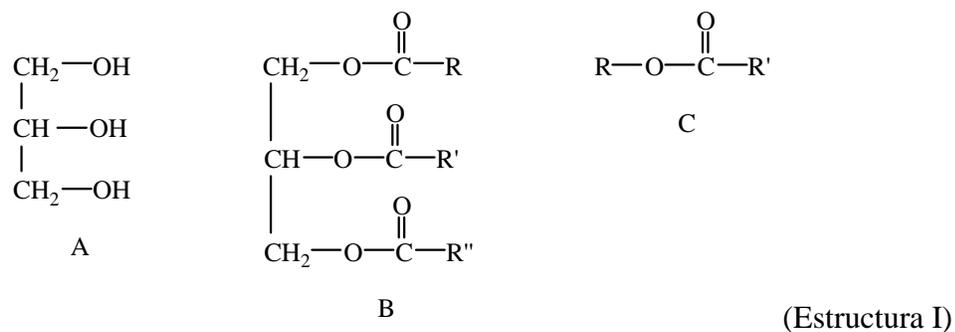
²⁰ CHENG, Song y David R. Kerluke. IBA, Advanced Materials Division, San Diego. 2003

CAPÍTULO II. "ACEITE DE SOYA"

2.1 INTRODUCCIÓN

Los lípidos, son un grupo muy grande y diverso de sustancias químicas que están constituidos de carbono, hidrógeno y oxígeno (en proporciones no fijas)¹. Aunque tienen estructuras químicas bastante diferentes (contienen una gran variedad de grupos funcionales), todos tienen dos propiedades en común: Solubles en disolventes orgánicos y relativa insolubilidad en agua. Para facilitar su estudio, se ha dividido esta gran familia de compuestos en dos clases principales: *Lípidos complejos* y *lípidos simples*².

Los lípidos complejos, son aquellos que se hidrolizan con facilidad para formar constituyentes más simples, la mayor parte de los lípidos complejos son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga, los llamados ácidos grasos. Los dos grupos principales de ésteres de ácidos grasos son las ceras y los glicéridos. Las ceras (Estructura I-C) son ésteres de alcoholes de cadena larga con ácidos grasos de cadena larga, y los glicéridos (Estructura I-B) son ésteres del glicerol (Estructura I-A)³.



Los lípidos simples, son aquellos que no hidrolizan con facilidad mediante ácidos o bases acuosos. Con frecuencia, este nombre parece inadecuado porque muchos lípidos simples son moléculas bastante complejas.

2.1.1 TRIGLICÉRIDOS

Los glicéridos son ésteres de ácidos grasos con el triol glicerol o glicerina. Los glicéridos más comunes son los *triglicéridos*, en los cuales los tres grupos —OH del glicerol se han esterificado con ácidos grasos. Cuando los triglicéridos son sólidos a temperatura ambiente se les llama *grasas* (moléculas saturadas), y cuando son líquidos se les llama *aceites* (moléculas insaturadas); básicamente, los aceites y las grasas son mezclas de triglicéridos simples (todos los ácidos grasos son idénticos) y triglicéridos mixtos (dos o tres ácidos grasos son diferentes).

Si se unen dos ácidos grasos a una molécula específica de glicerol, se tiene un *diglicérido*, pero si solamente se une un ácido graso, la molécula es un *monoglicérido*. Cualquier ácido

¹ BROWSELL, V.L. et. al: *La Ciencia Aplicada al Estudio de los Alimentos*, 1993, p. 59

² WADE, L.G: *Química Orgánica*, 1993, p. 1219

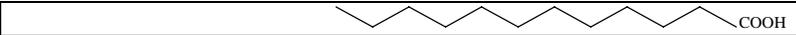
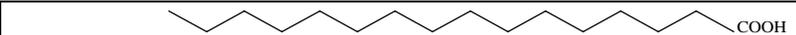
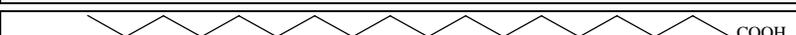
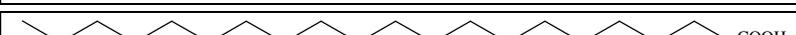
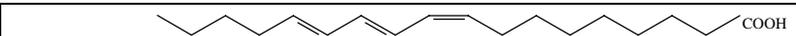
³ Idem.

graso no unido al glicerol o a alguna otra molécula en un aceite o grasa se le denomina *ácido graso libre*.

El grupo carboxilo (-COOH) es característico de todos los ácidos grasos, y es también, la porción de la molécula de ácido graso que se une al glicerol para formar el monoglicérido, diglicérido o triglicérido; los ácidos grasos son principalmente, cadenas alifáticas saturadas o insaturadas, con un número par de átomos de carbono y un grupo carboxilo. Existen cadenas en las cuales hay un doble enlace entre dos átomos de carbono en una molécula, es entonces un ácido graso insaturado, y se traduce en una unión más reactiva entre estos átomos. Un ácido graso poliinsaturado, tiene dos o más puntos de insaturación en una molécula, por lo que es más inestable que un ácido graso monoinsaturado, y más propenso a reaccionar con hidrógeno, oxígeno u otros elementos.

Los ácidos grasos de los triglicéridos comunes, son ácidos carboxílicos de cadena recta y larga (12 a 20 átomos de carbono), algunos de estos ácidos son saturados, mientras que otros tienen uno o más elementos de insaturación carbono-carbono. La Tabla 2.1, muestra las estructuras de algunos ácidos grasos comunes que se derivan de grasas y aceites.

Tabla 2.1 Estructuras y puntos de fusión de algunos ácidos grasos comunes⁴

ÁCIDOS GRASOS COMUNES			
Nombre	No. de carbonos	Estructura	Punto de fusión (°C)
<i>Ácidos Saturados</i>			
Ácido láurico	12		44
Ácido mirístico	14		59
Ácido palmítico	16		64
Ácido esteárico	18		70
Ácido araquídico	20		76
<i>Ácidos no Saturados</i>			
Ácido oleico	18		4
Ácido linoleico	18		-5
Ácido linolénico	18		-11
Ácido eleosteárico	18		49
Ácido araquidónico	20		-49

2.1.2 REACCIONES QUÍMICAS DE LOS TRIGLICÉRIDOS

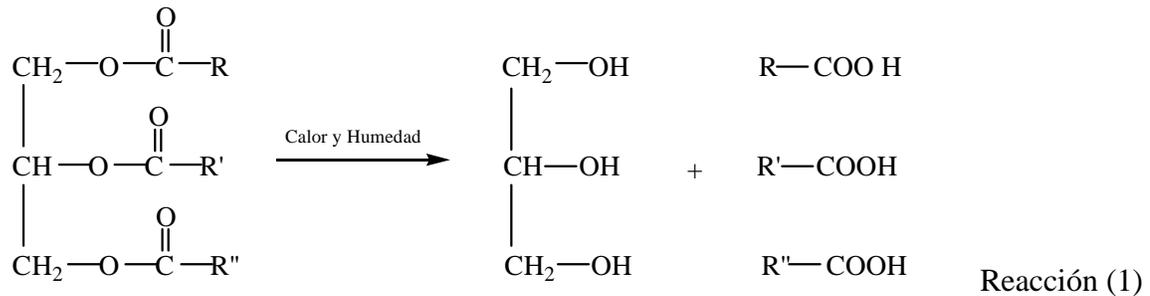
Las reacciones químicas más comunes que pueden sufrir los aceites y grasas, tienen lugar en los puntos de insaturación de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos, y donde los ácidos grasos están unidos a la molécula de glicerol (unión éster). Entre las reacciones de los triglicéridos están las siguientes: *Lipólisis*, *auto-oxidación* y *polimerización*^{5, 6}.

⁴ Ibidem. p. 1221

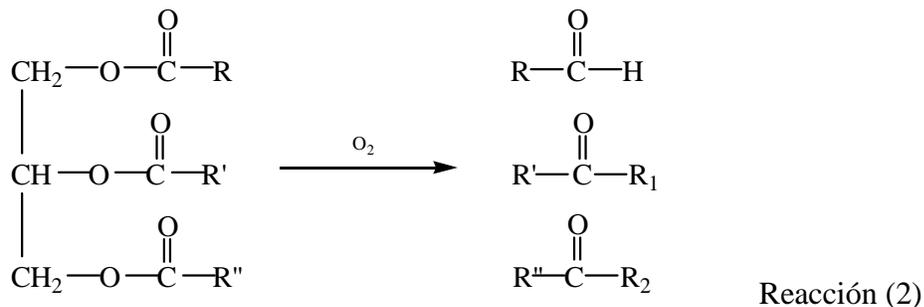
⁵ FENNEMA, O.R: *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*, 1985, pp. 196-212

⁶ BROWNSSELL, V.L. et. al: *La Ciencia Aplicada al Estudio de los Alimentos*, 1993, p. 67-70

La lipólisis, es el resultado de la hidrólisis de un glicérido en sus moléculas de glicerol y ácidos grasos libres, además puede presentarse tanto en triglicéridos saturados como insaturados. El agua debe de estar presente en el sistema para que la lipólisis se realice, pero la velocidad de la hidrólisis en presencia únicamente de agua es muy lenta; no así, cuando se encuentran presentes los efectos del calor, luz o enzimas lipasas de microorganismos.



La auto-oxidación, se realiza en los dobles enlaces carbono-carbono del ácido graso. El doble enlace absorbe el oxígeno atmosférico, lo que resulta en la formación de toda una gama de productos complejos de rompimiento, que incluyen aldehídos y cetonas. La energía, ya sea en forma de calor, luz o radiaciones ionizantes, favorece al proceso lento de oxidación.



Factores como el calor, la oxidación y la presencia de radicales o catalizadores, son fundamentales para que los ácidos grasos insaturados experimenten polimerización en sus dobles enlaces.

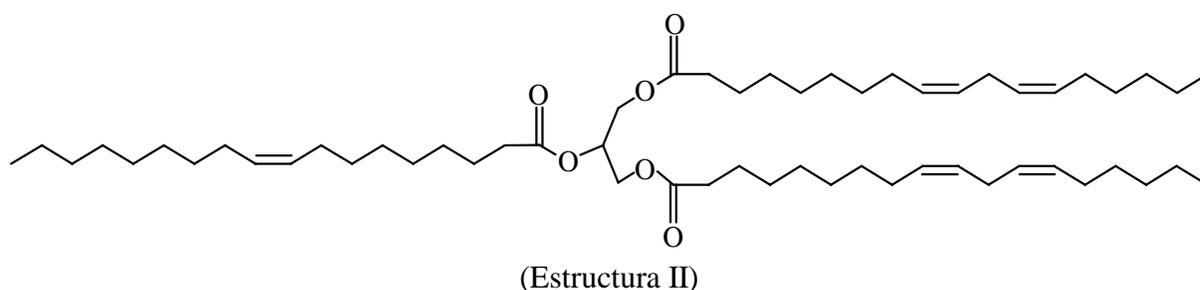
2.2 PROPIEDADES Y PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ACEITE DE SOYA

2.2.1 PROPIEDADES DE LOS ACEITES NATURALES

Los aceites vegetales o naturales, están predominantemente constituidos de moléculas de triglicéridos (99%), los aceites más comunes contienen ácidos grasos que varían por la longitud de sus cadenas, de 14 a 22 átomos de carbono, con un intervalo de 0 a 3 dobles enlaces por ácido graso. Existen aceites exóticos, cuyos ácidos grasos tienen otro tipo de funcionalidades; por ejemplo, grupos epóxidos, grupos cíclicos o hidroxilos.

Debido a los diferentes ácidos grasos, es evidente que a nivel molecular los aceites naturales sean una mezcla de muchos tipos de triglicéridos, con numerosos niveles de insaturación y grupos funcionales.

El aceite de soya, es uno de los recursos renovables disponibles que tenemos a nuestro alcance y que actualmente se utiliza para fines alimenticios⁷. Este aceite refinado, se compone de ocho diferentes ácidos grasos (ácido mirístico 0.1 %, ácido palmítico 11 %, ácido esteárico 4 %, ácido oleico 23.4 %, ácido linoleico 53.2 %, ácido linolénico 7.8 %, entre otros)⁸. El peso molecular promedio de un triglicérido de aceite de soya (Estructura II) es de 871 g/gmol aproximadamente, con una funcionalidad también promedio de 4.6 dobles enlaces carbono-carbono por molécula.



Las características fisicoquímicas del aceite de soya refinado son las siguientes⁹:

1. Densidad relativa de 25 a 4 °C = 0.9180 a 0.9225
2. Pérdida por calentamiento (Máx.) = 0.05 %
3. Índice de peróxido (Máx.) = 10.0 miliequivalentes de O₂/kg.
4. Contenido de humedad = 0.10 %
5. Ácidos grasos libres = 0.14 %
6. Lecitina = 0.37 %
7. Punto de ebullición mayor a 150 °C

2.2.2 PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ACEITE DE SOYA

Para obtener aceite, los granos de soya deben pasar diferentes operaciones unitarias las cuales se describen a detalle.

2.2.2.1 GRANOS DE SOYA

La soya pertenece a las leguminosas, pero por su elevado contenido de aceite se incluye con las oleaginosas. En forma general, la soya está anatómicamente constituida por tres fracciones principales: La cascarilla, que representa 8 % del peso total de la semilla, el hipocotilo (2 %) y el cotiledón (90 %)¹⁰.

⁷ LIU. K: *Soybeans: Chemistry, Technology, and Utilization*, 1997

⁸ Idem.

⁹ Idem.

¹⁰ BADUI, Salvador: *Química de los Alimentos*, 1994, pp. 617-618

Los granos de soya están compuestos por un 30 % de hidratos de carbono (15 % es fibra), 18 % aceite (85 % no saturado), 14 % humedad y 38 % proteína; además de ser la única legumbre que contiene los nueve aminoácidos esenciales en la proporción correcta para la salud humana.

2.2.2.2 PRE-TRATAMIENTO

Los granos de soya se deben limpiar, secar y descortezar cuidadosamente, ya que la presencia de cáscaras durante la extracción dará lugar a una producción más baja de aceite, por su absorción en las partículas. Inicialmente, los granos son alimentados en los rodillos para agrietar sus cortezas, seguido de la separación de las cáscaras mediante pantallas agitadoras de aspiración, ventiladores de aspiración y pantallas para filtrar objetos pesados.

La extracción del aceite, se facilita acondicionando los granos con vapor para ajustar el contenido de humedad y temperatura. Antes de aplanar en hojuelas grandes de espesor uniforme, en rodillos de superficie lisa, los granos descortezados son expuestos a temperaturas de aproximadamente 77 °C durante un periodo de tiempo de 30 a 60 min.

2.2.2.3 EXTRACCIÓN

Durante la extracción, el disolvente líquido (hexano) es bombeado sobre un empaque de hojuelas para recuperar el aceite; enseguida, la mezcla disolvente-aceite (70/30 en masa), comúnmente llamada miscela, sale por el fondo del extractor en un plato perforado; finalmente, las hojuelas son drenadas cayendo a una tolva de descarga. Las hojuelas extraídas tienen la siguiente composición: 35 % de hexano aproximadamente, de 7 a 8 % de agua y de 0.5 a 1.0 % de aceite.

La miscela se filtra para remover partículas finas suspendidas; e inmediatamente después, se introduce en una serie de evaporadores para remover el disolvente y alcanzar el 95 % de aceite en su concentración; la eliminación final del disolvente se logra mediante un lavador de aceite. Los gases de los evaporadores se recuperan por medio de condensadores y son recirculados al extractor.

Una vez que el aceite está libre de disolvente, se enfría a temperatura ambiente y se bombea al almacén para posteriormente refinarlo.

2.2.2.4 PURIFICACIÓN

El aceite crudo de soya contiene muchas impurezas solubles e insolubles que deben ser removidas; por un lado, el material insoluble se elimina por filtración; sin embargo, los materiales solubles son separados del aceite mediante diversas técnicas.

2.2.2.4.1 Desgomado¹¹

Es una operación unitaria que implica mezclar, en un proceso lento de agitación, a aceite crudo de soya y agua (de 2 a 3 %) durante un periodo de tiempo que va desde los 30 min hasta los 60 min, no permitiendo la introducción de aire y la posterior oxidación del aceite, a una temperatura de 70 °C. Este proceso se hace para recuperar fosfolípidos o fosfátidos (lecitinas), complejos de grasa y proteínas que tienen aspecto gomoso.

¹¹ LAWSON, Harry: *Aceites y Grasas Alimentarias*, 1999

2.2.2.4.2 Refinado¹²

La sosa cáustica es utilizada en la refinación para eliminar ácidos grasos, fosfatos, colorantes, material insoluble y otro tipo de impurezas. La composición de ácidos grasos libres debe ser determinada, puesto que el porcentaje en peso de sosa adicionada depende de la cantidad de estos; con frecuencia, entre 0.10 a 0.13 % de sosa cáustica se vierte sobre una base seca, y después mezclada rigurosamente, asegurando con ello la saponificación de los ácidos grasos libres, la hidratación de los fosfolípidos y las reacciones con los pigmentos colorantes. Posteriormente, la mezcla se calienta a 82 °C y se centrifuga para separar la sosa cáustica del aceite refinado.

2.2.2.4.3 Blanqueado¹³

Con frecuencia, se utiliza un proceso continuo de blanqueado al vacío, agregando tierra activada al aceite refinado para quitar color, olor, impurezas y jabón residual, aproximadamente 1 % de adsorbente (tierra de fullerénos o carbón activado) se adiciona al aceite; finalmente, la mezcla es filtrada, enfriada y llevada a un tanque de almacenamiento.

2.2.2.4.4 Fraccionamiento y Winterizado¹⁴

Este proceso consiste en una hidrogenación parcial del aceite de soya, involucra enfriarlo hasta su punto de congelamiento, permitiendo que la porción sólida cristalice y se separen las dos fases por filtración. El winterizado, es una forma de fraccionamiento o remoción de sólidos a temperaturas selectivas; además, se elimina una pequeña cantidad de material cristalizado, evitando el enturbamiento de las fracciones líquidas a temperaturas de refrigeración; una vez concluida esta etapa, el aceite es filtrado, alcanzando un alto grado de pureza.

2.2.2.4.5 Desodorización¹⁵

Es un proceso de destilación con vapor vivo a temperaturas elevadas (204 - 288 °C) y alto vacío. Estas condiciones son necesarias para la remoción de componentes volátiles que dan sabor y olor (aldehídos y cetonas), transformando al aceite en un líquido claro deseable y listo para los consumidores.

2.3 APLICACIONES DEL ACEITE DE SOYA

2.3.1 APLICACIONES CONVENCIONALES

El mayor campo de aplicación del aceite de soya esta en la industria alimenticia, ya que el aceite refinado se utiliza para fabricar gran cantidad de productos de consumo humano, por ejemplo: Cremas de café, margarina, mayonesa, aderezos de ensaladas, mantequilla, productos farmacéuticos, etc.

Otra categoría de productos del aceite de soya es la lecitina, entre sus productos destacan: Materias primas en la industria panadera, recubrimientos de chocolate, cosméticos y productos tanto médicos como dietéticos.

¹² Idem.

¹³ Idem.

¹⁴ Idem.

¹⁵ Idem.

2.3.2 APLICACIONES NOVEDOSAS

Además de sus aplicaciones en los alimentos, el aceite de soya (como casi todos los aceites vegetales) se ha empleado extensivamente para obtener nuevos materiales que contribuyan al desarrollo global sustentable, pues es una materia prima renovable, cuyo origen son las plantas, y por lo tanto sus productos derivados pueden ser biodegradables o reciclables.

Desde el punto de vista químico, los triglicéridos ofrecen sitios reactivos y son los siguientes: Dobles enlaces carbono-carbono (insaturaciones) en las cadenas de los ácidos grasos, el grupo ácido de los ácidos grasos y el carbono en posición α al grupo éster; estos sitios activos, pueden ser utilizados para introducir grupos funcionales, y ayudar a la molécula a participar en diferentes reacciones para sintetizar nuevos productos.

2.3.2.1 APLICACIONES ACTUALES

En la actualidad, los triglicéridos y algunos ácidos grasos son usados como aditivos; es decir, agentes de separación de molde, recubrimientos, lubricantes, adhesivos, tintas, plastificantes, agroquímicos, y agentes para mejorar las propiedades de varios compuestos para su moldeo en láminas.

2.3.2.1.1 Aceite de Soya como Lubricante¹⁶

El desarrollo y aplicación de lubricantes compatibles con el ambiente, son diariamente incrementados como resultado de las severas regulaciones impuestas a los lubricantes minerales. Los aceites vegetales poseen excelentes propiedades, tales como: Buena lubricidad, baja volatilidad, alto índice de viscosidad, solvencia para lubricantes aditivos y miscibilidad en algunos disolventes; pero por otro lado, el alto grado de insaturaciones en las cadenas causa una baja estabilidad térmica y oxidativa, confinándolos a ser lubricantes en un intervalo moderado de temperaturas.

2.3.2.1.2 Aceite de Soya como Recubrimiento Orgánico¹⁷

Los recubrimientos a base de aceites vegetales y derivados de ellos, están en gran parte presentes en sistemas que secan al aire. El recubrimiento de aceite de soya (ácido oleico y ácido linoleico), se caracteriza por tener aceptables propiedades mecánicas y de contacto; sin embargo, este recubrimiento seca muy lento, lo que representa una desventaja en los procesos industriales.

Las reacciones de oxidación que tienen lugar en los dobles enlaces carbono-carbono, afectan la durabilidad a largo plazo de estos recubrimientos, por lo que la presencia de insaturaciones residuales en la película seca pueden causar su oxidación, lo que se traduce en un color amarillo.

2.3.2.2 APLICACIONES EN POLIMEROS

Recientemente, la investigación ha sido encaminada para desarrollar resinas rígidas a partir de aceite de soya, que pueden tener futuras aplicaciones y sustituir muchas de las materias primas de los polímeros actuales.

¹⁶ ADHVARYU, A. y S.Z. Erhan. Industrial Crops and Products, 2002 15, pp. 247-254

¹⁷ SAMUELSSON, Johan. et. al. Progress in Organic Coatings, 2004 50, pp. 193-198

2.3.2.2.1 Polimerización del Aceite de Soya

Los polímeros se derivan principalmente del petróleo, y como el número de aplicaciones de estos va en aumento, una fuente de suministro alterna para los materiales poliméricos se vuelve cada vez más importante.

Las insaturaciones en las moléculas de triglicérido del aceite de soya no son lo suficientemente reactivas para llevar su homo o copolimerización directa; es por ello que, todos los reportes que aparecen en la literatura sobre su polimerización, se refieren a productos viscosos que nada tienen que ver con sólidos rígidos similares a los polímeros convencionales.

Un ejemplo, es la copolimerización del aceite de soya con divinil-benceno iniciada con trifluoruro de Boro¹⁸ (iniciador catiónico). Esta reacción, proporciona polímeros con características que van desde hules suaves hasta polímeros rígidos dependiendo de la estequiometría y reactivos empleados. Si solo se intentara polimerizar aceite de soya utilizando BF₃ como iniciador, se presentaría un proceso difícil, pues el alto peso molecular y la estructura de cadena múltiple del aceite, hacen que su reactividad en una homopolimerización catiónica sea muy baja, y en consecuencia, los productos de la reacción sean extremadamente viscosos sin ser geles entrecruzados. Por otro lado, el divinil-benceno es mucho más reactivo y un monómero apropiado para la polimerización catiónica, por ello, es posible sintetizar copolímeros AS-Divinil-benceno sólidos, aún y cuando la reacción de copolimerización es heterogénea, ya que el BF₃ es insoluble en el aceite de soya.

Desde 1996, se han desarrollado rutas químicas con el propósito de introducir grupos polimerizables a los aceites naturales, y convertirlos en monómeros con ventajas económicas (abundantes en todas partes del mundo) y ambientales en la producción de polímeros, adhesivos y materiales compuestos.

2.3.2.2.2 Rutas Sintéticas para Obtener Monómeros a base de Triglicéridos

Para obtener polímeros con alto peso molecular y elevada densidad de entrecruzamiento a partir de triglicéridos, es necesario funcionalizar las moléculas con grupos susceptibles a las reacciones de polimerización comentadas en el Capítulo I. En la Figura 2.1¹⁹, se muestran todas las posibles formas de transformar al aceite de soya (1) en un monómero.

En las estructuras (5), (6), (7), (8) y (11) de la Figura 2.1, los dobles enlaces del triglicérido fueron reemplazados por grupos químicos polimerizables; por ejemplo: Grupos maleinatos (5), grupos epóxido (7) e incluso grupos hidroxilo (8); estas transformaciones hacen del aceite de soya un monómero capaz de polimerizar por etapas, por crecimiento de cadena o por apertura de anillo. En el caso particular del Aceite de Soya Epoxido Acrilatado, ASEA (6), su síntesis se realiza mediante la siguiente ruta (Reacción 3): Una vez que el aceite natural se ha epoxidado por la reacción de sus dobles enlaces con un peroxiácido, los grupos vinilo (acrilatos) se introducen a la molécula haciendo reaccionar los grupos oxirano con ácido acrílico. Otra manera de enlazar grupos vinilo al triglicérido, es con grupos hidroxilo mediante su reacción con anhídrido maleico, incorporando así ésteres medios maleicos y ésteres en el aceite (11).

¹⁸ LI, F, Polymer, 2001 42, pp. 1567-1579

¹⁹ KHOT, Shrikant. et. al. Journal Apply Science, 2001 82, pp. 703-723

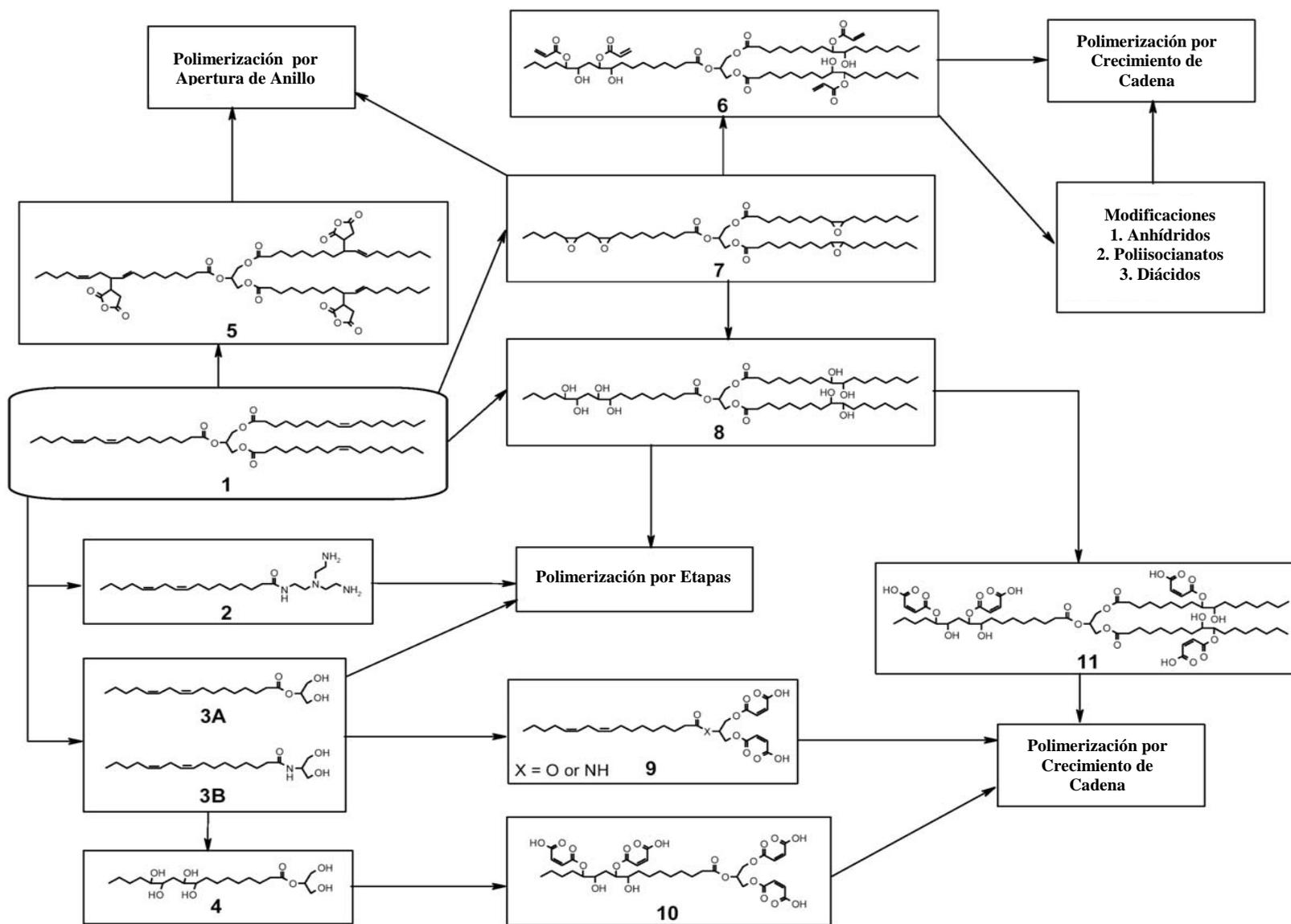
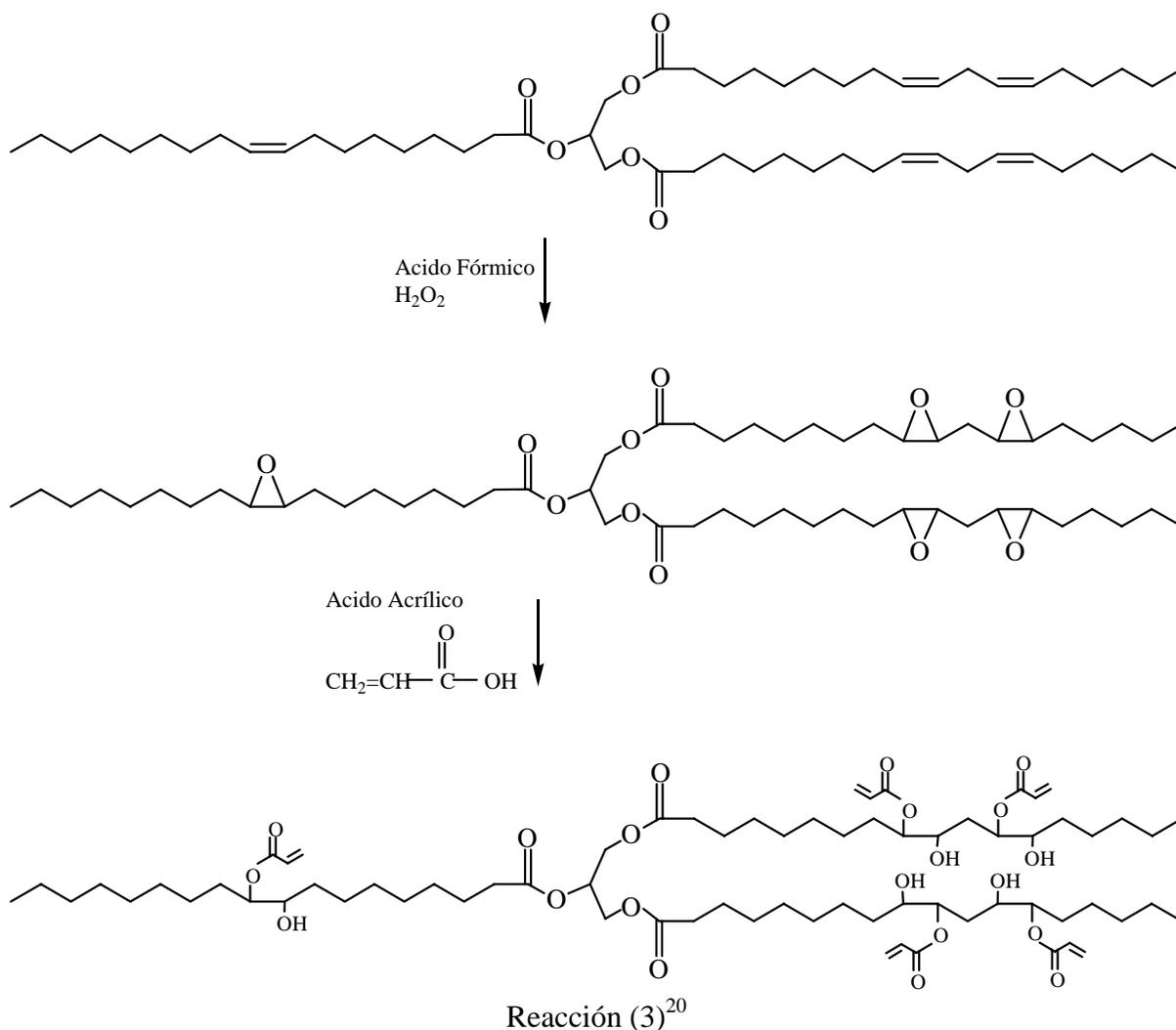


Figura 2.1 Rutas para injertar grupos polimerizables a los aceites naturales



El segundo método para obtener monómeros procedentes de aceites naturales, es modificar la molécula del triglicérido a un monoglicérido por medio de una glicerólisis (estructura 3A Figura 2.1), o también por medio de una amidación (estructuras 2 y 3B Figura 2.1). Los monoglicéridos pueden reaccionar con sus grupos hidroxilo (alcoholes) vía una polimerización por etapas con un comonómero (diácido, grupo epóxido o grupo anhídrido); o, enlazarse con ésteres medios maleicos (estructura 9 Figura 2.1), permitiendo su polimerización por crecimiento de cadena vía radicales libres.

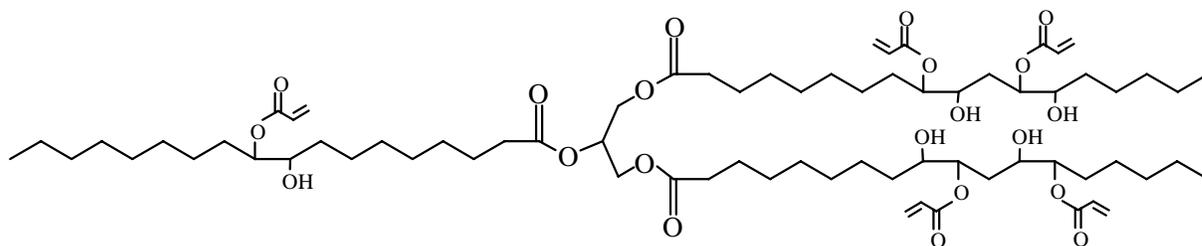
El tercer método, es una combinación de las dos anteriores; es decir, funcionalizar las insaturaciones al tiempo que el triglicérido se reduce a monoglicérido. Este proceso puede lograrse por dos alternativas, la primera es la glicerólisis de un triglicérido insaturado, seguido por la hidroxilación del mismo (estructura 4 Figura 2.1); y la segunda, es la glicerólisis de un triglicérido hidroxilado. El compuesto resultante en ambos casos se hace a reaccionar con anhídrido maleico para formar un monómero que polimerice por crecimiento de cadena vía radicales libres (estructura 10 Figura 2.1).

²⁰ Idem.

2.3.2.2.3 Utilidades de los Monómeros a base de Aceites Naturales

Los triglicéridos epoxidados y acrilatados se utilizan como: Recubrimientos polimerizables para vidrios, vehículos de tinta capaces de foto-curar en la industria textil, recubrimientos altamente flexibles para artículos de piel, tintas termoestables curadas por un haz de electrones o luz UV, resinas de alto brillo, y barnices. Todas estas aplicaciones pueden englobarse en un solo campo, el de los recubrimientos superficiales, ya que los polímeros de estos aceites son amorfos y flexibles, debido a su ligera densidad de entrecruzamiento y un nulo o modesto esfuerzo estructural. En el aspecto comercial, el ASEA se utiliza como: Plastificante, principalmente en el policloruro de vinilo (PVC), agente endurecedor para producir redes interpenetrantes que ayudan a incrementar la dureza y la resistencia a la fractura de polímeros termoestables convencionales, y agente reticulante en las resinas líquidas termoestables para moldeo²¹; sin embargo, en todas estas aplicaciones, los triglicéridos funcionalizados son componentes minoritarios en la matriz polimérica, actuando solo como modificadores para mejorar las propiedades físicas de la matriz principal.

Estos monómeros innovadores, pueden polimerizar en materiales de alto peso molecular y considerable grado de reticulación por si mismos, o en combinación con otros monómeros convencionales, para producir nuevas resinas con propiedades estructurales similares a las resinas líquidas para moldeo de uso actual²². Hoy en día, las resinas termoestables cuyo origen esta en el aceite de soya, se aplican en compuestos de moldeo en láminas, copolimerizando el aceite funcionalizado y el estireno (33 % en masa), haciendo reaccionar los grupos hidroxilo del ASEA (Estructura III) con anhídrido maleico; y polimerizando por una reacción de crecimiento de cadena vía radicales libres las insaturaciones tanto del estireno como del triglicérido epoxido acrilatado. Al emplear aceites naturales como material de partida, se sustituyen las resinas de poliésteres insaturadas, obtenidas de compuestos derivados del petróleo como el propilenglicol, en la formación de compuestos moldeables en forma de láminas.



(Estructura III)

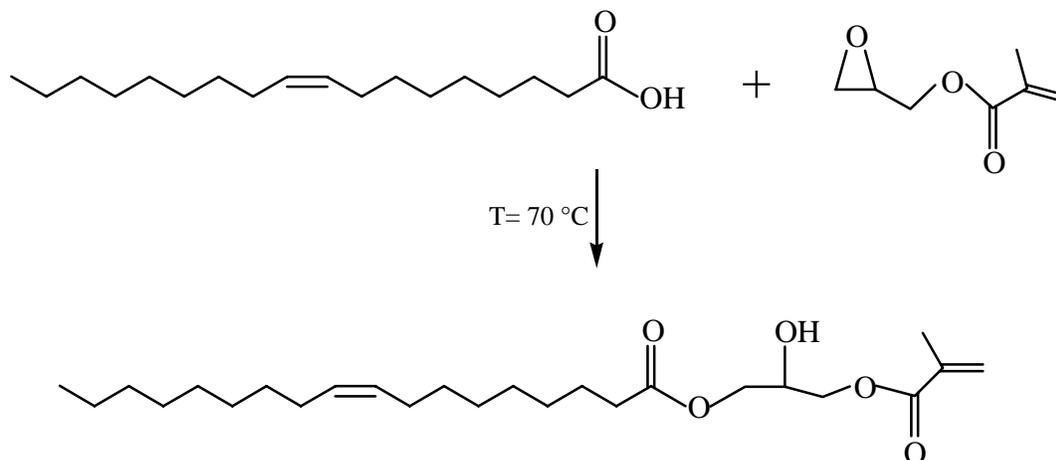
Los monómeros de ácidos grasos metacrilizados (Reacción 4²³, obtención de un ácido graso metacrilizado partiendo de ácido oleico), son candidatos ideales para reemplazar al estireno en la obtención de resinas líquidas para moldeo de vinil éster o poliéster insaturado, ya que son baratos, tienen bajas volatilidades y viscosidades, y polimerizan con vinil éster vía radicales libres; sin embargo, los sitios residuales de insaturación y la longitud de cadena, son sus principales defectos, pues reducen la velocidad de curado, la conversión del monómero y las

²¹ LA SCALA, John. et. al. Polymer, 2004 45, pp. 7729-7737

²² Idem.

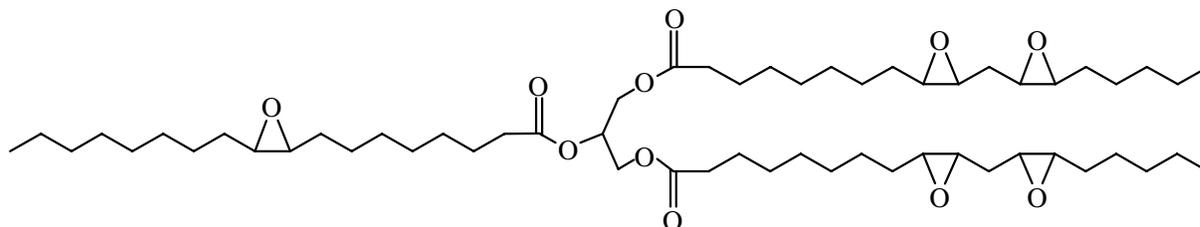
²³ Idem.

propiedades del polímero, por ello, ácidos grasos saturados de cadena corta se recomiendan ampliamente.



Reacción (4)

Otro tipo de monómeros a base de aceites naturales son los triglicéridos epoxidados (Estructura IV²⁴), estos monómeros actúan mejor como recubrimientos orgánicos que el aceite de soya natural, pues permiten el entrecruzamiento de la película mediante un proceso de curado, utilizando iniciadores de reacción catiónicos o radiación, haciéndolos más rápidos de secar y con aplicaciones industriales. Los aceites epoxidados pueden convertirse en hules flexibles mediante un cuidadoso control del peso molecular y grado de entrecruzamiento en su polimerización; o bien, ser agentes de endurecimiento elástico en compuestos rígidos.



(Estructura IV)

La propuesta que se maneja en este trabajo de investigación, es obtener polímeros muy similares a los convencionales empleando únicamente como monómeros al AS y al ASEA, pero sin iniciadores comunes de reacción; sino que en lugar de ellos, se utilice la energía de los rayos gamma como iniciador de las reacciones de polimerización.

²⁴ KHOT, Shrikant. et. al. Journal Apply Science, 2001 82, pp. 703-723

CAPÍTULO III. “TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN”

3.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO

3.1.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que mide los cambios de energía que experimenta una muestra con la temperatura. Como todos los cambios físicos o químicos de una sustancia van asociados con un cambio de energía, con esta técnica se pueden determinar, entre otras, las temperaturas a las que se produce un cambio de estado, un cambio estructural o un proceso degradativo; además, permite determinar la magnitud energética de éste cambio.

En esta técnica se calientan dos celdas simultáneamente, en una de ellas se coloca la muestra a analizar, mientras que la otra permanece vacía debido a que sirve como referencia. La temperatura se varía a una velocidad determinada y el flujo de calor se mide como una función de la temperatura teniendo en cuenta que, en todo momento, se debe mantener la igualdad de temperaturas entre la celda con la muestra y la de referencia. Cuando la muestra experimenta una transición, los calefactores suministran la energía adicional para mantener el equilibrio térmico entre muestra y referencia, y esto es lo que se registra. De esta manera, el termograma obtenido muestra el flujo de calor o entalpía frente al tiempo. Como la velocidad de calentamiento o enfriamiento es constante, el termograma equivale a una representación de flujo de calor frente a la temperatura.

En el caso de materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes que pueden presentarse en un termograma son la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c).

3.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

En esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al aumentar la temperatura a una velocidad constante (análisis dinámico), o bien manteniendo constante la temperatura y midiendo los cambios que ocurren a lo largo del tiempo (análisis isotérmico). También es posible medir el gradiente de la variación de peso con la temperatura o el tiempo, lo que constituye un análisis termogravimétrico diferencial (DTG)¹.

Los cambios de peso (fundamentalmente pérdidas) que se producen en la muestra durante el experimento, pueden ser debidos a varias causas, implicando cada una de ellas un tipo de estudio diferente y una información específica de la muestra. Dentro de los estudios más importantes se puede citar: Estabilidad térmica en atmósfera inerte y oxidación en atmósfera rica en oxígeno. En el caso de los polímeros, el análisis de ATG representa una forma fácil y rápida de estudiar la estabilidad térmica de los polímeros, y puede ser utilizada para conocer las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero.

¹ SKOOG, A. y Donald M. West: *Análisis Instrumental*, 1985

3.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

3.2.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La técnica de RMN es la herramienta más poderosa para conocer la estructura de los compuestos orgánicos². Su papel en el campo de los polímeros destaca especialmente por proporcionar datos sobre su constitución y organización, que difícilmente podrían obtenerse por otros medios.

La espectroscopia RMN tiene su origen en la tendencia que tienen determinados núcleos atómicos de orientarse bajo la acción de un campo magnético y permanecer en éste estado de mínima energía. La pérdida de orientación provocada por la irradiación con ondas de radio conlleva a una absorción de energía a frecuencias específicas dependientes del entorno magnético en que se encuentra cada núcleo.

Sólo los núcleos que tienen asociado un momento magnético³ (espín nuclear) son sensibles al campo magnético aplicado (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, y ³¹P). Como el hidrógeno y el carbono son los componentes principales de las moléculas orgánicas, los estudios RMN se basan principalmente en el análisis de los núcleos de ¹H y ¹³C.

Cuando el campo magnético alcanza una determinada fuerza, los núcleos absorben energía y se produce la resonancia. La fuerza del campo magnético a la que tiene lugar la resonancia se indica en la parte inferior de los espectros en una escala delta (δ) en unidades de partes por millón (ppm). En esta escala se representan los *desplazamientos químicos* de los núcleos estudiados con respecto a los núcleos de referencia.

3.2.1.1 ESPECTROS RMN ¹H

El núcleo de hidrógeno, o protón, tiene propiedades magnéticas. Cuando un compuesto que tiene hidrógeno se coloca en un campo magnético fuerte y simultáneamente se le irradia con energía electromagnética, los protones del compuesto pueden absorber energía mediante un proceso conocido como resonancia magnética. Esta absorción de energía (cuantizada) no se verifica hasta que la fuerza del campo magnético y la frecuencia de la radiación electromagnética tienen valores específicos.

Algunos núcleos de hidrógeno se encuentran en regiones de mayor densidad de electrones que otros. Como resultado de ello, los protones de estos compuestos absorben a intensidades de campo magnético ligeramente diferentes. La intensidad de campo a la cual se presenta la absorción depende del medio magnético de cada protón. Este medio magnético depende de dos factores: Los campos magnéticos generados por los electrones circulantes y los campos magnéticos que resultan de otros protones cercanos.

Las características de los espectros de RMN ¹H que proporcionan información sobre la estructura de un compuesto son, además de los desplazamientos comentados anteriormente, las siguientes:

² WADE, L.G: *Química Orgánica*, 1993, pp. 479-480

³ JOSEPH-NATAN, Pedro y Eduardo Díaz: *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno*, 1993, pp. 1-2

1. El número de señales en cada espectro corresponde al número de diferentes tipos de hidrógeno en cada compuesto.
2. Las áreas relativas de los picos (señales), son proporcionales al número de hidrógenos que producen la señal.
3. El Acoplamiento de señales⁴, se trata de un fenómeno que se produce por las influencias magnéticas de los hidrógenos presentes en átomos adyacentes. Este hecho provoca que las señales se dividan en $n + 1$ picos, donde n es el número de protones vecinos equivalentes químicamente, pero distintos al núcleo observado. Así, pueden surgir dobletes cuando hay un protón vecino, tripletes cuando son dos, etc. Si el núcleo observado tiene protones vecinos distintos entre si, los acoplamientos de ambos se multiplican.

3.2.1.2 ESPECTROS RMN ¹³C

El espectro RMN ¹³C consiste en un registro de resonancias que corresponden a los diferentes átomos de carbono presentes en la muestra. Por tanto, suministra la misma información que el espectro RMN ¹H, pero referida al esqueleto carbonado de la molécula. Los espectros RMN ¹³C resultan muy atractivos para el análisis de los compuestos orgánicos por una serie de razones, entre las que se pueden citar las dos siguientes:

1. La escasa abundancia natural del núcleo de carbono 13. Esto provoca que el acoplamiento ¹³C - ¹³C en los espectros sea prácticamente nulo.
2. Debido al desacoplamiento de los espines, el acoplamiento ¹³C - ¹H también puede ser eliminado. Así, el espectro se simplifica y las señales pueden ser asignadas fácilmente.

3.2.2 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

Es una técnica que permite la detección directa de radicales libres formados en sistemas químicos. La RPE se basa en el hecho de que los átomos, moléculas o fragmentos moleculares que tienen un número impar de electrones (electrones desapareados), manifiestan propiedades magnéticas características; por lo tanto, absorben energía electromagnética (microondas) cuando se les coloca dentro de un campo magnético intenso⁵.

Un electrón puede considerarse como una esfera cargada negativamente que gira alrededor de su eje, ese movimiento de rotación, llamado espin electrónico (S), produce una corriente circular y por consiguiente un campo magnético; de esta manera, el espin electrónico es equivalente a un pequeño imán que puede alinearse bajo la influencia de un campo magnético externo⁶. El electrón libre posee un espin $S = \frac{1}{2}$ y cierta energía; sin embargo, en presencia de un campo magnético, su energía crece o decrece según la orientación del espin con respecto al campo. Al aplicar un campo magnético, los espines toman el valor $m_s = \frac{1}{2}$ (paralelo al campo) y $m_s = -\frac{1}{2}$ (anti-paralelo al campo), situando entre dos niveles de energía a los electrones.

Debido a que la población de electrones del estado superior de energía (paralelo al campo) es menor que la del estado inferior (anti-paralelo) a temperatura finita, parte del exceso de electrones del estado inferior puede ser trasladada al estado superior por absorción de fotones

⁴ Ibidem. p. 11

⁵ McMILLAN, Juan A: *Paramagnetismo Electrónico*, 1975, p. 31

⁶ Ibidem. p. 5

cuya energía sea igual a la diferencia de energía entre ambos estados. En este sentido, se presenta una condición resonante o RPE, cuando la energía incidente de las microondas coincide con la diferencia de energía de los espines paralelo y anti-paralelo⁷.

Una de las características más interesantes de la RPE, es que puede registrar la interacción del electrón con los dipolos magnéticos de núcleos cercanos, provocando una estructura espectral llamada *estructura hiperfina*. En materia orgánica, el electrón desapareado interactúa igualmente con un número de núcleos equivalentes, pero la falta de momento magnético en el núcleo de ¹²C hace que en los radicales libres un electrón desapareado solo presente interacción con los núcleos de hidrógeno cercanos a él, dando lugar a un espectro de líneas. En el caso general de n núcleos equivalentes y con un espín nuclear $I = \frac{1}{2}$ (hidrógeno), se observan en el espectro n + 1 líneas cuyas intensidades son proporcionales a los coeficientes del binomio de Newton.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (IR-FT)

La zona de radiación infrarroja abarca las radiaciones con longitudes de onda desde 0.5 μm hasta 1 mm, pero solamente la región entre 2 y 20 μm, conocida como la de infrarrojo medio, es de interés en el análisis de los compuestos orgánicos. La espectroscopia de infrarrojo constituye una técnica de caracterización fisicoquímica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de radiación infrarroja.

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, los enlaces químicos entre dos átomos se encuentran en vigorosa vibración, y estas vibraciones suelen ser de dos tipos: De *tensión* y de *flexión*. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: De tijeras (flexión en el plano), de oscilación (en el plano), de sacudida (balanceo fuera del plano) y de torsión (fuera del plano). Cualquier cambio en la amplitud de estas vibraciones da lugar a un pico de absorción en el espectro.

La luz infrarroja está en el mismo intervalo de frecuencia que la molécula en vibración, de manera que si se irradia una molécula con radiación IR, ésta absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de vibración de los distintos enlaces que constituyen la molécula. Por lo tanto, la interacción de la radiación IR con los compuestos orgánicos da lugar a una excitación de las vibraciones de los enlaces químicos, teniendo una absorción de energía a longitudes de onda específicas para cada enlace. La principal utilidad de esta técnica, es que permite detectar la presencia o ausencia de grupos funcionales⁸.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA (UV-Vis)

La región visible se considera de los 380 a los 750 nm; mientras tanto, la zona de radiación UV se divide en dos partes: La región UV cercana o del cuarzo con longitudes de onda entre 190 y 380 nm, y la región UV del vacío con longitudes de onda desde 100 hasta 190 nm.

⁷ Ibidem. p. 31

⁸ LAMBERT, Joseph B. et. al: *Organic Structural Spectroscopy*, 1998

El espectro UV-Vis de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula, y no caracteriza a la molécula como entidad. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción del UV cercano o del cuarzo, se conocen como *cromóforos*. La mayoría de los grupos insaturados y los heteroátomos, que tienen pares de electrones no compartidos, son cromóforos potenciales, por lo que son la base de elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano.

Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía que es el orbital de enlace y otro de energía mayor, que es el orbital de anti-enlace. Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de dos átomos que se enlazan químicamente pueden ser de dos tipos y se conocen como enlaces σ y enlaces π . Al efectuarse dicho enlace covalente se forman orbitales de anti-enlace σ^* en el caso de un orbital molecular de enlace σ , y π^* en el caso de un orbital molecular de enlace π .

Los electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes en la molécula se denominan electrones n o de no enlace. En las moléculas orgánicas, los electrones n están localizados principalmente en los orbitales atómicos de átomos como: Nitrógeno, oxígeno, halógenos, etc.

La absorción de energía radiante en el UV-Vis por los electrones n , σ ó π resulta en la excitación de estos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales de anti-enlace⁹. Las transiciones de mayor energía son $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y las de menor energía $n \rightarrow \pi^*$. Mientras mayor sea la energía requerida para una determinada transición, menor es la longitud de onda de la radiación que debe suministrarse para conseguir tal fin.

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción a compuestos orgánicos se basa en transiciones de electrones n o π al estado excitado π^* , ya que las energías que se requieren para estos procesos conducen a picos en una región espectral conveniente experimentalmente (200 a 700 nm).

3.3 TÉCNICAS MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES

3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido puede formar la imagen de los detalles más peculiares de la superficie de la muestra, por lo que es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de los materiales.

Cuando un haz de electrones de suficiente energía interacciona con la materia (2-50 keV), se producen diferentes señales que recogidas con detectores adecuados proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos. Las tres señales más comunes son las siguientes:

⁹ Idem.

1. *Electrones retrodispersados*, son los electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones; por lo tanto, proporcionan información acerca del número atómico medio de la zona bombardeada.
2. *Electrones secundarios*, son los electrones que emergen de la superficie de la muestra con una energía menor a 50 eV. Estos electrones son arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente, y ofrecen información acerca de la morfología superficial, es la señal con la que comúnmente obtenemos una imagen de la muestra.
3. *Rayos X*, son los rayos X característicos del átomo que los ha producido, y aportan información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden.

3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda en el intervalo de 0.1 a 100 Å. La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal.

Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones y dan lugar a un patrón de intensidades, que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos; sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como *difracción*¹⁰.

¹⁰ ASKELAND, Donald R: *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 1998, p. 65

CAPÍTULO IV. “DESARROLLO EXPERIMENTAL”

A la fecha, se han desarrollado materiales poliméricos a base de aceites naturales, pues actúan siendo agentes modificadores en una matriz polimérica, o co-monómeros en la síntesis de copolímeros; sin embargo, en ambos casos son componentes minoritarios en la reacción^{1, 2, 3}.

El objetivo primordial del presente trabajo de investigación, es obtener polímeros utilizando aceite de soya (AS) y aceite de soya epoxido acrilatado (ASEA) como monómeros; y energía de rayos gamma como iniciador de la reacción de polimerización. Adicionalmente, se llevaron a cabo otros experimentos en los que se intentaron polimerizar al AS y al ASEA de la forma tradicional; es decir, por la disociación térmica de los enlaces de iniciadores, generando especies reactivas (radicales libres) que inician la reacción.

El desarrollo experimental de este trabajo se divide en tres etapas: Los experimentos realizados con el aceite de soya (AS), los experimentos realizados con el aceite de soya epoxido acrilatado (ASEA) y los experimentos realizados con la combinación de ambos aceites (AS-ASEA). A continuación, se muestra una estructura global del desarrollo experimental:

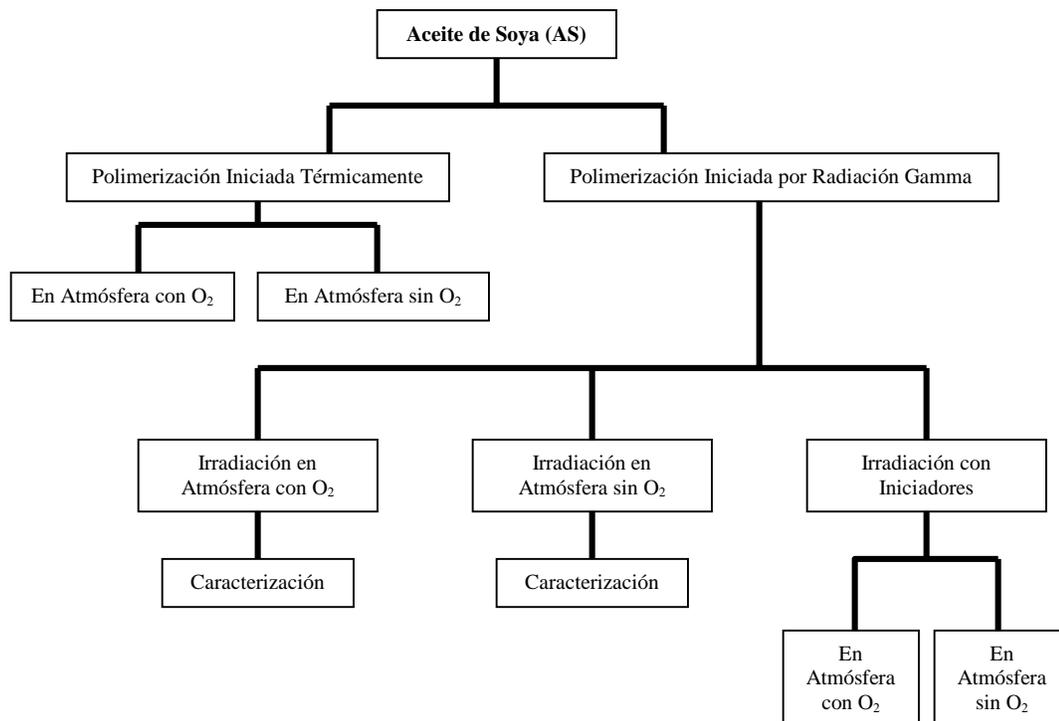


Figura 4.1 Metodología para el AS

¹ KHOT, Shrikant. et. al. Journal Apply Science, 2001 82, pp. 703-723

² LI, F. et. al. Polymer, 2001 42, pp. 1567-1579

³ LU, Jue. et. al. Polymer, 2005 46, pp. 71-80

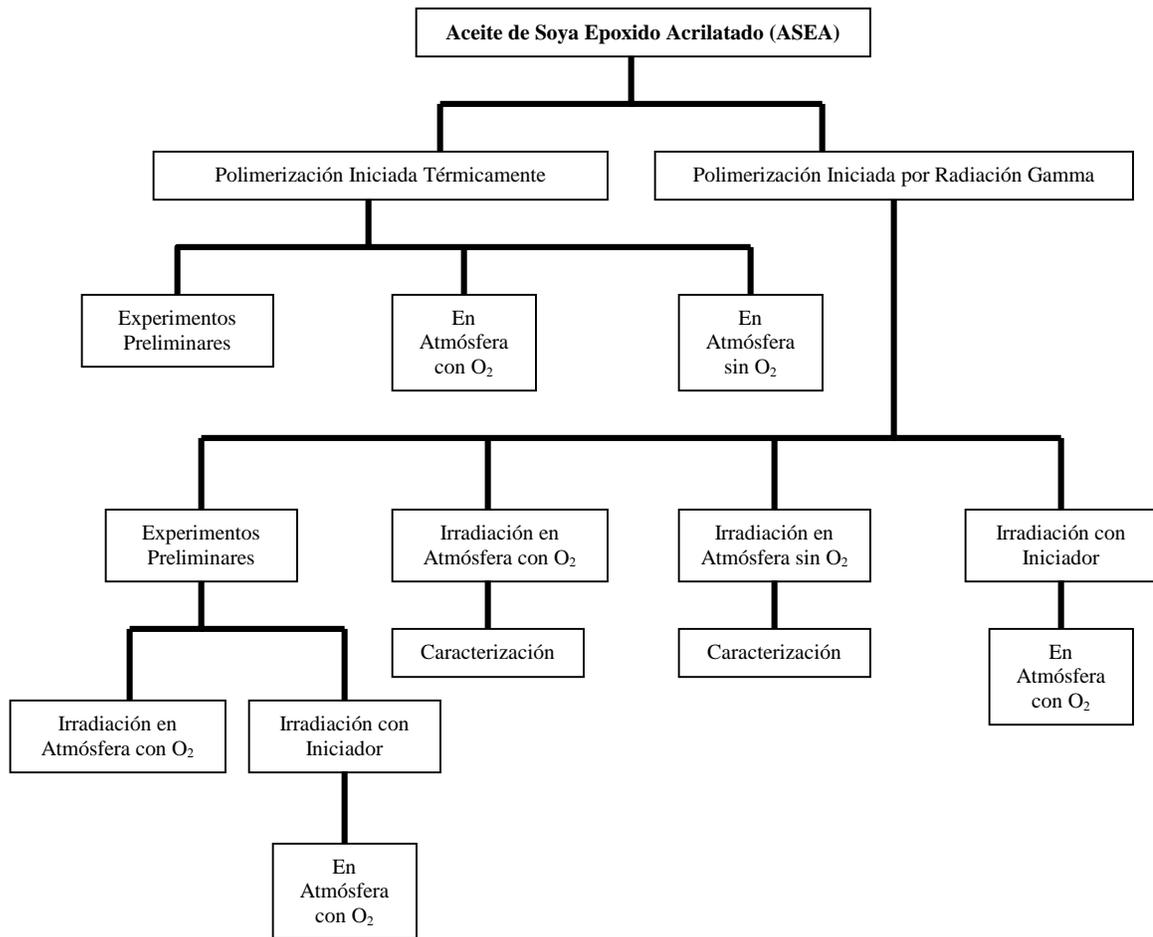


Figura 4.2 Metodología para el ASEA

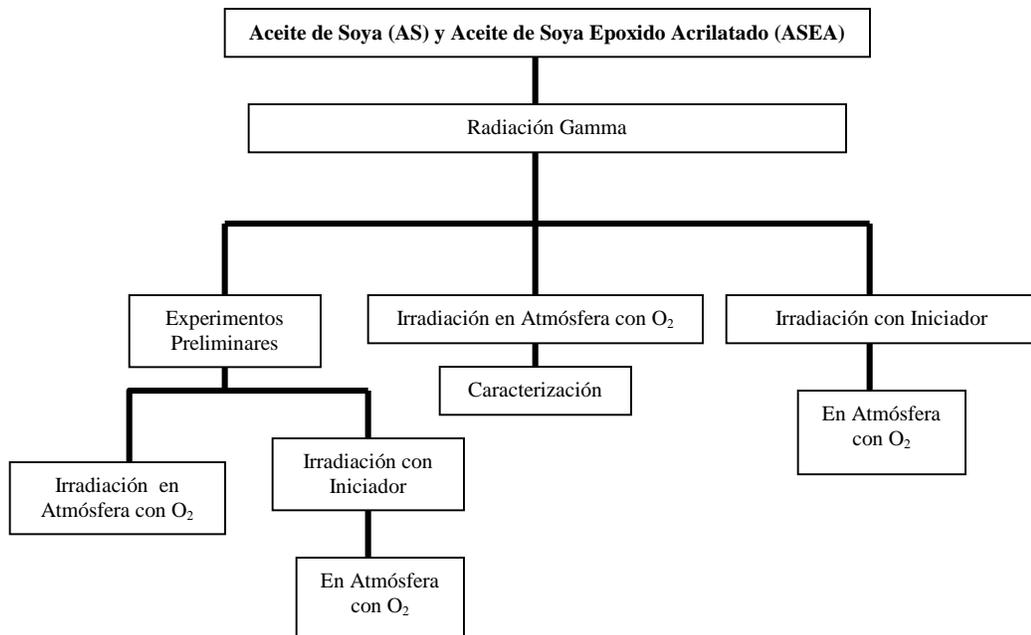


Figura 4.3 Metodología para el AS y el ASEA

4.1 REACTIVOS

Los reactivos fueron utilizados tal y como los proporciona el proveedor (Sigma-Aldrich) sin la necesidad de un tratamiento de purificación en el laboratorio. Se enlistan los reactivos utilizados y sus principales propiedades de la Tabla 4.1 a la Tabla 4.3.

Tabla 4.1 Monómeros

MONÓMEROS		
Monómero/Propiedad	Densidad a 25 °C (g/ml)	Punto de inflamación (°C)
Aceite de Soya (AS)	0.917	113
Aceite de Soya Epoxido Acrilatado (ASEA) <small>Con 8500 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor</small>	1.04	113

Tabla 4.2 Iniciadores

INICIADORES				
Iniciador/Propiedad	Peso Molecular (g/mol)	Punto de inflamación (°C)	Densidad a 25 °C (g/ml)	Punto de fusión (°C)
Hidroperóxido de Ter-butilo (solución 5.0M)	90.12	29	0.817	-
Peróxido de benzoilo	242.23	80	-	103 - 106

Tabla 4.3 Disolventes

DISOLVENTES						
Disolvente/Propiedad	Peso Molecular (g/mol)	Punto de inflamación (°C)	Densidad 25 °C (g/ml)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Presión de Vapor (mmHg)
Nonano	128.26	205	0.718	-53	151	9.3 a 37.7 °C
Acetona	58.08	515.33	0.791	-94	56	184 a 20 °C
Xileno	106.17	-	0.86	-	137 - 140	18 a 37.7 °C
THF	72.11	-	0.889	-108	65 - 67	143 a 20 °C
Alcohol Bencílico	108.14	93	1.044	-15	205	-
Heptano	100.21	-1	0.684	-91	98	-
Ciclohexano	84.16	-18	0.779	6.5	80.7	-
N,N dimetil formamida	73.10	57	0.944	-61	153	-
Octanol	130.23	81	0.827	-15	196	-
Acetato de Butilo	116.16	-	0.88	-74	126	8 a 30 °C
Tolueno	92.14	4	0.865	-93	110.6	-

4.2 MATERIALES Y EQUIPOS

Tabla 4.4 Material de laboratorio

MATERIALES			
Balanza Analítica	Espátulas	Perilla	Tubos de Ensayo
Bomba de Vacío	Gotero	Pinzas de Tres Dedos	Ultrasonido
Crisol	Matraz Aforado de 5 ml	Pipetas	Vasos de Precipitado
Cronómetro	Mortero y Pistilo	Pipetas Pasteur	Viales de 10 ml
Desecador	Papel Filtro No. 1	Soporte Universal	Viscosímetro de Oswald
Embudo de Vidrio	Parrilla de Calentamiento	Termómetro	

Tabla 4.5 Equipos

EQUIPOS	
Irradiador Gamma ^{60}Co	Trans-Elektro, modelo LGI-01, No. serie 01/1999, 443×10^{12} Bq de actividad (30/Abril/1999) y rapidez de dosis promedio 3.5875 kGy/h.
Espectrofotómetro de RMN	Bruker Advance, modelo 300 FT (300 MHz), ^1H y ^{13}C .
Espectrofotómetro de RPE	Varian, modelo E-15, operado en la banda X.
Espectrofotómetro IR-FT	Nicolet, modelo 510.
Espectrofotómetro UV-Vis-NIR	Varian, modelo Cary 5000.
Modulo CDB-ATG	TA Instruments, modelo SDT Q600.
Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	Jeol, modelo JSM-5900LV, equipado con sonda de rayos X para análisis químicos elementales semicuantitativos.
Difractómetro de Rayos X	Siemens, modelo D5000, acoplado con un tubo de rayos X con anticátodo de cobre.

4.3 ACEITE DE SOYA

4.3.1 POLIMERIZACIÓN INICIADA TÉRMICAMENTE

La polimerización del AS utilizando al peróxido de benzoilo (100, 150 y 170 °C) y al hidroperóxido de ter-butilo (100, 150 y 170 °C) como iniciadores de reacción, tanto en atmósfera con O_2 como en atmósfera sin O_2 , no fue posible lograrla, dado que los productos obtenidos no fueron sólidos, ni viscosos, sino líquidos similares al AS.

4.3.2 POLIMERIZACIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA

La primera fase para tratar de polimerizar al AS usando a la energía ionizante (radiación gamma) como iniciador de reacción, fue simplemente exponerlo a diferentes dosis en atmósfera con O₂, como se ilustra en la Figura 4.4. Debido a que no se polimerizó el AS en esta investigación utilizando iniciadores térmicos (falta de reactividad de sus dobles enlaces), se eligió que su proceso de irradiación iniciara con 50 kGy, y aumentara hasta la dosis máxima de 340 kGy.

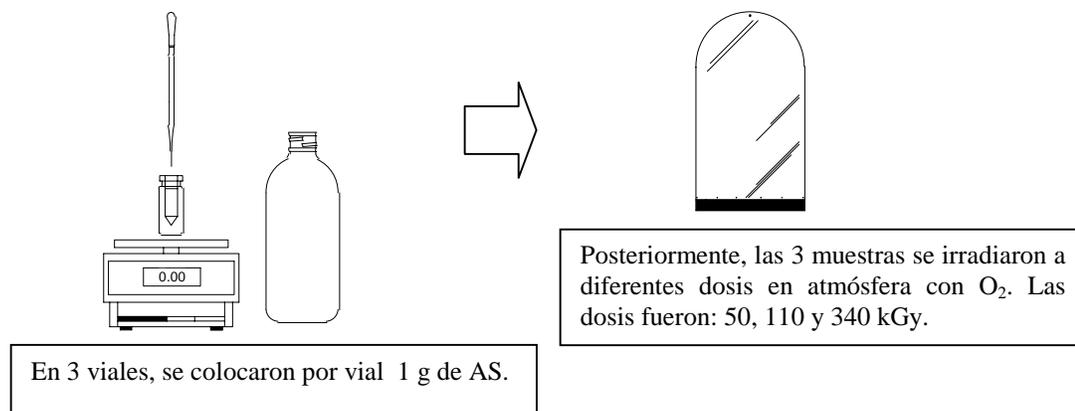


Figura 4.4 Irradiación del AS en atmósfera con O₂

Los tres productos obtenidos fueron todos líquidos, pero sin presentar la coloración característica del AS, es decir, eran incoloros.

Con fines de reproducibilidad en los resultados, y siguiendo la metodología de la Figura 4.4, se irradió al AS a 50, 110 y 340 kGy. Los tres productos, una vez más, fueron líquidos incoloros.

Antes de caracterizar al AS y algunos productos obtenidos tras su irradiación en atmósfera con O₂ mediante las técnicas descritas en el Capítulo III, se midió la viscosidad relativa de estos líquidos, usando como disolvente y sustancia de referencia a la acetona. El procedimiento es el siguiente.

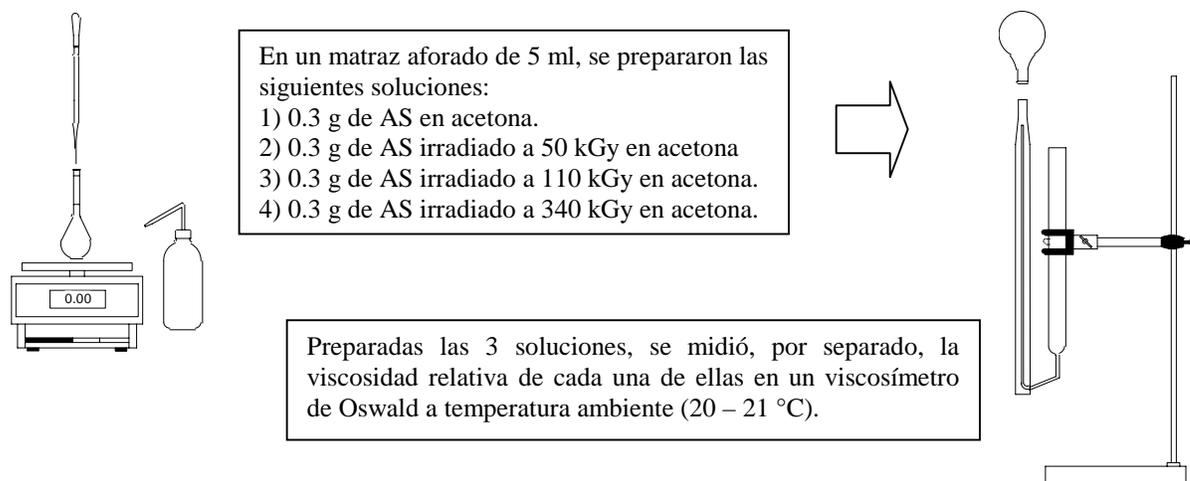


Figura 4.5 Determinación de la viscosidad relativa del AS

La segunda fase para polimerizar el AS, fue irradiarlo a diferentes dosis, pero en una atmósfera libre de O₂. La Figura 4.6 muestra dicho procedimiento.

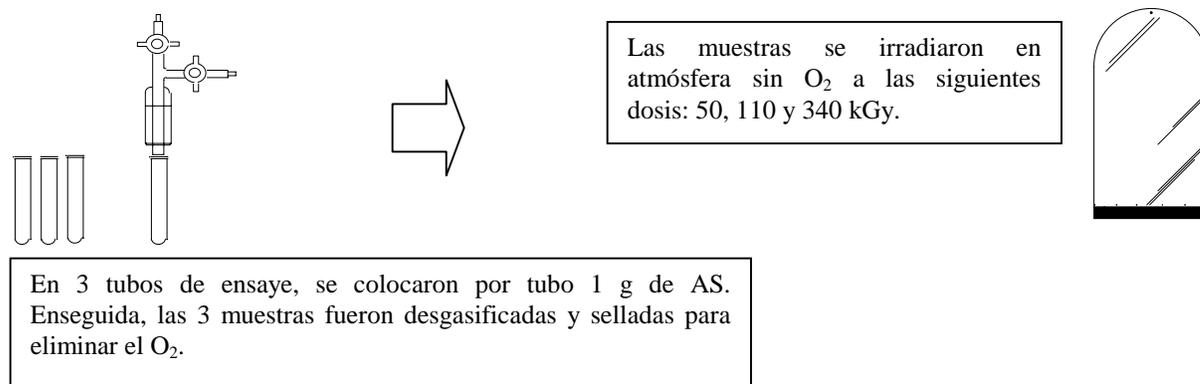


Figura 4.6 Irradiación del AS en atmósfera sin O₂

Los tres productos fueron líquidos incoloros similares a los productos obtenidos con las irradiaciones en atmósfera con O₂.

Para reproducibilidad de resultados, nuevamente se irradió AS en atmósfera sin O₂ a 50 y 340 kGy. El AS ya no fue irradiado a 110 kGy en atmósfera sin O₂, dado que los productos del experimento ilustrado en la Figura 4.6 fueron similares; y por lo tanto, solo se realizaron las irradiaciones de menor y mayor dosis. Los dos productos fueron también líquidos incoloros; sin embargo, a estos se les midió su viscosidad relativa de la manera descrita anteriormente. El procedimiento y concentración de las dos soluciones, son los mismos que los descritos en la Figura 4.5.

Los productos de las irradiaciones del AS en atmósfera con y sin O₂ no fueron sólidos, sino líquidos incoloros con una viscosidad relativa similar al AS puro, por lo que no se promovió su polimerización. Debido a lo anterior, la siguiente fase fue irradiar mezclas de AS con iniciadores térmicos (peróxido de benzoilo e hidroperóxido de ter-butilo).

La Tabla 4.6, muestra las cantidades de AS e iniciadores térmicos utilizados en la preparación de cuatro mezclas, que posteriormente se irradiaron en atmósfera con O₂.

Tabla 4.6 Mezclas de AS con iniciadores térmicos I

ACEITE DE SOYA E INICIADORES TÉRMICOS						
Mezcla / Componente	AS		Solución 0.5 M de Hidroperóxido de ter-butilo		Solución 0.5 M de Peróxido de benzoilo	
1	1 g	90.09 %	0.11 g	9.90 %	-	
2	1 g	81.96 %	0.22 g	18.03 %	-	
3	1 g	89.28 %	-		0.12 g	10.71 %
4	1 g	80.64 %	-		0.24 g	19.35 %

La dosis de 340 kGy se eligió para irradiar todas las mezclas, porque fue la mayor dosis a la que se irradió el AS puro sin polimerizar. El procedimiento de preparación e irradiación de las mezclas indicadas en la Tabla 4.6, es el que se muestra en la Figura 4.7.

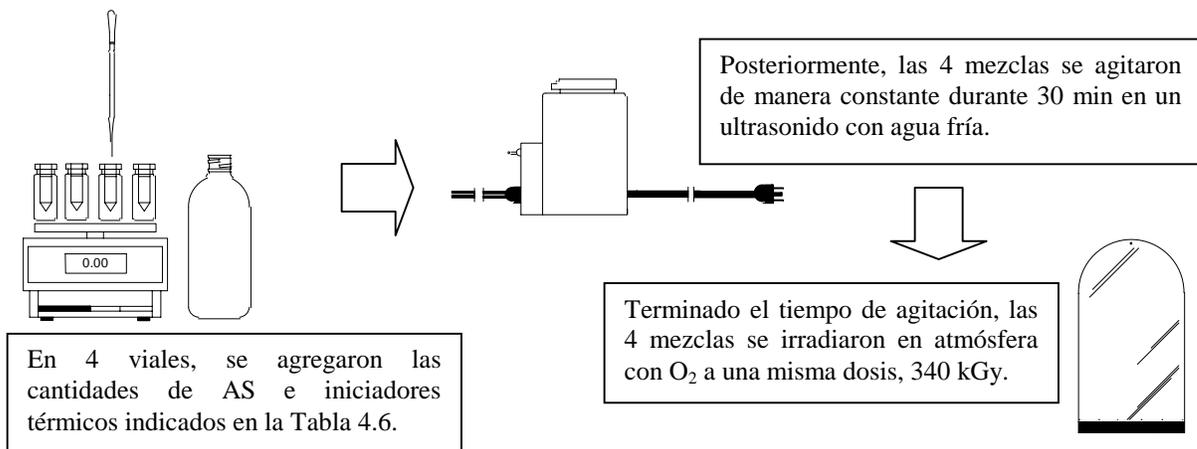


Figura 4.7 Irradiación mezclas de AS con iniciadores térmicos en atmósfera con O₂

Los cuatro productos fueron líquidos incoloros. El siguiente paso fue irradiar a la misma dosis otras dos mezclas adicionales, pero en atmósfera sin O₂. Las cantidades de AS e iniciadores térmicos se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Mezclas de AS con iniciadores térmicos II

ACEITE DE SOYA E INICIADORES TÉRMICOS II					
Mezcla/Componente	AS		Solución 0.5 M de Hidroperóxido de ter-butilo		Solución 0.5 M de Peróxido de benzoilo
1	1 g	90.09 %	0.11 g	9.90 %	-
2	1 g	89.28 %	-	-	0.12 g 10.71%

El procedimiento de preparación e irradiación de las mezclas indicadas en la Tabla 4.7 es el siguiente.

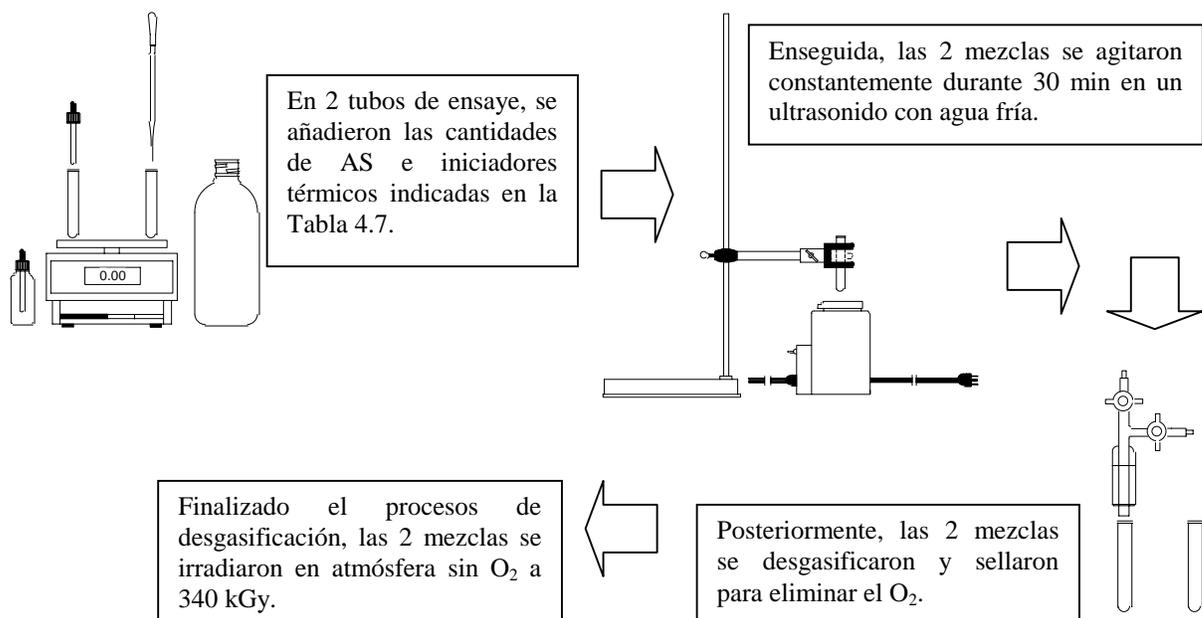


Figura 4.8 Irradiación mezclas de AS con iniciadores térmicos en atmósfera sin O₂

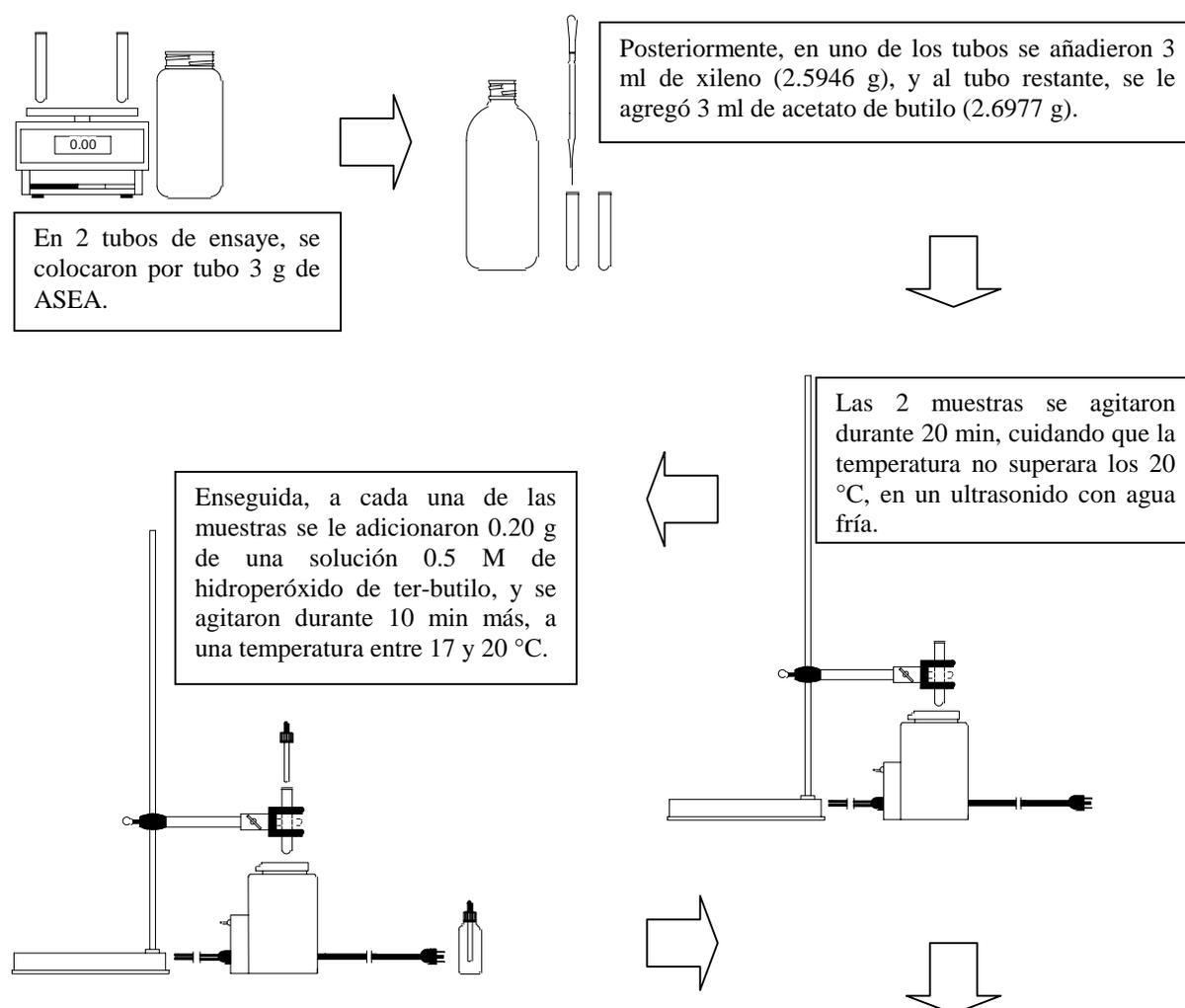
Los dos productos fueron también líquidos incoloros.

4.4 ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO

4.4.1 POLIMERIZACIÓN INICIADA TÉRMICAMENTE

Para tratar de polimerizar al ASEA mediante un método térmico, se utilizó únicamente al hidroperóxido de ter-butilo como iniciador de reacción en tres etapas diferentes. El procedimiento de la primera etapa fue el siguiente: En un tubo de ensaye se añadieron 1 g de ASEA y 1 ml de xileno, la mezcla se agitó en un ultrasonido durante 20 min a una temperatura entre 17 y 20 °C. Posteriormente, se adicionaron 0.10 ml de una solución 0.5 M de hidroperóxido de ter-butilo, y de nueva cuenta, la mezcla con ahora tres componentes se agitó durante 10 min, cuidando que la temperatura no rebasara los 20 °C. Terminado el tiempo de agitación, la mezcla ya homogénea se calentó primero durante 3 h a 100 °C, en un baño de aceite mineral, luego por 5 min a 150 °C. El producto que se obtuvo fueron pequeños sólidos transparentes de color ámbar.

La segunda etapa, fue polimerizar al ASEA en atmósfera con O₂ bajo los parámetros establecidos en la fase preeliminar. El procedimiento fue el siguiente.



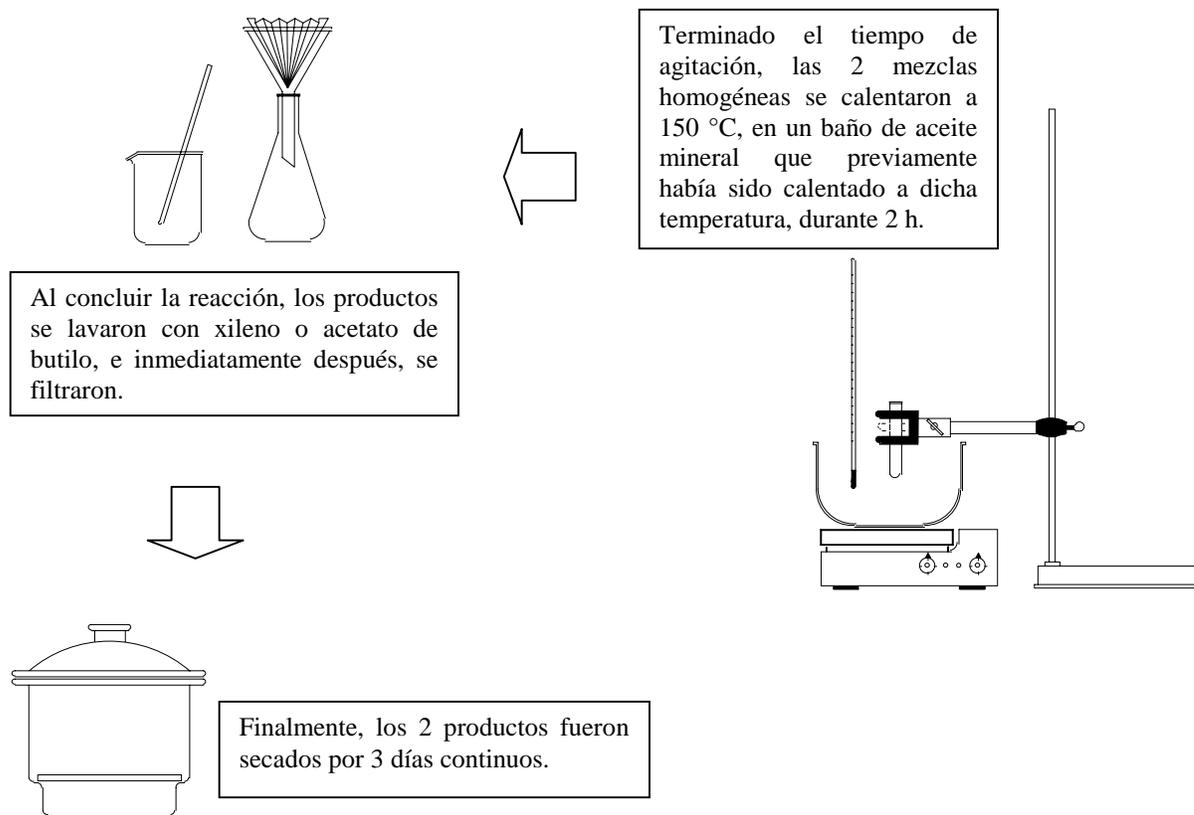
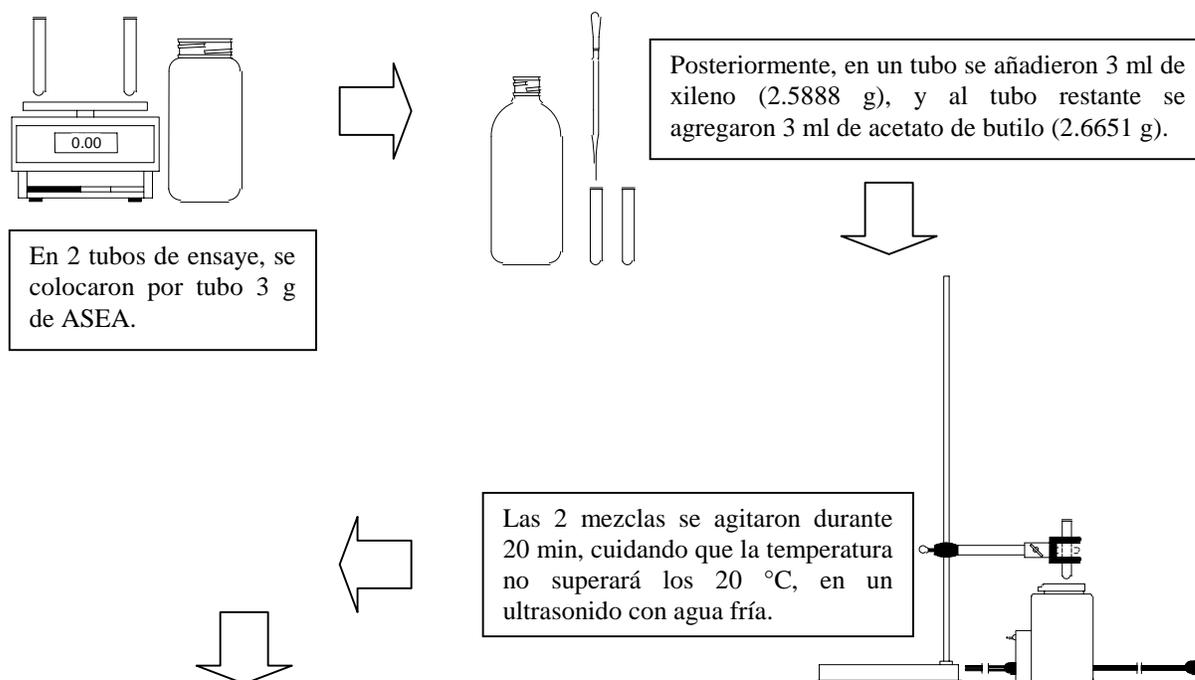


Figura 4.9 Polimerización iniciada térmicamente del ASEA en atmósfera con O₂

Ambos productos sintetizados, fueron fragmentos sólidos transparentes de color ámbar.

La última etapa, fue polimerizar al ASEA en atmósfera sin O₂ bajo los parámetros establecidos en la fase preliminar. El procedimiento se presenta a continuación.



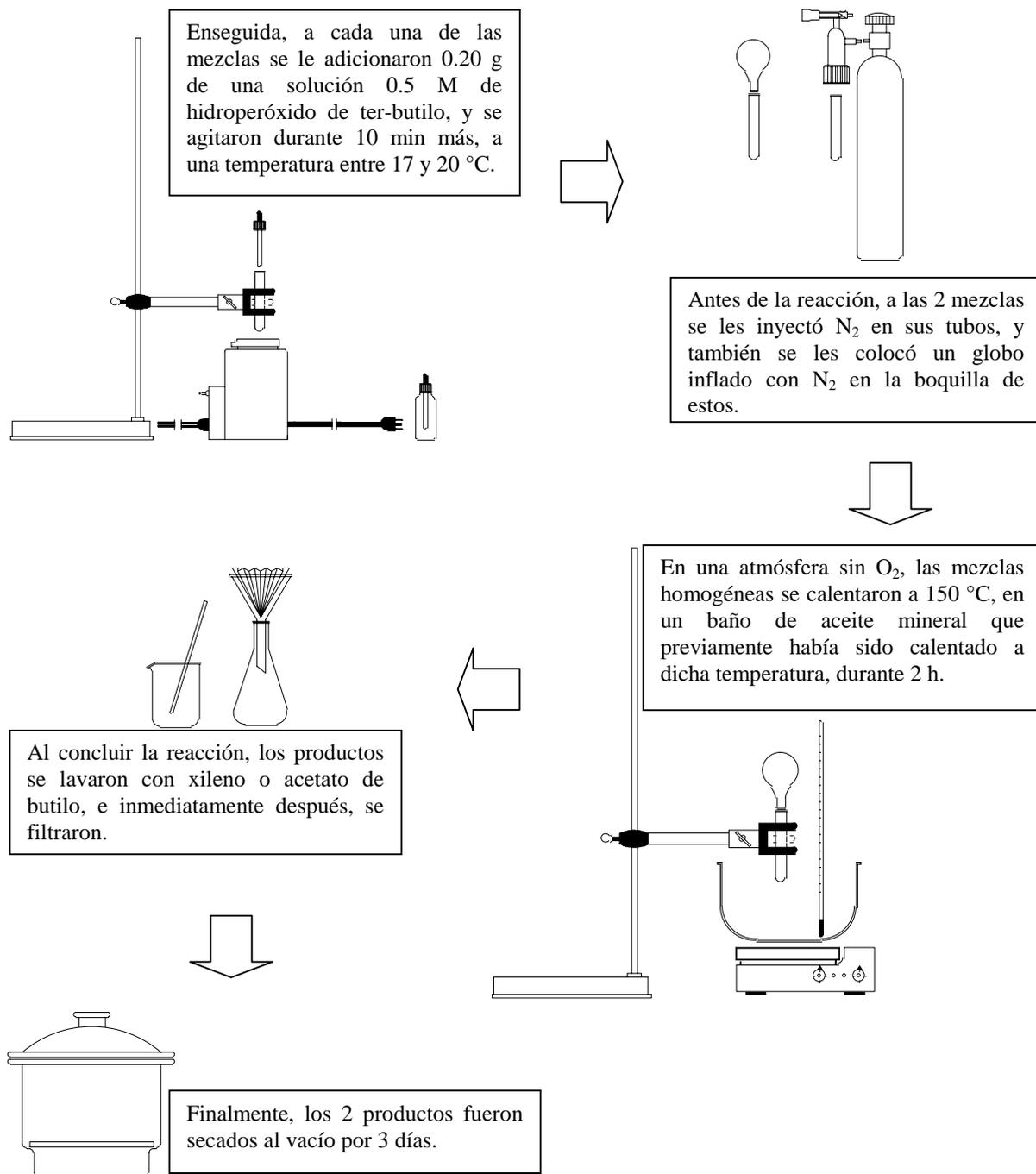


Figura 4.10 Polimerización iniciada térmicamente del ASEA en atmósfera sin O₂

Los productos fueron pequeños fragmentos sólidos transparentes de color ámbar, muy similares a los productos de la polimerización del ASEA en atmósfera con O₂.

4.4.2 POLIMERIZACIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA

El primer paso para polimerizar al ASEA por éste método, fue irradiar dos muestras preliminares a una elevada dosis en atmósfera con O₂. La dosis de 340 kGy se eligió, debido a que fue la mayor dosis a la que fue expuesto el AS sin polimerizar. El procedimiento es

descrito a continuación: En un vial se colocó 1 g ASEA, el cual se irradió a 340 kGy. El producto obtenido fue un sólido de color ámbar con la forma del envase (vial).

Simultáneamente, en otro vial se colocó 1 g de ASEA y 1 ml de xileno, la mezcla se agitó durante 20 min en un ultrasonido con agua fría; terminado el tiempo de agitación, se agregaron 0.10 ml de una solución 0.5 M de hidroperóxido de ter-butilo, y de nueva cuenta, la mezcla se agitó durante 10 min, cuidando no rebasar la temperatura de 20 °C; posteriormente, la mezcla se irradió a 340 kGy. El producto fueron pequeños sólidos de color ámbar.

Debido a los resultados de los experimentos anteriores (preliminares), el siguiente paso fue irradiar al ASEA en atmósfera con O₂ a diferentes dosis, y observar la dosis mínima a la cual polimerizaba. El procedimiento fue el siguiente.

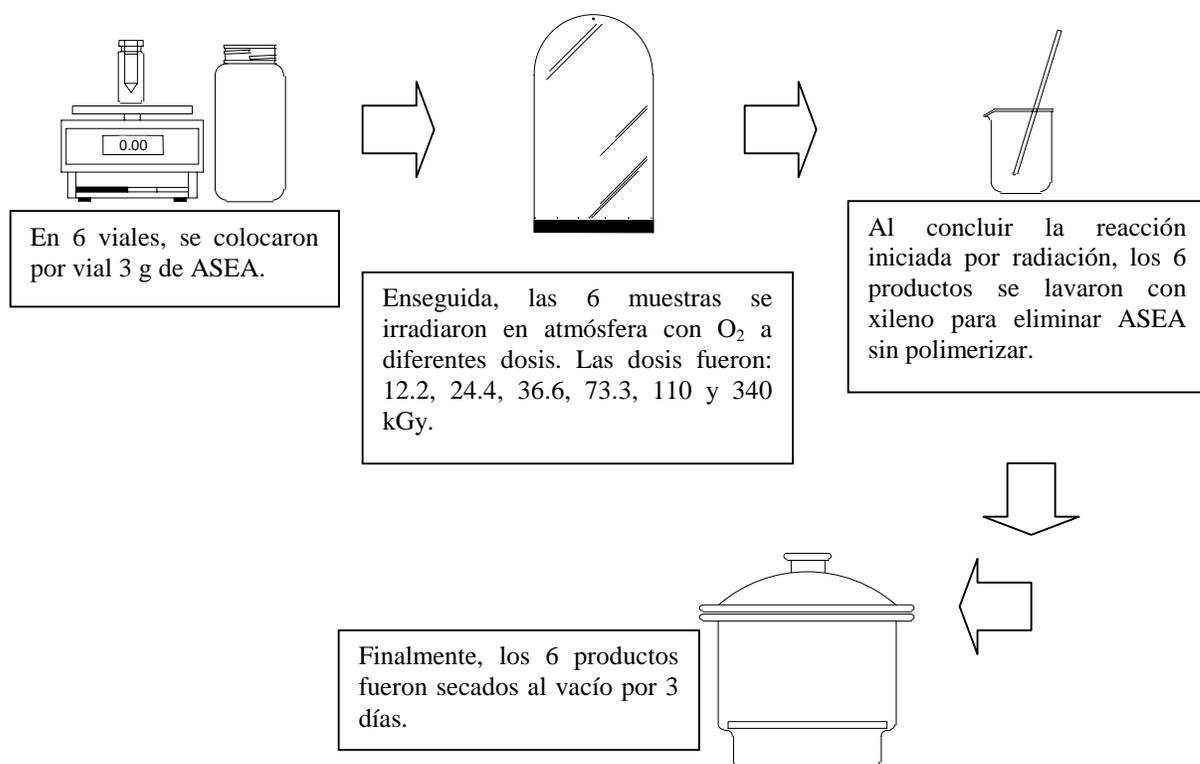


Figura 4.11 Polimerización iniciada por radiación del ASEA en atmósfera con O₂

Los productos de estas irradiaciones, fueron todos sólidos de color ámbar con la forma de los envases (viales).

Con fines de reproducibilidad en los resultados, y siguiendo la metodología de la Figura 4.11, se irradiaron 6 muestras de ASEA en atmósfera con O₂ a las dosis de 12.2, 24.4, 36.6, 73.3, 110 y 340 kGy. Los seis productos, de nueva cuenta, fueron sólidos de color ámbar con la forma de los envases (viales).

El tercer paso en la polimerización del ASEA, fue simplemente irradiarlo en una atmósfera sin O₂ a 24.4 kGy, para analizar las diferencias de este polímero con respecto al obtenido en la

irradiación a la misma dosis, pero en atmósfera con O₂. La Figura 4.12 muestra el procedimiento.

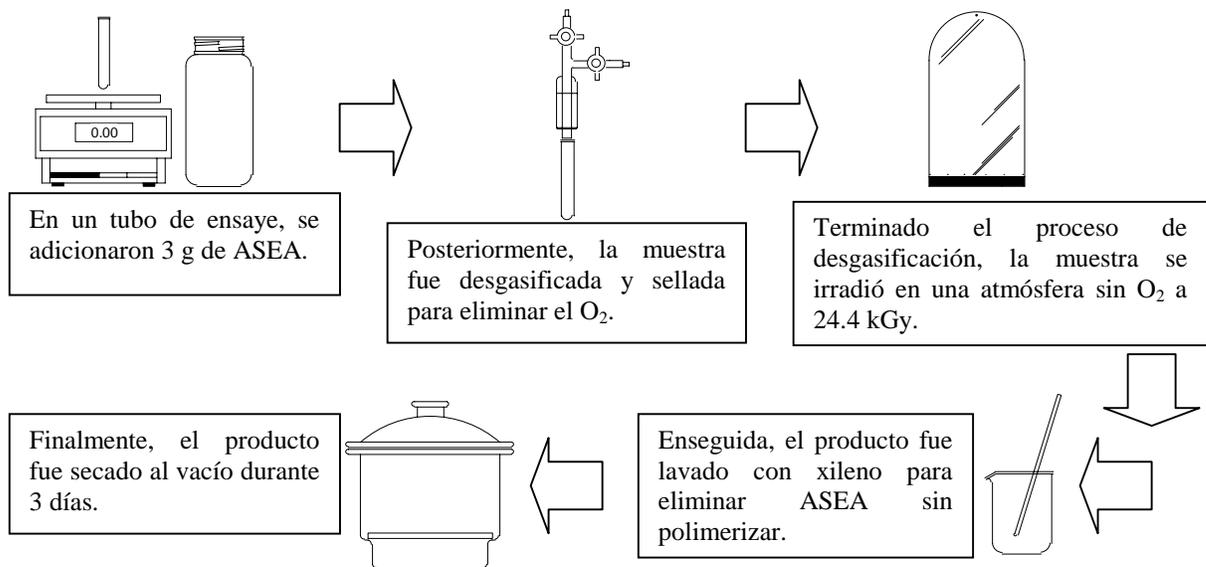
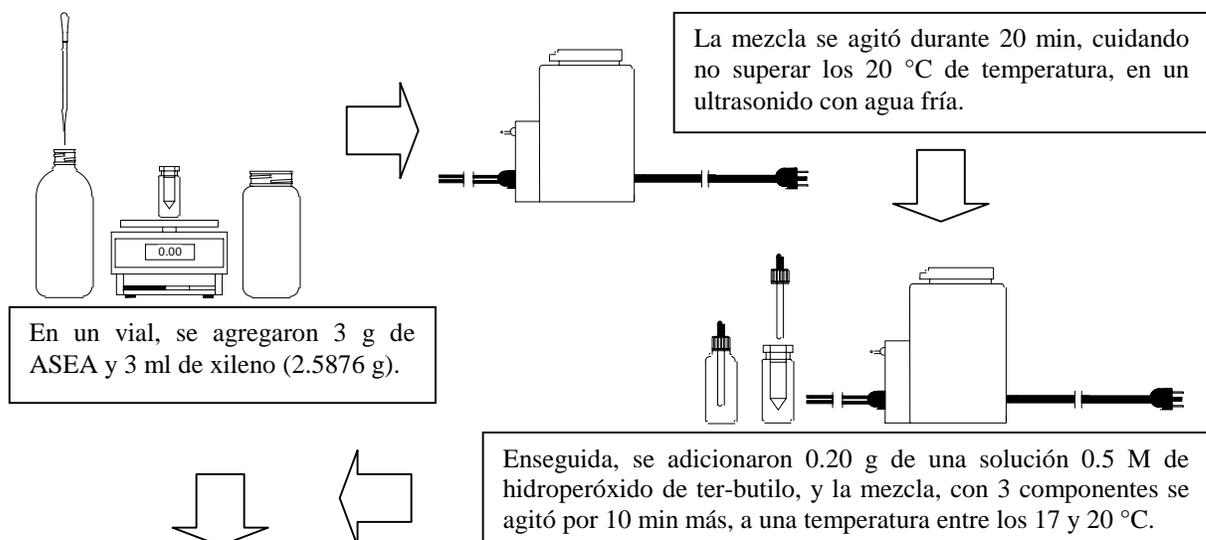


Figura 4.12 Polimerización iniciada por radiación del ASEA en atmósfera sin O₂

El producto de este experimento, fue un sólido de color ámbar con la forma del envase (tubo de ensayo).

Para reproducibilidad de resultados, se volvió a irradiar ASEA en atmósfera sin O₂ a 24.4 kGy siguiendo la metodología de la Figura 4.12. El producto fue un sólido de color ámbar con la forma del envase (tubo de ensayo).

Para concluir la fase de polimerización del ASEA, se irradia una mezcla de ASEA con iniciador térmico a 110 kGy en atmósfera con O₂. Esta dosis se eligió debido a la presencia de disolvente en el medio de reacción, pese a que desde una dosis menor (20 kGy) ya se había formado polímero. El proceso se ilustra en la Figura 4.13.



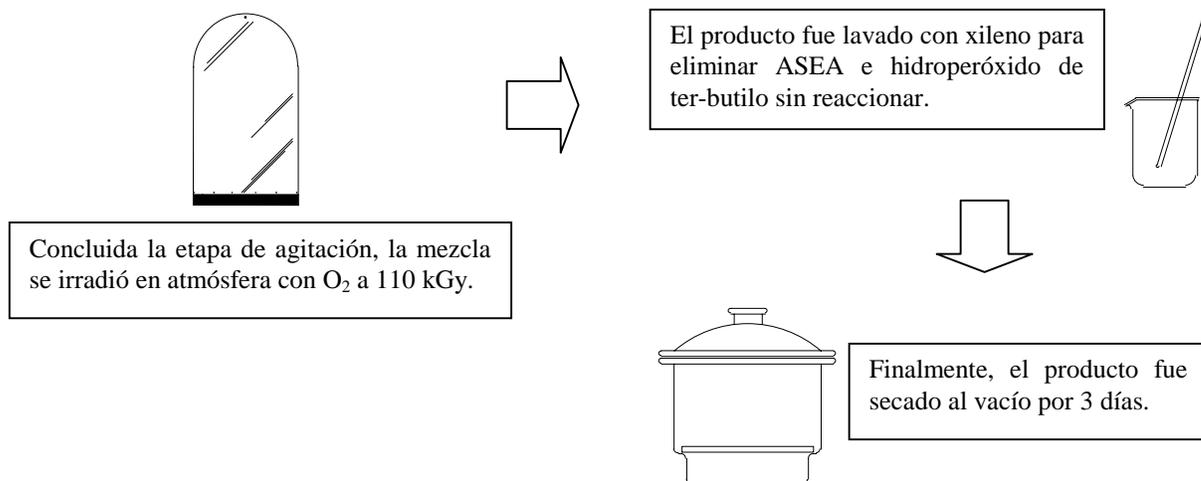


Figura 4.13 Polimerización iniciada por radiación de una mezcla ASEA con iniciador térmico en atmósfera con O₂

El producto resultante fueron pequeños fragmentos sólidos de color ámbar, con la apariencia de los productos sintetizados en las polimerizaciones iniciadas térmicamente tanto en atmósfera con O₂ como en atmósfera sin O₂.

A parte de los productos obtenidos por la irradiación del ASEA, se llevó a cabo un experimento adicional, no considerado en el planteamiento inicial, que consistió en preparar compositos ASEA-Negro de carbono mediante una polimerización iniciada por radiación “in-situ”. El propósito fue explorar la viabilidad de sintetizar compositos con formas definidas. El procedimiento fue el siguiente.

En dos viales, se colocaron por vial 1 g de ASEA y 1.5 ml de THF; enseguida, las dos mezclas se agitaron durante 20 min, cuidando que la temperatura no alcanzara los 20 °C. Posteriormente, a una de las mezclas se le adicionaron 0.05 g de negro de carbono, mientras que a la otra se le adicionaron 0.075 g; y de nueva cuenta, las dos mezclas se agitaron en un ultrasonido con agua a temperatura entre 17 y 20 °C durante 15 min; terminado este tiempo, a la mezcla con menor contenido de negro de carbono (0.05 g), se le agregaron 0.05 g más de éste mismo material; en tanto, la mezcla con mayor contenido de negro de carbono (0.075 g), se le agregaron 0.075 g más de dicho material; inmediatamente después, las dos mezclas se agitaron, por segunda ocasión, en un ultrasonido con agua fría a temperatura entre 17 y 20 °C durante 15 min. Concluidas las etapas de adición y agitación, las dos mezclas se irradiaron en atmósfera con O₂ a 340 kGy. Los productos obtenidos, fueron sólidos negros con la forma de los envases (viales).

Simultáneamente, en un vial se colocaron 3 g de ASEA y 4.5 ml de THF; enseguida, la mezcla se agitó durante 20 min, cuidando que la temperatura no rebasara los 20 °C. Posteriormente, se adicionaron 0.15 g de negro de carbono a la mezcla, y se agitó en un ultrasonido con agua fría a temperatura entre 17 y 20 °C durante 15 min; terminado éste tiempo, se adicionaron otros 0.15 g de negro de carbono a la mezcla, y de nueva cuenta, se agitó en un ultrasonido con agua a temperatura entre 17 y 20 °C durante 15 min. Finalmente, la mezcla se irradió en atmósfera con O₂ a 340 kGy. El producto fue un sólido negro con la forma del envase (vial).

4.5 ACEITE DE SOYA Y ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO

Debido a que no se obtuvo un polímero a partir de la irradiación del AS, se tomó la decisión de irradiar mezclas AS-ASEA con el fin de utilizar al ASEA como agente reticulante en la posible polimerización del AS; sin embargo, la cantidad de ASEA en las mezclas irradiadas aumentaba, por lo que se pensó en una probable copolimerización entre ambos aceites.

El primer paso en esta etapa de la investigación, fue irradiar dos muestras preliminares en atmósfera con O₂ a la misma dosis; el procedimiento fue el siguiente: En dos viales, se colocaron por vial 3 g de AS, 1 g de ASEA y 1 ml de xileno; enseguida, las dos mezclas se agitaron durante 30 min en un ultrasonido con agua, evitando superar los 20 °C de temperatura. Posteriormente, a una de las mezclas se le adicionaron 0.4 ml de una solución 0.5 M de hidroperóxido de ter-butilo, y se agitó durante 10 min en el ultrasonido con agua a temperatura ambiente (20 – 21 °C); por último, las dos mezclas se irradiaron en atmósfera con O₂ a 340 kGy. Los productos obtenidos fueron sólidos de color blanco y consistencia cerosa. Las muestras se irradiaron a 340 kGy, porque fue la dosis más alta a la que ambos aceites se irradiaron por separado.

Dados los productos anteriores, el segundo paso consistió en la irradiación de cinco mezclas AS-ASEA en atmósfera con O₂ a 440 kGy, siguiendo la metodología descrita en la fase preliminar. La dosis de irradiación de todas las mezclas fue elegida (440 kGy), porque el AS solo no polimerizó cuando se le aplicaron 340 kGy, además de la presencia de disolvente el en medio de reacción; de esta manera, se decidió aumentar la dosis para observar si con mayor energía el AS lograba copolimerizar con el ASEA. En la Tabla 4.8, se indican las cantidades de AS y ASEA utilizadas para la preparación de dichas mezclas.

Tabla 4.8 Mezclas de AS y ASEA

ACEITE DE SOYA Y ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO			
Mezcla / Componente	AS	ASEA	Disolvente (xileno)
1	1 g	0.2 g	1 ml
2	1 g	0.4 g	1 ml
3	1 g	0.6 g	1 ml
4	1 g	0.8 g	1 ml
5	1 g	1 g	1 ml

Después de observar los productos de esta irradiación, el que mayor consistencia sólida presentaba, fue la mezcla que contenía la misma cantidad de los dos aceites; por tal motivo, se realizó una réplica del experimento con la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa. El procedimiento se ilustra a detalle en la Figura 4.14.

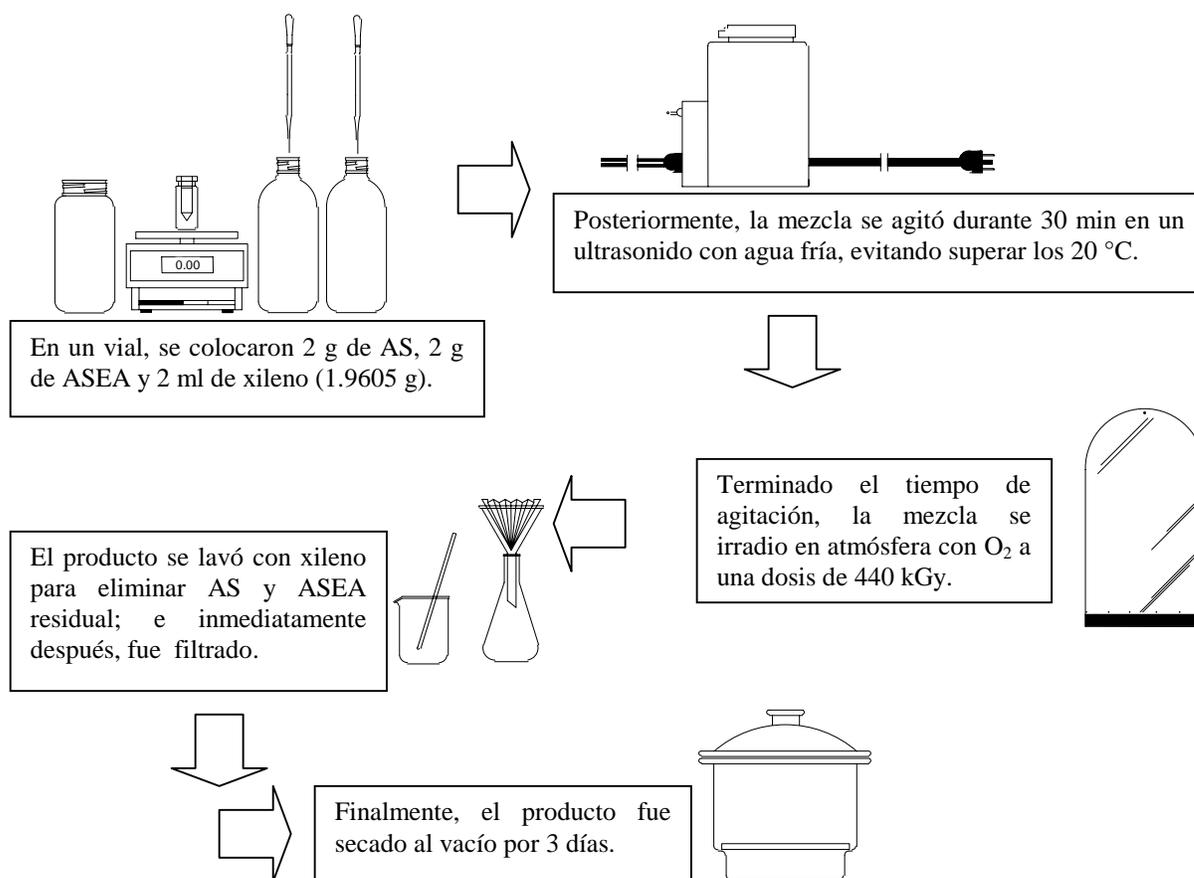


Figura 4.14 Irradiación mezcla AS-ASEA 50/50 en masa en atmósfera con O₂

El producto sintetizado, fue un sólido blanco ceroso que al momento de ser retirado del vial se desmoronó en pequeños fragmentos.

El tercer y último paso en esta etapa, fue irradiar cinco mezclas AS-ASEA con iniciador térmico en atmósfera con O₂ a 440 kGy siguiendo la metodología descrita en la fase preliminar. La Tabla 4.9 muestra las cantidades de los reactivos utilizados en la preparación de las mezclas.

Tabla 4.9 Mezclas de AS, ASEA e iniciador térmico

ACEITE DE SOYA, ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO E INICIADOR TÉRMICO				
Mezcla / Componente	AS	ASEA	Solución 0.5 M de Hidroperóxido de ter-butilo	Disolvente (xileno)
1	1 g	0.2 g	0.12 ml	1 ml
2	1 g	0.4 g	0.14 ml	1 ml
3	1 g	0.6 g	0.16 ml	1 ml
4	1 g	0.8 g	0.18 ml	1 ml
5	1 g	1 g	0.20 ml	1 ml

Después de observar los productos de esta irradiación, se llevó a cabo una réplica del experimento con la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa e iniciador térmico, ya que presentaba una mayor consistencia sólida. El procedimiento se presenta a continuación.

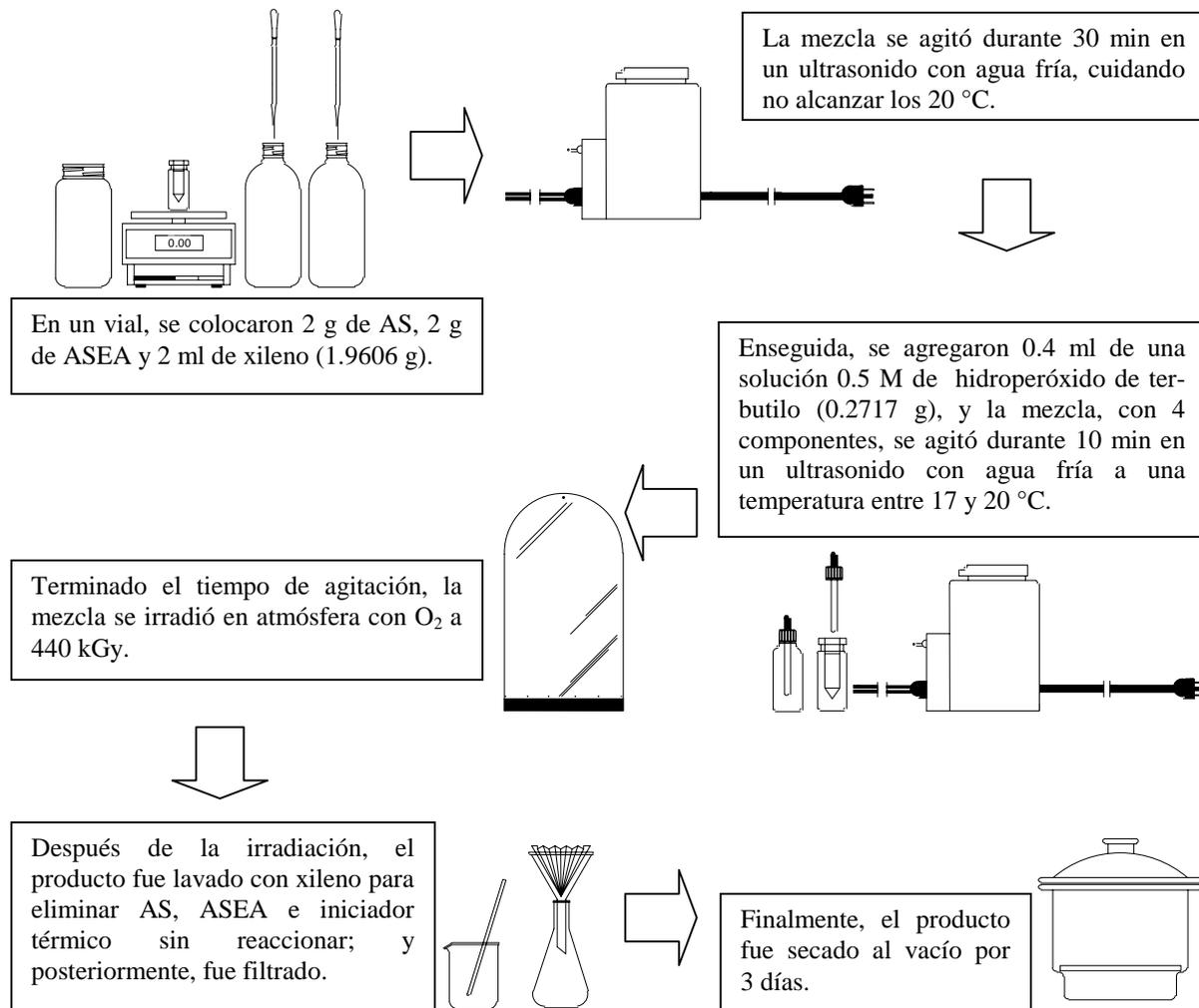


Figura 4.15 Irradiación mezcla AS-ASEA 50/50 en masa con iniciador térmico en atmósfera con O₂

El producto que se obtuvo de éste experimento, fue muy parecido al producto de la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa sin iniciador térmico, es decir, un sólido blanco ceroso que al momento de ser extraído del vial se desmoronó.

4.6 CARACTERIZACIÓN

Los materiales que se analizaron por las diferentes técnicas de caracterización, fueron en muestras líquidas y en muestras sólidas.

4.6.1 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TÉRMICO

El equipo que se utilizó para esta caracterización, permite el análisis CDB y ATG simultáneamente, sin importar si la muestra es líquida o sólida. La velocidad de calentamiento del equipo fue de 10 °C/min en una atmósfera de N₂.

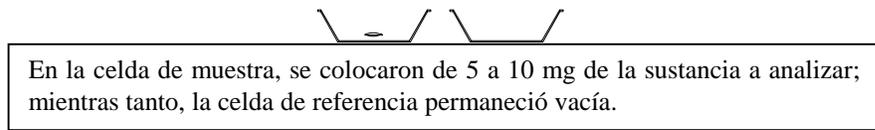


Figura 4.16 Análisis CDB-ATG

4.6.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

RMN. El material de referencia interna es el TMS (tetrametilsilano).

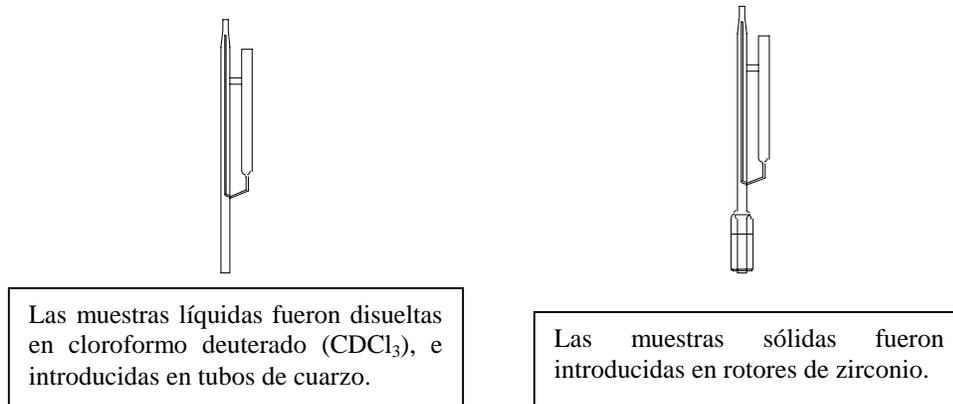


Figura 4.17 Análisis RMN

RPE. El equipo que se utilizó para esta caracterización, permite el análisis de muestras líquidas y sólidas sin ninguna preparación en particular.

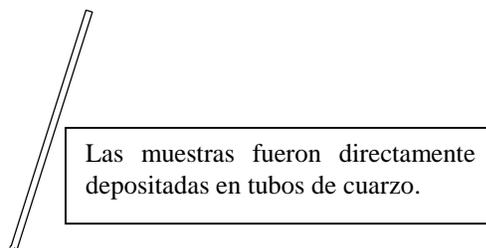


Figura 4.18 Análisis RPE

IR-FT. La modalidad fue pastilla de KBr.

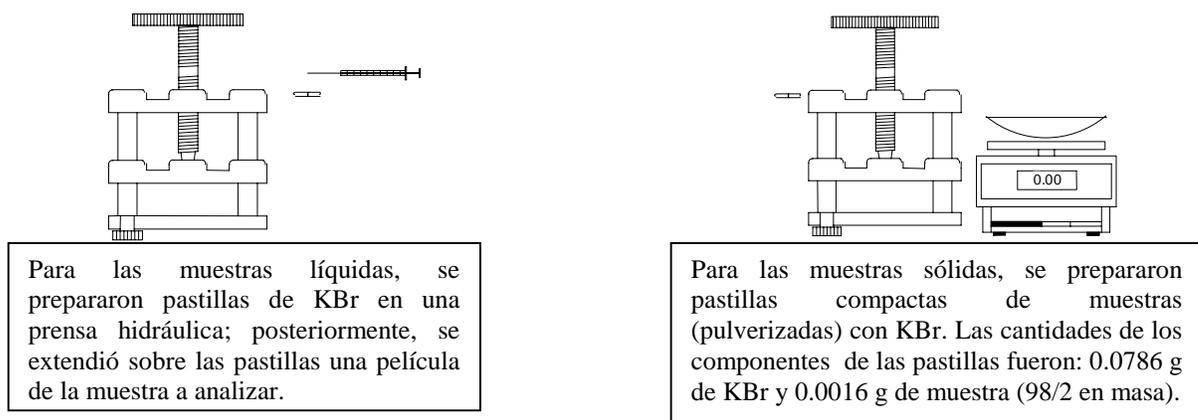
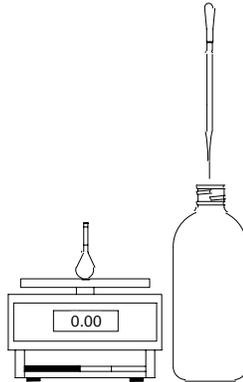


Figura 4.19 Análisis IR-FT

UV-Vis. La sustancia de referencia fue xileno.



En el caso de las muestras líquidas, se prepararon soluciones cuyas concentraciones fueron: 0.005 g de muestras aforadas con xileno en un matraz de 5 ml. Por otro lado, las muestras sólidas fueron simplemente hinchadas con xileno.

Figura 4.20 Análisis UV-Vis

4.6.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

MEB. Únicamente, se analizaron por esta técnica muestras sólidas que no necesitaron un proceso de preparación, es decir, un recubrimiento metálico, pues el análisis se llevó a cabo en condiciones de bajo vacío.

Difracción de rayos X. Se analizaron solo muestras sólidas.

CAPÍTULO V. “DISCUSIÓN DE RESULTADOS”

En esta parte del trabajo, se presenta el análisis de la caracterización del AS, el ASEA y los productos obtenidos bajo las condiciones de polimerización iniciada por radiación gamma.

5.1 ACEITE DE SOYA

5.1.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

La única prueba fisicoquímica realizada al AS y a los aceites de soya irradiados, fue la medición de la viscosidad relativa a temperatura ambiente (20 - 21 °C), tomando como sustancia de referencia y disolvente a la acetona¹. En la Figura 5.1, se despliegan las viscosidades relativas de todos los compuestos sometidos a esta prueba.

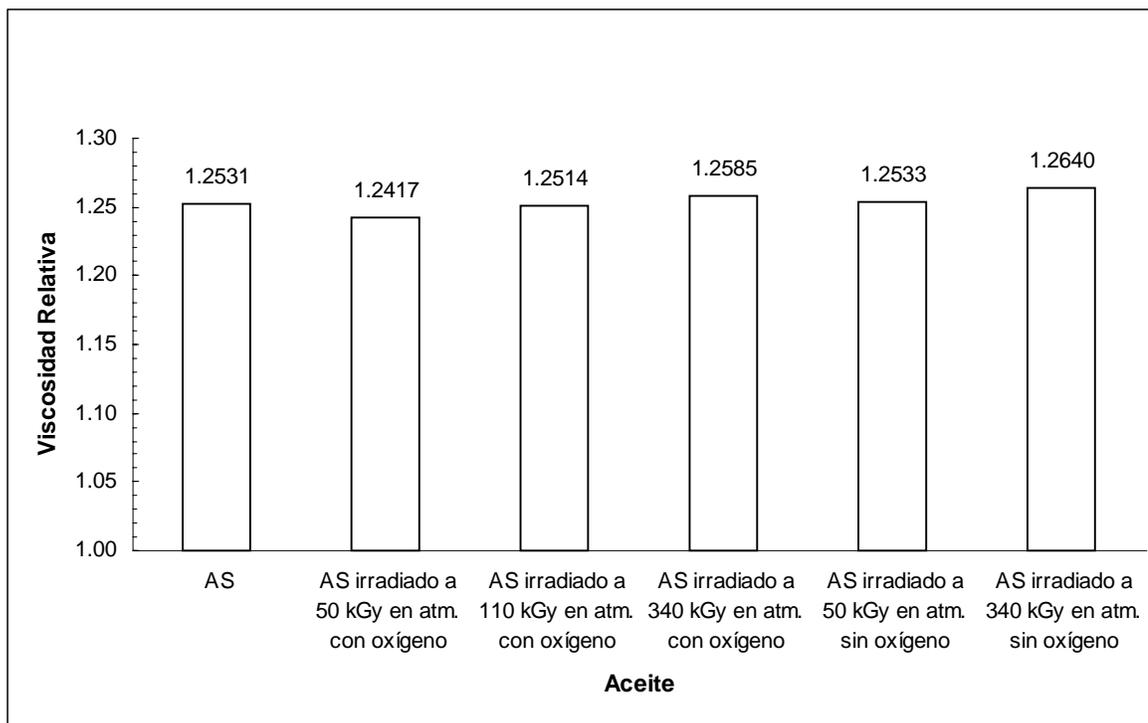


Figura 5.1 Viscosidad relativa del aceite de soya y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O₂

La información de la Figura 5.1 indica que el AS no presenta cambios significativos en su viscosidad relativa cuando se irradia a diferentes dosis en atmósfera con y sin O₂; por lo tanto, no polimeriza (mayor fricción entre las capas unimoleculares adyacentes de la solución, debido a que las macromoléculas son suficientemente grandes como para extenderse a través de estas capas), pero tampoco se degrada (descenso considerable de la viscosidad relativa) al ser irradiado a dosis tan elevadas como los 340 kGy.

¹ ORTEGA VARGAS, José Manuel: *Degradación de Aceite de Soya con H₂O₂/UV*, 2005, pp. 79-84

5.1.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

5.1.2.1 RMN

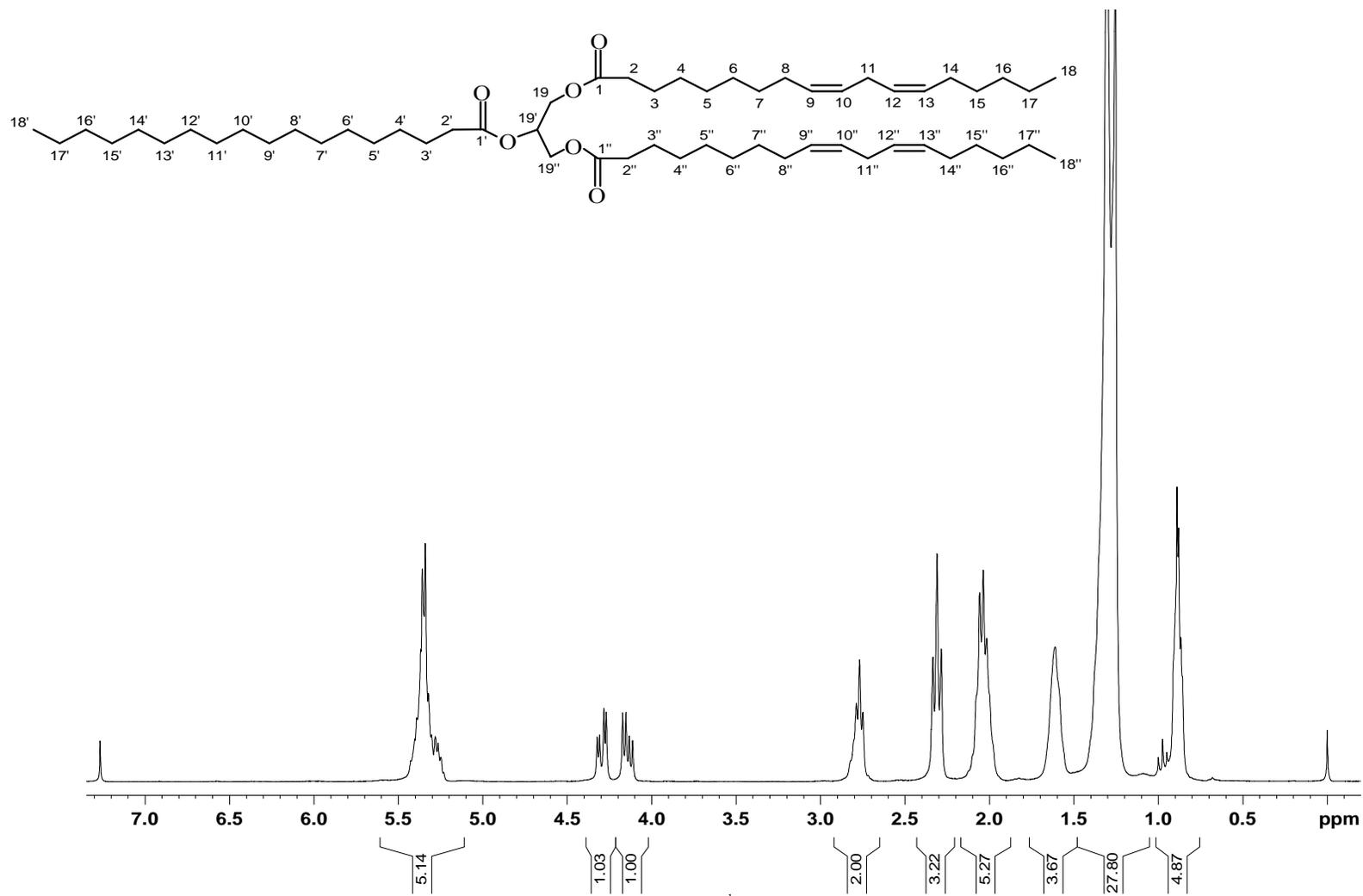


Figura 5.2 Espectro RMN ^1H del AS puro

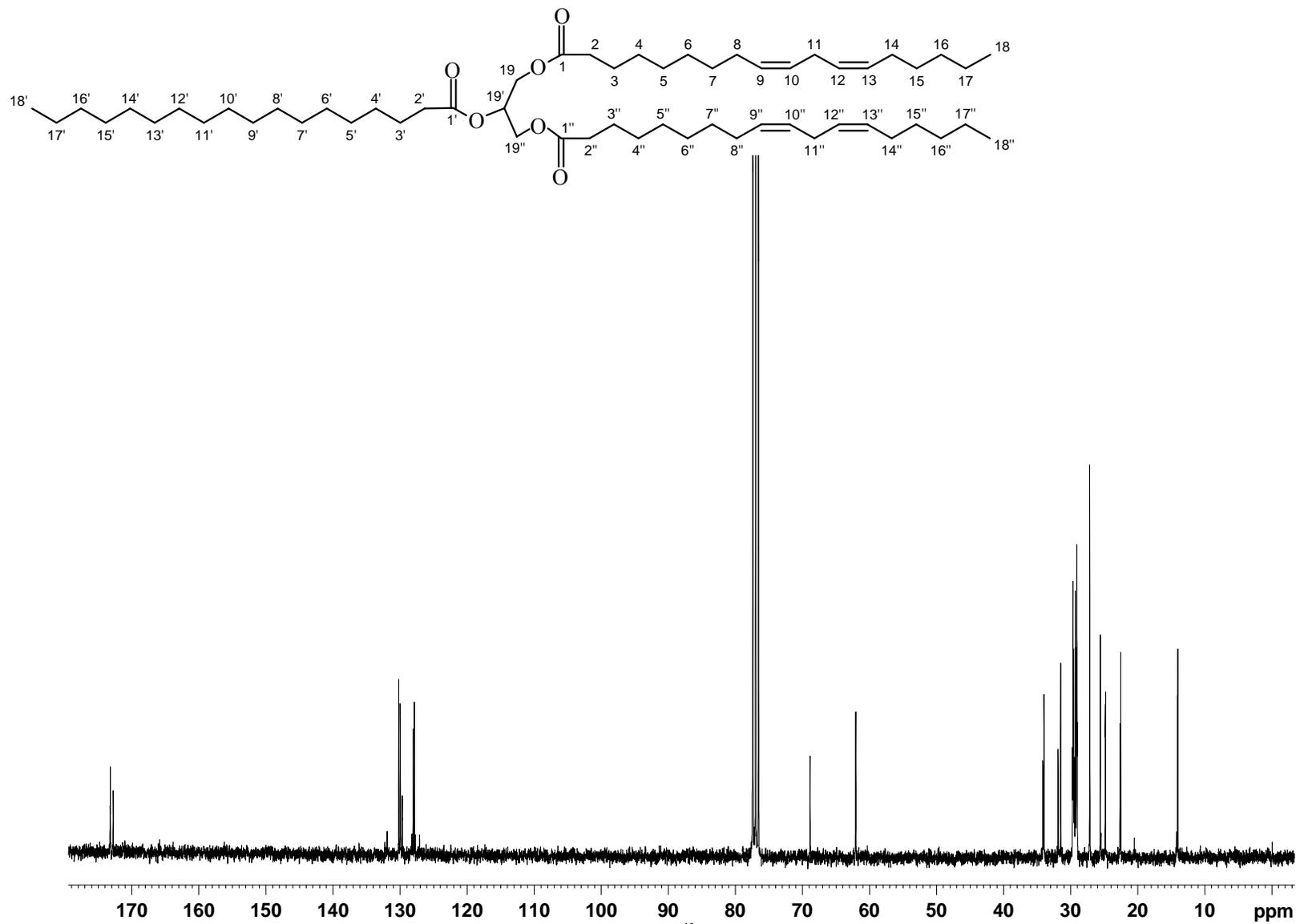
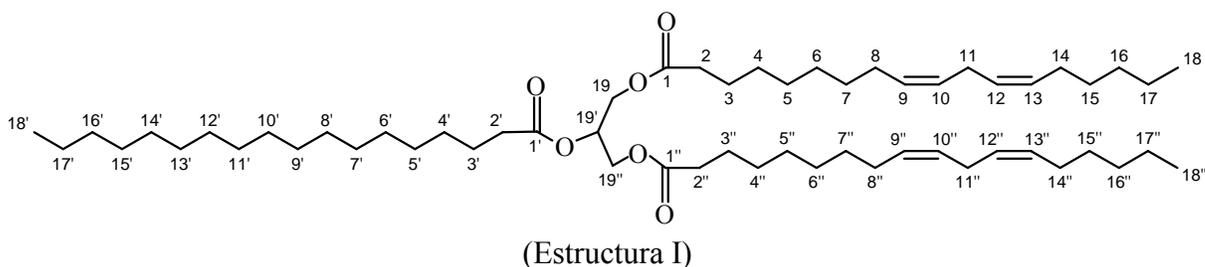


Figura 5.3 Espectro RMN ^{13}C del AS puro



RMN ^1H CDCl_3 δ (ppm): H18, H18' y H18'' (0.880, m, In = 9H); H4-H7, H15-H17, H4'-H17', H4''-H7'' y H15''-H17'' (1.279, m, In = 56H); H3, H3' y H3'' (1.611, m, In = 6H); H8, H14, H8'' y H14'' (2.037, sx, In = 8H); H2, H2' y H2'' (2.310, t, $J_{2,3} = 7.5$ Hz, $J_{2',3'} = 7.5$ Hz y $J_{2'',3''} = 7.5$ Hz, In = 6H); H11, H11'' (2.769, t, $J_{11,10} = 5.7$ Hz, $J_{11,12} = 5.7$ Hz, $J_{11'',10''} = 5.7$ Hz y $J_{11'',12''} = 5.7$ Hz, In = 4H); H19b y H19''b (4.143, dd, $J_{19b,19'} = 6.0$ Hz, $J_{19''b,19'} = 6.0$ Hz, $J_{19b,19a} = 11.85$ Hz y $J_{19''b,19''a} = 11.85$ Hz, In = 2H); H19a y H19''a (4.296, dd, $J_{19a,19'} = 4.2$ Hz, $J_{19''a,19'} = 4.2$ Hz, $J_{19a,19b} = 11.85$ Hz y $J_{19''a,19''b} = 11.85$ Hz, In = 2H); H19' (5.265, m, In = 1H); H9, H10, H12, H13, H9'', H10'', H12'' y H13'' (5.35, m, In = 8H).

RMN ^{13}C CDCl_3 δ (ppm): C18, C18' y C18'' (14.1); C3-C7, C15-C17, C3'-C17', C3''-C7'' y C15''-C17'' (22.6-29.8); C8, C14, C8'' y C14'' (31.5); C11 y C11'' (31.9); C2, C2' y C2'' (34.0); C19 y C19'' (62.1); C19' (68.9); C10 y C10'' (127.9); C12 y C12'' (128.1); C9 y C9'' (130); C13 y C13'' (130.2); C1' (172.8); C1 y C1'' (173.2).

La caracterización del AS por RMN de protón (^1H) y de carbono (^{13}C) fue en solución, utilizando cloroformo deuterado como disolvente. La estructura que se propone para el AS es la que tiene mayor apego con los espectros RMN ^1H y RMN ^{13}C , ya que no se debe ignorar que el AS se compone de ácidos grasos con longitudes de cadena de normalmente dieciocho átomos de carbono (esteárico, oleico, linoleico) esterificados con el glicerol, además los aceites naturales poseen en diminutas cantidades ácidos libres, que no son más que ácidos grasos sin estar unidos a la molécula de glicerol. Debido a lo anterior, la molécula encontrada del AS es una estructura promedio que puede variar en el número de insaturaciones en los ácidos grasos esterificados, con respecto a estructuras reportadas en fuentes bibliográficas.

La presencia de diez señales claramente visibles en el espectro RMN ^1H del AS que se muestra en la Figura 5.2, revela la existencia de diez tipos diferentes de protones en la molécula.

La señal que aparece a 0.0 ppm, es decir a la mayor intensidad de campo magnético con la apariencia de un simple pico, pertenece a los protones del tetrametilsilano (TMS) que es la sustancia de referencia interna del equipo. La señal con desplazamiento químico de 0.880 ppm en forma de multiplete, se debe a los protones H18, H18' y H18'' de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) localizados al final de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos esterificados, su

desplazamiento a campos magnéticos altos obedece a que experimentan protección diamagnética al carecer de un grupo vecino electronegativo.

La siguiente señal también es un multiplete (1.279 ppm), el número de protones equivalentes que revela su integración es de cincuenta y seis, y corresponde a los protones de los metilenos (-CH₂-) que están a lo largo de las cadenas de carbono en la molécula.

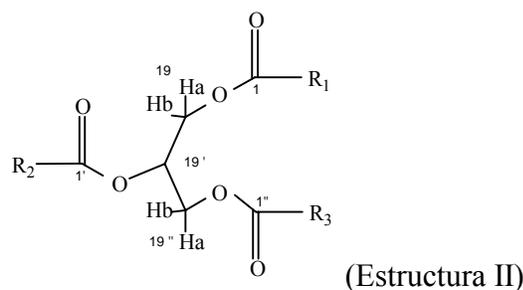
Los protones H₃, H₃' y H₃'' de los metilenos (-CH₂-) presentan una señal simple en 1.611 ppm, debido a que se encuentran en posición β a los grupos carbonilo (C=O), y por lo tanto en la zona de desprotección de éstos. La intensidad de su banda, dada por el área bajo la curva, es proporcional a seis protones.

La señal con desplazamiento químico de 2.037 ppm es de los protones H₈, H₁₄, H₈'' y H₁₄'' de los grupos metileno (-CH₂-) que están en posición α a carbonos con doble ligadura; es por ello que su desplazamiento aparece a campos magnéticos más bajos que los metilenos en sistemas saturados; para estos protones, la multiplicidad de su señal (sextuplete) es el resultado de la interacción de sus momentos magnéticos con dos tipos diferentes de protones, siguiendo la regla (2nI+1)(2n'I+1).

La siguiente señal representa los protones equivalentes H₂, H₂' y H₂'' de los metilenos (-CH₂-) en posición α a los carbonilos; a diferencia de los protones H₃, H₃' y H₃'', su desplazamiento químico (2.310 ppm) a campos magnéticos más bajos está relacionado con la mayor cercanía a la zona de desprotección de los carbonilos, su señal que claramente es un triplete, se origina por la interacción de los momentos magnéticos de estos protones con dos núcleos equivalentes de tipo diferente al suyo, respetando la regla (2nI+1), la distancia entre los picos, J, del triplete es de 7.5 Hz, por lo que se trata de protones acoplados en un enlace sencillo carbono-carbono con rotación libre.

El triplete cuya J es de 5.7 Hz y desplazamiento químico de 2.769 ppm, corresponde a los protones H₁₁ y H₁₁'' de los grupos metileno (-CH₂-) posicionados entre carbonos con doble ligadura, lo anterior se ratifica por el valor de la constante de acoplamiento de su señal, indicando que interaccionan con dos protones equivalentes alojados en carbonos con hibridación sp²; claramente, la integración de esta banda supone la presencia de cuatro hidrógenos repartidos a lo largo de la molécula en dos grupos metileno.

Para continuar con el análisis de las señales posteriores, es necesario amplificar un segmento de la molécula del AS propuesta en la Estructura I, el segmento es el que se presenta en la Estructura II.



Aunque los protones unidos al carbono número 19 aparentan ser equivalentes, el espectro RMN ^1H refleja lo contrario, y lo mismo sucede con los protones del carbono 19'', pues la presencia de un grupo vecino electronegativo como el oxígeno modifica su entorno magnético. Debido a la simetría de la molécula, se puede establecer que los protones H19a y H19''a son equivalentes, así como los protones H19b y H19''b. En teoría, los protones H19a, H19b y H19' forman un sistema ABC², al igual que los protones H19''a, H19''b y H19', es decir, acoplamiento de tres núcleos no equivalentes con un espectro que presenta doce señales; en el caso de los protones H19a o H19''a y H19b o H19''b, sus cuatro señales correspondientes se identifican plenamente en el espectro de la Figura 5.2, no así las señales que pertenecen al protón H19', debido a que su desplazamiento químico hace que tengan un traslape con otra señal cuyo desplazamiento está en el mismo intervalo.

El doble de dobles que aparece a 4.143 ppm pertenece a los protones H19b y H19''b, su desplazamiento responde a la presencia de un grupo electronegativo (oxígeno) vecino al carbono donde se encuentran dichos protones; esta señal presenta dos constantes de acoplamiento, indicando que los protones H19b y H19''b interactúan con dos tipos diferentes de protones. El valor de $J = 6.0$ Hz indica la interacción, a tres ligaduras de distancia, de protones en un enlace sencillo carbono-carbono; mientras tanto, el valor de $J = 11.85$ Hz lo hace para protones situados en un mismo átomo de carbono (posición gem).

La siguiente señal que aparece en el espectro RMN ^1H del AS también es un doble de dobles, pero su desplazamiento químico es a un campo magnético menor que la señal anterior, es decir a 4.296 ppm, y corresponde a los protones H19a y H19''a, que por cuestiones estructurales respecto al oxígeno, tienen mayor desprotección electrónica que la experimentada por los protones H19b y H19''b. El valor de la integración de esta señal es proporcional a dos protones, y sus constantes de acoplamiento (J 's) son 4.2 Hz para la interacción de protones en carbonos adyacentes, y 11.85 Hz para hidrógenos magnéticamente acoplados en un mismo átomo de carbono.

El multiplete de 5.265 ppm es del protón H19' del grupo metino (CH) que se encuentra en el carbono central del glicerol, el traslape con una señal de otro tipo diferente de protones no hizo posible calcular las constantes de acoplamiento (J 's) de esta señal, que en teoría debería de ser un doble de dobles como se vio a detalle en la explicación anterior.

Finalmente, los protones vinílicos H9, H10, H12, H13, H9'', H10'', H12'' y H13'' aparecen como una banda de área relativa de ocho hidrógenos a 5.35 ppm, el desplazamiento es porque el movimiento de los electrones π (π) genera un campo magnético inducido que se opone al campo aplicado en la parte media del doble enlace, pero los protones vinílicos están en la periferia de este campo, donde el campo inducido refuerza al externo, resultando un efecto de protección paramagnética. En el AS, los protones vinílicos forman un sistema ABX₂³ (llámese A y B a cualquiera de los protones que se encuentran en átomos de carbono con doble ligadura y X₂ a los protones de un grupo metileno en posición α a la doble ligadura); por lo tanto, para cada uno se espera dos señales triples; sin embargo, debido a que su desplazamiento químico

² JOSEPH-NATAN, Pedro y Eduardo Díaz: *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno*, 1993, pp. 22-23

³ Ibidem. pp. 30-33

es prácticamente igual, hay un traslape de señales que impide identificar la multiplicidad de la banda (multiplete).

Una forma de complementar la información adquirida sobre el esqueleto de la estructura del AS a través de la resonancia magnética nuclear del protón (RMN ^1H), es determinar los entornos magnéticos de los átomos de carbono utilizando la resonancia magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C), cabe mencionar que el isótopo ^{13}C de una muestra esta presente en 1 % del total de los átomos de carbono, por lo tanto, la RMN ^{13}C es menos sensible que la correspondiente del ^1H . Los desplazamientos químicos del carbono son de quince a veinte veces mayores que los correspondientes para el protón, lo cual no es sorprendente porque el átomo de carbono está en un átomo más cercano a un grupo protector o desprotector que un hidrógeno unido a él.

El espectro RMN ^{13}C del AS (Figura 5.3), indica la presencia de un amplio número de carbonos no equivalentes; sin embargo, es muy difícil asignar con exactitud los carbonos de los grupos metilénicos (-CH₂-), a excepción de aquellos que se encuentran en posición α a un doble enlace, un grupo carbonilo o un elemento electronegativo, e incluso, metilenos entre un par de dobles ligaduras. Según la interpretación del espectro RMN ^{13}C del AS, se pueden observar claramente trece tipos de carbonos que a continuación se mencionan de manera breve.

La señal a 14.1 ppm es de los carbonos equivalentes C18, C18' y C18'' de los grupos metilo (-CH₃) localizados al final de las cadenas alifáticas; posteriormente, están todos los carbonos de los grupos metileno (-CH₂-) que no se encuentran relativamente cerca de algún grupo desprotector, su intervalo al que presentan resonancia va desde 22.6 a 29.8 ppm.

Los carbonos C8, C14, C8'' y C14'' de los grupos metileno (-CH₂-) situados en posición α a una doble ligadura, presentan señal a 31.5 ppm debido a que se encuentran en la zona de desprotección del doble enlace.

La siguiente señal es la de carbonos que pertenecen a los grupos metilénicos C11 y C11'' (-CH₂-), su desplazamiento químico es de 31.9 ppm, es decir a campos magnéticos más bajos que los núcleos anteriores, porque están en la zona de desprotección de dos dobles ligaduras.

La señal que aparece a 34.0 ppm corresponde a los carbonos C2, C2' y C2'', su desplazamiento a campos magnéticos menores que el resto de los grupos metileno, es a consecuencia de la ubicación tan inmediata de estos carbonos a la zona de desprotección de los carbonilos que forman parte de la estructura (posición α respecto a los carbonilos).

Los carbonos C19 y C19'' son equivalentes ya que pertenecen a grupos metileno (-CH₂-) en posición α a un elemento electronegativo (oxígeno), es por ello que su señal de absorción aparece a 62.1 ppm; sin embargo, el carbono C19' del grupo metino (CH) también esta en posición α a un átomo de oxígeno y su desplazamiento químico es de 68.9 ppm, por lo que podría haber incertidumbre sobre la asignación entre estas dos señales, la respuesta a este problema esta en el área bajo la curva de cada una de ellas, pues como se sabe esta área es proporcional al número de átomos de hidrógeno enlazados con el núcleo de carbono bajo

estudio, y por lo que se puede observar en el espectro de la Figura 5.3, la señal asignada a los carbonos C19 y C19'' tiene mayor intensidad que la asignada al carbono C19'.

La señal con desplazamiento químico de 127.9 ppm pertenece a los carbonos vinílicos C10 y C10'', ya que están en la zona de desprotección directa de sus dobles enlaces, pero también están localizados en posición β con otros carbonos con hibridación sp^2 (C12 y C12''). Los carbonos vinílicos C12 y C12'' tienen ambientes magnéticos muy parecidos a los carbonos C10 y C10'', por lo tanto, su señal aparece a la intensidad de campo magnético que corresponde a 128.1 ppm. Los carbonos vinílicos C9 y C9'' solamente están en la zona de desprotección de sus dobles enlaces; por ello, su señal está a un campo magnético más bajo que los carbonos analizados con anterioridad (130 ppm). La señal que muestra un desplazamiento químico de 130.2 ppm se debe a los carbonos C13 y C13'', que comparten en cierto modo el mismo ambiente magnético de los carbonos C9 y C9''.

El carbono C1' que integra al grupo carbonilo de la cadena central tiene una señal con desplazamiento químico de 172.8 ppm, la desprotección que sufre este núcleo de carbono no solo es producto de tener a un elemento electronegativo como vecino, sino que también influye su ubicación en la zona de desprotección del doble enlace carbono-oxígeno. Finalmente, la señal que aparece a 173.2 ppm, corresponde a los carbonos C1 y C1'' que experimentan aproximadamente el mismo ambiente magnético que el carbono C1', es decir, desprotección paramagnética causada por un átomo de oxígeno y un doble enlace carbono-oxígeno.

El espectro RMN ^{13}C del AS, confirmó la presencia de grupos carbonilo en la estructura de la molécula; de la misma forma, comprobó la existencia de las insaturaciones del aceite, identificándose cuatro tipos de carbonos con hibridación sp^2 (átomos de carbono con dobles ligaduras).

También se caracterizó por RMN tres productos obtenidos por la irradiación del AS a diferentes dosis en atmósfera con O_2 . En el caso de los aceites de soya irradiados a 50 y 110 kGy, se notó que sus espectros RMN 1H son idénticos al espectro RMN 1H del AS no irradiado (Figura 5.2); por lo tanto, las moléculas que se proponen para estos productos son exactamente las mismas que la molécula presentada en la Estructura I. El espectro RMN 1H del AS irradiado a 340 kGy, también es el mismo que el espectro RMN 1H del AS no irradiado (Figura 5.2) y los espectros RMN 1H de los aceites de soya irradiados a 50 y 110 kGy, por lo que la Estructura I, de nueva cuenta, es la que mejor se ajusta a este producto.

Al observar que la interpretación de los espectros RMN 1H de los aceites de soya irradiados en atmósfera con O_2 a 50, 110 y 340 kGy proponen la Estructura I (molécula del AS no irradiado), no fue necesario realizar las pruebas RMN ^{13}C de estos productos.

En resumen, el paso de la radiación gamma a través del AS no modifica su estructura, específicamente sus insaturaciones carbono-carbono, donde probablemente estas pudieran experimentar ruptura de los enlaces π (π) y generar radicales libres que promovieran su polimerización.

5.1.2.2 RPE

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) fueron obtenidos a las siguientes condiciones de análisis en el equipo.

Tabla 5.1 Condiciones de análisis en el equipo para la resonancia paramagnética electrónica

CONDICIONES DE ANÁLISIS	
Parámetro	Valor
Intervalo de barrido	400 X 10 ⁰ G
Constante de tiempo	3 s
Amplitud modulada	2 X 10 ⁰ G
Ganancia	4 X 10 ⁴
Potencia de la microonda	10 mW
Valor medio del campo	3300 G
Tiempo de barrido	8 min
Frecuencia modulada	1 X 10 ⁴ Hz
Temperatura	Ambiente
Frecuencia de la microonda	9.5 GHz

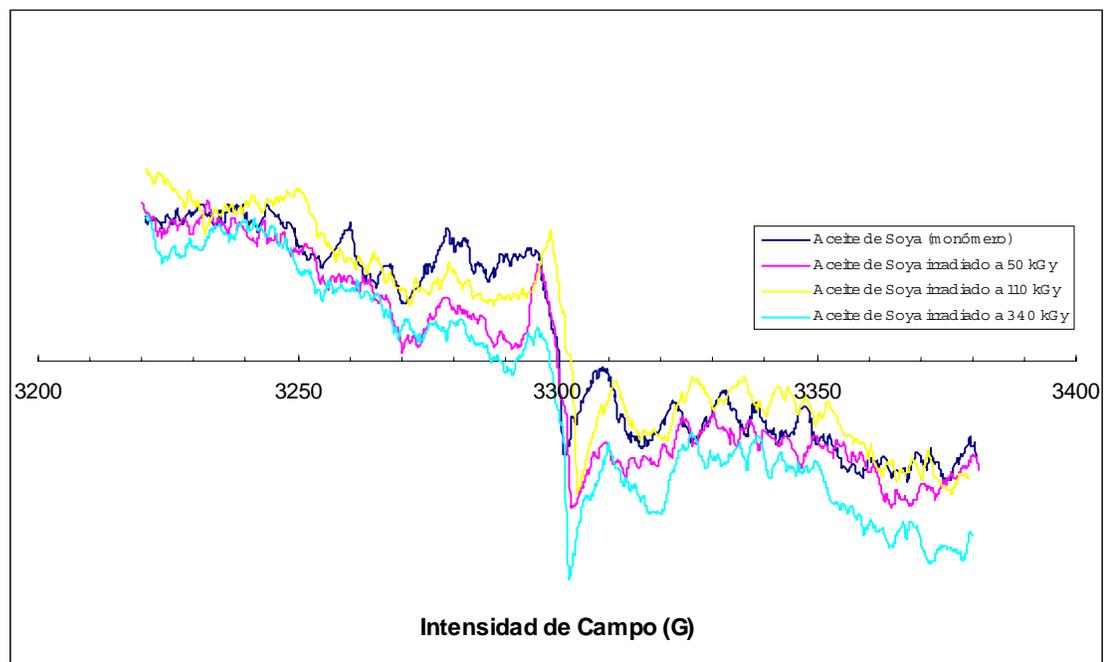
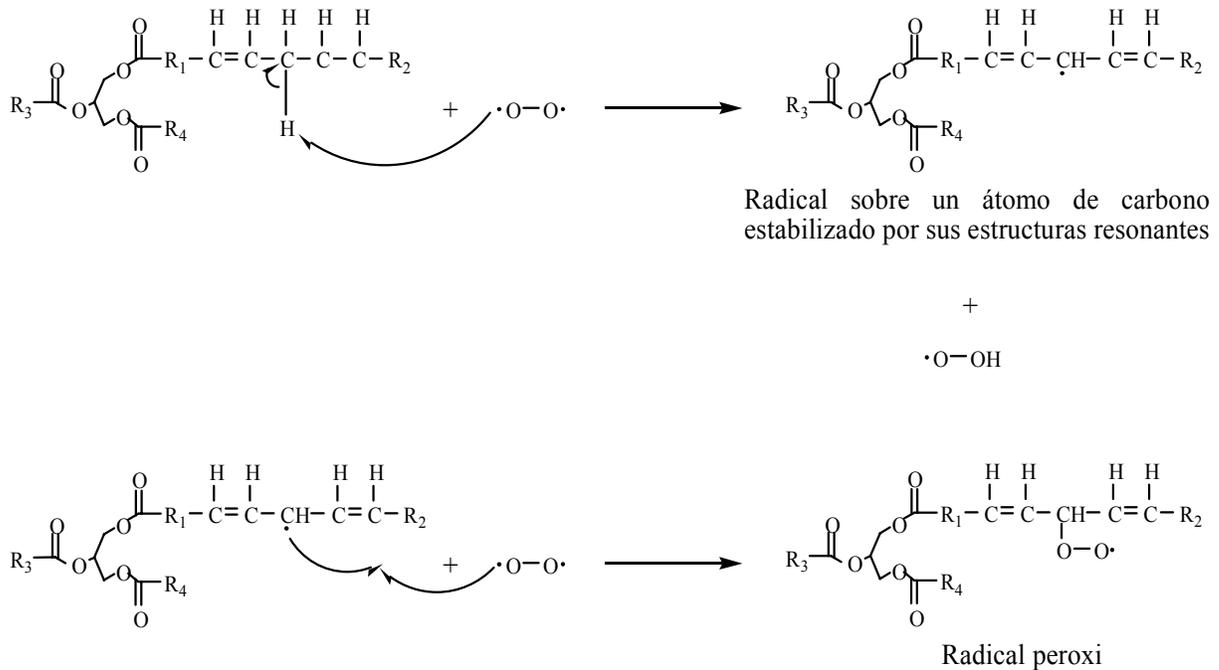


Figura 5.4 Espectros RPE del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O₂

El AS es un compuesto que únicamente tiene átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno; por lo que las señales que aparecen en su espectro RPE solamente pertenecen a fragmentos moleculares orgánicos que poseen un número impar de electrones (electrones desapareados), es decir, radicales libres.

En los espectros RPE del AS y de los aceites de soya irradiados (Figura 5.4), se observa que todos tienen la misma señal simple (sin líneas bien definidas) en aproximadamente 3300 G; esta señal corresponde al electrón desapareado del radical peroxi (COO·) formado en el paso

inicial del proceso de auto-oxidación que sufre de manera natural el AS; sin embargo, debido a que éste proceso es muy lento y requiere de ciertas condiciones de reacción como por ejemplo un agente oxidante (H_2O_2) no presente cuando el AS es puro, la concentración de radicales es extremadamente baja; por lo tanto, el equipo debe operar con una ganancia muy grande para que el radical peroxi ($COO\cdot$) sea perceptible en los espectros, pero al mismo tiempo disminuyendo la resolución de estos debido al ruido. A continuación se muestra el primer paso de la auto-oxidación del AS y la formación del radical peroxi (Reacción 1) identificado por RPE.



Reacción (1)

En el radical peroxi ($COO\cdot$), el electrón desapareado no interacciona con un núcleo que presente momento magnético; pues el ^{16}O , que es el isótopo de oxígeno de mayor abundancia en la naturaleza no tiene asignado ningún espín nuclear; no obstante, el ^{17}O tiene un espín nuclear de 5/2, pero la abundancia de los átomos de oxígeno de este isótopo en una muestra es de 0.0037 %, y en consecuencia prácticamente indetectable. Como resultado de lo anterior, el electrón desapareado del radical peroxi carece de una estructura espectral hiperfina.

La irradiación en atmósfera con O_2 del AS a 50, 110 y 340 kGy, no provoca la creación de otro tipo de radicales libres diferentes a los que de manera espontánea están presentes en el AS, es decir, los radicales peroxi ($COO\cdot$); por lo tanto, no hay ruptura en los enlaces carbono-carbono del AS.

Después que el radical peroxi ($COO\cdot$) se forma en el AS, continúa una reacción lenta de propagación donde se forman hidroperóxidos y peróxidos, estos compuestos son el principio de una serie de reacciones que experimenta el aceite, consideradas en la química de alimentos como reacciones de degradación o descomposición.

5.1.2.3 IR-FT

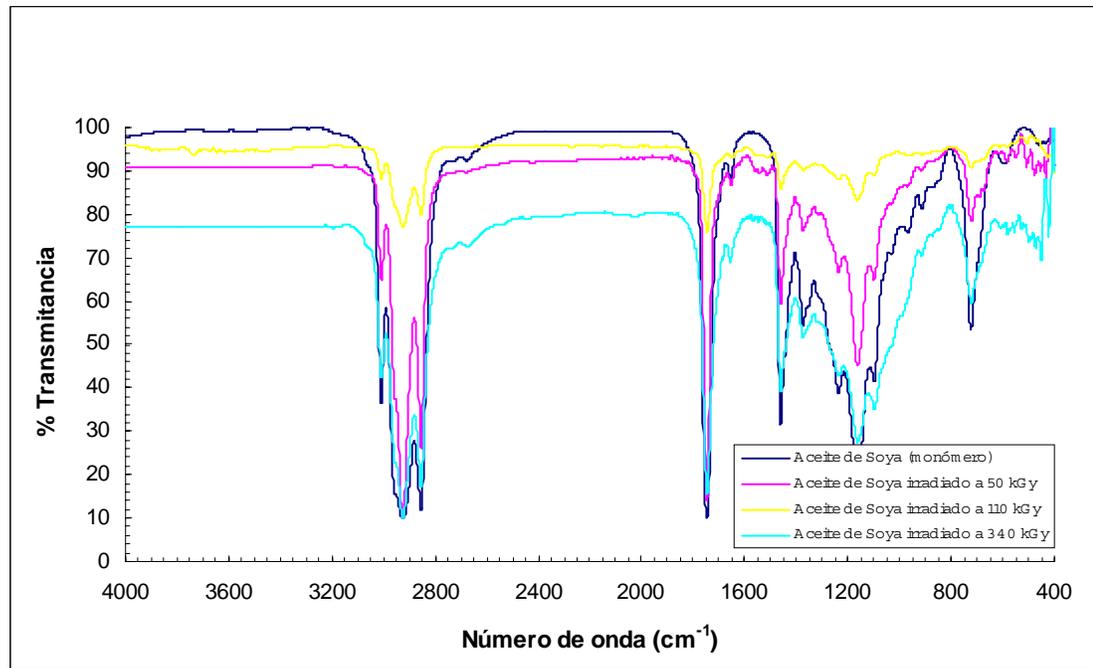


Figura 5.5 Espectros IR-FT del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O₂

Tabla 5.2 Interpretación del espectro IR-FT del AS

ESPECTRO IR-FT DEL AS	
Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3015	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo =CH ó =C-H
2930	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo -CH ₃
2855	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno en cadenas alifáticas -CH ₂ -
1745	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno del grupo carbonilo C=O
1650	Absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono del grupo C=C (isómero cis)
1460	Absorción de vibración por deformación de tijera en el plano, característica de los metilenos -CH ₂ - Absorción de vibración por deformación anti-simétrica del metilo -CH ₃ * Traslape de señales
1375	Absorción de vibración por deformación simétrica del metilo -CH ₃
1240, 1170 y 1100	Absorción de vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono en ésteres
720	Absorción de vibración por deformación de oscilación en las cadenas metilénicas -(CH ₂) _n - Absorción de vibración por deformación fuera del plano carbono-hidrógeno del grupo CH=CH en alquenos disustituídos (isómero cis) * Traslape de señales

Mediante los espectros IR-FT del AS y los aceites de soya irradiados, se comprueba que el efecto de la radiación gamma a diferentes dosis no promueve la eliminación de los dobles enlaces en la molécula. Como se puede observar en la Figura 5.5, las bandas a 3015 cm⁻¹, que corresponden a la vibración por estiramiento carbono-hidrógeno en carbonos con hibridación

sp^2 , y las bandas a 1650 cm^{-1} , características de la vibración por estiramiento carbono-carbono con hibridación sp^2 , permanecen intactas en todos los aceites. Por otro lado, el grupo carbonilo (C=O) de la molécula del AS no presenta alteración alguna tras la irradiación, ya que en todos los espectros IR-FT (Figura 5.5) no existe variación para las bandas intensas que aparecen en 1745 cm^{-1} , junto con las bandas en la zona dactilar a $1240, 1170$ y 1100 cm^{-1} , correspondientes a la vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono.

La presencia de la señal a 1460 cm^{-1} en el AS y en todos los aceites irradiados, no solamente puede ser atribuida a la vibración por deformación de tijera en el plano característica de los metilenos (-CH₂-), sino que también a la vibración por deformación anti-simétrica de los metilos (-CH₃), ya que comparten la misma frecuencia de absorción en el infrarrojo. De igual manera, la banda en 720 cm^{-1} corresponde a una vibración por deformación de las cadenas metilénicas -(CH₂)_n-, y también a una vibración por deformación fuera del plano carbono-hidrógeno en alquenos disustituídos (CH=CH) en geometría cis; es por ello que, en los dos casos las bandas posiblemente están sobrepuestas haciendo difícil su identificación.

5.1.2.4 UV-Vis

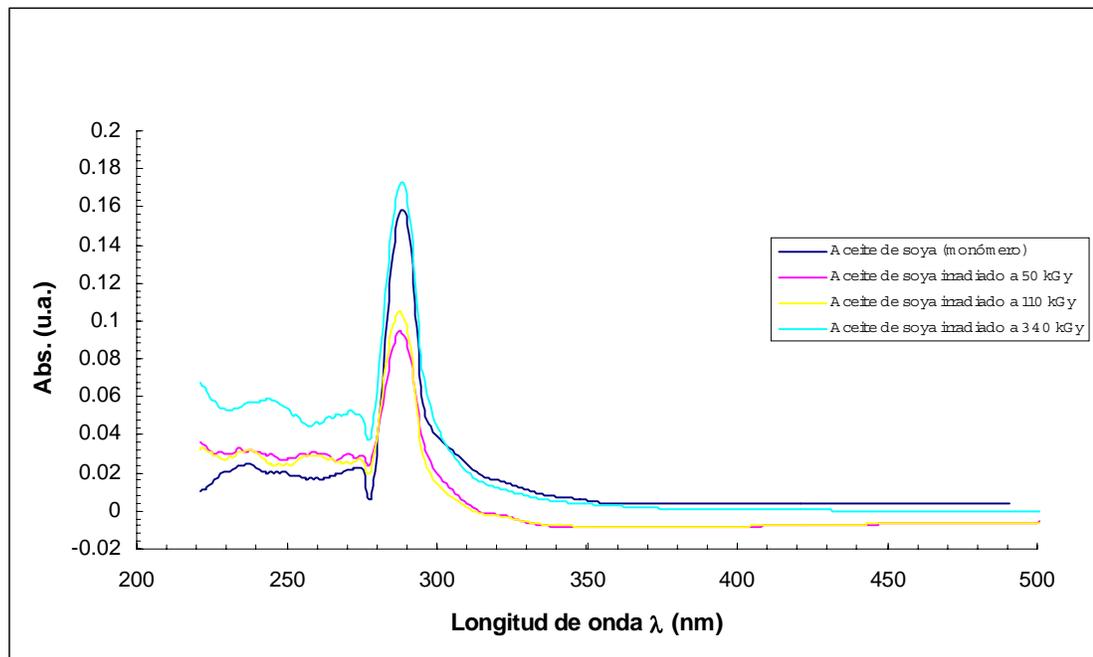


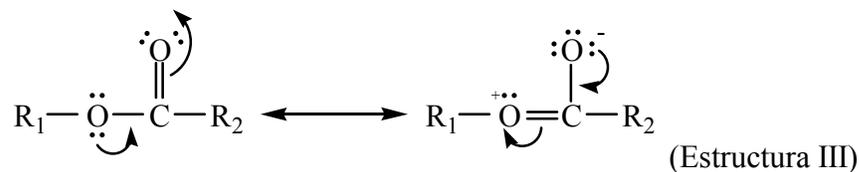
Figura 5.6 Espectros UV-Vis del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O₂

Tabla 5.3 Información de los espectros UV-Vis del AS y aceites de soya irradiados a diferentes dosis en atmósfera con O₂

ESPECTROS UV-Vis DEL AS	
Muestra	λ max (nm)
Aceite de soya*	288.5
AS irradiado a 50 kGy*	288
AS irradiado a 110 kGy*	288
AS irradiado a 340 kGy*	288

* Disuelto en xileno

Los espectros UV-Vis del AS y los aceites de soya irradiados (Figura 5.6) tienen la misma banda de absorción en aproximadamente 288 nm; por lo tanto, el paso de la radiación gamma a través del AS no altera al cromóforo (grupo funcional que suministra los orbitales π y se convierte en un centro absorbente insaturado) que genera dicha banda. El cromóforo al que se hace referencia, son los grupos carbonilo (C=O) de los ácidos grasos unidos al glicerol, cuya banda de absorción es provocada por una transición $n \rightarrow \pi^*$ (orbital lleno de no enlace al orbital pi excitado vacío de anti-enlace), involucrando la promoción de un electrón del orbital de no-enlace del oxígeno a un orbital π de anti-enlace asociado con todo el grupo carbonilo. Como en este caso los carbonilos pertenecen a grupos éster, los oxígenos donan densidad electrónica por conjugación a los grupos carbonilo (Estructura III), y de esta manera desplazan sus picos hacia longitudes de ondas un poco mayores.



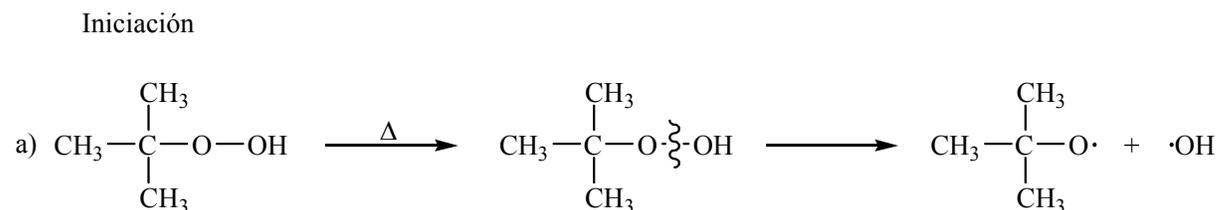
En el AS hay otro tipo de cromóforo, es decir los dobles enlaces carbono-carbono de los ácidos grasos, su banda de absorción se encuentran en la región UV lejano (< 200 nm) por una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ (orbital pi lleno de enlace al orbital pi vacío de anti-enlace), no observable en los espectros UV-Vis de la Figura 5.6. Lo anterior lleva a pensar en dos posibilidades, la primera es que la molécula de AS y todas las moléculas de los aceites de soya irradiados solo tienen una insaturación por cada ácido graso unido al glicerol; o bien la segunda, si los ácidos grasos tienen más de una insaturación, estas no están conjugadas, ya que la conjugación ocasionaría en la banda de absorción un desplazamiento a longitudes de onda mayores (posiblemente registrable en los espectros UV-Vis de la Figura 5.6). Según la molécula del AS propuesta por RMN (Estructura I) y los presentes resultados, los ácidos no tienen conjugación entre sus dobles enlaces carbono-carbono.

5.2 ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO

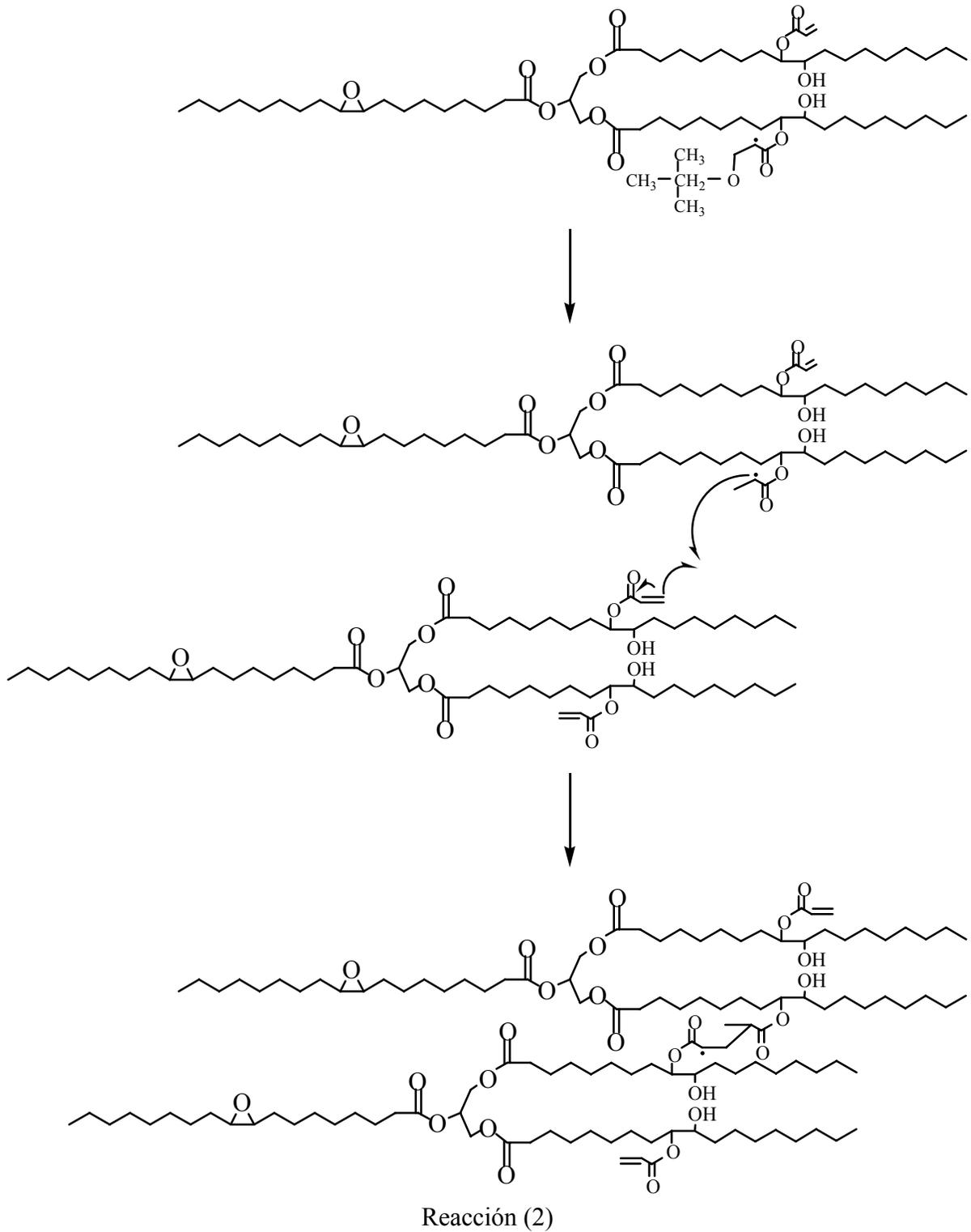
5.2.1 POLIMERIZACIÓN INICIADA TÉRMICAMENTE

5.2.1.1 SÍNTESIS

El polímero de ASEA se obtuvo mediante una polimerización vía radicales libres, utilizando un iniciador térmico de reacción (hidroperóxido de ter-butilo). A continuación en la Reacción 2, se ilustran dos de las etapas del mecanismo de polimerización.



Propagación



La Figura 5.7 muestra el polímero de ASEA sintetizado en atmósfera con O₂.



Figura 5.7 Polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA en atmósfera con O₂

El polímero que fue sintetizado en atmósfera sin O₂, tiene un aspecto físico muy parecido al polímero de la Figura 5.7.

5.2.1.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

5.2.1.2.1 Rendimiento de Reacción

El rendimiento de reacción de la polimerización iniciada térmicamente del ASEA en atmósfera con O₂ o sin O₂, es de alrededor del 80 % utilizando como disolvente al xileno, y de 81 % cuando se usa acetato de butilo, esto indica que el disolvente no es un factor importante para el cálculo del rendimiento.

5.2.1.2.2 Solubilidad

Las pruebas de solubilidad del ASEA polimerizado se realizaron en los siguientes disolventes: Nonano, acetona, xileno, THF, alcohol bencílico, heptano, ciclo hexano, N,N dimetil formamida, octanol, acetato de butilo y tolueno a temperatura ambiente (20 - 21 °C), y a temperaturas cercanas al punto de ebullición de cada disolvente en particular. Los resultados mostraron que el polímero es totalmente insoluble.

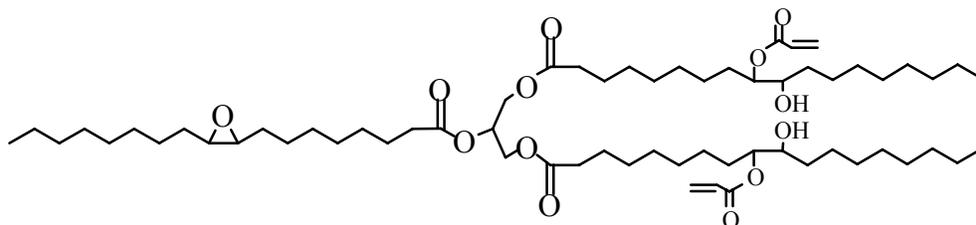
La complejidad de la estructura del polímero, permite que sea insoluble en una gran cantidad de disolventes tanto polares como no polares. La única observación importante de estas pruebas de solubilidad, es que el polímero se hincha con bastante facilidad en xileno, inclusive a temperatura ambiente.

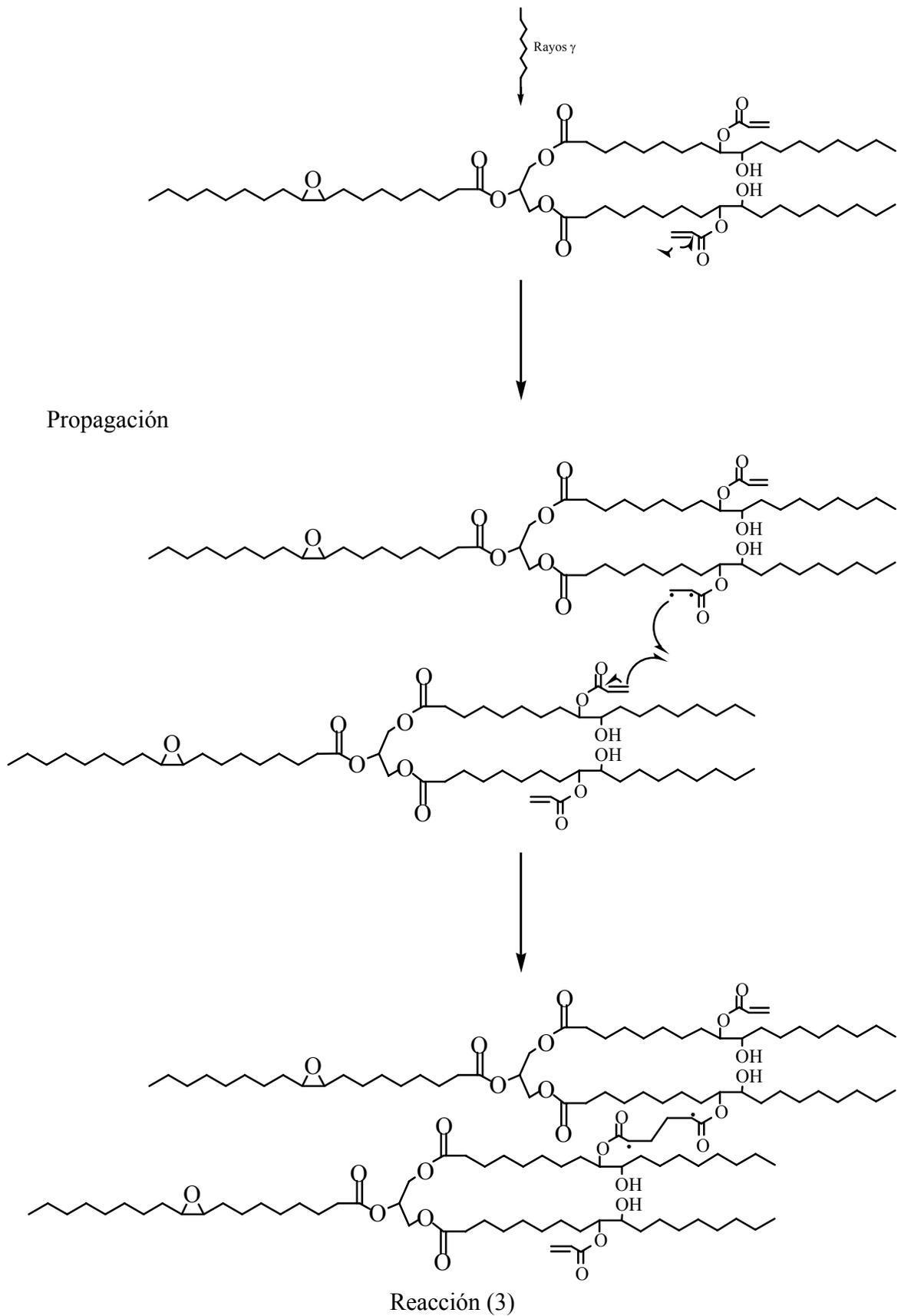
5.2.2 POLIMERIZACIÓN INICIADA POR RADIACIÓN GAMMA

5.2.2.1 SÍNTESIS

El polímero de ASEA se obtuvo mediante una polimerización por crecimiento de cadena vía radicales libres, utilizando la energía de la radiación gamma como iniciador (Reacción 3)

Iniciación





Todos los polímeros obtenidos a partir de la irradiación del ASEA a diferentes dosis tienen la misma apariencia física; por lo tanto, en la Figura 5.8 solo se muestran dos de ellos. Claramente, los productos de la polimerización iniciada térmicamente del ASEA son muy diferentes a los de la polimerización iniciada por radiación gamma, ya que en el primer caso se tienen pequeños sólidos, y en el segundo se tienen sólidos con la forma de los envases donde se llevaron a cabo las reacciones.

A continuación se presentan los polímeros sintetizados a partir de la irradiación del ASEA en atmósfera con y sin O₂.

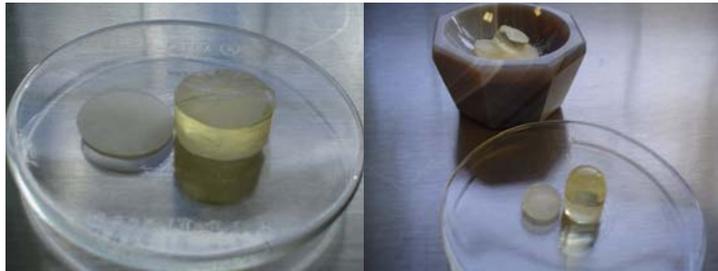


Figura 5.8 Polímeros obtenidos por la polimerización iniciada por radiación del ASEA. ASEA irradiado a 73.3 kGy en atmósfera con O₂ (izquierda). ASEA irradiado a 24.4 kGy en atmósfera sin O₂ (derecha)

5.2.2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

5.2.2.2.1 Rendimiento de Reacción

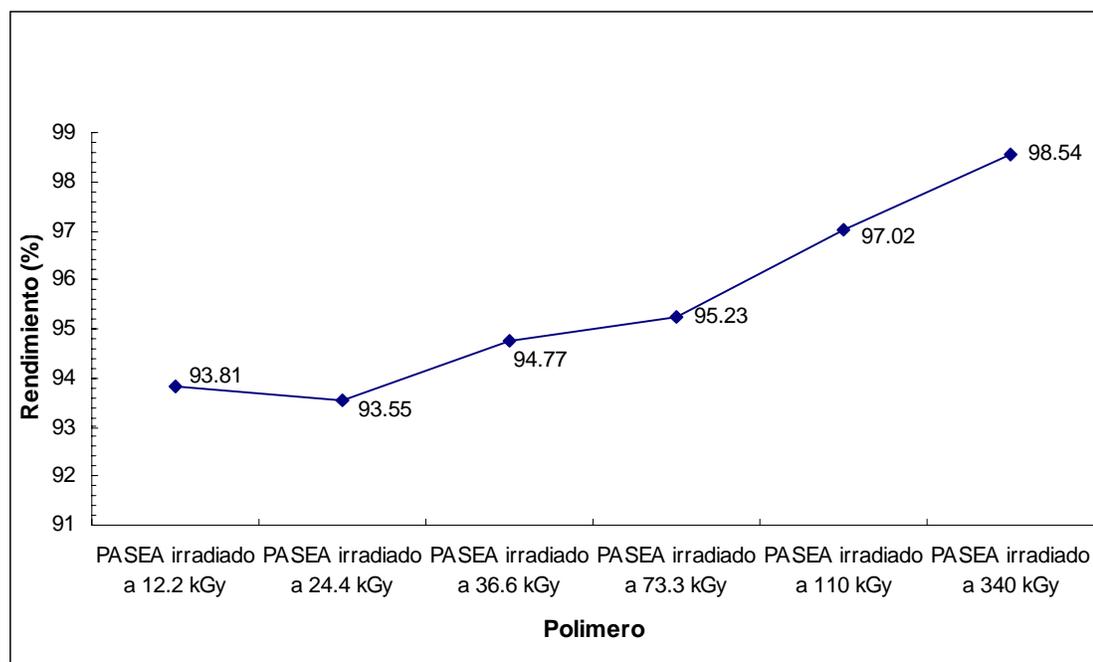


Figura 5.9 Rendimientos de reacción de los polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O₂

En el caso de la mezcla ASEA-iniciador térmico (hidroperóxido de ter-butilo) irradiada a 110 kGy, el cálculo en el rendimiento de reacción fue 79.49 %. Los datos de la Figura 5.9 señalan

que la polimerización iniciada por radiación gamma del ASEA, tiene mayores rendimientos de reacción que su polimerización iniciada térmicamente, aún a la menor dosis (12.2 kGy).

5.2.2.2.2 Solubilidad

Nonano, acetona, xileno, THF, alcohol bencílico, heptano, ciclo hexano, N,N dimetil formamida, octanol, acetato de butilo y tolueno, fueron los disolventes en los que se analizó, a diferentes temperaturas, la solubilidad de los polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA, siendo completamente insolubles a consecuencia de sus elevados grados de reticulación y de la complejidad en sus estructuras moleculares. Cabe mencionar que los polímeros fueron fácilmente hinchados en xileno a temperatura ambiente.

5.2.2.3 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

5.2.2.3.1 RMN

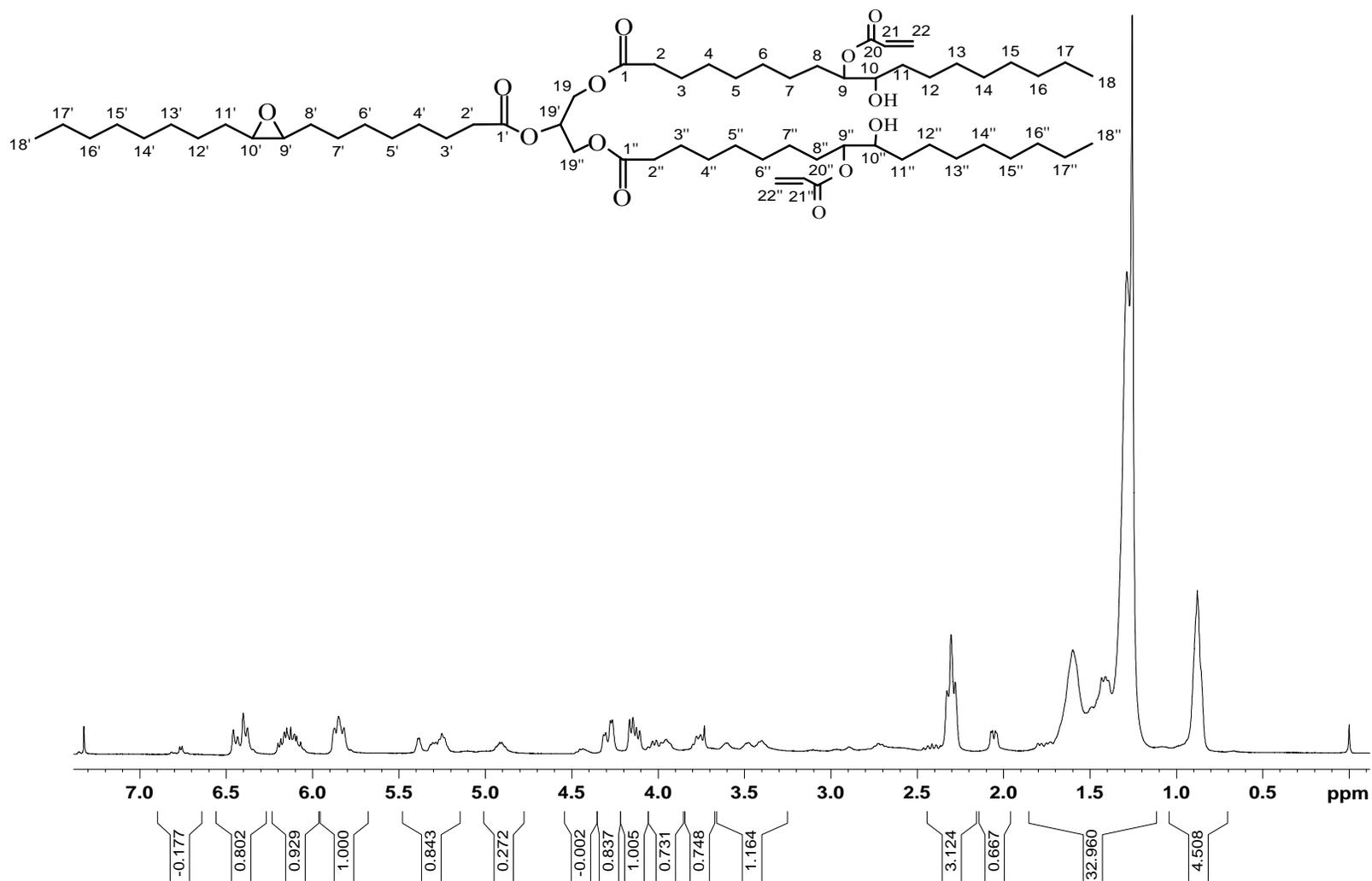


Figura 5.10 Espectro RMN ^1H del ASEA puro

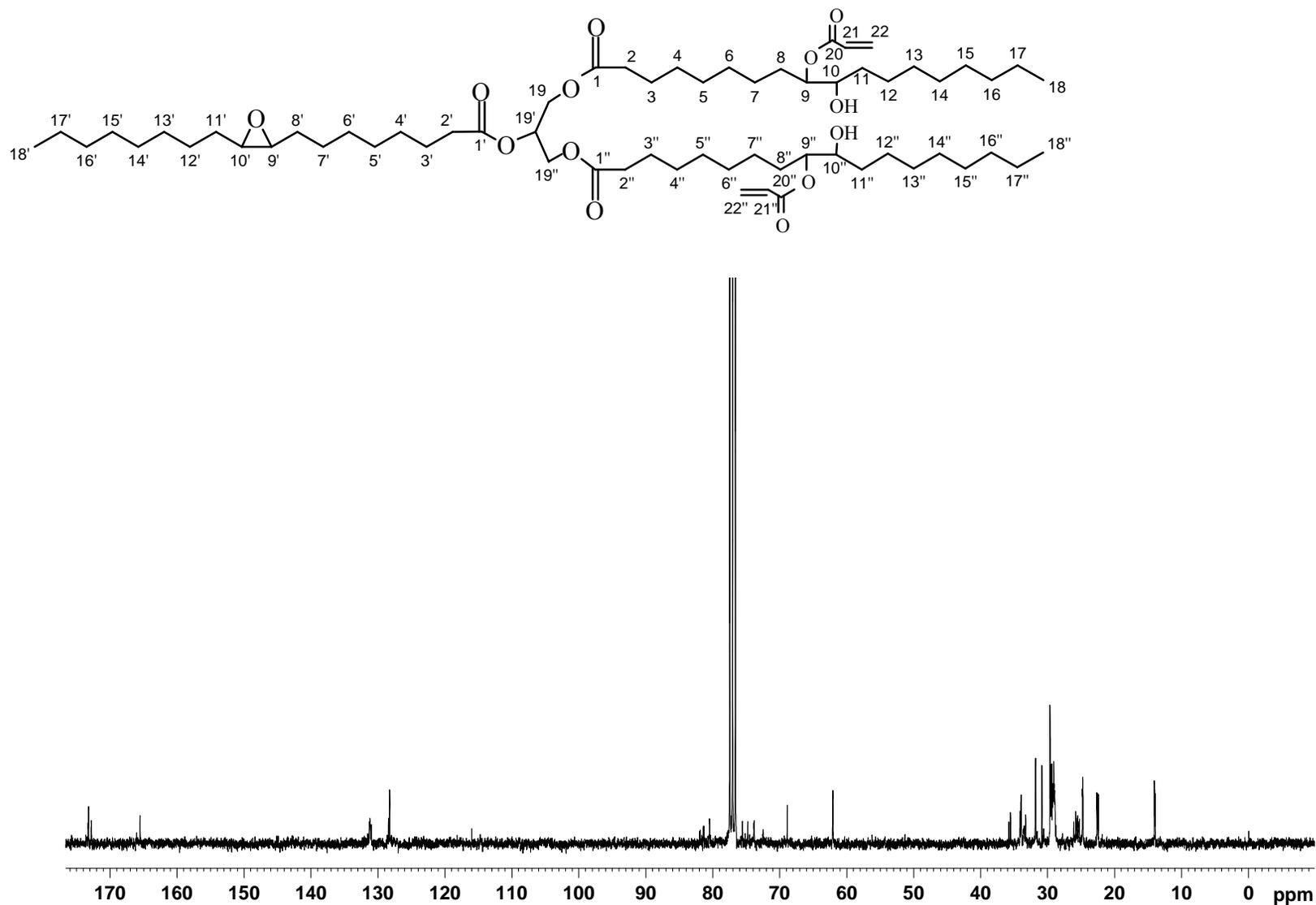
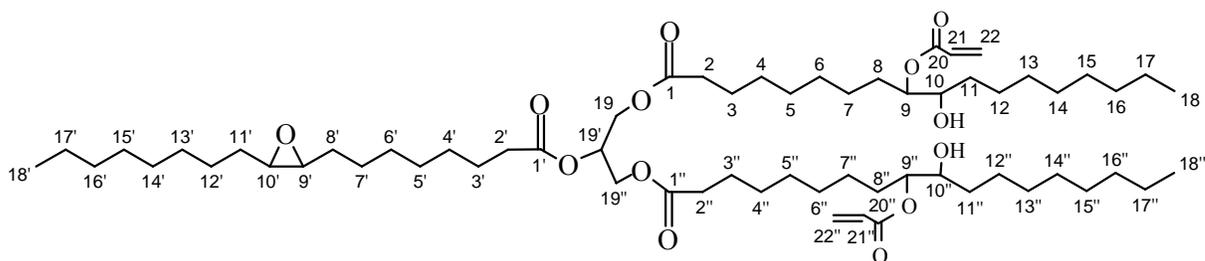


Figura 5.11 Espectro RMN ^{13}C del ASEA puro



(Estructura IV)

RMN ^1H CDCl_3 y DMSO δ (ppm): H18, H18' y H18'' (0.879, m, $I_n = 9\text{H}$); H3-H7, H12-H17, H3'-H7', H12'-H17', H3''-H7'' y H12''-H17'' (1.287, m, $I_n = 66\text{H}$); H2, H2' y H2'' (2.305, t, $J_{2,3} = 7.2$ Hz, $J_{2',3'} = 7.2$ Hz, $J_{2'',3''} = 7.2$ Hz, $I_n = 6\text{H}$); H10' (3.401, q, $I_n = 1\text{H}$); H9' (3.476, q, $I_n = 1\text{H}$); H10 y H10'' (3.755, m, $I_n = 2\text{H}$); H9 y H9'' (4.012, m, $I_n = 2\text{H}$); H19b y H19''b (4.137, dd, $J_{19b,19'} = 5.7$ Hz, $J_{19b,19a} = 11.76$ Hz, $J_{19''b,19'} = 5.7$ Hz y $J_{19''b,19''a} = 11.76$ Hz, $I_n = 2\text{H}$); H19a y H19''a (4.291, dd, $J_{19a,19'} = 3.6$ Hz, $J_{19a,19b} = 11.76$ Hz, $J_{19''a,19'} = 3.6$ Hz y $J_{19''a,19''b} = 11.76$ Hz, $I_n = 2\text{H}$); H19' (5.287, m, $I_n = 1\text{H}$); H22b y H22''b (5.851, dd, $J_{22b,21} = 9.6$ Hz, $J_{22''b,21''} = 9.6$ Hz, $J_{22b,22a} = 7.5$ Hz y $J_{22''b,22''a} = 7.5$ Hz, $I_n = 2\text{H}$); H21 y H21'' (6.139, m, $I_n = 2\text{H}$); H22a y H22''a (6.416, dd, $J_{22a,21} = 17.2$ Hz, $J_{22''a,21''} = 17.2$ Hz, $J_{22a,22b} = 7.5$ Hz y $J_{22''a,22''b} = 7.5$ Hz, $I_n = 2\text{H}$).

RMN ^{13}C CDCl_3 y DMSO δ (ppm): C18, C18' y C18'' (14.03); C3-C7, C12-C17, C3'-C7', C12'-C17', C3''-C7'' y C12''-C17'' (22.6-29.6); C8 y C8'' (29.7); C8' y C11' (30.9); C11 y C11'' (31.9); C2, C2' y C2'' (34.0); C19 y C19'' (62.1); C19' (68.9); C9' y C10' (73.8); C10 y C10'' (74.77); C9 y C9'' (80.5); C21 y C21'' (128.3); C22 y C22'' (131.2); C20 y C20'' (165.5); C1' (172.8); C1 y C1'' (173.2).

La caracterización del ASEA por medio de las técnicas espectroscópicas de la RMN ^1H y la RMN ^{13}C se hizo en solución, utilizando como disolventes al CDCl_3 y en menor proporción al DMSO. La estructura propuesta del ASEA en esta investigación es una promedia, ya que como se recuerda el AS es una mezcla de ácidos grasos, y si a esto se añade la complejidad de la molécula del ASEA, una interpretación exacta de los espectros es complicada.

En el espectro RMN ^1H del ASEA, se encontraron señales que no fueron relacionadas con ningún protón en la molécula propuesta (Estructura IV); por lo tanto, en éste espectro no se asigna un número definido de señales como en el caso del espectro RMN ^1H del AS (diez señales).

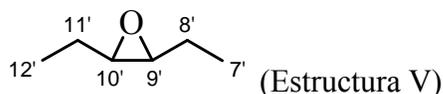
El multiplete con desplazamiento químico de 0.879 ppm y área bajo la curva de nueve hidrógenos, es de los protones H18, H18' y H18'' de los grupos metilo (CH_3 -) que están al

final de las cadenas alifáticas. El desplazamiento a campos magnéticos altos de este tipo de protones es porque no tienen grupos vecinos que disminuyan su densidad electrónica; y en consecuencia, experimentan protección diamagnética.

El multiplete con desplazamiento químico de 1.287 ppm y área bajo la curva de sesenta y seis hidrógenos, es de la mayoría de los protones metilénicos (-CH₂-) que conforman las cadenas alifáticas.

El triplete con una $J = 7.2$ Hz, desplazamiento químico de 2.305 ppm y área bajo la curva de seis hidrógenos, es de los protones metilénicos (-CH₂-) H₂, H₂' y H₂'' que están en posición α a los grupos carbonilo (C=O) de los ácidos grasos esterificados con el glicerol; estos protones a parte de estar desprotegidos paramagnéticamente, interactúan sus momentos magnéticos con dos protones equivalentes de tipo diferente al suyo. El valor de la constante de acoplamiento de esta señal, establece que los protones H₂, H₂' y H₂'', y los protones con los cuales se desdoblan, están localizados en carbonos adyacentes unidos por un enlace sencillo con rotación libre.

Las siguientes señales corresponden a los protones H₁₀' y H₉'; sin embargo, antes de describir sus características, es necesario estudiar detalladamente el entorno que rodea a estos protones; para tal efecto, se muestra un segmento de la molécula propuesta en la Estructura I (Estructura V)



Los desplazamientos químicos del protón H₁₀' y del protón H₉' son muy similares, ya que ambos están unidos a átomos de carbono que forman parte de un éter cíclico de tres miembros (grupo oxirano), y por lo tanto, sufren de la misma desprotección paramagnética del átomo de oxígeno. El protón H₁₀' forma parte de un sistema ABX₂⁴ (A es el protón H₁₀', B es el protón H₉' y X₂ son los protones H₁₁' del grupo metileno en posición α al anillo epóxido), en el que dos protones no equivalentes (AB) interactúan con dos protones equivalentes (X₂), originando un par de señales triples para el protón A, otro par de señales triples para el protón B, y dos señales dobles para los protones X₂. Cuando la constante de acoplamiento entre A y B es semejante a las constantes entre A y los protones X₂, y B y los protones X₂, la multiplicidad de los protones A y B se altera aparentemente, ya que las señales triples de cada protón se superponen parcialmente y originan una señal quintuple o cuádruple.

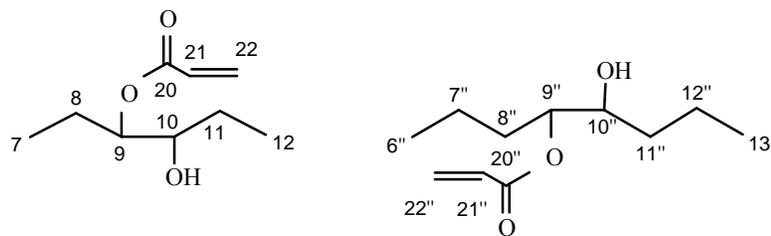
El protón H₉' también es parte de un sistema ABX₂ (A es el protón H₉', B es el protón H₁₀' y X₂ son los protones H₈' del otro grupo metileno en posición α al anillo epóxido), por lo que sus señales tendrán los arreglos propios de éste sistema.

El cuádruple al que es difícil determinar su constante de acoplamiento por la debilidad de sus señales, con desplazamiento químico de 3.401 ppm y área bajo la curva de un hidrógeno, es del protón metínico (CH) H₁₀'; así mismo, el cuádruple con desplazamiento químico de

⁴ Idem.

3.476 ppm y área bajo la curva de un hidrógeno, corresponde al protón H9' del otro grupo metino (CH).

Otro tipo de protones que hay en la molécula, pero que también integran sistemas ABX₂⁵, son los protones H9, H9'', H10 y H10'', los cuales se muestran en los siguientes segmentos de la molécula propuesta (Estructura VI).



(Estructura VI)

El multiplete con desplazamiento químico de 3.755 ppm y área bajo la curva de dos hidrógenos, es de los protones metínicos H10 y H10'', estos protones presentan resonancia a campos magnéticos bajos, debido a que la electronegatividad del oxígeno en los grupos hidroxilo les resta densidad electrónica.

El multiplete con desplazamiento químico de 4.012 ppm y área bajo la curva de dos hidrógenos, es de los protones H9 y H9'' que están alojados en los átomos de carbono donde se enlazan los grupos acrilato, el desplazamiento de éste tipo de protones a campos magnéticos de menor intensidad, es por la desprotección paramagnética que sufren debido a la proximidad que tienen con los átomos de oxígeno.

De la misma manera como sucede en el AS (Estructura II), los protones H19a o H19''a, H19b o H19''b y el protón H19' del ASEA forman un sistema ABC⁶ entre ellos; en consecuencia, el número de señales de estos tres tipos de protones teóricamente es doce. El doble de dobles con desplazamiento químico de 4.137 ppm y área bajo la curva de dos hidrógenos, es de los protones metilénicos (-CH₂-) H19b y H19''b, las dos constantes de acoplamiento que presenta esta señal indican que estos protones están acoplados magnéticamente con dos protones de diferente tipo, el valor de J = 5.7 Hz representa el desdoblamiento espín-espín entre el protón H19b o H19''b y el protón H19', ubicados en átomos de carbono adyacentes unidos por un enlace sencillo; por otro lado, el valor de J = 11.76 Hz indica el desdoblamiento entre protones geminales, es decir entre los protones H19b y H19a, o H19''b y H19''a.

El doble de dobles con desplazamiento químico de 4.291 ppm y área bajo la curva de dos hidrógenos, es de los protones H19a y H19''a, la posición de estos protones hace más intenso el efecto de desprotección paramagnética del oxígeno, dando como resultado que resuenen a una intensidad de campo magnético menor que los protones H19b y H19''b. Las dos constantes de acoplamiento de esta señal indican que los protones H19a o H19''a interaccionan sus momentos magnéticos con dos protones no equivalentes, el valor de J = 3.6 Hz pertenece al acoplamiento entre protones de carbonos adyacentes unidos por un enlace

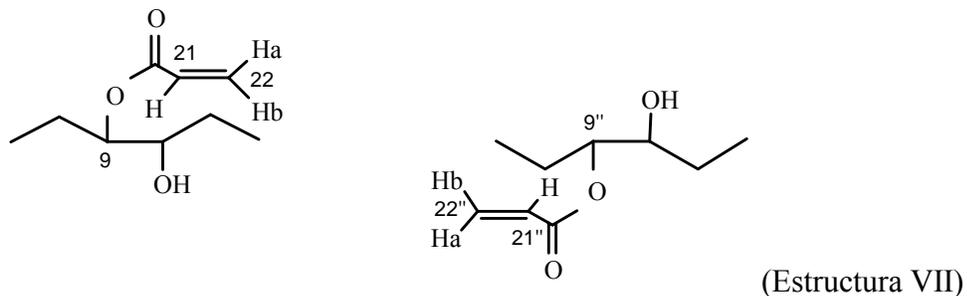
⁵ Idem.

⁶ Ibidem. pp. 22-23

sencillo, es decir entre el protón H19a o H19''a y el protón H19', el valor de $J = 11.76$ Hz comprueba el desdoblamiento entre los protones H19a y H19b, o H19''a y H19''b, separados a dos enlaces de distancia (protones geminales).

El multiplete con desplazamiento químico de 5.287 ppm y área bajo la curva de un hidrógeno, es del protón H19' del grupo metino (CH) central en el glicerol esterificado, la señal esperada para éste protón es un doble de dobles, ya que forma parte de un sistema ABC⁷; sin embargo, en el espectro de la Figura 5.10 es difícil determinar la multiplicidad de esta señal.

Las tres señales que aparecen a las menores intensidades de campo magnéticos en el espectro RMN ¹H del ASEA, pertenecen a sus protones vinílicos (Estructura VII).



Los protones H21, H22a y H22b, así como los protones H21'', H22''a y H22''b, forman un sistema ABX⁸ en el que tres protones no equivalentes interactúan y presentan doce señales. El doble de dobles con desplazamiento químico de 5.851 ppm y área bajo la curva de dos hidrógenos, es de los protones H22b y H22''b de los metilenos terminales (=CH₂) en los grupos acrilato, estos protones interactúan sus momentos magnéticos con dos protones de diferente tipo y tienen dos constantes de acoplamiento; el valor de $J = 9.6$ Hz corresponde al desdoblamiento entre los protones H22b y H21, pero también entre los protones H22''b y H21'', que están en una misma doble ligadura y guardan una posición cis entre ellos; el valor de $J = 7.5$ Hz es del desdoblamiento entre los protones H22b y H22a, o H22''b y H22''a, situados en un mismo átomo de carbono (geminales) con hibridación sp².

El multiplete con desplazamiento químico de 6.139 ppm y área bajo la curva de dos hidrógenos, es de los protones H21 y H21'', estos protones resuenan a una intensidad de campo magnético bajo, debido a que los carbonos a los que se encuentran unidos tienen doble ligadura y están en posición α a los carbonilos (C=O) de los grupos acrilato.

El doble de dobles con desplazamiento químico de 6.416 ppm y área bajo la curva de dos hidrógenos, corresponde a los protones H22a y H22''a de los metilenos terminales (=CH₂) en los grupos acrilato, el desplazamiento de estos protones se debe a su ubicación en la zona de desprotección de la doble ligadura (desprotección paramagnética), y las dos constantes de acoplamiento que presenta esta señal, son producto de las interacciones de estos protones con dos protones no equivalentes, el valor de $J = 17.2$ Hz indica el desdoblamiento espín-espín entre los protones vinílicos H22a y H21, o H22''a y H21'', que mantienen una posición trans

⁷ Idem.

⁸ Idem.

entre ellos; finalmente, el valor de $J = 7.5$ Hz indica la interacción entre los protones geminales H22a y H22b, o H22''a y H22''b.

La complejidad de la estructura molecular del ASEA provoca que su espectro RMN ^{13}C , mostrado en la Figura 5.11, tenga un mayor número de señales que el correspondiente del AS. Es difícil identificar todos los carbonos metilénicos ($-\text{CH}_2-$) que conforman las cadenas alifáticas del ASEA, ya que resuenan a campos magnéticos muy similares, a excepción de aquellos que tienen como vecinos a grupos desprotectores; por ello, es complicado establecer claramente el número de carbonos no equivalentes que hay en el ASEA. Según la interpretación hecha, son plenamente identificables dieciséis átomos de carbono diferentes, considerando algunos metilenos ($-\text{CH}_2-$) como de un solo tipo, y a continuación se describen brevemente.

La señal con desplazamiento químico de 14.03 ppm, es de los carbonos C18, C18' y C18'' que están al final de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos, el desplazamiento de la señal a campo magnético alto, es porque estos carbonos tienen como vecinos a metilenos ($-\text{CH}_2-$) que no son grupos atractores de electrones.

El conjunto de señales con desplazamientos químicos de 22.6 a 29.6 ppm, corresponde a los carbonos metilénicos que forman las cadenas alifáticas, y que no tienen grupos desprotectores próximos.

La señal con desplazamiento químico de 29.7 ppm, es de los carbonos C8 y C8'' de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) en posición α a los carbonos donde están unidos los acrilatos, por lo que sufren desprotección paramagnética a dos ligaduras de distancia de los átomos de oxígeno.

La señal con desplazamiento químico de 30.9 ppm, es de los carbonos equivalentes C8' y C11', ya que mantienen posición α al mismo anillo epóxido y tienen iguales substituyentes (grupos metileno).

La señal con desplazamiento químico de 31.9 ppm, pertenece a los carbonos metilénicos ($-\text{CH}_2-$) C11 y C11'' que están ubicados en posición α a los carbonos que enlazan a los grupos hidroxilo, en consecuencia, sufren el efecto desprotector de los átomos de oxígeno a dos ligaduras de distancia.

La señal con desplazamiento químico de 34.0 ppm, es de los carbonos C2, C2' y C2'', el desplazamiento de estos núcleos es porque se encuentran en la zona de desprotección de los carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) de los ácidos grasos esterificados, por lo que experimentan desprotección paramagnética.

La señal con desplazamiento químico de 62.1 ppm, es de los carbonos C19 y C19'' que están desprotegidos electrónicamente por los átomos de oxígeno que tienen como vecinos. Por otro lado, la señal con desplazamiento químico de 68.9 ppm, es del carbono C19', que de manera similar a los carbonos C19 y C19'', tiene como vecino a un átomo electronegativo, provocando que su resonancia se desplace a una intensidad de campo magnético de menor magnitud.

La señal con desplazamiento químico de 73.8 ppm, es de los carbonos C9' y C10' que integran al único grupo epoxido de la molécula, el desplazamiento de estos núcleos es similar, porque están desprotegidos paramagnéticamente por el mismo átomo de oxígeno.

La siguiente señal con desplazamiento químico de 74.77 ppm, es de los carbonos C10 y C10'' de los grupos metino, estos núcleos presentan este desplazamiento, debido a que están desprotegidos electrónicamente por los grupos hidroxilo (HO-) a los cuales se encuentran enlazados.

La siguiente señal con desplazamiento químico de 80.5 ppm, es de los carbonos equivalentes C9 y C9'', que son los átomos donde se encuentran unidos los oxígenos de los grupos acrilato, y por consiguiente experimentan desprotección paramagnética.

La señal con desplazamiento químico de 128.3 ppm, pertenece a los carbonos vinílicos C21 y C21'', estos núcleos resuenan a campos magnéticos de baja intensidad, porque están en la zona de desprotección de sus dobles enlaces; además, están en posición α a los carbonos que integran los carbonilos de los grupos acrilato. La señal con desplazamiento químico de 131.2 ppm, es de los carbonos metilénicos terminales ($=CH_2$) C22 y C22'' de los acrilatos, su desplazamiento se debe a que únicamente se encuentran en la zona de desprotección de sus dobles ligaduras, y por lo tanto, tienen ambientes magnéticos diferentes a los también carbonos vinílicos C21 y C21''.

La señal con desplazamiento químico de 165.5 ppm, representa los carbonos C20 y C20'' que integran a los carbonilos (C=O) de los dos grupos acrilato en la estructura, estos carbonos ven afectados sus entornos magnéticos tanto por los oxígenos a los cuales se unen, como por su posición α a carbonos vinílicos, lo que hace más fácil su distinción con los carbonos de los carbonilos de los ácidos grasos.

Las últimas señales que se observan son la del carbono C1', con desplazamiento químico de 172.8 ppm, y la de los carbonos C1 y C1'', cuyo desplazamiento es de 173.2 ppm; la razón por la que estos núcleos resuenan a campos magnéticos de baja intensidad, es porque tienen como grupos próximos a átomos electronegativos que les restan densidad electrónica.

Con ayuda de la RMN ^{13}C , se pudo comprobar la existencia de los dos tipos de grupos carbonilo que tiene el ASEA; además, fue posible verificar la presencia de los carbonos con doble ligadura en los grupos acrilato (Estructura IV).

A continuación en la Figura 5.12 y la Figura 5.13, se muestran los espectros RMN ^{13}C de los polímeros obtenidos a partir de la irradiación del ASEA a 12.2 y 340 kGy en atmósfera con O_2 .

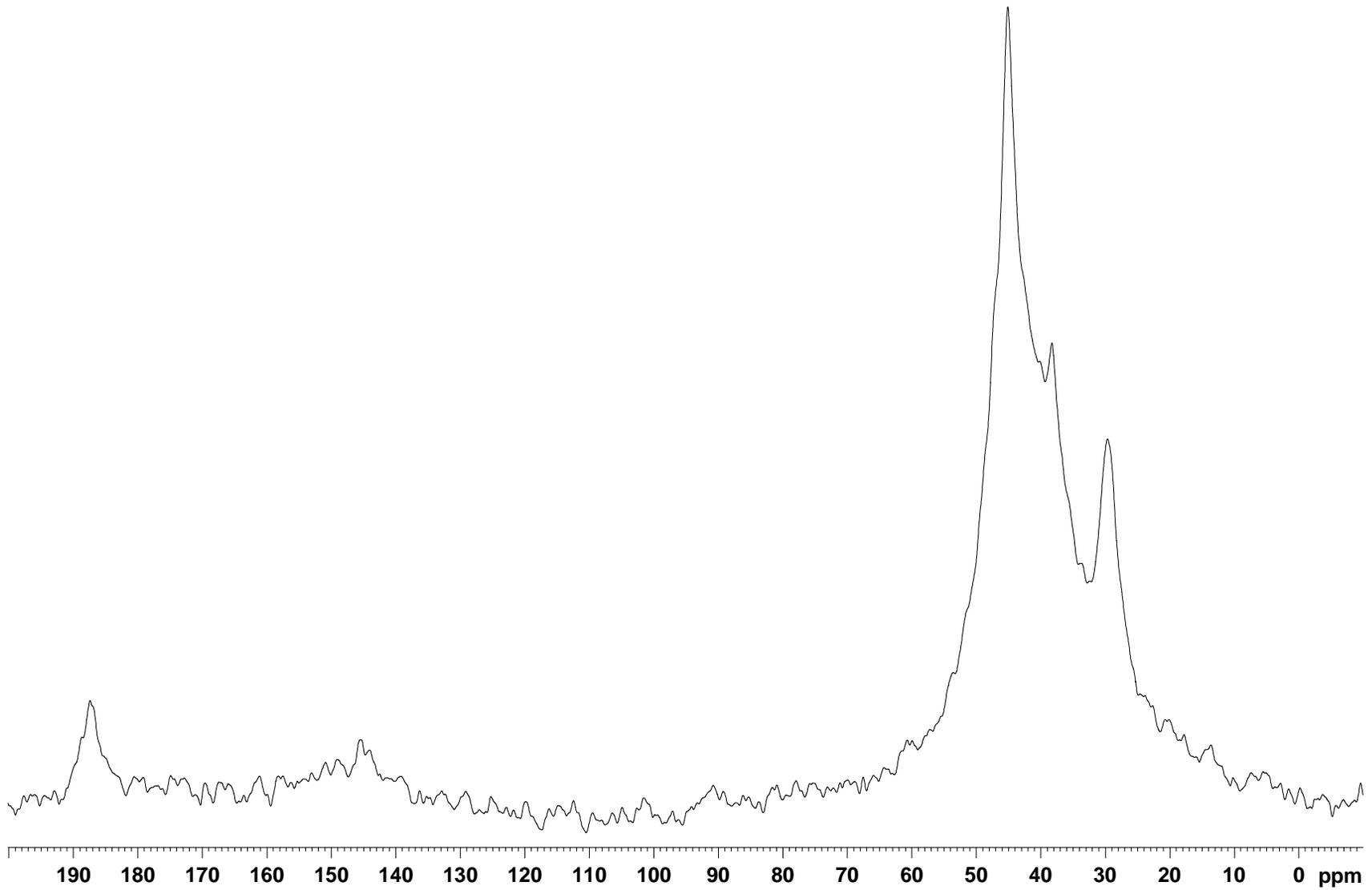


Figura 5.12 Espectro RMN ^{13}C del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 12.2 kGy en atmósfera con O_2

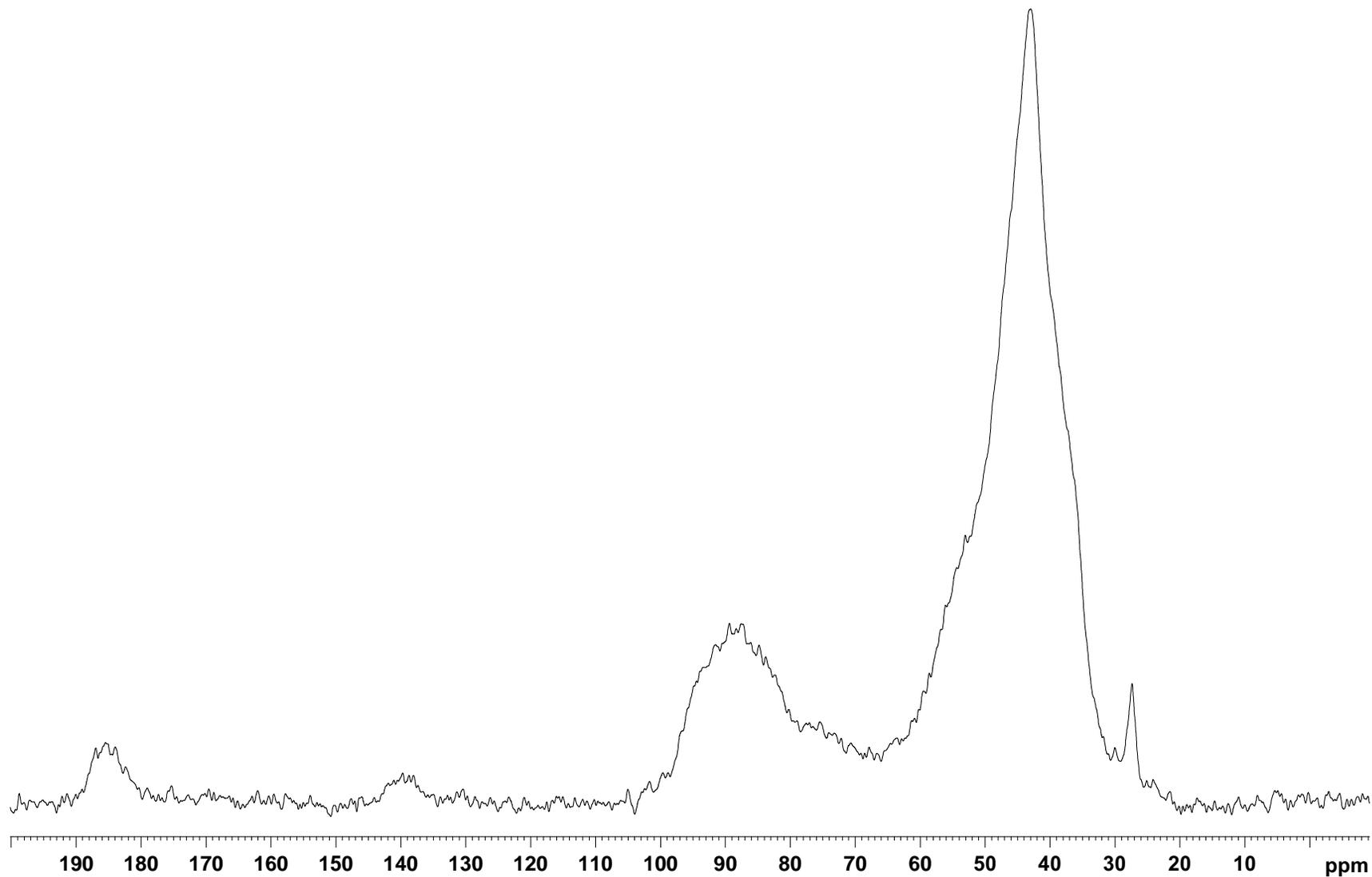


Figura 5.13 Espectro RMN ^{13}C del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 340 kGy en atmósfera con O_2

La caracterización de los polímeros de ASEA por RMN ^{13}C fue en muestras sólidas, ya que ninguno fue soluble en CDCl_3 o DMSO.

En resonancia magnética nuclear, el ancho de las bandas depende fuertemente del ambiente microscópico del núcleo bajo estudio; interacciones como el desplazamiento químico y el acoplamiento dipolo-dipolo entre espines vecinos son anisotrópicas, y provocan que, a parte de la orientación del espín o molécula en la dirección del campo magnético principal, la frecuencia de la banda dependa de ellas. Además, la susceptibilidad magnética de la muestra y las diferencias de sensibilidad que hay dentro de la misma, conducen al ensanchamiento de las bandas.

En la RMN para muestras líquidas, el rápido movimiento isotrópico de las moléculas promedia las interacciones anisotrópicas, dando como resultado frecuencias con desplazamiento químico isotrópico y una disminución en el ensanchamiento de las bandas por acoplamientos bipolares; pero para muestras sólidas, que es el caso de los polímeros de ASEA, la falta de movimiento molecular causa señales con bandas muy anchas en sus espectros.

En el espectro RMN ^{13}C del polímero de ASEA irradiado en atmósfera con O_2 a 12.2 kGy (Figura 5.12), las dos únicas señales plenamente identificables, debido al ancho de las bandas, son las siguientes: La señal con desplazamiento químico de 29.66 ppm, que corresponde a todos los carbonos metilénicos ($-\text{CH}_2-$) de las cadenas alifática, y la señal con desplazamiento químico de 187.438 ppm, que representa los carbonos que forman parte de los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$).

Para el espectro RMN ^{13}C del polímero de ASEA irradiado en atmósfera con O_2 a 340 kGy (Figura 5.13), la señal con desplazamiento químico de 27.369 ppm, corresponde a los carbonos metilénicos ($-\text{CH}_2-$) de las cadenas alifáticas. La señal con desplazamiento químico de 89.404 ppm, es de los carbonos con hibridación sp^3 protegidos paramagnéticamente, es decir, son los carbonos vinílicos que después de polimerizar cambian su hibridación de sp^2 a sp^3 . Finalmente, la señal con desplazamiento químico de 185.509 ppm, representa a los carbonos que integran los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$).

La interpretación de los espectros RMN ^{13}C de los polímeros de ASEA (Figura 5.12 y 5.13) no es tan detallada, dado que las señales se componen de bandas anchas; por tal motivo, muchas señales de los núcleos de carbono visibles en el espectro RMN ^{13}C del ASEA (Figura 5.11), no son tan evidentes en los espectros de los polímeros; además, en el caso de los carbonos metilénicos, es difícil asignar si se tratan de metilenos alifáticos, o metilenos cercanos a un grupo electronegativo, y lo mismo sucede con los carbonos de los grupos carbonilo, ya que no es posible identificar plenamente que señal corresponde a los carbonilos de los ácidos grasos, y que señal a los carbonilos de los acrilatos.

La única diferencia entre los espectros RMN ^{13}C de los polímeros de ASEA (Figura 5.12 y 5.13), es la banda con desplazamiento químico de 89.404 ppm que presenta el espectro de la Figura 5.13, esto quiere decir que, al aumentar la dosis de radiación, aumenta el número de átomos de carbono con hibridación sp^3 protegidos paramagnéticamente, y como consecuencia, disminuyen los carbonos vinílicos (carbonos con hibridación sp^2); por lo tanto, al tener menos dobles enlaces el polímero de ASEA irradiado a 340 kGy en atmósfera con O_2 , su grado de

entrecruzamiento es mayor, que el grado de entrecruzamiento del polímero de ASEA irradiado a 12.2 kGy en atmósfera con O₂.

El espectro RMN ¹³C del polímero de ASEA irradiado a 24.4 kGy en atmósfera sin O₂, es similar al espectro del polímero de ASEA irradiado a 340 kGy en atmósfera con O₂ (Figura 5.13); sin embargo, la interpretación de sus señales es la siguiente: La señal con desplazamiento químico de 33.654 ppm, es de los carbonos metilénicos (-CH₂-) de las cadenas alifáticas. La señal con desplazamiento químico de 80.423 ppm, corresponde a los carbonos con hibridación sp³ protegidos paramagnéticamente. Por último, la señal con desplazamiento químico de 177.120 ppm, es de los carbonos que integran a los grupos carbonilo (C=O).

5.2.2.3.2 RPE

El análisis por RPE del ASEA y sus polímeros, fue a las mismas condiciones que las citadas en la Tabla 5.1 para la caracterización del AS.

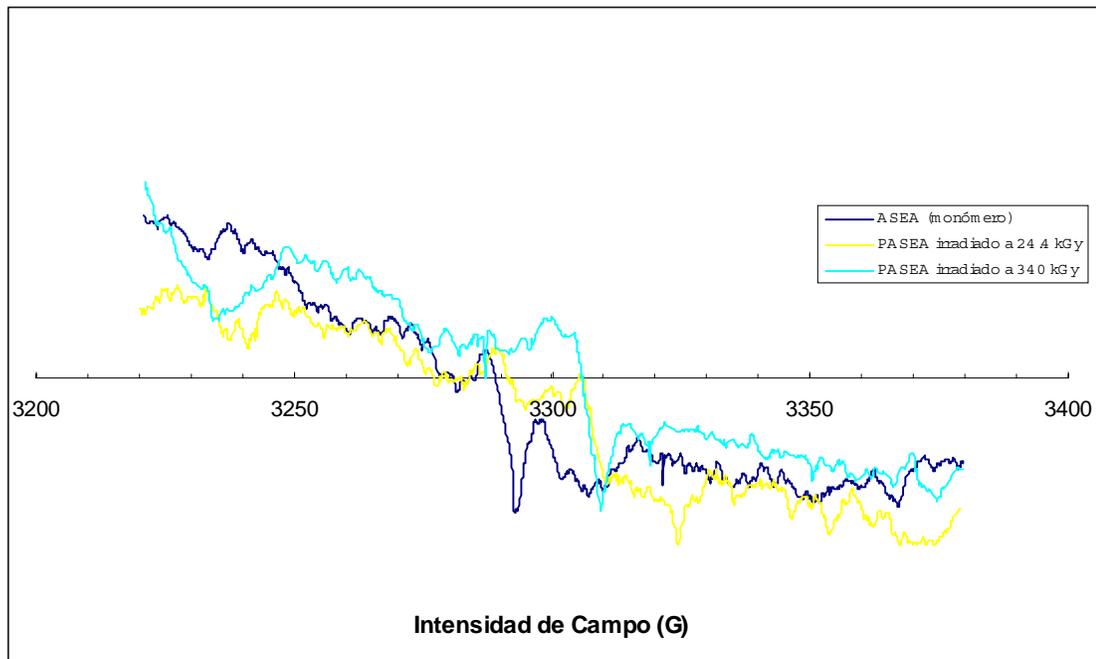
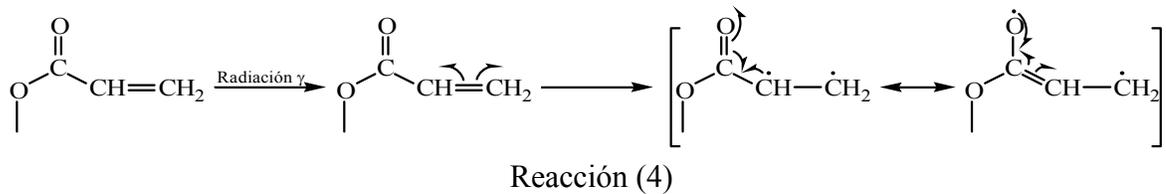


Figura 5.14 Espectros RPE del ASEA y polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O₂

Al igual que el AS, el ASEA es un compuesto que únicamente está formado por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno; en consecuencia, las señales que aparecen en el espectro RPE de sus polímeros, pertenecen exclusivamente a fragmentos moleculares orgánicos con un número impar de electrones. La caracterización del ASEA por resonancia paramagnética electrónica (RPE) fue en muestra líquida, mientras que la de sus polímeros en muestras sólidas.

La falta de señales en el espectro RPE del ASEA (Figura 5.14), indica que no tiene fragmentos moleculares con un número impar de electrones (electrones desapareados), es decir, no cuenta con radicales libres.

En los espectros RPE de los polímeros de ASEA (Figura 5.14), se observa que todos tienen una misma señal en aproximadamente 3306 G, y corresponde a los electrones desapareados de los radicales oxi ($\text{CO}\cdot$). Cuando el ASEA es irradiado con rayos gamma, en los grupos acrilato se crean los radicales libres del metino y los radicales libres del metileno (radicales alquilo), debido a la ruptura homolítica de los dobles enlaces carbono-carbono. Dado que los radicales libres del metino están cercanos a una doble ligadura carbono-oxígeno, se estabilizan por resonancia formando los radicales oxi (Reacción 4).



Si el radical metino hubiera sido detectado por RPE, lo cual no sucedió debido principalmente a su estabilidad por resonancia, su espectro tendría una estructura hiperfina de cuatro líneas, representando la interacción del electrón desapareado con tres núcleos de hidrógeno (espín nuclear igual a $1/2$).

Los radicales de los grupos metileno, formados también por el paso de la radiación gamma (Reacción 4), son inestables, ya que a parte de ser radicales primarios, no cuentan con estructuras resonantes que los estabilicen; por tal motivo, reaccionan casi de manera instantánea posterior a su formación, siendo prácticamente indetectables por RPE.

5.2.2.3.3 IR-FT

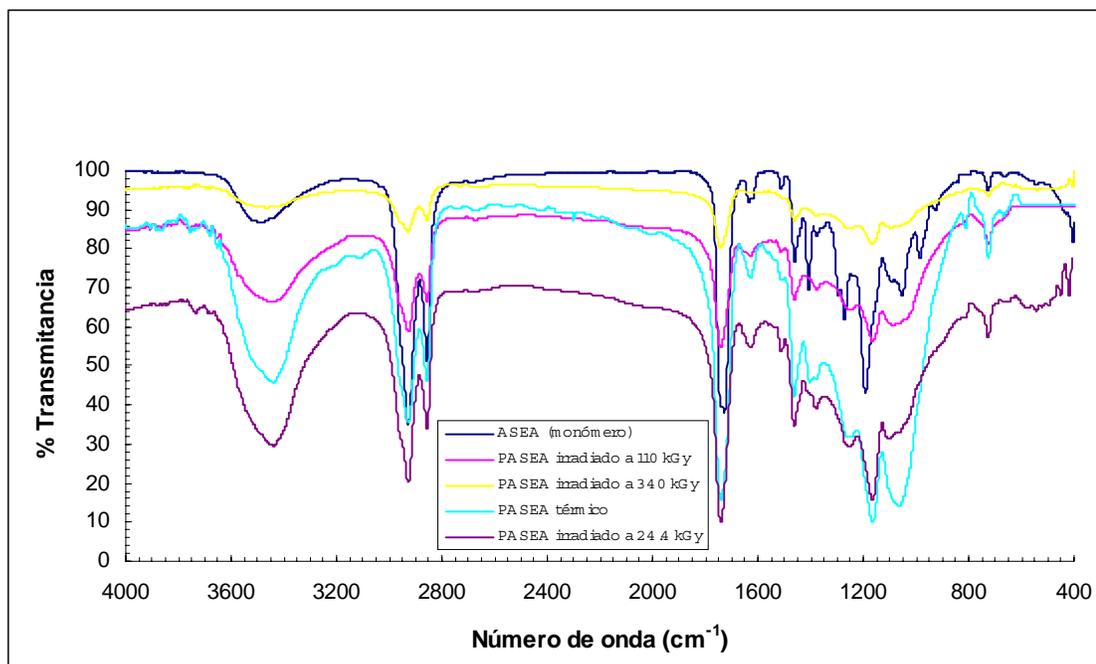


Figura 5.15 Espectros IR-FT del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O_2 y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA

Tabla 5.4 Interpretación del espectro IR-FT del ASEA

ESPECTRO IR-FT DEL ASEA	
Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3480	Absorción de vibración por estiramiento oxígeno-hidrógeno del grupo -OH en alcoholes
2930	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo -CH ₃
2855	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno en cadenas alifáticas -CH ₂ -
1730	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno del grupo carbonilo C=O
1635	Absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono en grupos vinílicos terminales -CH=CH ₂
1455	Absorción de vibración por deformación de tijera en el plano, característica de los metilenos -CH ₂ -
1400 y 1370	Absorción de vibración por deformación simétrica y anti-simétrica del metilo -CH ₃
1287, 1190 y 1090	Absorción de vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono en ésteres
1275	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno en grupos epóxido
1050	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno en alcoholes
985	Absorción de vibración por deformación fuera del plano -CH= en grupos vinílicos terminales -CH=CH ₂
720	Absorción de vibración por deformación de oscilación en las cadenas metilénicas -(CH ₂) _n -

Tabla 5.5 Interpretación del espectro IR-FT del polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA

ESPECTRO IR-FT DEL PASEA TÉRMICO	
Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3480	Absorción de vibración por estiramiento oxígeno-hidrógeno del grupo -OH en alcoholes
2930	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo -CH ₃
2855	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno en cadenas alifáticas -CH ₂ -
1740	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno del grupo carbonilo C=O
1630	Absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono en grupos vinílicos terminales -CH=CH ₂
1455	Absorción de vibración por deformación de tijera en el plano, característica de los metilenos -CH ₂ -
1400 1370	Absorción de vibración por deformación simétrica y anti-simétrica del metilo -CH ₃ Absorción de vibración por deformaciones de metilos en grupos ter-butilo (iniciador) * Traslape de señales
1255 y 1160	Absorción de vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono en ésteres
1060	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno en alcoholes
720	Absorción de vibración por deformación de oscilación en las cadenas metilénicas -(CH ₂) _n -

Tabla 5.6 Interpretación del espectro IR-FT del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 24.4 kGy en atmósfera con O₂

ESPECTRO IR-FT DEL PASEA IRRADIADO A 24.4 kGy	
Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3480	Absorción de vibración por estiramiento oxígeno-hidrógeno del grupo -OH en alcoholes
2930	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo -CH ₃
2855	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno en cadenas alifáticas -CH ₂ -
1740	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno del grupo carbonilo C=O
1630	Absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono en grupos vinílicos terminales -CH=CH ₂
1455	Absorción de vibración por deformación de tijera en el plano, característica de los metilenos -CH ₂ -
1380	Absorción de vibración por deformación simétrica y anti-simétrica del metilo -CH ₃
1260 y 1165	Absorción de vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono en ésteres.
1060	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno en alcoholes
720	Absorción de vibración por deformación de oscilación en las cadenas metilénicas -(CH ₂) _n -

En el espectro IR-FT del ASEA (Figura 5.15), se identifican en la región de grupos funcionales (4000 – 1500 cm⁻¹), la banda correspondiente a los grupos hidroxilo en alcoholes (3480 cm⁻¹), la banda de los carbonilos de los grupos éster (1730 cm⁻¹), y la banda de los dobles enlaces carbono-carbono de los grupos acrilato (1635 cm⁻¹); así mismo, en la región dactilar (1500 – 400 cm⁻¹), están presentes las bandas de estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono, que comprueban los carbonilos de los grupos éster (1287, 1190 y 1090 cm⁻¹), la banda del grupo epóxido (1275 cm⁻¹), la banda de estiramiento carbono-oxígeno en alcoholes (1050 cm⁻¹), y la banda de flexión carbono-hidrógeno, que comprueba los dobles enlaces carbono-carbono de los grupos vinílicos terminales (985 cm⁻¹).

Los espectros IR-FT de los polímeros de ASEA también se muestran en la Figura 5.15; sin embargo, las bandas de absorción de estos espectros son más anchas que las bandas del espectro IR-FT del ASEA, la razón, es que los polímeros fueron caracterizados en muestras sólidas y el ASEA en muestra líquida. En polímeros, sólidos amorfos, los tiempos de respuesta hacia un estímulo electromagnético son mayores, debido a que las moléculas (cadenas poliméricas) tienen un mayor número de interacciones entre ellas y están bajo la influencia de entornos locales aleatorios, por lo que las bandas de absorción tienden a ensancharse.

Todos los espectros IR-FT de los polímeros de ASEA presentan en la región de grupos funcionales, las bandas que corresponden a los grupos hidroxilo en alcoholes, las bandas que pertenecen a los carbonilos de los grupos éster, y, a excepción del polímero de ASEA irradiado a 340 kGy, las bandas de los dobles enlaces carbono-carbono de los grupos acrilato. En cuanto a la región dactilar, el ensanchamiento de las bandas no permite identificar la presencia o ausencia tanto de las bandas del grupo epóxido (1275 cm⁻¹), como de las bandas de flexión carbono-hidrógeno de los grupos vinílicos terminales (985 cm⁻¹); sin embargo, si es posible identificar las bandas de estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono, que

ratifican los carbonilos de los grupos éster, y las bandas de estiramiento carbono-oxígeno en alcoholes.

La única diferencia entre los espectros IR-FT de los polímeros de ASEA obtenidos por radiación gamma (Figura 5.15), es que disminuye la intensidad de la banda de los dobles enlaces carbono-carbono de los grupos acrilato (1635 cm^{-1}) conforme aumenta la dosis de radiación. Por lo tanto, el polímero de ASEA irradiado a 340 kGy, tiene mayor grado de entrecruzamiento que el resto de los polímeros, incluyendo el sintetizado térmicamente.

También fue caracterizado por IR-FT el polímero de ASEA irradiado a 24.4 kGy en atmósfera sin O_2 , pero su espectro es idéntico al de los polímeros irradiados en atmósfera con O_2 .

5.2.2.3.4 UV-Vis

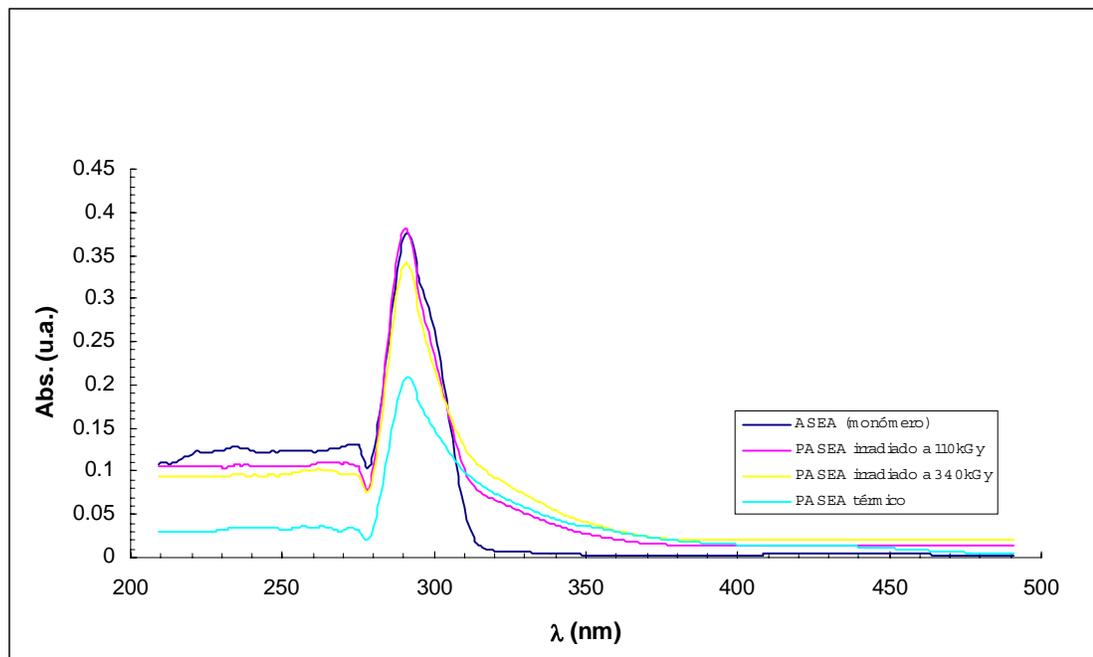


Figura 5.16 Espectros UV-Vis del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O_2 y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA

Tabla 5.7 Información de los espectros UV-Vis del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O_2 y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA

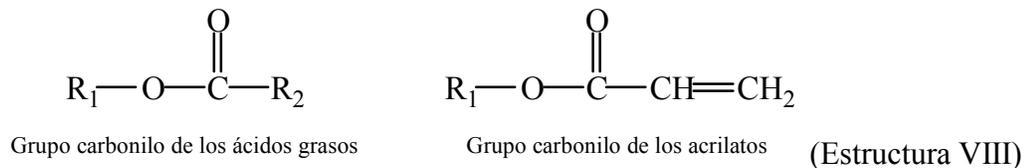
ESPECTROS UV-Vis DEL ASEA Y SUS POLÍMEROS	
Muestra	λ max (nm)
Aceite de soya epoxido acrilatado*	291.3
PASEA irradiado a 110 kGy**	290.93
PASEA irradiado a 340 kGy**	291.2
PASEA térmico**	291.3

* Disuelto en xileno

** Hinchados en xileno

Antes de discutir los espectros UV-Vis de la Figura 5.16 son importantes dos aspectos: El primero es que el ASEA fue analizado en solución, 0.005 g de ASEA aforados con xileno a 5 ml; y el segundo, es que los polímeros de ASEA no fueron solubles en xileno, sin embargo, fue posible su caracterización debido a que se hinchan con éste disolvente y forman geles translucidos.

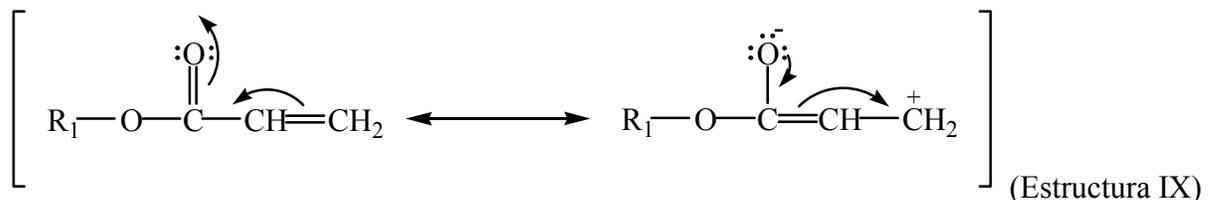
Las bandas de absorción de los espectros UV-Vis de la Figura 5.16 aparecen a longitudes de onda similares, indicando que los cromóforos del ASEA son del mismo tipo que los cromóforos de sus polímeros. La falta de simetría en las bandas de los espectros UV-Vis (Figura 5.16), se debe a los diferentes tipos de cromóforos (señales sobrepuestas). Lo anterior puede ser explicado de la siguiente manera: La molécula de ASEA tiene dos tipos diferentes de grupos carbonilo, el primer tipo incluye los carbonilos de los ácidos grasos esterificados con el glicerol, y el segundo tipo, es el de los carbonilos de los acrilatos (Estructuras VIII).



Las bandas de ambos carbonilos (cromóforos) tienen longitudes de onda similares, ya que sus transiciones son de un mismo tipo ($n \rightarrow \pi^*$), al grado de estar sobrepuestas una de la otra, y aparecer en los espectros UV-Vis como picos con alteraciones, similares a “pequeños hombros”.

Las regiones donde los espectros UV-Vis del ASEA y sus polímeros tienen mayor intensidad (λ_{max}), son las bandas de absorción que corresponden a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los electrones de los carbonilos de los ácidos grasos esterificados. Así mismo, los hombros de las señales de los espectros UV-Vis tanto del ASEA como de sus polímeros, son bandas de absorción con mayor longitud de onda traslapadas con las anteriormente descritas, y pertenecen a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los carbonilos que se encuentran en los grupos acrilato.

La razón del ligero desplazamiento a mayor longitud de onda de la banda de los carbonilos de los grupos acrilato, en relación a la banda de los carbonilos de los ácidos grasos, se debe a que los carbonilos de los acrilatos están conjugados con un doble enlace, provocando que el orbital excitado π^* se extienda sobre todos los átomos involucrados (Estructuras resonantes IX).



En el caso del polímero de ASEA irradiado a 340 kGy, su espectro UV-Vis muestra que la banda de absorción de los carbonilos de los ácidos grasos y la banda de los carbonilos de los

grupos acrilato, están prácticamente a la misma longitud de onda, aparentando una señal simétrica; esto quiere decir, que este polímero tiene un alto grado de entrecruzamiento, ya que sus dobles enlaces carbono-carbono han desaparecido casi completamente, y en consecuencia la conjugación de los carbonilos de los grupos acrilato.

5.2.2.4 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TÉRMICO

5.2.2.4.1 CDB

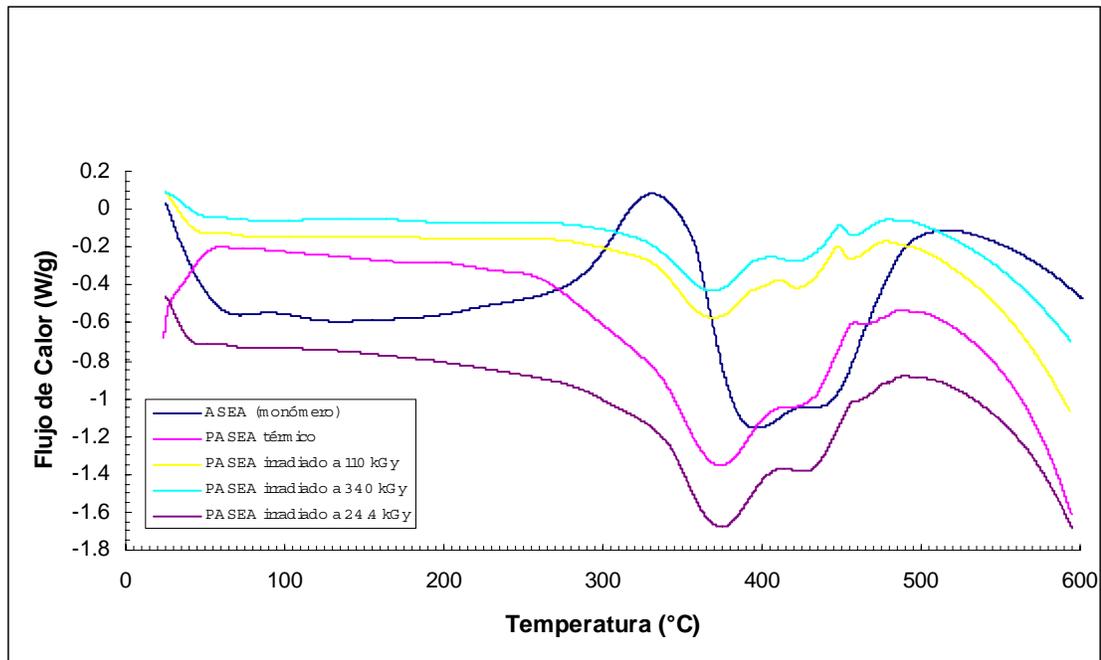


Figura 5.17 Termogramas CDB del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA

En el termograma CDB del ASEA (Figura 5.17), se observa que es un material que no presenta transiciones térmicas hasta aproximadamente los 275 °C; por arriba de esta temperatura, experimenta un proceso exotérmico en 331.57 °C (pico), debido a la polimerización de sus dobles enlaces carbono-carbono. Inmediatamente después, sufre un proceso endotérmico en 395.30 °C (depresión), que podría estar relacionado con su degradación térmica.

De acuerdo a los termogramas CDB de la Figura 5.17, los polímeros de ASEA no tienen temperatura de transición vítrea (T_g), ni temperatura de fusión cristalina (T_m); sin embargo, el polímero sintetizado térmicamente y el polímero irradiado a 24.4 kGy, experimentan procesos endotérmicos (depresiones) a 374.40 °C, de igual forma, los polímeros irradiados a 110 y 340 kGy, sufren procesos endotérmicos (depresiones) en 369.64 °C, que podrían atribuirse a las degradaciones de estos cuatro polímeros. La ausencia de transiciones térmicas de segundo orden (transiciones vítreas) en los polímeros de ASEA es una consecuencia de la estructura reticulada de los compuestos poliméricos; por lo tanto, la T_g de estos polímeros podría ser tan alta (o no tener), que antes de llegar a experimentarla, sufren degradación.

El polímero de ASEA irradiado a 24.4 kGy en atmósfera sin O₂, también fue caracterizado por CDB y su termograma es similar al de los polímeros irradiados en atmósfera con O₂. La temperatura a la que experimenta un proceso endotérmico (depresión) es 359.50 °C, por lo que posiblemente se trata de su degradación térmica.

5.2.2.4.2 ATG

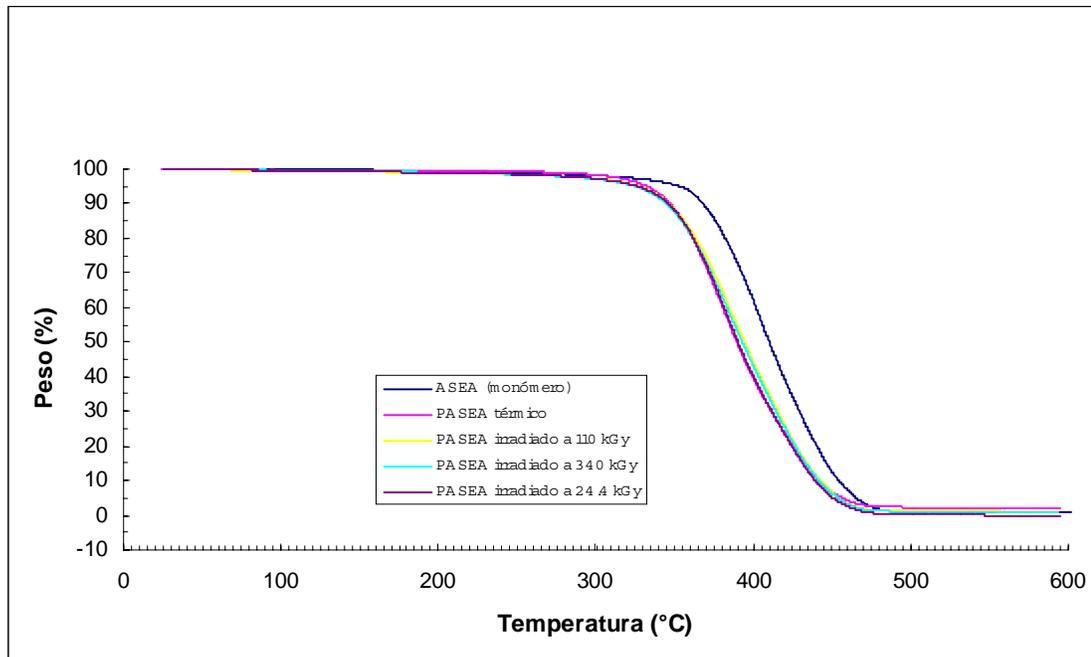


Figura 5.18 Termogramas ATG del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA

Tabla 5.8 Interpretación de los termogramas ATG del ASEA, polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O₂ y polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA

TERMOGRAMAS ATG DEL ASEA Y SUS POLÍMEROS	
Muestra	Temperatura de descomposición T ₁₀ (°C)
Aceite de soya epoxido acrilatado	368.96
PASEA térmico	346.21
PASEA irradiado a 24.4 kGy	347.01
PASEA irradiado a 110 kGy	347.46
PASEA irradiado a 340 kGy	346.17

Según el termograma ATG del ASEA (Figura 5.18), la temperatura a la cual pierde el 10 % de su masa es de 368.96 °C; por lo tanto, se comprueba que la endoterma que aparece a 395.30 °C en su termograma CDB (Figura 5.17), efectivamente es de degradación. En este sentido, se ratifica que la exoterma que aparece a 331.57 °C, también en su termograma CDB, corresponde a la polimerización de sus dobles enlaces.

En el caso de los polímeros de ASEA, prácticamente pierden el 10 % de su masa cuando se calientan hasta los 346 °C, lo cual también indica, que las endotermas que se observan a

374.40 y 369.64 °C en sus termogramas CDB (Figura 5.17), corresponden a sus procesos de degradación.

Los termogramas ATG de la Figura 5.18, indican que el ASEA tiene mayor resistencia térmica que cualquiera de sus polímeros. Cuando el ASEA es polimerizado, prácticamente sus moléculas quedan limitadas en movimiento y al aplicarles calor, sus enlaces covalentes comienzan a destruirse a una temperatura menor que la temperatura a la cual se degradan las moléculas sin polimerizar.

El polímero de ASEA irradiado a 24.4 kGy en atmósfera sin O₂, también fue caracterizado por ATG, pero su termograma es similar al de los polímeros irradiados en atmósfera con O₂. La temperatura a la que pierde el 10 % de su masa es de 329.66 °C; de esta manera, se comprueba que la endoterma que aparece a 359.50 °C en su termograma CDB, corresponde a la degradación térmica.

De acuerdo a los resultados anteriores, el polímero de ASEA irradiado a 24.4 kGy en atmósfera sin O₂, es térmicamente menos estable que los polímeros de ASEA irradiados en atmósfera con O₂; esto significa que la presencia del O₂ durante la irradiación del ASEA, disminuye el grado de entrecruzamiento del polímero.

5.2.2.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

5.2.2.5.1 MEB

La morfología superficial de algunos polímeros de ASEA se muestra en las siguientes micrografías.

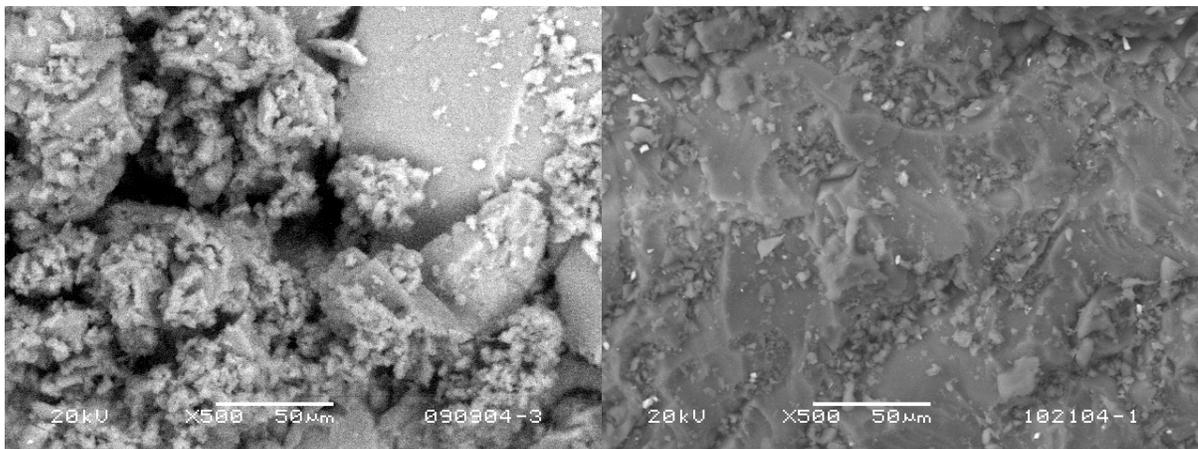


Figura 5.19 Micrografías de los polímeros de ASEA I (500X). Polímero obtenido por la polimerización iniciada térmicamente del ASEA (izquierda), Polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 12.2 kGy en atmósfera con O₂

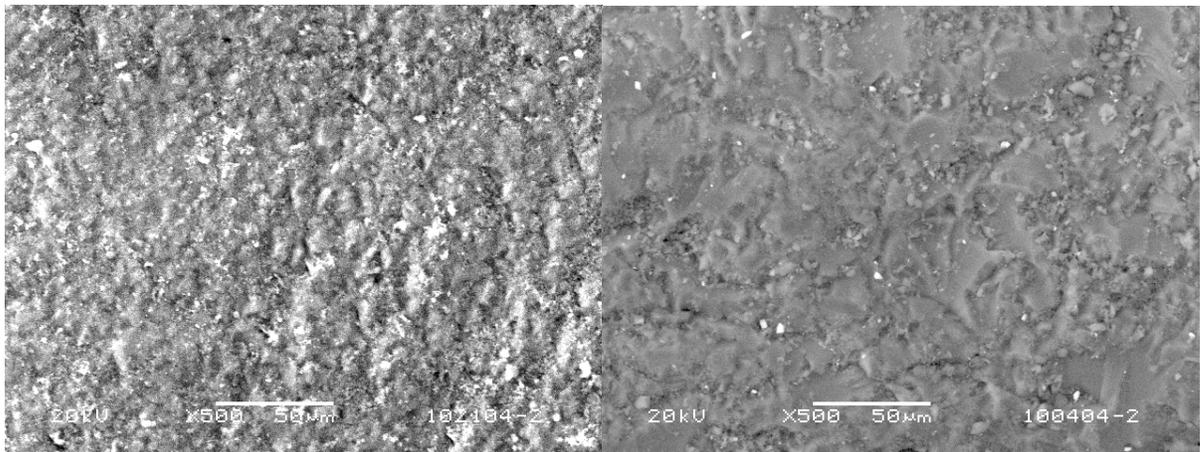


Figura 5.20 Micrografías de los polímeros de ASEA II (500X). Polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 24.4 kGy en atmósfera con O₂ (izquierda), Polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 73.3 kGy en atmósfera con O₂ (derecha)

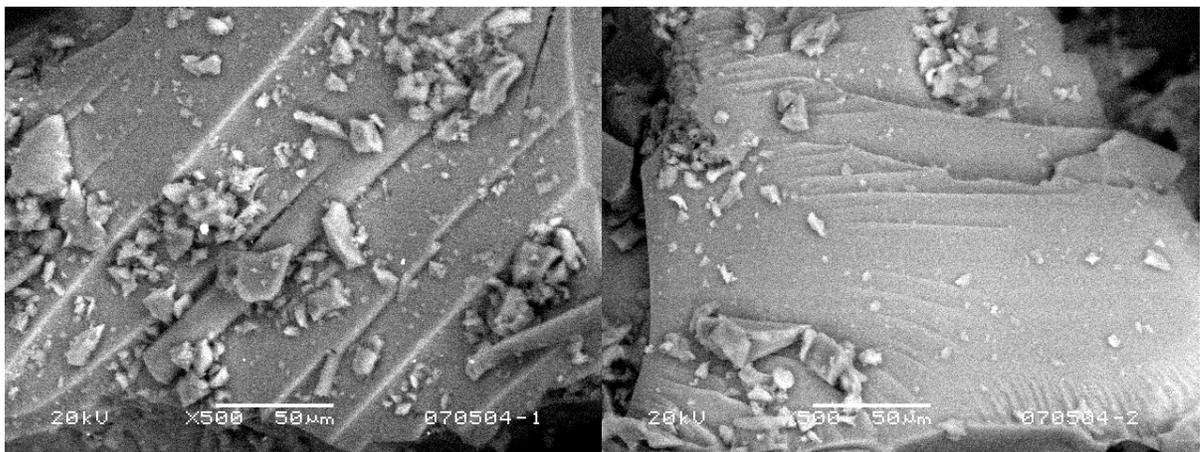


Figura 5.21 Micrografías de los polímeros de ASEA III (500X). Polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 110 kGy en atmósfera con O₂ (izquierda), Polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 340 kGy en atmósfera con O₂ (derecha)

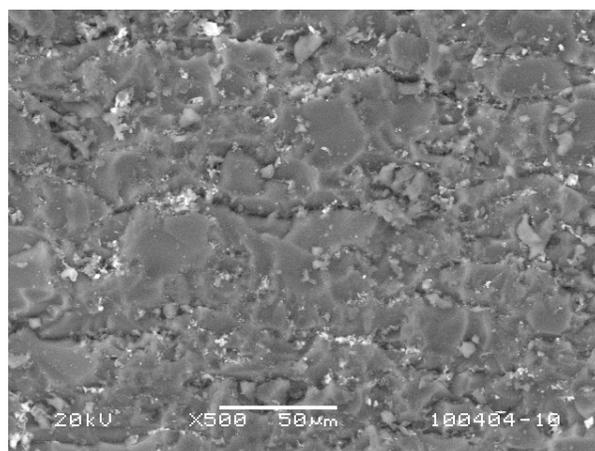


Figura 5.22 Micrografía del polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 24.4 kGy en atmósfera sin O₂ (500X)

Las micrografías MEB de los polímeros de ASEA (Figura 5.19 – Figura 5.22), muestran que la superficie del polímero obtenido térmicamente es muy diferente a las de los polímeros obtenidos por radiación. En el caso del polímero obtenido térmicamente, la superficie es irregular con partículas individuales que forman aglomerados; pero en el caso de los polímeros

obtenidos por radiación, se observa en sus morfologías cierta homogeneidad y agrupaciones granulares (superficie rugosa) las cuales disminuyen de tamaño conforme se incrementa la dosis de irradiación. Las morfologías del polímero irradiado a 110 kGy, y en especial la del polímero irradiado a 340 kGy, presentan mayor homogeneidad (superficie lisa) que cualquier otro polímero (Figura 5.21).

La micrografía del polímero obtenido por la irradiación de ASEA a 24.4 kGy en atmósfera sin O₂ (Figura 5.22), muestra que su morfología es similar a las de los polímeros irradiados en atmósfera con O₂, por lo que la presencia o ausencia de éste no influye en la superficie de los polímeros.

5.2.2.5.2 Difracción de Rayos X

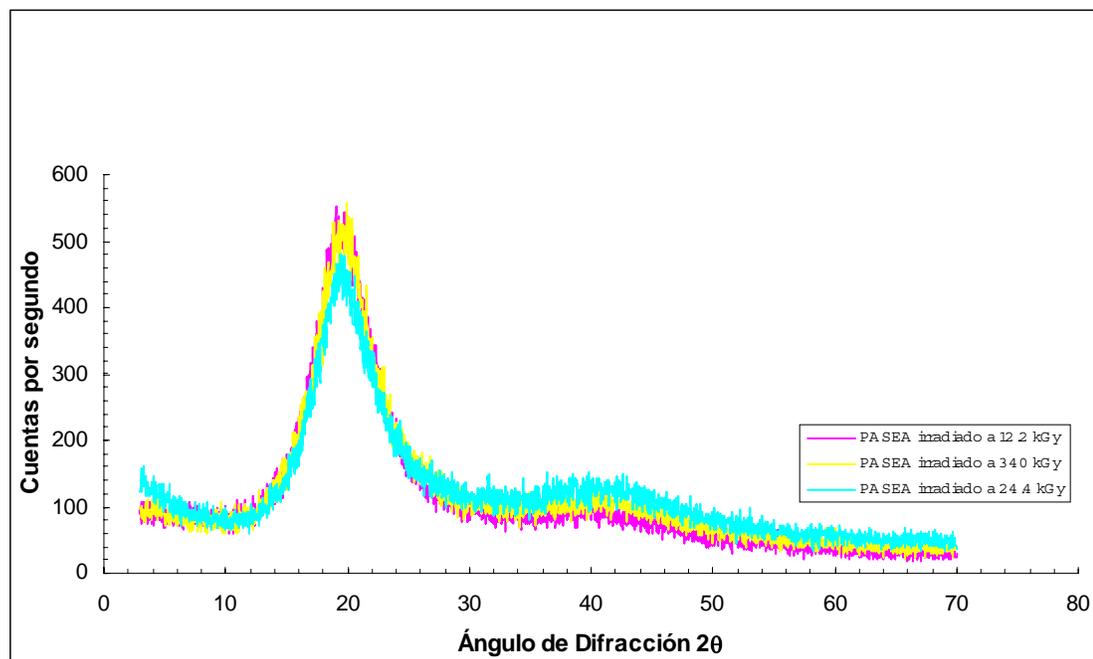


Figura 5.23 Difractogramas de rayos X de los polímeros obtenidos por la irradiación del ASEA a diferentes dosis en atmósfera con O₂

Las curvas difusas de los difractogramas de la Figura 5.23, indican que los polímeros de ASEA obtenidos por radiación no tienen planos cristalográficos, y por lo tanto son sólidos amorfos. El único ordenamiento que pueden tener los polímeros de ASEA es de corto alcance (cuando el arreglo especial de los átomos se extiende sólo a los vecinos más cercanos), debido a la naturaleza de sus enlaces covalentes (restricciones direccionales). Por otro lado, la compleja estructura del monómero y la manera aleatoria en que se producen generalmente las reacciones de polimerización, son las causas fundamentales para que los polímeros de ASEA no tengan un ordenamiento de largo alcance (cuando el arreglo especial de los átomos se extiende por todo el material). Si los polímeros de ASEA tuvieran un ordenamiento de corto y largo alcance, serían sólidos cristalinos, y sus difractogramas presentarían líneas nítidas.

Según los difractogramas de la Figura 5.23, la dosis de radiación no es factor para modificar la estructura de los polímeros, es decir, el polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 12.2

kGy, tiene la misma estructura amorfa que el polímero obtenido por la irradiación del ASEA a 24.4 y 340 kGy.

5.3 ACEITE DE SOYA Y ACEITE DE SOYA EPOXIDO ACRILATADO

La caracterización del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂, se realizó para investigar si realmente era un copolímero.

En la Figura 5.24, se muestra el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂. La apariencia física del producto es de un sólido suave y ceroso.



Figura 5.24 Producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂

5.3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

5.3.1.1 RENDIMIENTO DE REACCIÓN

La irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, tiene un rendimiento de reacción de 58.23 %; por lo tanto, básicamente uno de los reactivos (AS o ASEA) no está participando en la reacción.

5.3.1.2 SOLUBILIDAD

Nonano, acetona, xileno, THF, alcohol bencílico, heptano, ciclo hexano, N,N dimetil formamida, octanol, acetato de butilo y tolueno, fueron los disolventes en los que se analizó la solubilidad del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, siendo completamente insoluble, pero fácilmente hinchado en xileno a temperatura ambiente.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

5.3.2.1 RMN

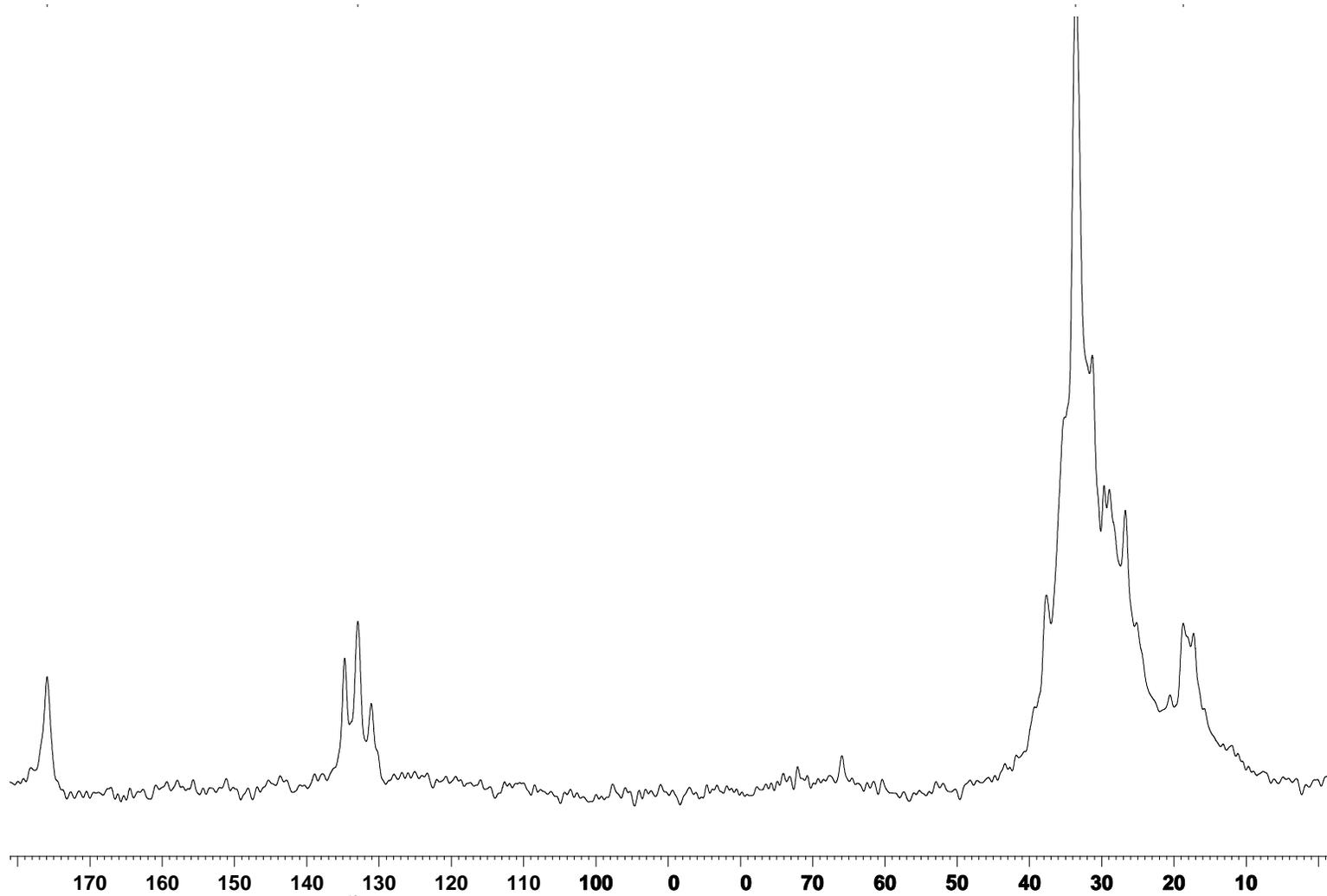
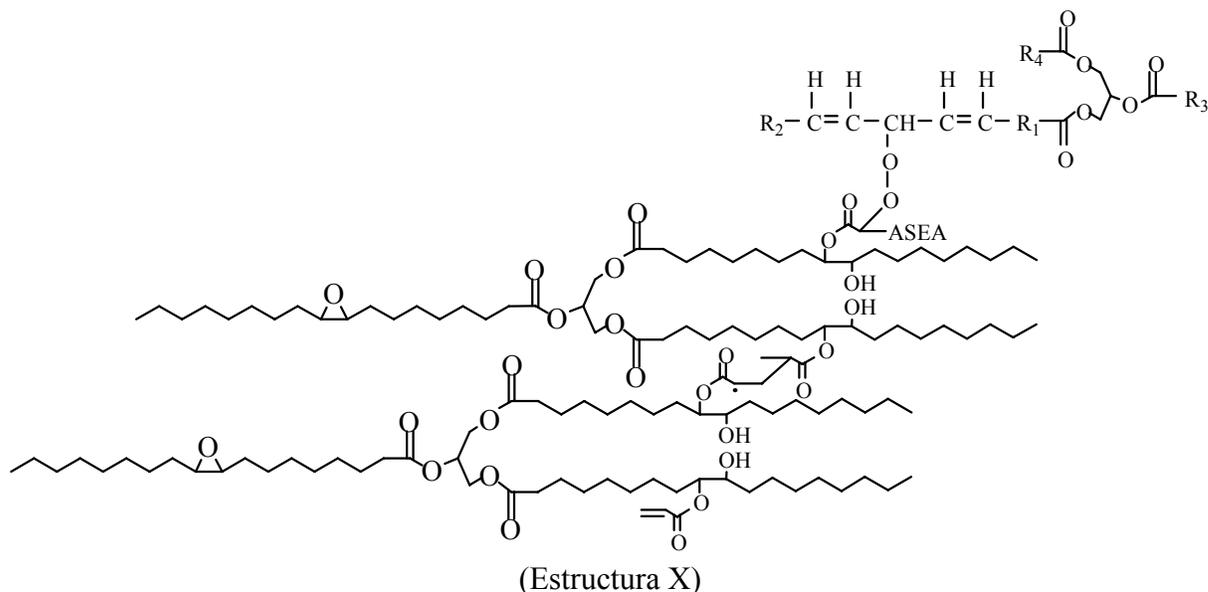


Figura 5.25 Espectro RMN ^{13}C del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O_2

La caracterización del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa por RMN ^{13}C fue en muestra sólida, ya que no fue soluble en CDCl_3 o DMSO.

En el espectro RMN ^{13}C del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O_2 (Figura 5.25), se observan plenamente sólo tres señales debido al ancho de las bandas. La señal con desplazamiento químico de 33.614 ppm, es de los carbonos metilénicos ($-\text{CH}_2-$) en cadenas alifáticas. La señal con desplazamiento químico de 132.932 ppm, corresponde a los carbonos vinílicos (carbonos con doble ligadura). Por último, la señal con desplazamiento químico de 175.927 ppm, representa los carbonos que integran a los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$).

Desafortunadamente, es difícil asignar que señales pertenecen a los carbonos del AS, y cuales señales a los carbonos del ASEA; sin embargo, es evidente la similitud entre el espectro RMN ^{13}C de la Figura 5.25, y los espectros RMN ^{13}C de los polímeros de ASEA. La única diferencia que existe entre estos, es que en el primero, se puede identificar plenamente una señal a 132.932 ppm, y que muy probablemente corresponda a los carbonos vinílicos del AS, ya que como se vio durante su caracterización, sus dobles enlaces resisten al paso de la radiación gamma; por tal motivo, el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, es un polímero de ASEA con injertos de AS (Estructura X), y no un copolímero.



Según la Estructura X, el injerto del AS en el polímero de ASEA es mediante una unión química y se lleva a cabo de la siguiente manera: Al irradiar la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, las moléculas de ASEA polimerizan entre ellas; sin embargo, en la mezcla de reacción también hay moléculas de AS, que debido a su proceso natural de auto-oxidación forman radicales peroxi ($\text{COO}\cdot$). En cierto momento de la reacción, las cadenas propagantes del ASEA se encuentran con los radicales peroxi del AS y se lleva a cabo una reacción de recombinación radical-radical, que tiene como consecuencia la destrucción del centro propagante, y la inserción de la molécula de AS en la cadena polimérica.

5.3.2.2 RPE

El análisis RPE del producto sintetizado por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, fue a las condiciones citadas en la Tabla 5.1 para la caracterización del AS.

Figura 5.26 Espectro RPE del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂

El espectro RPE del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂ (Figura 5.26) presenta una señal compleja. Esta señal no puede asignarse a un electrón desapareado interaccionando con uno o más núcleos magnéticos con espín nuclear igual a ½, debido a que es asimétrica y carece de un número definido de líneas; por lo tanto, la única razón que explica su complejidad, es que es resultado del traslape entre señales simples de radicales libres de diferente tipo.

Los radicales libres que muestran señal en el espectro RPE de la Figura 5.26, pero que no se pueden identificar con claridad debido al traslape son, el radical libre peroxi (COO·) del AS, discutido anteriormente (sección 5.1.2.2), y el radical libre oxi (CO·), formando para estabilizar por resonancia al radical metino (·CH) del ASEA (sección 5.2.2.3.2); de esta manera, la presencia de ambos radicales en el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 a 440 kGy en atmósfera con O₂, justifica los injertos de las moléculas de AS en el polímero de ASEA a través de la unión química entre los radicales metino y los radicales peroxi (Estructura X).

5.3.2.3 IR-FT

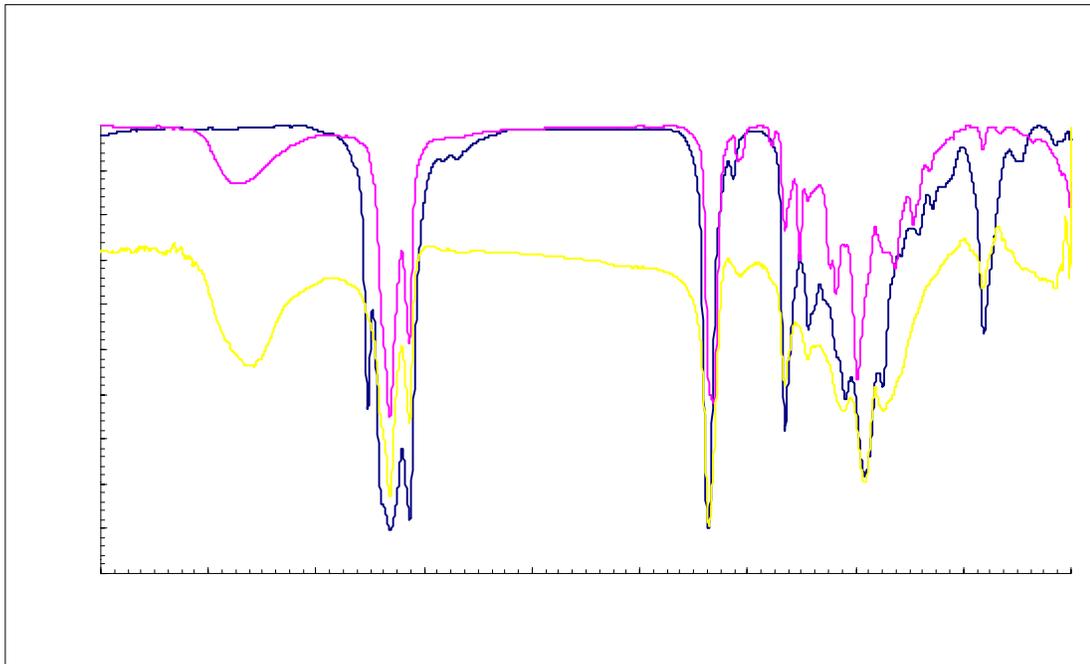


Figura 5.27 Espectro IR-FT del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂

Tabla 5.9 Interpretación del espectro IR-FT del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂

ESPECTRO IR-FT DE LA MEZCLA AS-ASEA	
Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3445	Absorción de vibración por estiramiento oxígeno-hidrógeno del grupo -OH en alcoholes
2930	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo -CH ₃
2855	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno en cadenas alifáticas -CH ₂ -
1745	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno del grupo carbonilo C=O
1630	Absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono del grupo C=C (isómero cis) Absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono en grupos vinílicos terminales -CH=CH ₂ * Traslape de señales
1465	Absorción de vibración por deformación de tijera en el plano, característica de los metilenos -CH ₂ -
1380	Absorción de vibración por deformación simétrica y anti-simétrica del metilo -CH ₃
1250, 1165, 1100	Absorción de vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono en ésteres
723	Absorción de vibración por deformación de oscilación en las cadenas metilénicas -(CH ₂) _n -

En el espectro IR-FT del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂ (Figura 5.27), se observan en la región de grupos funcionales, la banda de los grupos hidroxilo en alcoholes (3445 cm⁻¹), la banda de los carbonilos de los grupos éster (1745 cm⁻¹), y la banda de los dobles enlaces carbono-carbono

(1630 cm^{-1}). Esta última banda, podría no solamente ser asignada a las insaturaciones del AS, sino también a los dobles enlaces de los grupos acrilato del ASEA; sin embargo, dadas las caracterizaciones anteriores, y la dosis tan alta a la que fue expuesta la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa (440 kGy), la banda se atribuye principalmente a los dobles enlaces carbono-carbono del AS. Por otro lado, el ancho de las bandas, sólo permite identificar en la región dactilar, las bandas de estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono, que comprueban los carbonilos de los grupos éster (1250, 1165 y 1100 cm^{-1}).

El parecido del espectro IR-FT de la Figura 5.27, con los espectros IR-FT de los polímeros de ASEA, confirma que el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, es un polímero de ASEA con injertos de AS.

5.3.2.4 UV-Vis

Figura 5.28 Espectro UV-Vis del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O_2

Tabla 5.10 Información del espectro UV-Vis del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O_2

ESPECTRO UV-Vis DE LA MEZCLA AS-ASEA	
Muestra	λ_{max} (nm)
Mezcla AS-ASEA irradiada a 440 kGy**	291.5

** Hinchado en xileno

El producto de la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O_2 , es insoluble en xileno, pero se hincha formando un gel translúcido.

Según los espectros UV-Vis del AS y del ASEA, sus cromóforos son del mismo tipo (grupos carbonilo), ya que sus bandas de absorción prácticamente aparecen a la misma longitud de onda. Por lo tanto, la banda de absorción que aparece a 291.5 nm en el espectro UV-Vis del

producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa (Figura 5.28), corresponde a las transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ que experimentan los dos tipos de grupos carbonilo del ASEA, pero también, corresponde a las transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ que ocurren en los carbonilos del AS.

La caracterización por UV-Vis del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, ha comprobado que los grupos carbonilo de ambos aceites, no sufren modificación cuando son expuestos, de manera simultánea, al paso de la radiación gamma.

5.3.3 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TÉRMICO

5.3.3.1 CDB

Figura 5.29 Termogramas CDB del AS, ASEA y el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂

En el termograma CDB del AS (Figura 5.29), se observa que es un material que no presenta transiciones térmicas hasta aproximadamente los 399 °C; por arriba de esta temperatura, experimenta un proceso endotérmico en 443.68 °C (depresión), que podría estar relacionado con su degradación térmica. A diferencia del ASEA, el AS no sufre de un proceso exotérmico (pico) debido a la polimerización de sus dobles enlaces carbono-carbono.

El termograma CDB del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂ (Figura 5.29), indica que es un material que no tiene temperatura de transición vítrea (T_g), ni temperatura de fusión cristalina (T_m), pero experimenta un proceso endotérmico en 374.01 °C (depresión), que podría atribuirse a su degradación. La similitud que hay entre el comportamiento térmico de éste material, y el comportamiento térmico de los polímeros de ASEA, confirma, de nueva cuenta, que se trata

de un polímero de ASEA con injertos de AS. La ausencia de una transición térmica de segundo orden (transición vítrea) en el polímero de injerto, es consecuencia de su estructura reticulada.

5.3.3.2 ATG

Figura 5.30 Termogramas ATG del AS, ASEA y el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂

Tabla 5.11 Interpretación de los termogramas ATG del AS y el producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂

TERMOGRAMAS ATG DE LA MEZCLA AS-ASEA	
Muestra	Temperatura de descomposición T ₁₀ (°C)
Aceite de soya	399.68
Mezcla AS-ASEA irradiada a 440 kGy	345.88

Según el termograma ATG del AS (Figura 5.30), la temperatura a la que pierde el 10 % de su masa es de 399.68 °C; de esta manera, la endoterma que aparece a 443.68 °C en su termograma CDB (Figura 5.29), es de degradación térmica.

En el caso del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂, pierde el 10 % de su masa cuando se calienta hasta 345.88 °C, lo cual también indica que, la endoterma que se observa a 374.01 °C en su termograma CDB (Figura 5.29), corresponde a su proceso de degradación, el cual ocurre a una temperatura similar a la temperatura de los procesos de degradación de los polímeros de ASEA analizados con anterioridad.

Los termogramas ATG de la Figura 5.30, indican que el AS tiene mayor resistencia térmica que el ASEA, ya que no sufre polimerización en los dobles enlaces carbono-carbono; y en consecuencia, sus moléculas no son limitadas en movimiento.

El análisis por ATG del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa, indica que su termograma corresponde al de un solo compuesto, y no al de una mezcla de dos componentes, en el cual moléculas de AS están unidas químicamente a las cadenas poliméricas del ASEA.

5.3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La morfología superficial del polímero de ASEA con injertos de AS (producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂) se muestra en la siguiente micrografía.

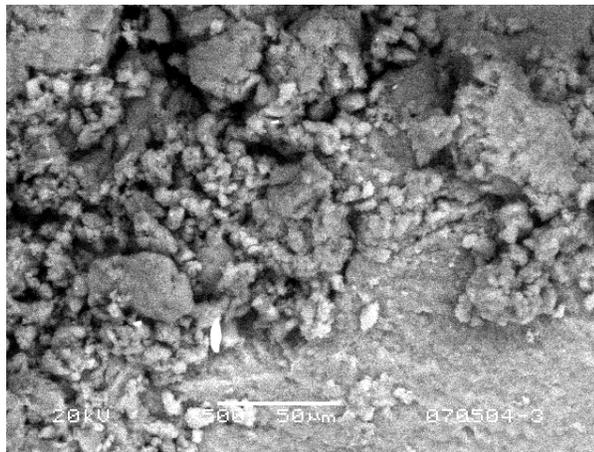


Figura 5.31 Micrografía del producto obtenido por la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con O₂ (500X)

Según la micrografía MEB de la Figura 5.31, la superficie del polímero de injerto es muy diferente a las superficies de los polímeros de ASEA obtenidos por radiación, ya que es irregular, rugosa, y aparentemente tiene dos diferentes tamaños de partícula. Los tamaños grandes, pueden ser cadenas poliméricas de PASEA, mientras que los tamaños pequeños, pueden ser cadenas en crecimiento de PASEA con injertos de AS.

CONCLUSIONES

El aceite de soya epoxido acrilatado (ASEA) se polimeriza en masa utilizando radiación gamma como iniciador en presencia o ausencia de oxígeno, generando productos termoestables con formas bien definidas. La dosis de radiación mínima a la cual se obtuvo un producto polimérico del ASEA, fue de 12.2 kGy.

La reticulación de los polímeros de ASEA explica su baja procesabilidad; no obstante, la polimerización iniciada por radiación gamma ofrece una alternativa de poder obtenerlos con formas determinadas.

El estudio de irradiación del ASEA a diferentes dosis, indicó un mayor rendimiento de reacción y un mayor grado de reticulación conforme la dosis se incrementó de 12.2 a 340 kGy.

De acuerdo a la caracterización de los polímeros por las técnicas espectroscópicas, el paso de la radiación gamma a través del ASEA no produce degradación del compuesto, aún a dosis tan altas como 340 kGy. Las principales características que se determinaron a todas las dosis, es que son compuestos reticulados que no poseen temperatura de transición vítrea, son insolubles en una gran variedad de disolventes, y son productos totalmente amorfos.

Por otro lado, no fue posible polimerizar al aceite de soya (AS) utilizando como iniciador de reacción a la energía de los rayos gamma. Una explicación es que los radicales libres que se llegaran a formar son inestables, debido a la ausencia de estructuras resonantes, e inmediatamente se recombinan sin producir una polimerización.

Así mismo, el paso de la radiación gamma en atmósferas con y sin oxígeno a las dosis de 50, 110 y 340 kGy, tampoco provoca la degradación del AS, ya que de acuerdo con las técnicas espectroscópicas, la molécula del triglicérido permanece sin alteración alguna en sus grupos funcionales.

El producto de la irradiación de la mezcla AS-ASEA 50/50 en masa a 440 kGy en atmósfera con oxígeno, es un polímero de ASEA con injertos de AS, y no un copolímero, debido a la incapacidad del AS para polimerizar.

REFERENCIAS

- ADHVARYU, A. y Erhan S.Z.: "Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High-Temperature Lubricants". Industrial Crops and Products an International Journal, 2002 15, pp. 247-254.
- ASKELAND, Donald R.: Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 3ª ed. México, Ed. International Thomson Editores S.A. de C.V., 1998.
- BADUI, Salvador: Química de los Alimentos. 3ª ed. México, Ed. Alhambra Mexicana S.A. de C.V., 1994.
- BIERMANN, Ursula, et. al.: "New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Materials for the Chemical Industry". Angew. Chem. Int. Ed., 2000 19, pp. 2206-2224.
- BOLT, Robert y James G. Carroll: Radiation Effects on Organic Materials. New York, Ed. Academic Press, 1963.
- BROWSELL, V. L., et. al.: La Ciencia Aplicada al Estudio de los Alimentos. México, Ed. Diana, 1993.
- CARSWELL, D. J.: Introduction to Nuclear Chemistry. New South Wales, Australia, Ed. Elsevier Publishing Company, 1967.
- CHENG, Song y David R. Kerluke: Radiation Processing for Modification Polymers (conferencia). Annual Technique Conference of the Society of Plastics Engineering, San Diego, 2003.
- CLOUGH, R. L., et. al.: Radiation Effects of Polymers. Washington DC., Ed. American Chemical Society, 1991.
- FENNEMA, O. R.: Introducción a la Ciencia de los Alimentos. España, Ed. Reverte S.A. de C.V., 1985.
- JOSEPH-NATHAN, Pedro y Eduardo Díaz Torres: Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno. 2ª ed. México DF., Ed. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V., 1993.
- KATIME, Issa: Química Física Macromolecular. Bilbao, España, Ed. Servicio Editorial Universidad del País Vasco, 1994.
- KHOT, Shrikat, et. al.: "Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites". Journal of Applied Polymer Science, 2001 82(3), pp. 703-723.
- LA SCALA, John J., et. al.: "Fatty Acid-Based Monomers as Styrene Replacements for Liquid Molding Resins". Polymer, 2004 45, pp. 7729-7737.

- LAMBERT, Joseph, et. al.: Organic Structural Spectroscopy. United States of America, Ed. Prentice Hall, 1998.
- LAWSON, Harry: Aceites y Grasas Alimentarias. Zaragoza, España, Ed. Acribia S.A., 1999.
- LI, F., et. al.: “Soybean Oil-Divinylbenzene Thermosetting Polymers: Synthesis, Structure, Properties and their Relationships”. Polymer, 2001 42, pp. 1567-1579.
- LIU, K: Soybeans: Chemistry, Technology, and Utilization. New York, USA, Ed. Chapman and Hall, 1997.
- LU, Jue, et. al.: “New Sheet Molding Compound Resins from Soybean-Oil. I. Synthesis and Characterization”. Polymer, 2005 46, pp. 71-80.
- McMILLAN, Juan A.: Paramagnetismo Electrónico. Washington DC., Ed. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1975.
- NAVARRETE, Manuel y Luis Cabrera: Introducción al Estudio de los Radioisótopos. México, Ed. Comisión Federal de Electricidad, 1979.
- ODIAN, George: Principles of Polymerization. 3ª ed. United States of America, Ed. John Wiley and sons, INC., 1991.
- ORTEGA VARGAS, José Manuel: Degradación de Aceite de Soya con H₂O₂ / UV. Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química). Toluca, México, UAEM, 2005.
- POTTER N., Norman y Joseph Hotchkiss H.: Ciencia de los Alimentos. 5ª ed. Zaragoza, España, Ed. Acribia S.A., 1999.
- REICHMANS, Elsa, et. al.: The Effects of Radiation on High-Technology Polymers. Washington DC., Ed. American Chemical Society, 1989.
- SAMUELSSON, Johan, et. al.: “Synthesis and Polymerization of a Radiation Curable Hyperbranched Resin Based on Epoxy Functional Fatty Acids”. Progress in Organic Coatings, 2004 50, pp. 193-198.
- SILVERSTEIN, R. M., et. al.: Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos. México, Ed. Diana, 1980.
- SKOOG, A. y Donald West M.: Análisis Instrumental. 2ª ed. México DF., Ed. Interamericana, 1985.
- UREÑA NUÑEZ, Fernando: Estudio y Desarrollo de Nuevos Dosímetros para Neutrones Térmicos. Tesis (Doctorado en Ciencias Nucleares). México, UAM, 1998.
- WADE, L. G.: Química Orgánica. 2ª ed. México DF., Ed. Prentice Hall Hispanoamericana, 1993.

WILSON, Joseph. E.: *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics*. United States of America, Ed. M. Dekker, 1974.

WHITTEN, Kenneth W., et. al.: *Química General*. 5ª ed. Madrid, España, Ed. McGraw-Hill/Interamericana de España, 1998.