



APROBADO POR:

Constain Hugo Salamanca Ph.D

Evaluador

Giovanni Rojas Ph.D

Evaluador

Nora Elena Valderruten Ph.D

Directora del proyecto

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS A
PARTIR DEL OLEATO DE METILO**

LUIS ENRIQUE VACAFLOR

UNIVERSIDAD ICESI

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PROGRAMA DE QUÍMICA CON ÉNFASIS EN BIOQUÍMICA

SANTIAGO DE CALI, VALLE

2014

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS A
PARTIR DEL OLEATO DE METILO**

LUIS ENRIQUE VACAFLOR

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

BAJO LA DIRECCIÓN DE: NORA ELENA VALDERRUTEN Ph.D

UNIVERSIDAD ICESI

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PROGRAMA DE QUÍMICA CON ÉNFASIS EN BIOQUÍMICA

SANTIAGO DE CALI, VALLE

2014

AGRADECIMIENTOS.

Al terminar esta etapa de mi vida quisiera agradecer:

A mis padres, hermana, abuelas, abuelo y a toda mi familia porque siempre me han apoyado en mis objetivos académicos, todos los sacrificios, penas y alegrías que compartieron conmigo, hoy dieron su recompensa.

A la profesora Nora Valderruten que estuvo acompañándome, apoyándome y aguantándome durante todo el proyecto, incluso más de las horas establecidas. A mi compañera de laboratorio Viviana Moreno, por su ayuda en los experimentos. También a los profesores Constain Salamanca y Guillermo Montoya por sus valiosas recomendaciones. Y al profesor Giovanni Rojas por la facilitación de instrumentos de su laboratorio.

A mis compañeros, amigos y colegas por la motivación y la incondicionalidad.

Y a todos los que en su momento estuvieron junto a mí.

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN	9
2. INTRODUCCIÓN	10
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
4. MARCO TEORICO	13
5. OBJETIVOS	19
5.1 Objetivo general	19
5.2 Objetivos específicos	19
6. MATERIALES Y MÉTODOS	20
Materiales	20
Metodología de obtención de los productos	20
6.1 Polimerizaciones en solución	20
6.1.1 Polimerización en solución en tubos de ensayo	20
6.1.2 Polimerización en solución en un sistema de reflujo	21
6.1.3 Polimerización en solución con N,N-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante	21
6.2 Modificación del Dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidinopropano) con cloruro de acetilo .	22
6.3 Polimerización por emulsión	23
6.3.1 Oleato de metilo con dioctil sulfosuccinato de sodio	23
6.3.2 Oleato de metilo con Lauril Sulfato de Sodio	24
6.4 Polimerización por solución utilizando AIBN como iniciador	25
6.5 Epoxidaciones y polimerizaciones del epóxido	26
6.5.1 Epoxidación del oleato de metilo	26
6.5.2 Epoxidación de la N,N-Metilenbisacrilamida	27
6.5.3 Polimerización del epóxido del oleato de metilo con 4-Dimetilaminopiridina (DMAP)	28
6.5.4 Polimerización del epóxido del oleato de metilo con N,N-metilenbisacrilamida	29
6.5.5 Polimerización del epóxido del oleato de metilo con el epóxido de la N,N-Metilenbisacrilamida	30
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
9. CONCLUSIONES	46
10. RECOMENDACIONES	48
11. REFERENCIAS	49

Bibliografia..... 49

CONTENIDO DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1. Estructura química del oleato de metilo.....	11
Figura 2. Estructura química del poliestireno a partir del estireno	13
Figura 3. Etapas de una polimerización por radicales libres.....	14
Figura 4. Estructura general de un ácido graso saturado, insaturado y poliinsaturado.	17
Figura 5. Esquema de dos cadenas poliméricas (horizontales) con entrecruzamientos (verticales).....	19
Figura 6. Espectro IR del oleato de metilo	32
Figura 7. Espectro IR del producto 1.....	33
Figura 8. Espectro IR del producto 2.....	34
Figura 9. Espectro IR del iniciador dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidopropano)	35
Figura 10. Espectro IR del producto 3	36
Figura 11. Espectro FT-IR del lauril sulfato de sodio.....	37
Figura 12. Estructura del Lauril Sulfato de Sodio.....	37
Figura 13. Espectro FT-IR del dioctil sulfosuccinato de sodio	38
Figura 14: Estructura del Dioctil Sulfosuccinato de Sodio	39
Figura 15. Espectro IR del producto 4	39
Figura 16. Comparacion de los espectro FT-IR del solido II (rojo) y del oleato de metilo (azul).....	40
Figura 17. Espectro FT-IR del producto 6	41
Figura 18. Comparación de los espectros FT-IR del oleato de metilo y del epóxido del oleato de metilo.....	42
Figura 19. Espectro IR de la N,N-metilenbisacrilamida.....	43
Figura 20. Estructura de la N,N-Metilenbisacrilamida	44
Figura 21. Espectro IR del producto 7	45
Figura 22. Espectro FT-IR del epóxido de la N,N-metilenbisacrilamida	46
Tabla 1. Polímeros comunes y su nombre comercial.....	13

CONTENIDO DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema general de una reacción de epoxidación.....	18
Esquema 2. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 1).....	21
Esquema 3. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 2).....	22
Esquema 4. Reacción de modificación del iniciador y producto esperado (producto 3).....	23
Esquema 5. Reacción de polimerización por emulsión con dioctil sulfosuccinato de sodio y producto esperado (producto 4).....	24
Esquema 6. Reacción de polimerización por emulsión con lauril sulfato de sodio.....	25
Esquema 7. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 6).....	26
Esquema 8. Reacción de polimerización del oleato de metilo.....	27
Esquema 9. Reacción de epoxidación de la N,N-metilenbisacrilamida.....	28
Esquema 10. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 7).....	29
Esquema 11. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 8).....	29
Esquema 12. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 9).....	30

1. RESUMEN

En el presente trabajo se realizaron reacciones de polimerización en solución y en emulsión, con el fin de obtener productos de carácter biodegradable a partir del oleato de metilo. En las polimerizaciones en solución, se utilizaron dos iniciadores de radicales libres distintos: el dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidopropano) y el azobisisobutironitrilo (AIBN), así mismo se utilizó un iniciador aniónico, el 4-dimetilaminopiridina (DMAP). El primero se utilizó para polimerizar el oleato de metilo con N,N-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. El segundo se utilizó para intentar polimerizar el oleato de metilo sin agente entrecruzante. Mientras que el último se empleó para polimerizar el epóxido del oleato de metilo con y sin agente entrecruzante. También se realizaron polimerizaciones en emulsión utilizando dioctil sulfosuccinato de sodio como surfactante. Por último, se utilizaron técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y de cromatografía de capa fina para analizar los resultados.

Palabras claves: oleato de metilo, polimerización por radicales, polimerización en emulsión, dioctil sulfosuccinato de sodio

1. ABSTRACT

In the present study, solution and emulsion polymerizations were carried out for obtaining biodegradable products, using methyl oleate as starting material for the reactions. In solution polymerizations two free radical initiators were used; 2,2-azobis (2-amidopropane) dichloride and azobisisobutyronitrile (AIBN). Also anionic initiator 4-dimethylaminopyridine (DMAP) was used. The first was used to polymerize methyl oleate with N,N- methylenbisacrylamide. The second was used to polymerize methyl oleate without a crosslink agent. The last was used to polymerize methyl oleate epoxide with and without crosslink agent. Also emulsion polymerizations were done using sodium dioctyl sulfosuccinate as surfactant. Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) and thin layer chromatography (TLC) was used for analyzing the results.

Keywords: methyl oleate, radical polymerization, emulsion polymerization, sodium dioctyl sulfosuccinate

2. INTRODUCCIÓN

Los polímeros son moléculas de alto peso molecular, compuestas por muchas subunidades repetitivas llamadas monómeros. Estos pueden estar constituidos por un solo tipo de monómero o por dos, o más tipos de monómeros. El interés y aplicación de los polímeros se basa en sus propiedades físicas y mecánicas tales como la densidad, la resistencia, la elongación y la dureza, entre otros (Bruce, 2008).

En la actualidad, muchos de los polímeros sintetizados se producen a partir de derivados del petróleo, los monómeros utilizados en su fabricación provienen de una fuente no renovable y tardan mucho tiempo en degradarse debido a su estructura química, lo que genera un problema ambiental. Una fuente alterna de materia prima para la producción de polímeros biodegradables y menos contaminantes son los ácidos grasos y sus derivados. (Ebnesajjad, 2013). Los polímeros biodegradables son polímeros que una vez utilizados pueden ser degradados bajo condiciones ambientales normales, ya sea aeróbica o anaeróbicamente, en un periodo de tiempo aceptable. En esta degradación participan microorganismos como hongos, bacterias y levaduras (Karak, 2012).

Los ácidos grasos son moléculas compuestas por varios átomos de carbono (cuatro carbonos del ácido butírico a los 35 del ácido ceroplástico), organizados de manera lineal, con un grupo carboxilo en el extremo. También pueden contener grupos funcionales como hidroxilos y dobles enlace en la cadena. Estos compuestos se pueden clasificar como ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. Los primeros no presentan enlaces dobles en la cadena, tales como el ácido palmítico; los segundos tienen un enlace doble en la cadena, tales como el ácido oleico y los poliinsaturados poseen más de un enlace doble en la cadena de carbonos, tales como el ácido α -linoleico.

El ácido oleico se encuentra principalmente en aceites vegetales tales como: el aceite de soya, el cual tiene un 23% de contenido de ácido oleico (Shanon, 2012), en el aceite de canola puede llegar a un 61% y en el de macadamia a un 60%. Todas estas son fuentes renovables y se encuentran en gran abundancia. Por ejemplo, en los Estados Unidos el número de hectáreas sembradas con cultivo de soya para el año 2011, ascendía a los 75 millones (USDA, 2011). Todo esto convierte a los ácidos grasos y a los derivados de estos, tales como el oleato de metilo, en una opción viable para la producción de polímeros.

El oleato de metilo es un derivado del ácido oleico, el cual tiene un doble enlace en la posición 9,10 de la cadena de carbono (al igual que el ácido oleico). Este grupo funcional lo puede hacer activo a reacciones de polimerización por radicales libres y por lo tanto una posible opción para la síntesis de nuevos materiales poliméricos, ya sea que la polimerización ocurra directamente en el doble enlace del oleato sin modificar, o que ocurra entre grupos funcionales que se adicionan en las posiciones del doble enlace de este.

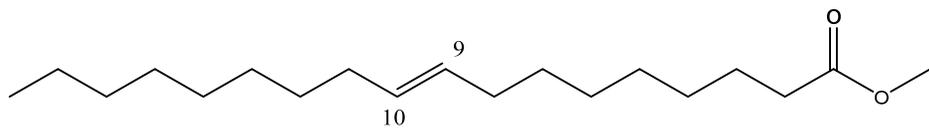


Figura 1. Estructura química del oleato de metilo

El oleato de metilo puede ser una materia prima potencial, para producir polímeros biodegradables o parcialmente biodegradables debido a su similitud con el ácido oleico. Por lo anterior el presente proyecto es importante en la búsqueda y estandarización de metodologías que tengan como objetivo la síntesis de estos tipos de polímeros.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, gran parte de los polímeros empleados en artículos de uso cotidiano, como las botellas de plástico de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), se derivan de materias primas no renovables tales como derivados del petróleo. Estos materiales tienen largos periodos de degradación, lo que hace difícil su disposición final, ya que contribuyen en el llenado de los basureros. También son contaminantes para el medio ambiente, ya que al ser quemados liberan gases que contribuyen al efecto invernadero como el dióxido de carbono. Debido a estos inconvenientes y otros que probablemente no estamos considerando, es de vital importancia encontrar materiales renovables que sirvan como materia prima para la síntesis de polímeros cuyas propiedades sean similares a las de los polímeros actuales.

Uno de los materiales renovables utilizado por los investigadores para la síntesis de polímeros biodegradables son los ácidos grasos y sus derivados, entre estos últimos se encuentra el oleato de metilo. Se han reportado diferentes reacciones de polimerización, en las cuales el oleato de metilo se ha modificado químicamente adicionándole distintos grupos funcionales en posiciones adyacentes al doble enlace, convirtiendo estos en nuevos monómeros. El tratamiento que se le hace al oleato de metilo hace que la síntesis en general sea más compleja, ya que esto presenta un paso adicional en la obtención del producto final. Por otro lado, no se han encontrados artículos que reporten una polimerización directa del oleato de metilo. Por esto todavía se requiere mucha investigación en la búsqueda de métodos, técnicas y materias primas con las cuales se pueda lograr la síntesis de polímeros biodegradables provenientes de los ácidos grasos y sus derivados.

La polimerización directa por medio de radicales libres del oleato de metilo podría hacer menos compleja la reacción. Por lo tanto, con este proyecto se quiere hacer una síntesis directa del oleato de metilo, sin ninguna modificación química, y a su vez establecer las condiciones en las que se obtiene un mayor rendimiento para la reacción. Tampoco se han encontrado en la literatura reportes de una polimerización del oleato de metilo utilizando la N,N-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante, por esta razón también se planea sintetizar un polímero entrecruzado utilizando el oleato de metilo y la N,N-metilenbisacrilamida, y a su vez reportar cuales son las condiciones de reacción que permiten obtener el polímero con las mejores propiedades fisicoquímicas.

4. MARCO TEORICO

Los polímeros son materiales de gran importancia para la vida, por ejemplo las proteínas y ácidos nucleicos se forman a partir de la unión de aminoácidos y nucleótidos, respectivamente. Los polímeros sintetizados por los seres vivos son clasificados como biopolímeros mientras que los polímeros sintéticos son elaborados por el hombre, uno de los más utilizados en la producción de materiales es el poliestireno, el cual se muestra en la figura 2. En la tabla 1 se presentan algunos ejemplos de los polímeros sintéticos más utilizados y comunes. (Bruice, 2008)

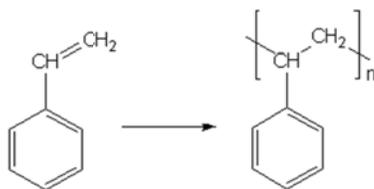


Figura 2. Estructura química del poliestireno a partir del estireno

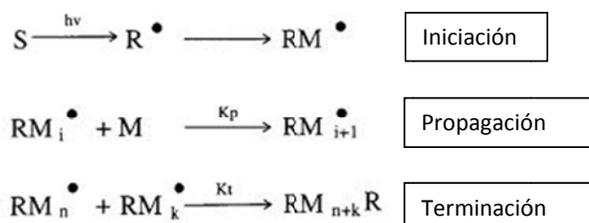
Tabla 1. Polímeros comunes y su nombre comercial

Nombre	Nombre comercial o abreviatura
Polietileno	PE
Polipropileno	PP
Cloruro de polivinilo	PVC
Politetrafluoro etileno	Teflón, PTFE
Poliacrilonitrilo	Orlón
Acetato de polivinilo	PVAc
Alcohol polivinílico	PVAI
Polimetil-meta-acrilato	Plexiglas, lucite
Polidimetil siloxano	Silastic, PDMS
Tereftalato de polietileno	Dacrón
Adipato de polihexametilen diamina	Nylon 6,6

Los polímeros sintéticos se pueden obtener por dos rutas sintéticas en dos categorías que son: polímeros de crecimiento en cadena y los polímeros de crecimiento en etapas. Los primeros se obtienen por medio de reacciones en cadena en las cuales cada monómero se adiciona al final de una cadena en crecimiento, ya que este extremo es reactivo y puede ser un radical, un catión o un anión. En los polímeros de condensación se combinan dos moléculas, las cuales tienen grupos funcionales reactivos en cada extremo y al reaccionar liberan una molécula pequeña la cual es generalmente agua o un alcohol (Bruice, 2008), formando dímeros, trímeros, tetrámeros y así sucesivamente hasta alcanzar pesos moleculares altos.

La polimerización de adición se efectúa por uno de tres mecanismos: polimerización por radicales, polimerización catiónica y polimerización aniónica. En la polimerización aniónica y catiónica se utiliza un iniciador que le dé al monómero una carga negativa o positiva respectivamente, para que este pueda reaccionar y generar el polímero. El mecanismo por el cual se da la polimerización generalmente depende de los sustituyentes del carbono del enlace reactivo. Por ejemplo, si el sustituyente es un estabilizador de radicales libres, lo más probable es que la polimerización se dé por radicales libres; así mismo para sustituyentes atractores de electrones, la polimerización aniónica se verá favorecida, mientras que los grupos donores de electrones favorecerán la polimerización catiónica. Aunque existen monómeros como el estireno el cual puede ser polimerizado por cualquiera de las tres técnicas (Bruice, 2008).

El mecanismo de la polimerización por radicales libres consiste en tres etapas y se muestran en la figura 3. La primera etapa es la iniciación, en la cual una molécula de iniciador (S) se activa por medio de radiación (o temperatura) y genera un radical libre (R \cdot) que reacciona con el monómero (M). En la etapa de propagación el radical del monómero (RM \cdot) reacciona con otra molécula de monómero y así sucesivamente aumentando la longitud de la cadena, hasta que se una otro radical libre al extremo radical de la cadena y se detenga la polimerización, a esto último se le conoce como paso de terminación. Dos de los iniciadores de radicales libres más utilizados son el el dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidopropano) y el azobisisobutironitrilo (AIBN).



Fuente: Macrolab experiment: free radical polymerization kinetics by dilatometry

Figura 3. Etapas de una polimerización por radicales libres

Por otro lado, los mecanismos de las polimerizaciones aniónica y catiónica presentan los mismos pasos que el de la polimerización por radicales explicado en la figura 3; sin embargo, para el caso de monómeros con dobles enlaces, son más específicas que la polimerización por radicales libres, ya que dependen de la estructura del monómero y los sustituyentes cercanos al doble enlace. Por ejemplo, la polimerización catiónica generalmente se limita a monómeros con grupos donores de electrones, que ayuden a estabilizar la deslocalización de la carga positiva en los orbitales π del doble enlace. Mientras que la polimerización aniónica requiere sustituyentes atractores de electrones, para promover la formación de un carbanion. (Cowie & Arrighi, 2008)

Con respecto al medio de reacción, la producción de polímeros existen tres técnicas básicas: la polimerización en solución, la polimerización en masa y la polimerización en dispersión, la cual se divide en: polimerización en emulsión y en suspensión. (Braun, 2010)

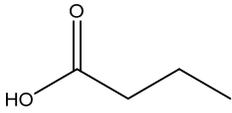
En la polimerización en solución el monómero se disuelve y se utiliza un iniciador soluble en ambos. La elección del solvente es determinante a la hora de la separación, ya que el polímero puede ser soluble en este, o no ser soluble y precipitar. El solvente permite de cierta manera controlar propiedades como el peso molecular del polímero, ya que dependiendo de la constante de transferencia en cadena del primero, las cadenas poliméricas tendrían un mayor o menor tamaño (Young, 2011). En algunos casos, el solvente influye en la secuencia configuracional de las unidades repetitivas del polímero, como sucede en la polimerización de dienos. (Braun, 2010). Las concentraciones de productos en estado sólido obtenidas en las polimerizaciones en solución, son menores a las obtenidas por medio de polimerizaciones en suspensión o en emulsión y en su mayoría son menores al 20%. Por otro lado, la adición del solvente en la polimerización en solución implica una menor viscosidad en la mezcla de reacción, en comparación con la polimerización en masa. Esto representa ventajas en aspectos tales como: mejor transferencia de calor, transporte de masa y facilidad en el manejo del producto.

La característica principal de las polimerizaciones en masa es la ausencia de solvente en la reacción. Esta técnica se usa generalmente en polimerizaciones por condensación, ya que alguno de los monómeros puede ser utilizado como solvente y a su vez debido a la formación de agua y alcoholes de bajo peso molecular como subproducto de la reacción. Mediante esta técnica se pueden alcanzar polímeros de alto peso molecular y con un alto grado de pureza. Fuera de esto, esta es ampliamente utilizada debido a que al no requerir solventes, los procesos de separación son más económicos. También por este mismo hecho, el proceso es más ecológico. Por otro lado, esta polimerización presenta desventajas, tales como el difícil manejo de la mezcla de reacción, debido a su alta viscosidad. (Young, 2011)

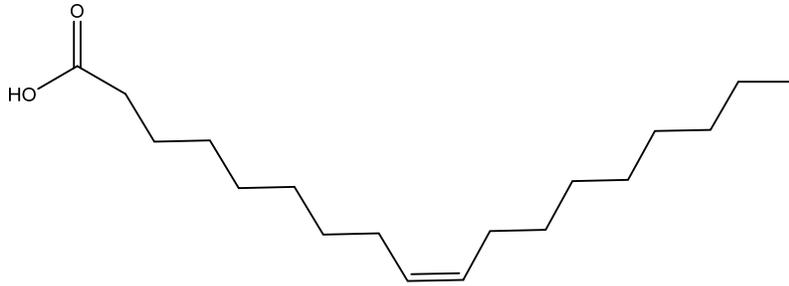
En las polimerizaciones en dispersión hay un cambio en el estado de agregación de la fase dispersa durante la reacción, ya que el sistema pasa de una emulsión, en donde ambos componentes se encuentran en estado líquido, a una suspensión, en la cual uno de los componentes de la dispersión se encuentra en estado sólido y el otro en estado líquido. Ambas polimerizaciones ofrecen ventajas, una de ellas es que el calor de polimerización se disipa fácilmente debido a la alta capacidad calorífica. Otra es que la mezcla de reacción permanece muy fluida, incluso a altas conversiones, ya que la viscosidad no cambia considerablemente (Mandal, 2009). Los dos tipos de polimerizaciones en dispersión (emulsión y suspensión) aunque son similares, difieren en el tamaño de los polímeros obtenidos, ya que para la emulsión está entre 0.1-0.5 μm mientras que en la suspensión está entre 0.5-2 μm .

En la polimerización por radicales en suspensión, la reacción ocurre en las gotas del monómero, y por lo tanto sigue las leyes cinéticas de la polimerización en masa. La proporción de monómero con respecto a agua utilizada es de 25:75. Las partículas de polímeros que se dan en la reacción tienen casi el mismo tamaño que las gotas de monómero iniciales. A escala industrial, las polimerizaciones en suspensión no solo se llevan a cabo en fase acuosa, también en fases orgánicas y medios apolares usando catalizadores de Ziegler-Natta, como por ejemplo en la polimerización de etileno y propileno (Braun, 2010).

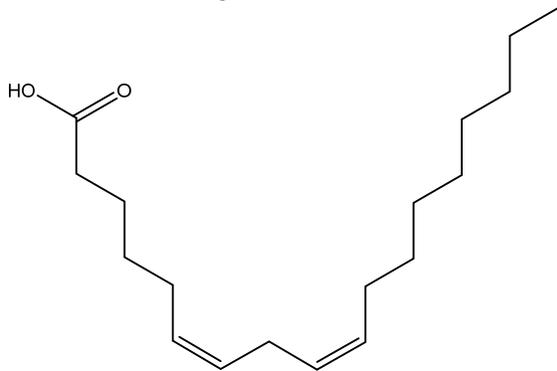
Por otro lado el principio básico de la polimerización en emulsión es el de dispersar en la fase acuosa el monómero insoluble en agua. Los surfactantes utilizados deben ser solubles en agua y pueden formar micelas debido a su anfifilicidad. Es en estas últimas donde ocurren las reacciones de polimerización y no en las gotas del monómero, como sucede en el caso de la polimerización en suspensión. La concentración de estas micelas también influye en la velocidad de polimerización (Schramm, 2003). A su vez esta cantidad depende de la concentración del emulsificante utilizada, ya que esta debe estar por encima de la concentración crítica micelar (CMC, por sus siglas en inglés), la cual es la concentración en donde las moléculas de emulsificante forman agregados (las micelas) y en donde hay cambios drásticos de propiedades físicas de las soluciones, tales como la tensión superficial, viscosidad y presión osmótica, entre otros (Schramm, 2003). La concentración de emulsificante utilizada oscila entre el 0.5-5% respecto a la cantidad de monómero, mientras que la proporción entre este último con el agua, varía desde 50:50, hasta 25% de monómero y 75% de agua.



Acido butirico-Acido graso saturado



Acido oleico-Acido graso monoinsaturado



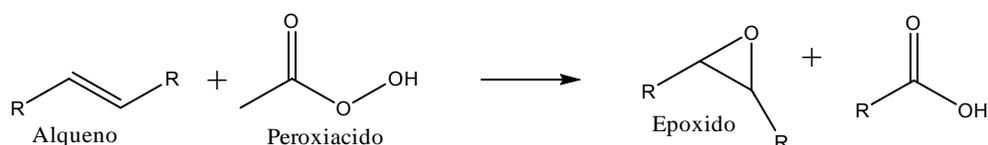
Acido linoleico-Acido graso poliinsaturado

Figura 4. Estructura general de un ácido graso saturado, insaturado y poliinsaturado

Los ácidos grasos (figura 4) pueden presentar reacciones de polimerización por radicales libres ya que poseen dobles enlaces (Ebnesajjad, 2013). Para realizar una polimerización por adición es necesario proteger el grupo carboxilo para que solo el doble enlace reaccione. Una manera de hacer esto es adicionándole otro grupo funcional, como un alcohol, para formar un éster (Warren & Wyatt, 2008). De aquí la razón por la cual se usan derivados de los ácidos grasos para reacciones de polimerización por radicales, tales como el oleato de metilo (Ebnesajjad, 2013)

Se han encontrado publicados diferentes artículos sobre la utilización del oleato de metilo como monómero en la construcción de polímeros biodegradables; en general lo que se hace es adicionarle un grupo funcional al carbono del doble enlace o al carbono alílico, para generar un nuevo monómero de tal manera que se pueda realizar una polimerización por radicales. (Guner, 2006)

Otra modificación que se le hace al oleato de metilo es la epoxidación del doble enlace. Reacción observada en el esquema 1. Una de las técnicas utilizadas para la epoxidación es la reacción de Prilezhaev, en la cual se usan peroxiácidos como el ácido peracético (Dantas, Dantas, & Santos, 1999). La reacción de epoxidación también se puede lograr obtener con un catalizador de Cobalto (II) tetrafenilporfirina, oxígeno molecular como oxidante y benzaldehído como cooxidante. (Chous & Lee, 1997). Estos epóxidos son utilizados en la industria para la fabricación de adherentes a base de aceite, puesto que el producto final tiene una alta viscosidad. (Bailey, 1996)



Esquema 1. Esquema general de una reacción de epoxidación

También se ha encontrado en la literatura que el oleato de metilo epoxidado puede sufrir la adición de otras moléculas, generando nuevos grupos funcionales y ampliando las posibilidades de polimerización. Por ejemplo, el ácido acrílico reacciona con el epóxido del oleato de metilo a 90°C en presencia del catalizador AMC-2 (2-aminometil-1-ciclopentilamina). Una vez acrilado el monómero, el grupo funcional que participa en la reacción de polimerización de radicales libres es el acrilato. (Shanao, 2002)

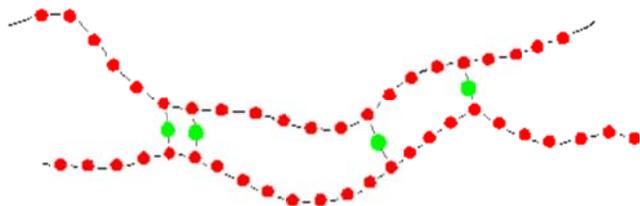


Figura 5. Esquema de dos cadenas poliméricas (horizontales) con entrecruzamientos (verticales)

Una estrategia utilizada para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, es el entrecruzamiento con una molécula llamada agente entrecruzante. Este fenómeno permite la transición de líquido a sólido y es causada por la formación de uniones (crosslink) debido a que la molécula del entrecruzante puede reaccionar por ambos extremos, formando así una especie de puentes entre las cadenas de polímeros lineales y dándole mayor rigidez al polímero como se observa en la figura 5. (Rubistein & Colby, 2010)

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar la estructura química y obtener el peso molecular de los productos obtenidos a partir del oleato de metilo.

5.2 Objetivos específicos

Estandarización de una metodología sintética en la cual se obtengan los mejores polímeros entrecruzados y no entrecruzados a partir del oleato de metilo.

Caracterizar estructuralmente los productos sintetizados mediante FTIR y RMN-¹H y algunas propiedades fisicoquímicas tales como el peso molecular.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Todos los reactivos empleados fueron utilizados tal y como se recibieron de las casas productoras. El monómero oleato de metilo, el lauril sulfato de sodio, el dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidopropano), la N,N-metilenbisacrilamida y el dioctil sulfosuccinato de sodio fueron obtenidos de Sigma Aldrich

Los análisis de FT-IR se llevaron a cabo en el equipo Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer (Thermo Scientific) por medio del software OMNIC (Berkeley Labs)

Metodología de obtención de los productos

6.1 Polimerizaciones en solución

6.1.1 Polimerización en solución en tubos de ensayo

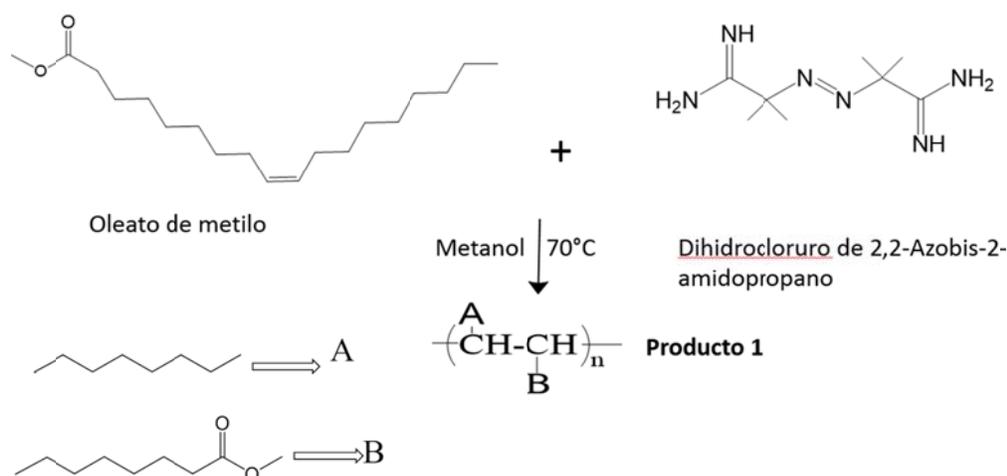
Se realizaron 3 reacciones de polimerización del oleato de metilo en 3 tubos de ensayo, variando el porcentaje de iniciador dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidopropano). Para la primera reacción se disolvieron 0,0147g de iniciador (proporción del 1% con respecto al monómero) en 7,5ml de metanol, requiriendo la utilización de un vortex y un tiempo de 5 minutos para una disolución completa. Posteriormente se adicionaron 1,473 g de oleato de metilo. Para esto, también se requirió la ayuda del vortex para solubilizar el oleato de metilo con el metanol y obtener una solución homogénea, luego de 5 minutos de agitación. Después de lograr una mezcla homogénea se le aplicó un burbujeo constante de nitrógeno por 15 minutos y por último se colocó el tubo en un horno a una temperatura de 60°C y se dejó hasta el día siguiente. Para las otras 2 reacciones se variaron las concentraciones de iniciador a 0,044g (proporción del 3% con respecto al monómero) y 0,0736g (proporción del 5% con respecto al monómero) y se siguió el mismo procedimiento que para la primera reacción, exceptuando que para estas dos últimas el iniciador no se disolvió totalmente.

Nota:

En cada una de las metodologías sintéticas siguientes se realiza solo un ensayo por reacción debido al largo tiempo de reacción y a la falta de reactivos. También en cada una de estas se varía el tipo de monómero y entrecruzante, para buscar posibles cambios en los productos.

6.1.2 Polimerización en solución en un sistema de reflujo

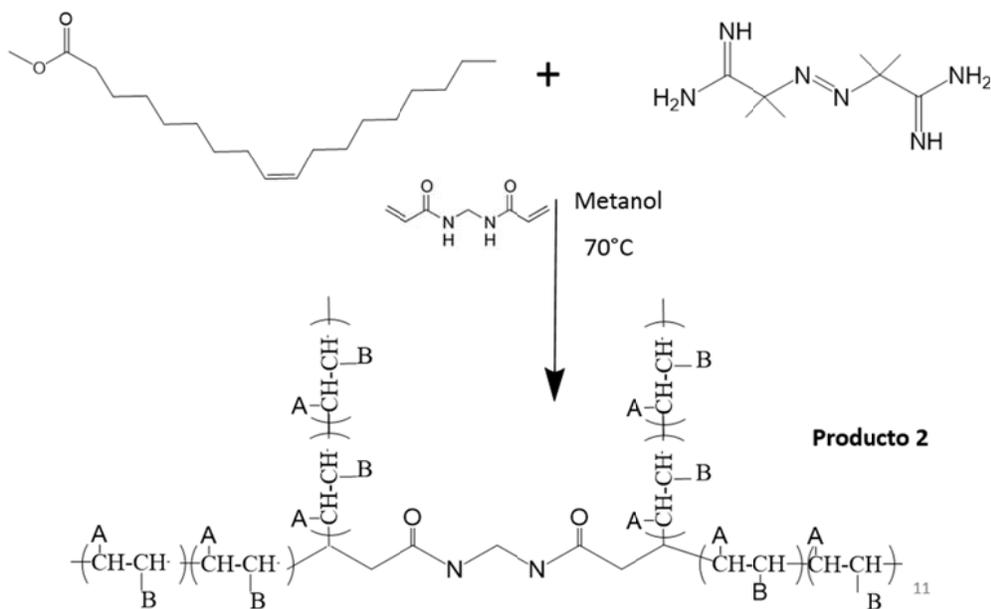
Se realizó un montaje de reflujo utilizando un balón de fondo plano de 3 bocas de 100 ml ensamblado a un condensador. Al balón se le adicionaron 10ml de metanol y 0,156g (proporción del 1% con respecto al monómero) del iniciador Dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidopropano), el cual se disolvió después de 10 minutos de agitación. Posteriormente se adicionaron 15,6g de oleato de metilo al balón y se utilizó un agitador magnético para homogenizar las fases. Por último, la mezcla de reacción se burbujeó con nitrógeno por 20 minutos y se dejó reaccionando a una temperatura de 70°C por 29 horas con agitación constante. La reacción se puede apreciar en el esquema 2.



Esquema 2. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 1)

6.1.3 Polimerización en solución con N,N-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante

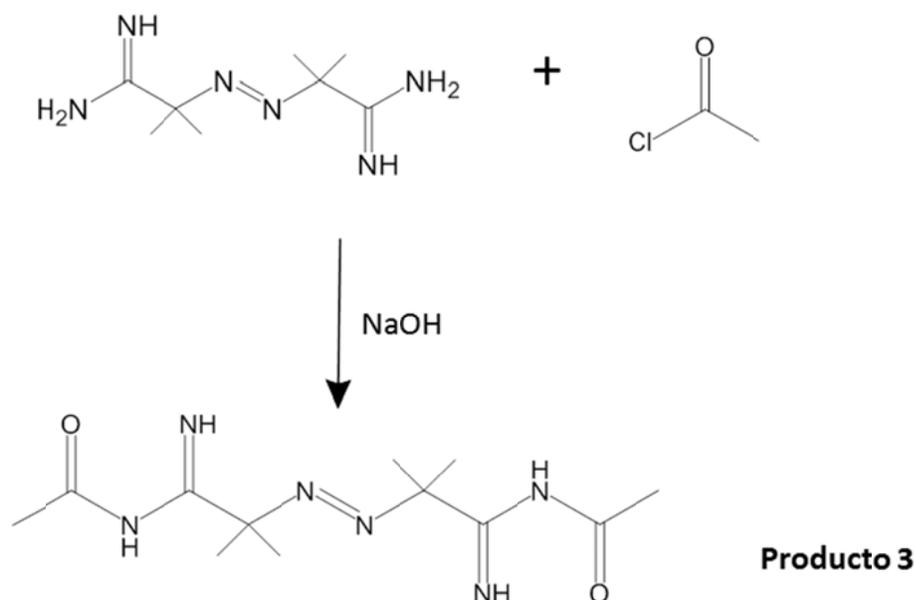
Se realizó el mismo procedimiento del apartado 6.1.2, pero en este caso se calentó a 70 °C por una hora y luego se disolvieron 0,156g del entrecruzante (proporción del 1% con respecto al monómero) en 5ml de metanol y se adicionaron lentamente al balón utilizando una jeringa. Por último se dejó la reacción por 29 horas con agitación constante. Se realizó otro experimento con las mismas condiciones del anterior, pero mezclando todos los reactivos en el balón de fondo plano antes de empezar a calentar a 70°C y utilizando 0,190g de iniciador. La reacción se puede observar en el esquema 3.



Esquema 3. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 2)

6.2 Modificación del Dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidinopropano) con cloruro de acetilo

Se realizó un montaje de reflujo utilizando un balón de fondo plano de 3 bocas de 100 ml ensamblado a un condensador. En el balón, se adicionaron 35ml de una solución de NaOH 5M y a esta se le agregó 5g de Dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidinopropano), posteriormente se adicionaron 15ml más de solución NaOH 5M para ayudar a disolver el iniciador, se añadió 1g de lauril sulfato de sodio para ayudar a solubilizar el cloruro de acetilo en la fase acuosa, y se colocó el balón en un baño de hielo. Utilizando una jeringa se adicionaron gota a gota 3ml de cloruro de acetilo frío. La mezcla de reacción se calentó a 45 °C en un baño de agua por 20 minutos. Para separar el producto 3 se dejó enfriar la mezcla y se lavó con 3 porciones de 20ml de dietileter. Luego cada porción se lavó con 30ml de solución saturada de NaCl, y se secó con sulfato de magnesio. Por último se evaporó el solvente. La reacción se puede apreciar en la figura 4.



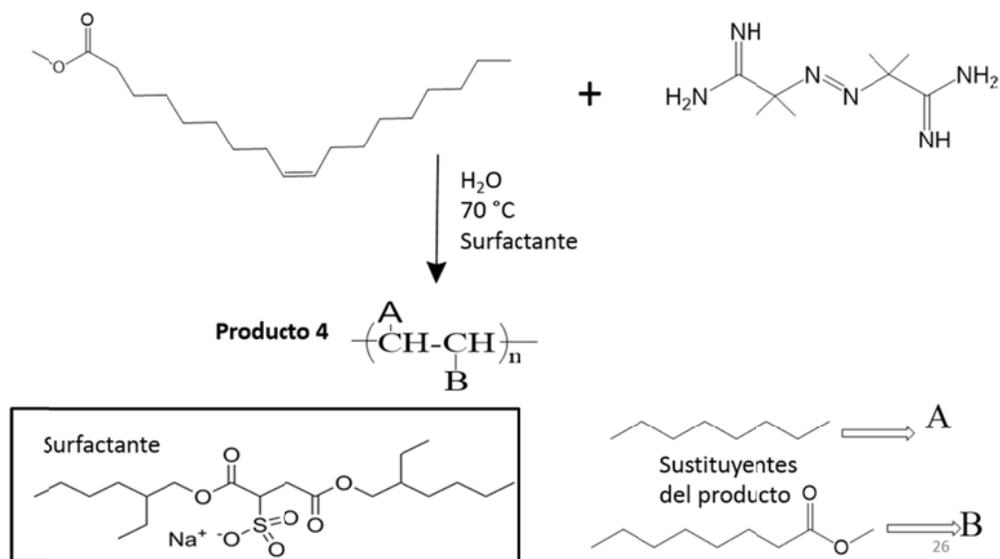
Esquema 4. Reacción de modificación del iniciador y producto esperado (producto 3)

6.3 Polimerización por emulsión

6.3.1 Oleato de metilo con dioctil sulfosuccinato de sodio

En un balón de fondo plano de 3 bocas de 100ml se adicionaron 15.7g de oleato de metilo, 32.32g de agua destilada y 2.38g de dioctil sulfosuccinato de sodio. La mezcla se agito y calentó a 70°C y una vez alcanzada esta temperatura se adicionaron 0.0940g del iniciador. Posteriormente se burbujeo con nitrógeno por 15 minutos manteniendo constante la agitación y la temperatura a 70°C por 1 hora.

Una muestra del producto obtenido se disolvió en 10ml de acetona. Luego se adicionaron 10ml de agua destilada y se vertió la mezcla en un embudo de separación, formándose tres fases: una acuosa en el fondo con mayor volumen, una orgánica con menor volumen arriba y una fase muy pequeña arriba de la orgánica. Por último, tanto la fase orgánica como la fase pequeña en la parte de arriba, se dejaron secar en un vaso de precipitados (producto 4) y en un vidrio reloj (Sólido II) respectivamente. La reacción se puede observar en el esquema 5.

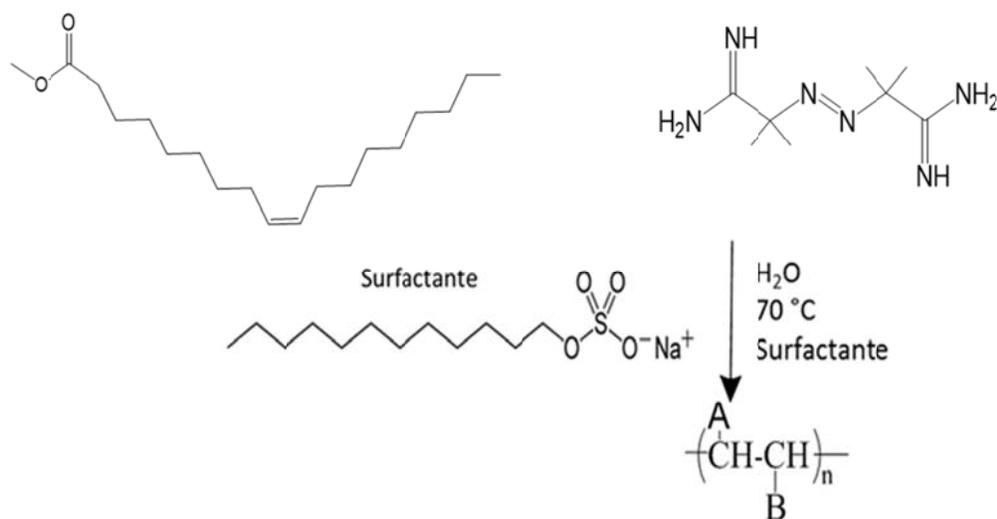


Esquema 5. Reacción de polimerización por emulsión con dioctil sulfosuccinato de sodio y producto esperado (producto 4)

6.3.2 Oleato de metilo con Lauril Sulfato de Sodio

En un balón de fondo plano de 3 bocas de 100ml se adicionaron 16.10g de oleato de metilo, 32.23g de agua destilada y 2.44g de Lauril Sulfato de Sodio. Luego se agito y calentó la mezcla a 70°C y una vez alcanzada esta temperatura se adicionaron 0.310g el iniciador Dihidrocloruro de 2,2-azobis-(2-amidopropano). Posteriormente, se aplicó un flujo de nitrógeno por 15 minutos y se dejó reaccionar con agitación a 70°C por 1 hora. Por último, se aumentó la temperatura a 80°C y se detuvo la reacción a las 70 horas de reacción. La reacción se puede apreciar en el esquema 6.

Se adicionaron 20ml de diclorometano al balón para disolver el producto y se vertió la solución en un embudo de separación. Luego se adicionaron 30ml de una solución acuosa saturada de NaCl y se dejó decantando por 12 horas. Después se tomó la fase del diclorometano y se centrifugo a 4500 rpm durante 10 minutos. El precipitado sólido se lavó 2 veces con metanol y se dejó secando a temperatura ambiente.

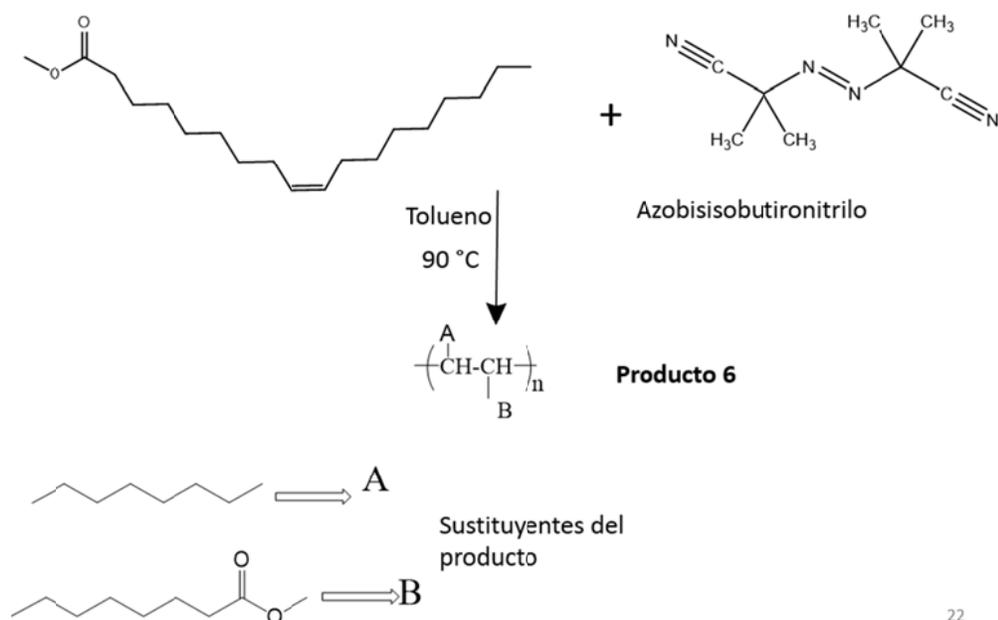


Esquema 6. Reacción de polimerización por emulsión con lauril sulfato de sodio

6.4 Polimerización por solución utilizando AIBN como iniciador

En un tubo de ensayo de 1ml se adicionaron 2mg del azobisisobutironitrilo (AIBN) y se disolvieron en 200 μ L de tolueno. Luego se añadieron 200mg de oleato de metilo y se purgo la mezcla con nitrógeno durante 5 minutos. Por último, la mezcla de reacción se desgasificó en un sonificador por 5 minutos y se colocó en un horno a una temperatura inicial de 65°C, la cual se aumentó hasta 90°C a una tasa de 10°C cada 12 horas. El tubo se retiró a las 48 horas de reacción. La reacción se puede apreciar en es elquema 7.

Se disolvió el sólido obtenido utilizando 7ml de tolueno y posteriormente se adiciono gota a gota 7ml de etanol absoluto para precipitar el polímero. Por ultimo este se secó a 65°C.



22

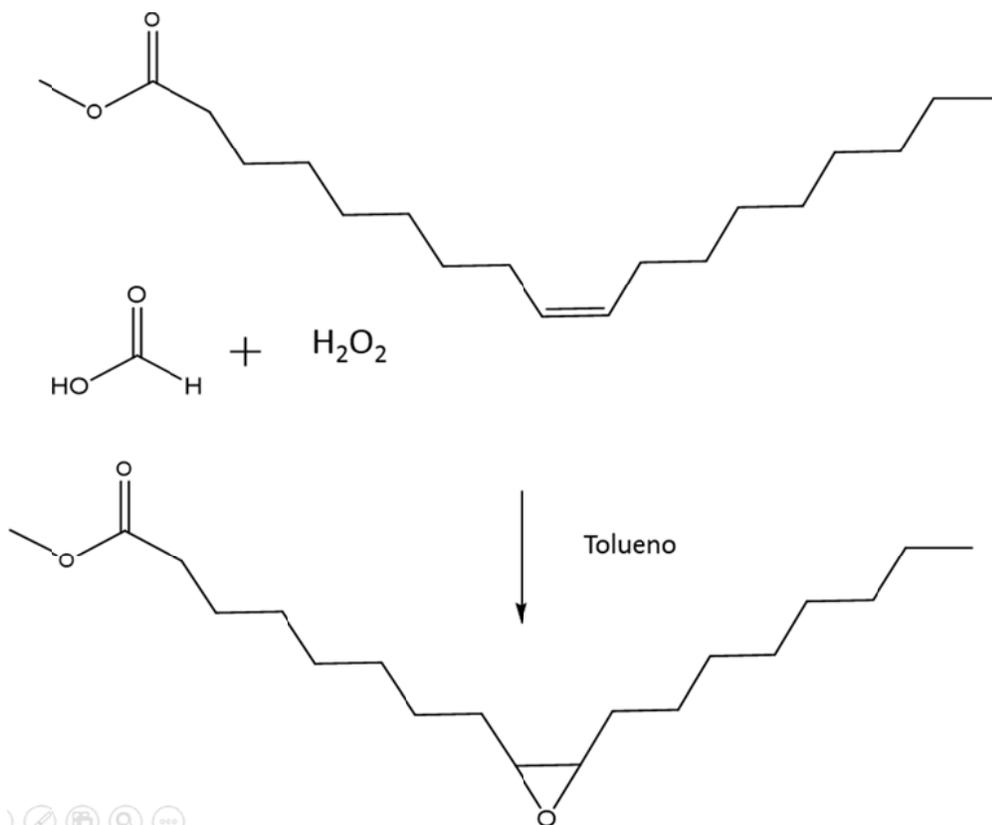
Esquema 7. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 6)

6.5 Epoxidaciones y polimerizaciones del epóxido

6.5.1 Epoxidación del oleato de metilo

Se mezclaron 51,48ml de oleato de metilo, 153ml de tolueno y 11,50ml de ácido fórmico. La mezcla de reacción se sumergió en un baño de hielo y se adicionaron 10ml de peróxido de hidrogeno al 50% gota a gota cada 30 minutos, hasta completar un volumen adicionado de 71ml. La relación estequiometria utilizada fue de 20:2:1, (Peróxido de hidrógeno: Acido fórmico: Oleato de metilo).La reacción se dejó durante 16 horas y luego se procedió a separar el producto. (Ver esquema 8).

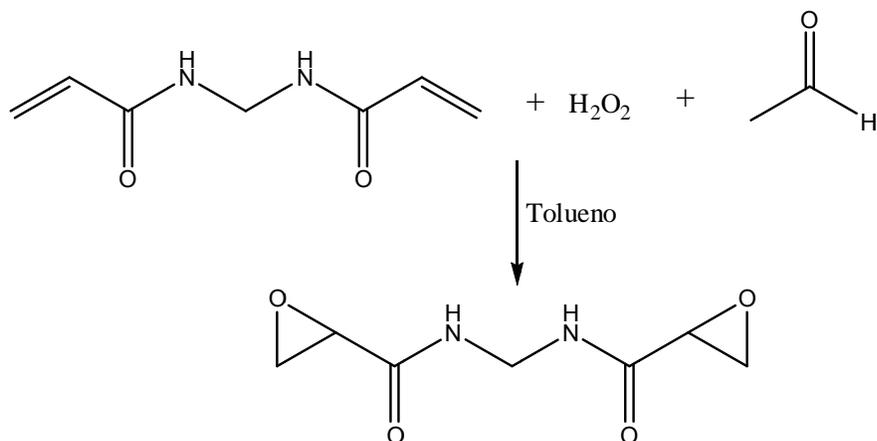
Se recolectó la fase orgánica y se lavó con una solución de NaCl al 1%. Luego se separó la fase orgánica y se hizo otro lavado con una solución de bicarbonato de sodio al 1%. Por último, se recolecto la fase orgánica y se rotoevaporó por 1 hora.



Esquema 8. Reacción de polimerización del oleato de metilo

6.5.2 Epoxidación de la N,N-Metilenbisacrilamida.

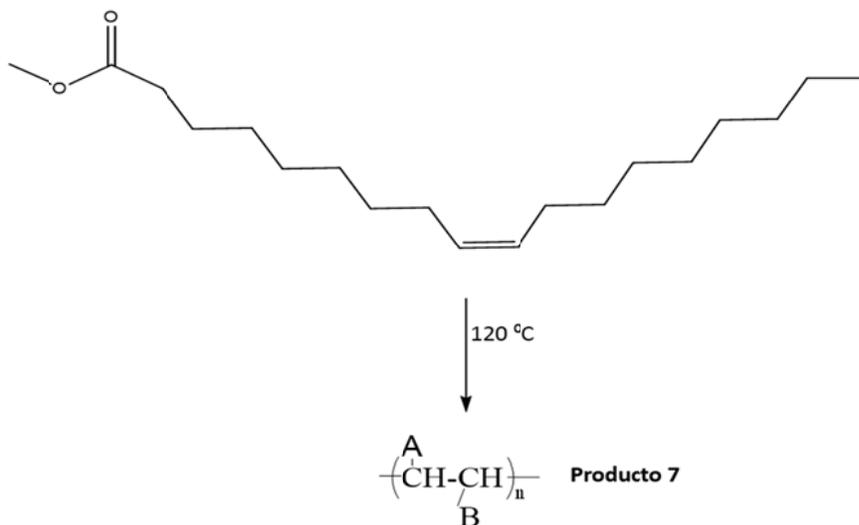
Se mezclaron 4g de N,N-Metilenbisacrilamida, 10ml de tolueno y 3,76ml de ácido fórmico. Se siguió el mismo procedimiento del numeral 6.5.1. La relación estequiométrica utilizada fue de 40:2:1, (Peróxido de hidrógeno: Acido fórmico: Oleato de metilo). La reacción se dejó durante 13 horas. Se recolectó la fase acuosa y se neutralizó el adicionándole Na_2CO_3 . Por último se secó el agua utilizando un rotoevaporador. La reacción se aprecia en el esquema 9.



Esquema 9. Reacción de epoxidación de la N,N'-metilénbisacrilamida

6.5.3 Polimerización del epóxido del oleato de metilo con 4-Dimetilaminopiridina (DMAP)

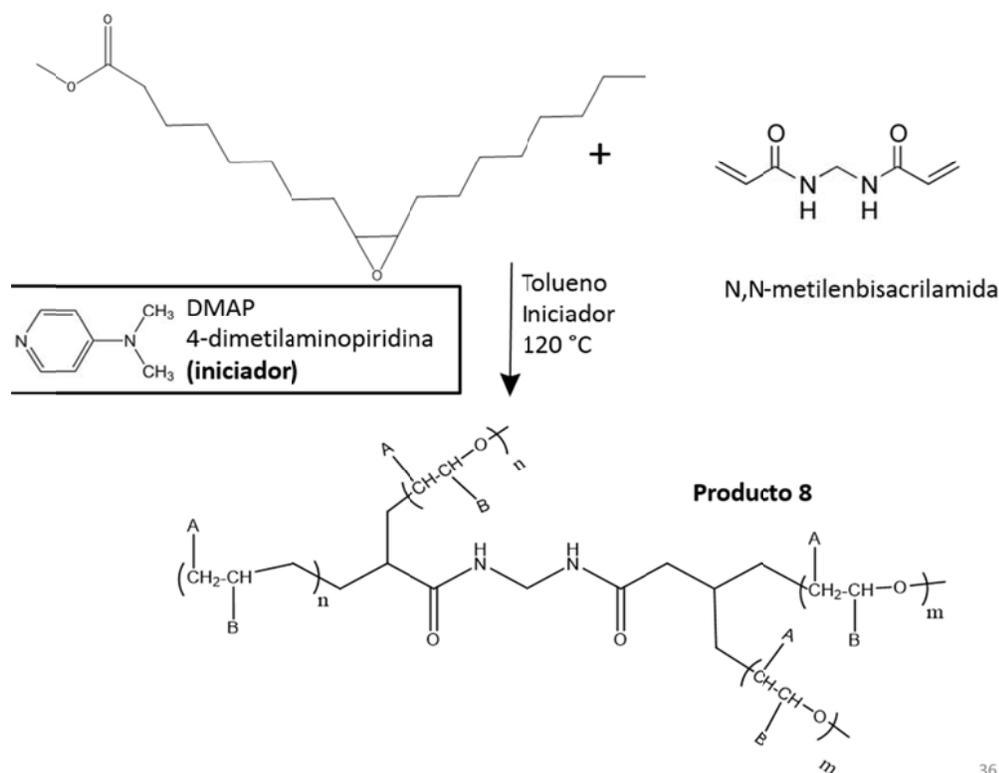
Se realizó un montaje de reflujo utilizando un balón de fondo plano de 3 bocas de 100 ml ensamblado a un condensador. En el balón se adicionaron 15ml del epóxido del oleato de metilo y 0,113g del iniciador DMAP. La reacción se llevó a cabo a 120°C y se dejó por 24 horas. (Ver esquema 10).



Esquema 10. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 7)

6.5.4 Polimerización del epóxido del oleato de metilo con N,N-metilenbisacrilamida

Se realizó el mismo montaje del apartado 6.5.3, y se adicionaron en el balón 10ml de epóxido del oleato de metilo, 4,06g de N,N-metilenbisacrilamida y 0,0549g de DMAP. La reacción se dejó a 120°C por 30 minutos. Se extrajo una muestra de 1g del producto, se disolvió en 10ml de tolueno, se evaporó el tolueno y se realizó un segundo lavado con otros 10ml de tolueno que fueron finalmente evaporados. Posteriormente se realizaron otros dos lavados con 10ml de agua. Esta reacción se observa en el esquema 11.



36

Esquema 11. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 8)

Con formato: Epigrafe

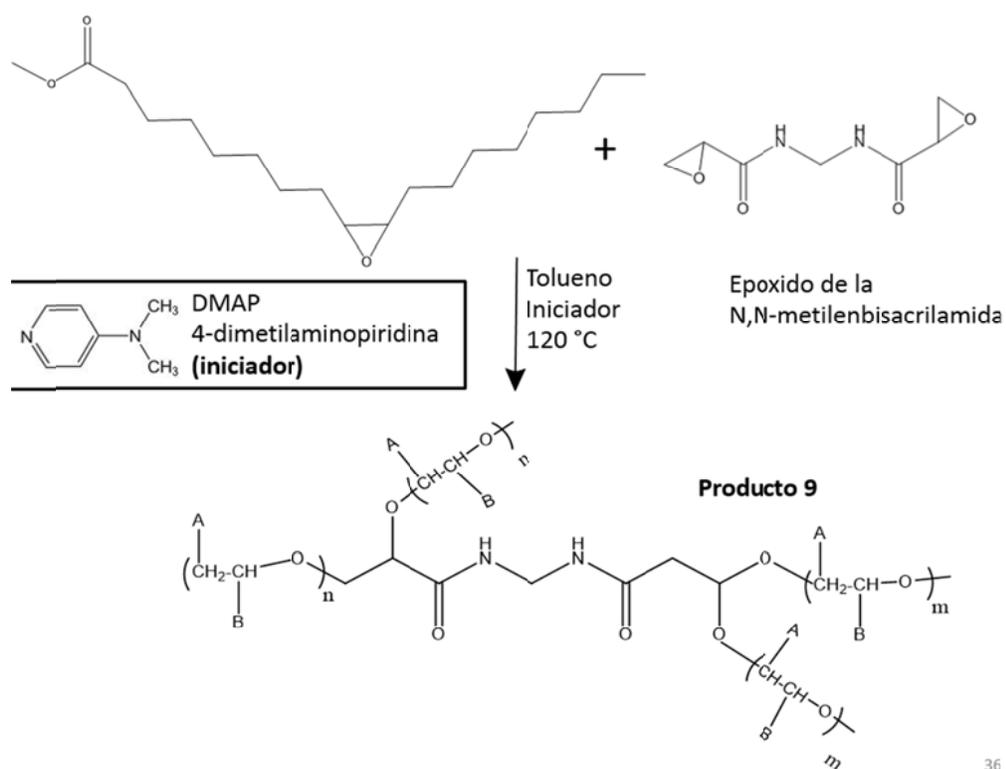
29

6.5.5 Polimerización del epóxido del oleato de metilo con el epóxido de la N,N-metilenbisacrilamida

Con formato: Normal

Se realizó el mismo montaje del apartado 6.5.3, y se adicionaron en el balón 10ml de epóxido del oleato de metilo, 5,19g del epóxido de la N,N-metilenbisacrilamida y 0,0549g de DMAP. Se dejó la reacción a 120°C por 48 horas.

Luego el producto se disolvió en tolueno y se filtró para quitarle el Na₂CO₃. Por último se evaporó el tolueno. (Ver esquema 12).



36

Esquema 12. Reacción de polimerización y producto esperado (producto 9)

Metodología de caracterización de los productos

Todos los productos obtenidos según las metodologías anteriores, con excepción de los apartados 6.1.1 y 6.3.2, fueron sometidos a un análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), utilizando el equipo Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer (Thermo Scientific) por medio del software OMNIC (Berkeley Labs). Para los análisis se utilizó un accesorio del equipo llamado Smart IR, el cual permitía hacerle análisis tanto a muestras sólidas, como líquidas de manera fácil y rápida. También se utilizó el programa Origin 8.1 para realizar una grafica de comparación de espectros.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Polimerización en solución en un sistema de reflujo

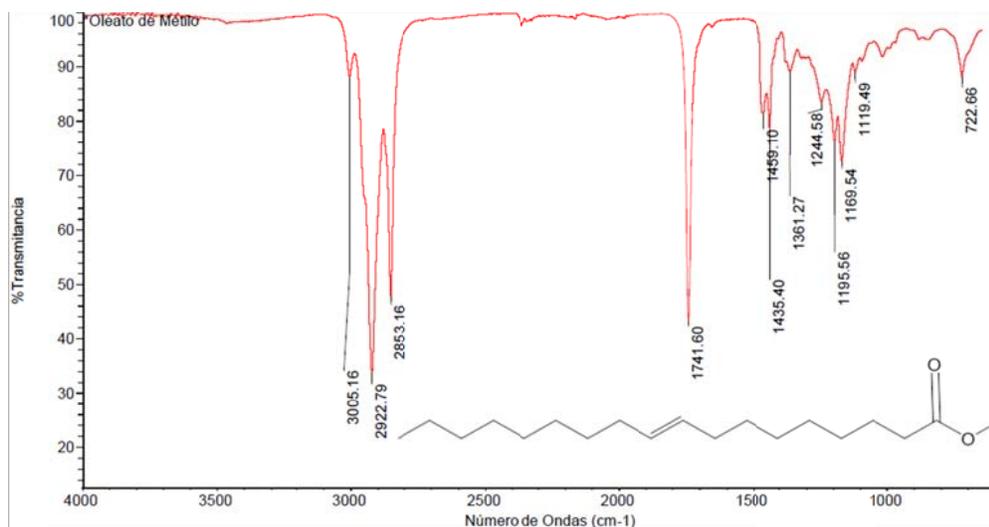


Figura 6. Espectro IR del oleato de metilo

En la figura 6 se observa el espectro FT-IR del oleato de metilo. El pico ubicado en 2922.79 cm⁻¹ representa el estiramiento asimétrico del CH₃. En 2853 cm⁻¹ se encuentra la banda del estiramiento asimétrico del grupo CH₂, mientras que en 722 cm⁻¹ está la banda de doblamiento de este mismo grupo. Las bandas en 1435.40 y 1459.10 cm⁻¹ pertenecen al tjereteo asimétrico del grupo CH₃ y al tjereteo simétrico del grupo CH₂, respectivamente. En 1361.27 cm⁻¹ se encuentra la señal del tjereteo simétrico del CH₃. La señal en 3005.16 cm⁻¹ pertenece al estiramiento del enlace C-H para un carbono con hibridación sp², esta señal es muy importante debido a que la reacción de polimerización se da en el doble

enlace y por lo tanto se debe buscar su modificación. La banda intensa que se encuentra en 1741.60 cm^{-1} pertenece a la vibración del enlace C=O de los ésteres. En 1169.54 cm^{-1} se observa la banda perteneciente al enlace C-(C=O)-O del carbono del carbonilo, mientras que en 1119.49 cm^{-1} aparece la señal del enlace O-C-C, del carbono del grupo metilo. Una banda muy importante que no se observa con mucha intensidad es la del enlace C=C, que se encuentra en 1648 cm^{-1} aproximadamente. Esto se debe a que el oleato de metilo únicamente presenta un enlace doble, lo cual, sumado a la baja intensidad característica de estas bandas debido a la poca polaridad del enlace, hace que esta señal sea débil.

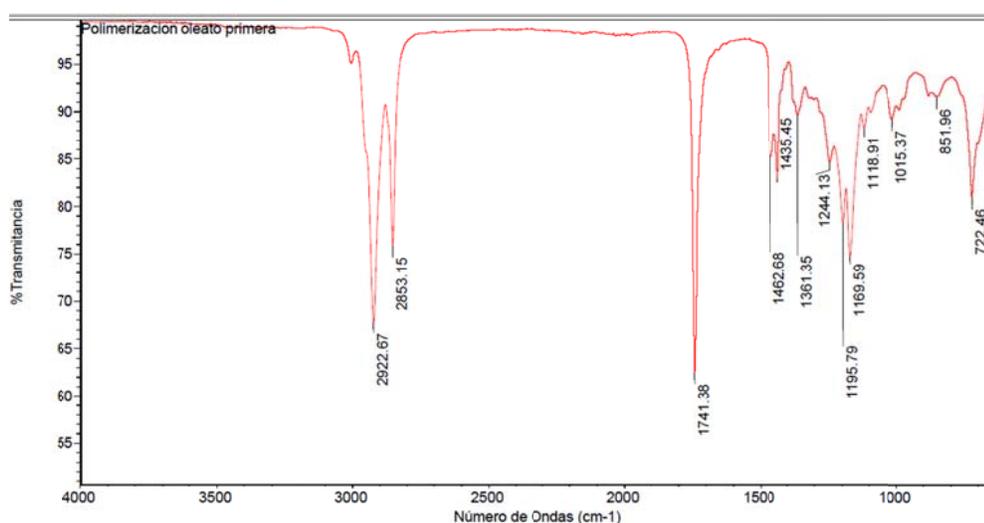


Figura 7. Espectro IR del producto 1

En la figura 7 se observa el espectro FT-IR del producto de la reacción de polimerización. En este se observa que la banda del carbono vinílico en 3000 cm^{-1} sigue presente, lo cual es una señal de que la reacción no se presentó en todas las moléculas del oleato de metilo, o que no hubo reacción en general. Esto último se comprobó utilizando cromatografía de capa fina (TLC, por sus siglas en inglés), al analizar cómo se desplazaban en la placa, el oleato de metilo y el producto de la reacción usando tolueno como fase móvil. En donde se encontró que el producto tenía un mismo valor de R_f que el oleato de metilo. Esto significa que no hubo una disminución en la polaridad del producto que era lo que se esperaba debido a la agregación de monómeros de oleato.

Una de las razones por las que se cree no se obtuvo la reacción es la baja reactividad del oleato de metilo, en donde el doble enlace no es lo suficientemente