

SÍNTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ESTUDIO DE SU DEGRADACIÓN TÉRMICA

J. Nanclares ⁽¹⁾, A. Gil Pilonieta ⁽²⁾ y *F. Jaramillo I. ⁽¹⁾.

(1) Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia

(2) Facultad de Ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana
Medellín – Colombia

*franklinj@udea.edu.co

1. RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron espumas de poliuretano a partir de aceite de higuera modificada y se estudió la influencia de la estructura del diisocianato en la degradación térmica de los polímeros resultantes. La síntesis del polioliol a partir de aceite de higuera se realizó mediante una reacción de transesterificación controlando variables de reacción, tales como: tipo y cantidad de catalizador, temperatura, tiempo de reacción, relación estequiométrica aceite/glicerol, etc. Con el objetivo de obtener un mejor rendimiento en la conversión a mono y diglicéridos se exploraron tres metodologías, las cuales difieren en el tipo de catalizador (PbO, KOH/Al₂O₃ y NaOH). La reacción que presentó mayor conversión fue en la que se empleó el catalizador KOH/Al₂O₃. Los poliuretanos fueron obtenidos a partir del polioliol sintetizado y de diferentes tipos de diisocianato, los cuales en su estructura presentan cadenas alifáticas, anillos aromáticos y alifáticos cíclicos, con el objetivo de analizar su influencia en la degradación de los poliuretanos. Los ensayos de termodegradación se realizaron mediante TGA.

Tópico 3: Materiales poliméricos.

Palabras Clave: poliuretano, aceite de higuera, polioliol y diisocianato

1. INTRODUCCIÓN

Debido a su amplia versatilidad, los polímeros están presentes en muchos aspectos de nuestra vida cotidiana. Algunas de las aplicaciones más relevantes se encuentran en el campo de la medicina, textil, industria automovilística, empaques de alimentos, pinturas, cojinería, entre muchas otras [1]. Los poliuretanos son el producto de reacción entre el diisocianato con un polioliol y otros reactivos como agentes de curado, extensores de cadena, surfactantes, cargas, pigmentos, etc. En la figura 1 se encuentra un esquema general de esta reacción [2].

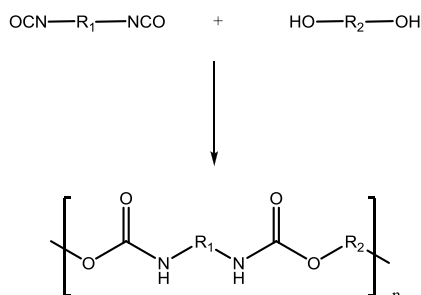


Figura 1. Esquema general para la síntesis de poliuretanos.

Los diisocianatos pueden ser aromáticos o alifáticos, dependiendo de la finalidad del producto. Se pueden modular las propiedades de los polímeros con una adecuada selección o diseño de los monómeros a emplear. Los poliuretanos sintetizados a partir del tolueno diisocianato (TDI) y el metileno-difenil-isocianato (MDI) han sido ampliamente estudiados; así como el hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDI), Meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI), Naftaleno 1,5-diisocianato (NDI) y el fenileno diisocianato (PDI), [2]. Los polioliol pueden ser del

tipo poliéter, poliéster o tener estructura hidrocarbónica como poli (oxipropilen o etilen) glicol, poli (oxitetrametilen) glicol, polibutadieno líquido hidroxilado, derivados del aceite de higuierilla con una funcionalidad del 2.0, este último el cual es un triglicérido derivado del ácido ricinoléico (12-hidroxioléico) al 90% aproximadamente, el resto ácido oléico y linoleico [3].

La producción, estabilidad y durabilidad de este tipo de materiales ha ido incrementando continuamente, por tal motivo presentan una alta acumulación y persistencia en el medio ambiente. Este es un problema que converge en los campos económicos, medio ambientales y de manejo de residuos. Para dar solución a esta problemática, una de las alternativas empleadas es la síntesis de polímeros a partir de fuentes naturales, cuya degradación es controlada mediante diferentes medios naturales o artificiales [4]. En este sentido, el presente trabajo muestra la obtención y estabilidad térmica de siete poliuretanos, obtenidos a partir de aceite de higuierilla, como fuente renovable, y de diisocianatos comerciales que contiene diferentes características estructurales (aromáticos, alifáticos cíclicos y alifáticos lineales) con el objetivo de estudiar la influencia que tiene la estructura en los procesos de termodegradación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales de partida y equipos empleados

2.1.1 Materiales

El aceite de higuierilla variedad nordestina BRS 149 fue suministrado por BIODERIVADOS (empresa nacional del sector energético, productores de biocombustibles y derivados de oleoginosas). La tabla 1 y la tabla 2 muestran la caracterización fisicoquímica y la composición del aceite, respectivamente. Los solventes (etanol, alcohol terbutílico), NaOH, HCl, glicerina, PbO, KOH y la alúmina empleados para la síntesis fueron de grado analítico.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica del aceite de higuierilla

Índice	Valor	Unidades
Acidez	0.410	mg KOH/mg muestra
Yodo	74.500	Cg de I/g de muestra
Saponificación	182.200	mg KOH/mg muestra
Insaponificable	0.050	%p/p
Densidad (25 °C)	0.968	gr/mL
Viscosidad (25 °C)	762.00	Cps
Hidroxilo	168.32	mg KOH/mg muestra
Humedad Karl Fisher	1.7	%p/p

Tabla 2. Componentes del aceite de higuierilla

Acido Graso	Composición (%p/p)
Laurico	0.000
Mirístico	0.000
Palmítico	1.078
Palmitoleico	0.000
Esteárico	0.870
Oléico	3.334
Linoléico	4.854
Linolenico	0.434
Ricinoleico	89.430

2.1.2 TGA

Las mediciones termogravimétricas fueron realizadas en un TGA Q500 de TA instruments V20.8 Buil 34. Los ensayos se realizaron sobre una atmosfera de nitrógeno (flujo de 100 ml/min) a una velocidad de calentamiento de 10 mL/min. En el ensayo se empleo un rango de temperatura de 20°C a 700 °C y se pesaron alrededor de 10 mg de muestra por barrido.

2.2 Síntesis del polioli

En la reacción de transesterificación existen diferentes variables a controlar: tipo y cantidad de catalizador, temperatura, tiempo de reacción, relación estequiométrica aceite/glicerol, etc. Con el objetivo de obtener un mejor rendimiento en la conversión a mono y diglicéridos se exploraron tres metodologías, las cuales fueron seleccionadas luego de una exhaustiva búsqueda bibliográfica.

2.2.1 Glicerólisis del aceite de Castor utilizando KOH/Al₂O₃ como catalizador (T1AH) [5]

Preparación del catalizador.

Inicialmente, se secó la alúmina a 450 °C por 3 horas. seguido a ello se mezclaron 5 g de alúmina básica, 2,5 g de KOH y 3 mL de agua en un beaker de 50 mL. La suspensión fue agitada por 15 min. a temperatura ambiente. Posteriormente esta mezcla fue llevada al horno y secada al vacío a 110 °C por 24 h; finalmente fue calcinada a 450 °C por 3 h.

Reacción de trans-esterificación

En un balón de vidrio fueron adicionados 3 g del catalizador (Al₂O₃/33% KOH), 100 g del aceite y 23.2 g de glicerol. Este sistema fue puesto en agitación magnética constante y llevado a una temperatura de 220 °C durante 3 h. Una vez terminado el tiempo de reacción se dejó que el sistema alcanzara la temperatura ambiente y el crudo de reacción fue llevado a un embudo de separación, posteriormente se realizó un lavado con agua acidulada (0.9 mL de HCl 37% fueron disueltos en 80 mL de agua y el lavado se realizó en dos porciones de 40 mL cada una). Antes de llevar a cabo la separación, el embudo de separación se dejó 24 h en reposo. Una vez transcurrido este tiempo se recogió la parte orgánica (superior) y se llevó a un balón de fondo redondo, luego con el fin de disminuir la viscosidad se le adicionó terbutanol y posteriormente sulfato de sodio anhidro (previamente secado en la estufa), este crudo de reacción se filtró al vacío y finalmente se llevó al rotaevaporador (80 °C, aproximadamente por 4h.).

2.2.2 Glicerólisis del aceite de Castor utilizando NaOH como catalizador (T2AH) [6]

En un balón de tres bocas (250 mL) equipado con un condensador y un termómetro se adicionó el glicerol (34.78g, 0.38 mol). Posteriormente se añadió el aceite (150,46 g, 0,16 mol) y aproximadamente 10 mL de terbutanol como solvente y 3 g de NaOH (2% en base al aceite). Este sistema fue calentado a 90°C por 3 h con agitación constante. Cuando la reacción fue completada el sistema fue enfriado a temperatura constante, y el crudo de reacción se llevó a un embudo de separación y se lavó con agua acidulada (3 mL de HCl 37%, d = 1,19 g/mL) realizando una extracción múltiple. El embudo fue dejado en reposo durando 24 h para lograr una separación adecuada. Transcurrido este tiempo se recogió la fase orgánica y se llevó al rotaevaporación (80°C por tres horas). Por último fueron agregados 20 mL de terbutanol anhidro y sulfato de sodio, y se filtró al vacío y se llevó nuevamente al rotoevaporador (a 80°C durante tres horas).

2.2.3 Glicerólisis del aceite de Castor utilizando PbO como catalizador (T3AH) [7]

En un balón de tres bocas fueron adicionados el aceite (100 g, 0,11 mol), glicerina (23.19 , 25 mmol) y el catalizador (0.025 g, 0,025% con base en el peso del aceite). Este sistema fue puesto en agitación mecánica a una temperatura de 220°C durante una hora. Una vez transcurrido este tiempo el sistema fue dejado en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Al crudo de reacción se le adicionó terbutanol (40 mL aproximadamente) posteriormente se filtró y por último fue llevado al rotoevaporador (80°C por tres horas).

2.3 Síntesis de poliuretanos

En un molde se llevó a cabo la reacción de polimerización mezclando el polioli, la silicona, el H₂O, el catalizador de amina y el DBTL (dibutiltindilureato). Este sistema se mezcló rigurosamente por aproximadamente 2 min (hasta obtener una mezcla homogénea). Posteriormente se adicionó la cantidad estequiométrica de diisocianato (esta adición debe ser rápida), se agitó hasta que es alcanzó el tiempo de cremado (cuando el sistema pasó de un color translúcido a un color beige) y por último se dejó que la espuma creciera y se enfriara.

Los rótulos empleados para las diferentes espumas se describen en la tabla 3.

Tabla 3. Código de los poliuretanos sintetizados

CODIGO	POLIURETANO
PU1	Poliol: aceite de higuera Diisocianato: MDI monomérico
PU2	Poliol: comercial Diisocianato: comercial (MDI, PE = 135)
PU3	Poliol: aceite de higuera Diisocianato: comercial (MDI, PE = 135)
PU4	Poliol: aceite de higuera Diisocianato: TDI monomérico
PU5	Poliol: aceite de higuera Diisocianato: TDI prepolimérico con poliol-poliéster (%NCO = 7.1)
PU6	Poliol: aceite de higuera Diisocianato: 4,4metilenbis(ciclohexildiisocianato) monomérico
PU7	Poliol: aceite de higuera Diisocianato: 1,12-diisocianatododecano monomérico

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención del poliol

3.1.1 Número de hidroxilo

El ensayo de índice de hidroxilo se llevó a cabo conforme al procedimiento especificado en la norma ASTM: D-1957-86 de 2001. En la tabla 4 se presentan los datos obtenidos para el número de hidroxilo del aceite transesterificado a partir de las diferentes metodologías.

Tabla 4. Número de hidroxilo para los polioles sintetizados

CÓDIGO DE LA MUESTRA	NÚMERO DE HIDROXILO
T1AH	355
T2AH	309
T3AH	315

3.1.2 Determinación del contenido de mono, diglicérido y glicerina (% p/p)

El ensayo de determinación de monoglicérido, diglicérido y glicerina se llevó a cabo conforme a lo descrito en la norma IUPAC 2.326. En la tabla 5 se presentan los datos obtenidos. Como de la metodología T3AH se encuentran varios reportes sobre el mismo sustrato y bajo las mismas condiciones [7] no es necesario realizar este ensayo.

Tabla 5. Contenido de mono, di, triglicéridos y de glicerina en los polioles obtenidos

CODIGO DE LA MUESTRA	COMPUESTO	%p/p
T1AH	Glicerina libre	1.65
	Monoglicéridos	53.74
	Diglicéridos	35.88
T2AH	Glicerina libre	2.52
	Monoglicéridos	33.01
	Diglicéridos	24.17
T3AH	Monoglicéridos	76.04*

*Datos tomados de la literatura [7]

La reacción donde se empleó como catalizador el plomo, sólo se realizó para fines comparativos debido a la alta eficiencia de este catalizador pero se descartó dada la toxicidad que presenta este compuesto. En la tabla 5 se puede observar que la metodología T1AH presenta un mayor

rendimiento en la formación de monoglicéridos y menor porcentaje de triglicéridos sin reaccionar que las demás metodologías empleadas. De acuerdo con los resultados obtenidos (índice de hidroxilo alto y mayor producción de mono y diglicéridos) se escogió la metodología donde el catalizador KOH fué soportado en alúmina (T1AH), ya que además de los resultados obtenidos en términos de formación de monoglicéridos (un mayor porcentaje de este compuestos da como resultado un menor grado de entrecruzamiento en el polímero), es una catálisis heterogénea, que por motivos de la purificación de compuestos y de eficiencia de la reacción, se prefiere sobre la catálisis homogénea empleada en la segunda metodología (T2AH).

3.2 Síntesis de las espumas

3.2.1 Fotografías de la superficie

En la figura 2 se encuentran las fotografías de cada una de las espumas obtenidas.

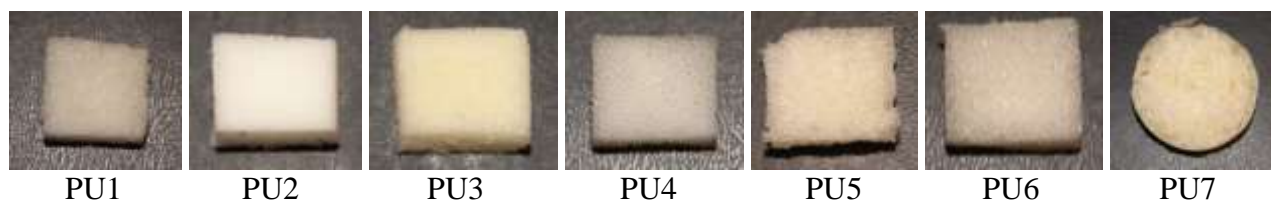


Figura 2. Espumas de poliuretano sintetizadas

La diferencia en la síntesis de las espumas PU2 y PU3 radica principalmente en el polioliol empleado (comercial y aceite de higuera, respectivamente). Estas presentan una diferencia notoria en su color. La espuma en la cual se usó aceite de higuera (PU3) es de color amarillo, mientras la espuma donde se empleó un polioliol comercial tiene un color beige claro. Esto se debe principalmente al color original del polioliol usado, el aceite de higuera es amarillo translúcido mientras que el polioliol comercial es transparente.

La síntesis de espumas se puede llevar a cabo de dos formas: a) utilizando el monómero del diisocianato y un polioliol, y b) la mediante un prepolímero del diisocianato partiendo de sus monómeros y de un polioliol poliéster, empleando un mayor número de equivalentes de diisocianato que del polioliol. De esta manera se puede obtener un diisocianato de mayor peso molecular. La reacción de polimerización se completa utilizando otro polioliol, que en este caso es el aceite de higuera modificado. Para estudiar la influencia de estos dos posibles caminos de síntesis en la morfología y otras propiedades, fueron obtenidas las espumas PU1 y PU2, donde se utilizaron MDI monomérico (PU1) y MDI prepolimérico (PU2). Nuevamente la diferencia más evidente es el color de la espuma, obteniendo un color más amarillo para la espuma donde todo el polioliol empleado fue el aceite de higuera. Además macroscópicamente se observa un tamaño de poro mayor, pero más homogéneo para la espuma PU1 que para la espuma PU2. Con este mismo objetivo fueron sintetizadas las espumas PU4 y PU5, donde el diisocianato empleado fue TDI monomérico (PU4) y TDI (PU5) prepolimérico. En este caso no se observó un cambio significativo en la morfología de la espuma, solo se ve una superficie un poco más homogénea en el poliuretano PU4.

En los poliuretanos PU3 y PU6 la variable sintética fue el diisocianato, aromático (MDI) en PU3 y alifático cíclico en PU6 (HMDI). Aunque no se observan cambios apreciables en la morfología se alcanza apreciar una mayor homogeneidad y un menor tamaño de poro para la espuma PU4.

En la muestra PU7, donde el diisocianato empleado es un alifático de cadena larga, no fue posible obtener una buena espuma. En este caso la superficie es irregular a lo largo de toda la muestra, además, no se observa una formación de poros definida.

3.2.2 TGA

En las figuras 5-12 se presentan los ensayos termogravimétricos de los siete poliuretanos sintetizados.

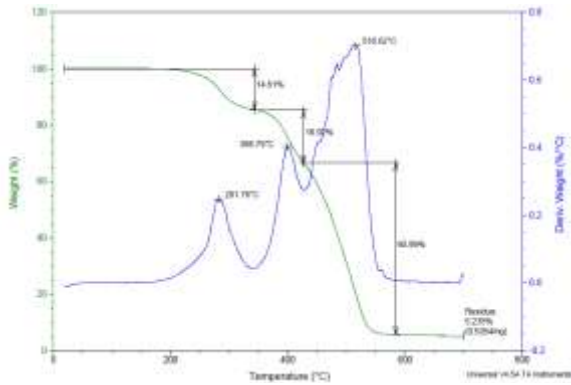


Figura 5. TGA de PU1

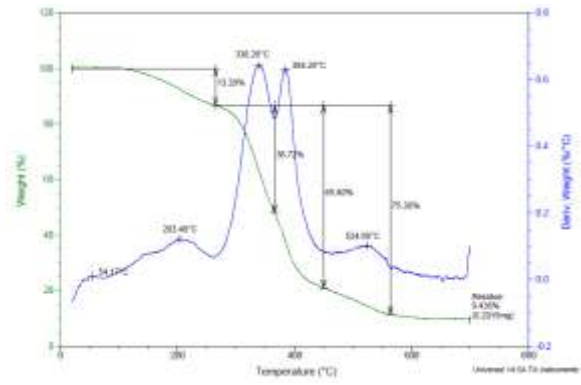


Figura 6. TGA de PU2

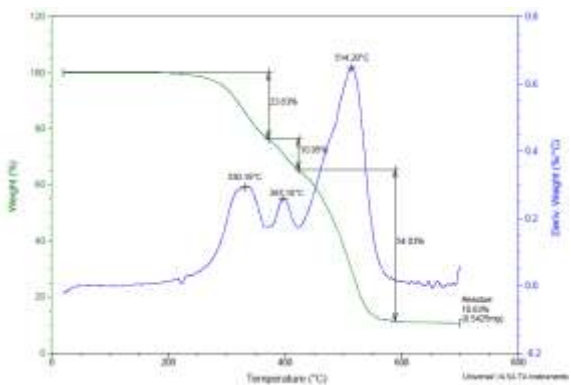


Figura 7. TGA de PU3

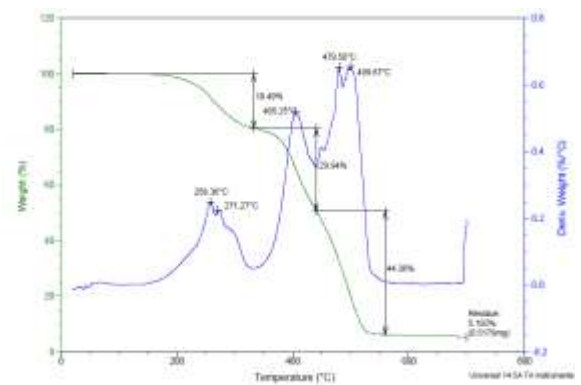


Figura 8. TGA de PU4

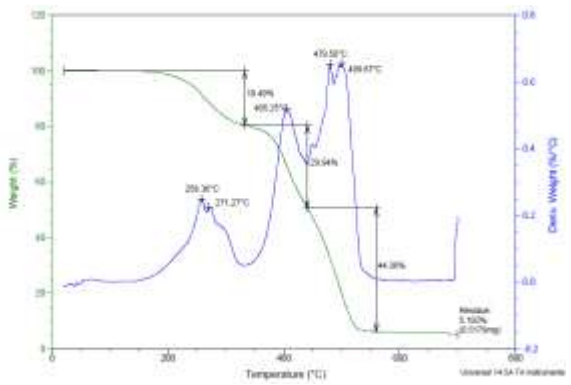


Figura 9. TGA de PU4

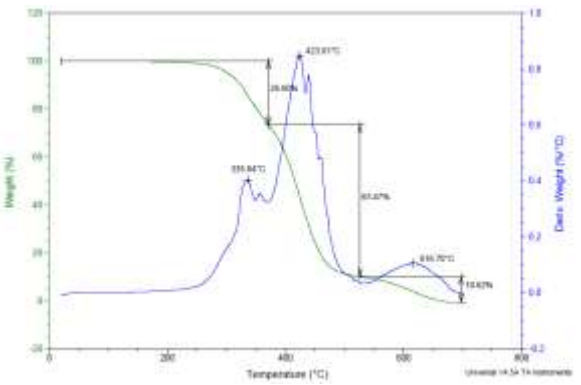


Figura 10. TGA de PU5

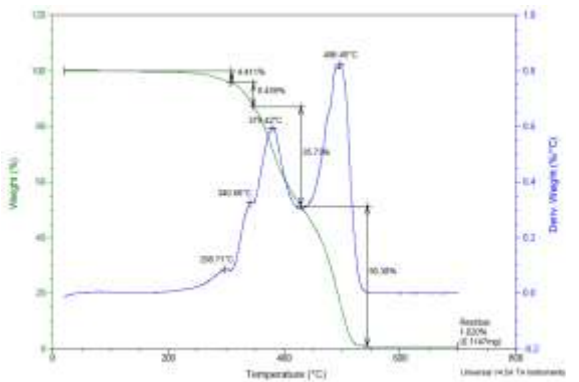


Figura 11. TGA de PU6

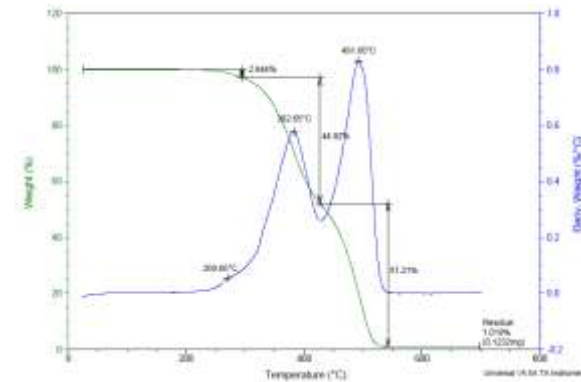


Figura 12. TGA de PU7

En general, para todos los poliuretanos sintetizados en este trabajo se presentaron tres temperaturas de descomposición. Con base en trabajos anteriores [8-9], donde se ha estudiado la estabilidad térmica de poliuretanos; la primera y segunda etapa se pueden atribuir a la descomposición de enlaces uretanos para formar isocianatos y alcoholes (etapa 1), este proceso se da a una temperatura entre 200 – 370°C. Posteriormente, los isocianatos formados pueden reaccionar entre sí para dar dímeros o trímeros que al descomponerse forman úreas sustituidas e isocianuratos (etapa 2), esta reacción ocurre en un rango de 350 – 500°C. A temperaturas mayores de 500°C, los productos formados en la etapa 2 se descomponen completamente hasta formar productos volátiles y un material carbonoso (etapa 3). Otros autores han atribuido la etapa 3 a la ruptura del entrecruzamiento de la macromolécula. Chuang [9] estudio la degradación térmica de poliuretanos que contienen diacetileno, en su investigación encontró también tres etapas de degradación, según el autor la tercera temperatura de degradación se puede atribuir a la descomposición de los enlaces de entrecruzamientos presentes en la macromolécula. En este estudio se emplearon polioles de alto número de hidroxilo, con lo cual se obtiene un mayor grado de entrecruzamiento y la tercera temperatura de degradación presente en todos los TGA de las muestras posiblemente se deba a la descomposición de este entrecruzamiento. Los poliuretanos PU6 y PU7 sólo presentan dos etapas de degradación, la ausencia de la tercera etapa puede explicarse a la pobre formación de dímeros o trímeros de diisocianatos (los cuales forman úreas), terminando así el proceso de degradación en la segunda etapa. Los termogramas para las espumas PU4 (TDI monomérico) y PU5 (TDI prepolimérico), presentan perfiles muy diferentes. En el primer caso se presentan tres pérdidas de masa a las temperaturas de 271.3°C, 405.2°C y 499.7 °C con porcentajes de 19.5%, 29.9% y 44.4%, respectivamente. La pérdida de peso para el PU5 es mayor probablemente al alto grado de enlaces ésteres que se presentan en este polímero ya que parte del Polioliol que se empleó era un Polioliol-poliéster; este enlace está más polarizado permitiendo una mayor probabilidad de ruptura. El poliuretano PU5 muestra tres pérdidas de masa a las temperaturas 335.8°C, 423.8°C y 616.7 °C, con porcentajes de pérdida de masa de 26.6%, 63.5% y 10.6% respectivamente. El polímero PU5 no presenta residuo, mientras que para el PU4 el porcentaje residual es de 5.2%.

La espuma PU2 (comercial) presentó la temperatura de descomposición más baja de todos los polímeros sintetizados; a 54°C este material comenzó a presentar un pico de descomposición. Los demás materiales comenzaban a descomponerse a una temperatura aproximada de 200°C. La espuma donde se empleó el diisocianato alifático de cadena abierta (PU7) presentó un número menor de picos de descomposición (2), ya que este tipo de moléculas tienen menor posibilidad de romper enlaces por tener una gran cantidad de enlaces covalentes.

La influencia de la aromaticidad en los procesos de degradación se puede observar en las espumas PU1 (diisocianato aromático) y PU6 (diisocianato alifático); el poliuretano en el cual se empleó un diisocianato aromático presenta una temperatura de degradación más baja y un proceso de degradación más complejo, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [10-11], donde se ha encontrado que los poliuretanos aromáticos sufren procesos de degradación más complejos y se degradan con mayor facilidad que los poliuretanos alifáticos.

Los termogramas de las espumas PU6 (diisocianato cicloalifático) y PU7 (diisocianato alifático lineal) no presentan diferencias significativas. Ambos exhiben temperaturas de degradación y pérdidas de masa similares, 379.42°C (35.73%), 496.45°C (50.38%) para PU6 y 382.65°C (44.92%), 491.60°C (51.21%) para PU7. De acuerdo con estos resultados se puede concluir que el cambio de un diisocianato cicloalifático a un diisocianato alifático lineal no produce un cambio relevante en los procesos de degradación de los poliuretanos.

4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se emplearon tres metodologías para la reacción de transesterificación, donde la principal variable fue el catalizador empleado. De estas metodologías la que arrojó mejores resultados fue donde se empleó como catalizador KOH/Al₂O₃, esta reacción presentó varias ventajas frente a las catalizadas con PbO y NaOH: mayor porcentaje de conversión a mono y

diglicéridos y mayor índice de hidroxilo, además de ser una catálisis heterogénea la cual es ventajosa frente a la catálisis homogénea por tener unos procesos de separación menos complicados. En general, para todos los poliuretanos sintetizados en este trabajo se presentaron tres temperaturas de descomposición. Con base en trabajos anteriores [8-9], donde se ha estudiado la estabilidad térmica de poliuretanos; la primera y segunda etapa se pueden atribuir a la descomposición de enlaces uretanos para formar isocianatos y alcoholes (etapa 1), este proceso se da a una temperatura entre 200 – 370°C. Posteriormente, los isocianatos formados pueden reaccionan entre sí para dar dímeros o trímeros que al descomponerse forman úreas sustituidas e isocianuratos (etapa 2), esta reacción ocurre en un rango de 350 – 500°C. A temperaturas mayores de 500°C, los productos formados en la etapa 2 se descomponen completamente hasta formar productos volátiles y un material carbonoso (etapa 3). Los poliuretanos sintetizados a partir de diisocianatos alifáticos presentaron mayor resistencia a la termodegradación.

5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores de este trabajo agradecemos a Colciencias por su apoyo económico en el proyecto 121040520336, CT-022-2007

6. REFERENCIAS

- [1] Masahiko Okada. Chemical syntheses of biodergradable polymers. Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 87-133.
- [2] K. Ashida, Fundamental, in: T.F. Group (Ed.), Polyurethanes and related foams-Chemistry and technology, 2007.
- [3] A. Gandini, P. Neto, Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials, Progress in Polymer Science 31(10) (2006) 878-892.
- [4] Baljit Singh, Nisha Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 561-584.
- [5] Krisada Noiroj , Pisitpong Intarapong, Apanee Luengnaruemitchai a, Samai Jai-In A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. Renewable Energy 34 (2009) 1145–1150
- [6] Ryohei Tanaka a, Shigeo Hirose b, Hyoe Hatakeyama. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. Bioresource Technology 99 (2008) 3810–3816.
- [7] Rodrigo de Jesús González Cifuentes y Sandra María Cardona Villegas. Producción de Monoglicéridos a partir de la glicerólisis del aceite de Higuera y la glicerina obtenida como subproducto de los procesos industriales que usan aceites vegetales. Facultad de Ingeniería, departamento de química, Universidad de Antioquia, Medellín, 2008.
- [8] Petrovic ZS, Zavargo Z, Flynn JH, Macknight WJ. Thermal degradation of segmented polyurethanes. J Appl Polym Sci, 1994;51:1087–95.
- [9] F.S. Chuang. Analysis of thermal degradation of diacetylene-containing polyurethane copolymers. Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1393e1407.
- [10] Zhang L, Huang J. Effects of hard-segment compositions on properties of polyurethane–nitro lignin films. J Appl Polym Sci. 2001;81:3251–9.
- [11] Chattopadhyay DK, Sreedhar B, Raju KVS. Thermal stability of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane coatings. J. Appl Polym Sci 2005;95:1509–18.