

DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA LA INDUSTRIA DEL POLIURETANO

Aranda Alcaraz Sayra Ivette (1) & Mendoza María de los Ángeles (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química Sustentable, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [arandaas2015@licifug.ugto.mx]

2 [Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [angeles.mendoza@ugto.mx]

Resumen

Los poliuretanos (PU) son polímeros con una amplia gama de aplicaciones pudiéndose adaptar para que sea rígido o flexible de acuerdo a las propiedades deseadas. El PU se obtiene a partir de una polimerización por condensación al hacer reaccionar un diisocianato con un polioli formulado. El proceso de obtención de PU requiere aditivos químicos adicionales como catalizadores, entre los cuales podemos mencionar los de amina organometálicos y/o de sales metálicas, siendo la naturaleza de estos un factor importante para las propiedades finales de la espuma. En este trabajo de investigación se analizan nuevos catalizadores respecto a un catalizador comercial, obteniendo como resultado la mejora de los tiempos de reacción, flexibilidad, piel más uniforme y disminución en tamaño de celda, remarcando el uso de catalizadores amigables con el medio ambiente.

Abstract

Polyurethanes (PU) are polymers with a wide range of applications and can be adapted to be rigid or flexible according to the desired properties. The PU is obtained from a condensation polymerization by reacting a diisocyanate with a formulated polyol. The process of obtaining PU requires additional chemical additives as catalysts, among which we can mention those of amine, organometallic and / or metal salts, the nature of these being an important factor for the final properties of the foam. In this research work, new catalysts are analyzed with respect to a commercial catalyst, obtaining as a result the improvement of reaction times, flexibility, more uniform skin and a decrease in cell size, highlighting the use of environmentally friendly catalysts.

Palabras Clave:

Poliuretanos, catalizadores, aminas, compuesto de coordinación.

INTRODUCCIÓN

Varios polímeros son utilizados en la producción de espumas plásticas, como por ejemplo poliésteres, poliéter y poliuretanos. Éste último es el mayor utilizado debido a su capacidad de adaptarse para ser rígido o flexible, además de las propiedades termoplásticas y termoestables que ofrece, por lo que comprende una de las familias de polímeros más versátiles que existen. La obtención de PU se realiza mediante la reacción entre un diisocianato ($R-N=C=O$) y un compuesto con grupos hidroxilos ($R'-OH$), por ejemplo, aminas, alcoholes, úrea, uretano y ácido carboxílico. Este proceso recibe el nombre de reacción de soplado, la cual es una polimerización por pasos con $\Delta = -24$ kcal/(mol uretano) y que requiere la presencia de un agente catalizador [1].

Dado que se trata de una polimerización por pasos esta reacción lleva a cabo cuatro etapas importantes que ocurren de forma consecutiva y su duración da propiedades diferentes a cada espuma:

- Cremado: (5 - 15 s) Los grupos funcionales de los reactivos reaccionan entre sí para iniciar la formación del polímero.
- Gel: (30 - 70 s) Las cadenas de crecimiento reaccionan entre sí, dando lugar a la estructuración y formación de redes cristalinas.
- Crecimiento: (6 - 15 s) La formación de gas se lleva a cabo en esta etapa y puede ser debida a la reacción entre isocianato y agua para formar CO_2 , la adición de un líquido de bajo punto de ebullición, la adición de CO_2 a la mezcla.
- Curado: (10 - 50 s) Todos los sitios activos han reaccionado por lo que se forma la piel (capa exterior del PU) y finaliza la reacción.

Materias primas

- *Isocianatos*

Actualmente, los más utilizados son el diisocianato de tolueno (TDI) y el difenilmetano diisocianato (MDI) principalmente. El TDI produce espuma de mayor rigidez que en el caso del MDI [2].

La funcionalidad de los isocianatos y la estructura de los distintos isómeros tienen una influencia significativa en las propiedades físicas y en la reactividad. Por ejemplo, existen tres isómeros principales para el MDI (4,4', 2,4' y 2,2') y otros dos para el TDI (2,4 y 2,6). A nivel comercial, el más importante es el isómero 4,4' del MDI ya que su reactividad es mucho mayor debido a que está menos impedido estéricamente que los isómeros 2,4' y 2,2' y a que su linealidad molecular contribuye a mejorar las propiedades mecánicas del polímero resultante [3].

- *Polióles*

El polioliol como tal, aporta muchas de las propiedades finales del polímero como: la flexibilidad, las propiedades a baja temperatura, las características del procesado y la rigidez. Los polióles más comunes destinados a la fabricación de PU son los poliéteres sintetizados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, y óxido butadieno.

- *Catalizadores*

El catalizador puede cambiar las propiedades de la espuma controlando la velocidad de polimerización y la formación de gas. Entre los catalizadores más utilizados se encuentran las aminas y los compuestos organometálicos [4]. Las características que un compuesto debe tener para ser considerado un buen catalizador son:

1. Ser un fuerte nucleófilo capaz de atraer el carbón del grupo isocianato.
2. Ser capaz de formar un complejo de amina con hidrógeno activo.
3. Ser soluble en agua y formar enlaces estables con hidrógeno.

Actualmente se han propuesto complejos de coordinación donde el ligante son aminas tridentadas con el propósito de reducir la cantidad de aminas ya que sus residuos son una problemática industrial debido a su alta toxicidad [2].

En la industria automovilística, el uso del PU tiene una gran importancia debido a que este tiene una alta eficiencia en la absorción de sonido, sin embargo, estudios recientes han probado que al agregar hidróxido de magnesio a la síntesis provoca una disminución de sus celdas, lo cual se ve reflejado en una mejor absorción del sonido [5].

En este trabajo de investigación el principal objetivo es analizar nuevos catalizadores respecto a uno comercial con el fin de mejorar las características físicas de la espuma de poliuretano, además de que estos sean amigables con el medio ambiente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizaron 2 compuestos orgánicos heterocíclicos que presentan aminas terciarias y se obtuvieron sus respectivos complejos de coordinación con cloruro de magnesio(II) hexahidratado (Mallinckodt, Reactivo analítico), etanol absoluto (Karal), agua destilada (Karal). La síntesis de estos se realizó en condiciones estándar de presión y temperatura con agitación constante en la parrilla Corning (PC-420D).

La síntesis del PU se llevó a cabo con el método one-shot. Los reactivos utilizados fueron una donación industrial, por lo que las concentraciones utilizadas y su nombre no son mencionados. La metodología utilizada fue la siguiente: a 10 g de polioliol se le agregó 1% de catalizador, se mezcló y una vez homogenizado se agregaron 9 g de isocianato. Se tomaron los tiempos de crema, crecimiento y curado. Para tomar la temperatura se utilizó un termómetro IR (Fluke 62 mini).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos obtenidos en la obtención de PU utilizando el catalizador comercial respecto a los propuestos en este trabajo se muestran en la Tabla 1. NOTA: En la obtención de las espumas se utilizó la siguiente relación de polioliol-isocianato (1:0.9) y el 1% de catalizador respecto al polioliol. Se muestra en la misma tabla una excepción a esta relación, donde se utilizó solo el 0.5% de catalizador respecto al polioliol (*).

Tabla 1: Resultados en obtención del poliuretano con los diferentes catalizadores.

| Catalizador | Tiempo (s) | | | Altura (cm) | Temperatura (°C) |
|----------------------------|------------|-------------|--------|-------------|------------------|
| | Crema | Crecimiento | Curado | | |
| Blanco (sin catalizador) | 26 | 670 | 1445 | 4 | 89 |
| Comercial | 9 | 51 | 13 | 6.4 | 98 |
| Tridentado (NNN) | 31 | 59 | 5 | 7.8 | 92 |
| Inorgánico NNN-Mg(II) | 20 | 413 | 1440 | 4.3 | 93 |
| Bidentado (NO) | 13 | 19 | 9 | 8.5 | 95.5 |
| Inorgánico NO-Mg(II) | 24 | 396 | 900 | 3.9 | 94 |
| Bidentado (NO) (0.05%) (*) | 12 | 67 | 35 | 6.7 | 90 |

De acuerdo con la tabla 1, se puede observar que los cuatro compuestos (orgánicos e inorgánicos) presentan un importante efecto catalítico al acelerar la formación de PU respecto al blanco.


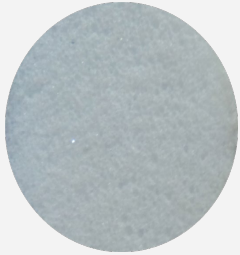



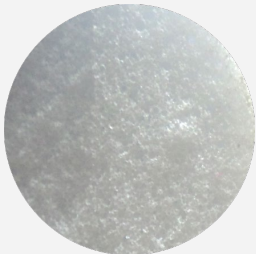


Es importante señalar que los resultados obtenidos con el compuesto bidentado (NO), muestran una disminución en el tiempo de crecimiento y curado respecto al catalizador comercial. Sin embargo, el

catalizador tridentado (NNN) presento tiempo de crecimiento similar al catalizador comercial, pero disminuye considerablemente el tiempo de curado, lo cual es de suma importancia para la industria de la espuma del PU. Estos resultados pueden utilizarse en procesos donde se requieren tiempos cortos para la formación de la espuma como en la fabricación de suelas. Además, se observa un mayor crecimiento en la espuma donde se utilizaron las dos propuestas orgánicas en esta investigación, esto se traduce a nivel industrial a la posibilidad de un menor porcentaje de catalizador, lo cual podría minimizar el precio de la espuma de PU.

Las espumas obtenidas usando los diferentes catalizadores presentaron diferentes características físicas (Tabla 2). En el caso de aquellas realizadas con los catalizadores orgánicos se obtuvieron pieles lisas y uniformes, además que son espumas más suaves al tacto y flexibles comparándolas con la espuma con catalizador comercial. Otra característica que cambio considerablemente fue la celda de la espuma obteniéndose radios menores en los catalizadores inorgánicos.

Tabla 2: Piel y sección transversal de las espumas de poliuretano.

| Catalizador | Piel o cara superior | Sección transversal | Tamaño de celda (m) |
|--------------------------|---|--|-----------------------------|
| Blanco (sin catalizador) |  |  | 5.954×10^{-4} (**) |
| Comercial |  |  | 6.376×10^{-4} (**) |
| Tridentado (NNN) |  |  | 3.998×10^{-4} |

| | | | |
|----------------------------|---|--|-----------------------------|
| Inorgánico NNN-Mg(II) |  |  | 3.680×10^{-4} |
| Bidentado (NO) |  |  | 4.008×10^{-4} (**) |
| Inorgánico NO-Mg(II) |  |  | 3.863×10^{-4} |
| Bidentado (NO) (0.05%) (*) |  |  | 4.264×10^{-4} (**) |

(**) La medición de la celda se realizó en la parte con mayor uniformidad en la espuma.

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de cuatro nuevos catalizadores para la industria del PU, los cuales al ser comparados con uno comercial, se observó una mejora en los tiempos de reacción teniendo el menor con el cat. Bidentado (NO). Además, se mejoraron las características físicas de las espumas, obteniendo pieles más lisas y uniformes respecto al comercial, sin embargo, las mejores pieles se obtuvieron con el cat. bidentado (NO) y con el cat. Inorgánico NO-Mg(II). Por último, se logró disminuir el tamaño de la celda de las espumas, obteniendo las menores radios con los catalizadores inorgánicos, los cuales podrían mejorar el aislamiento del sonido en los automóviles sin necesidad de añadir posteriormente hidróxido de magnesio como se ha reportado en estudios anteriores [5].

AGRADECIMIENTOS

A Simón Química por la donación de reactivos para la síntesis de poliuretano.

A la Universidad de Guanajuato por darme la oportunidad de vivir esta emocionante y divertida experiencia.

REFERENCIAS

1. Herrington R., Hock K., Beckerdite J., Burks S., Martinez F., Nafziger J., Porter, Priesterv R., Shaw L., Skaggs K., Turner B., & Wiltz G. (1990). *Flexible Polyurethane Foams*. The Dow Chemical Company.
2. Del Ángel, V. (2017). *Síntesis, caracterización y aplicación de complejos metálicos m-bia-x*. León, Guanajuato: Universidad de Guanajuato.
3. ETSEIB. *Diseño de un reactor Químico para la fabricación de resinas de poliuretano anexos A-F*. ETSEIB. Recuperado de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/20957/Bloque%20anexos%20A-F.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
4. Yusheng Zhao, Fu Zhong, Ali Tekeei, & Galen J. (2014). *Suppes, Modeling impact of catalyst loading on polyurethane foam polymerization* Applied Catalysis A: General 469, 229-238.
5. Sung G., Wan Kim J., & Hyeun Kim, J. (2016). *Fabrication of polyurethane composite foams with magnesium hydroxide filler for improved sound absorption*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 44(2016), 99-104.