Rg 56765

2. Fabricación de espumas flexibles de poliuretano a partir de aceite de higuerilla

PC. Mazo *
A. Franco *
B. L. Ríos *
G. Restrepo *

Resumen

Los poliuretanos, una clase de polímero, pueden ser preparados usando polioles de aceites vegetales, tales como el aceite de higuerilla, los aceites de palma y soya modificados, entre otros. Sin embargo, son pocos los estudios que se han realizado en la obtención de espumas flexibles a base de aceite de higuerilla, por la gran rigidez y dureza que presentan, por su alto grado de entrecruzamiento relacionadas a su elevada funcionalidad. Para mejorar estas propiedades mecánicas y obtener un producto de alta durabilidad y confort, se propone en este trabajo modificar el aceite mediante la esterificación parcial de los grupos hidróxilos presentes, utilizando diferentes anhídridos tales como el maleico.
Para la obtención del aceite modificado se utilizaron variables como: relación anhídrido maleico-aceite, temperatura y tiempo, y en la obtención de las espumas: tipo de poliol modificado, cantidad de catalizador organométalico, amínico y cantidad de agua. El diseño experimental empleado fue un diseño robusto o metodología Taguchi. Para el aceite modificado se cuantificó la cantidad de hidróxilos OHv por acetilación y en las espumas se realizaron pruebas mecánicas de caracterización tales como: densidad, dureza, resistencia tensil, porcentaje de elongación, porcentaje de resiliencia y pruebas químicas y espectroscópicas como espectroscopia infrarroja y resistencia a solventes y a la hidrólisis.

Palabras clave: Poliuretano, espuma flexible, aceite ricino, aceite higuerilla.

Introducción

Las espumas flexibles de poliuretano (PU) poseen características únicas diferentes a otros polímeros, forman celdas abiertas que son permeables al aire, reversibles a la deformación y pueden ser producidas con diversas propiedades incluyendo firmeza y resiliencia, ofreciendo confort a los seres humanos, características que ningún otro material proporciona, permitiendo diversas aplicaciones en silletería, colchones y corsetería, que requieren que estos materiales proporcionen comodidad, durabilidad, bajo peso y bajo costo. La primera producción de este tipo de espumas, basada en la reacción entre un isocianato aromático y un poliol poliéster, fue llevada a cabo en 1954. Sin embargo, esas espumas no soportaron las condiciones de humedad y temperatura severa a las cuales fueron sometidas, y para solucionar el problema fueron desarrollados los polioles polieter, cuyas espumas suministraron mejor durabilidad y confort. Desde entonces, se ha incrementado el desarrollo de formulaciones para diversas aplicaciones con mayor resistencia (Vilar., 2002). Han sido reportados muchos trabajos de investigación en la síntesis de poliuretanos basados en aceite de ricino o higuerilla (Lu et al., 2005. Rodriguez., 2005. Costa and M. Duarte., 2004. Yeganeh, and Reza., 2004. Keyur et al., 2003. Siddaramaiah and Mallua., 1999. Ajithkumar et

*Grupo Procesos Fisicoquímicos Aplicados. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia.
Calle 67 Nº 53-108 Medellín, Tel 2105539 Fax: 2119028 Email:paulamazo@yahoo.com

al., 1998. Mazo et al., 2006), pero muy pocos estudios se han realizado sobre la modificación del aceite para su uso en aplicaciones flexibles, uno de ellos es reportado en la patente 6,225,485, donde se muestra la síntesis de aductos de aceite de higuerilla con anhídrido maleico y succínico para productos de cuidado personal. (Bertz et al., 2001).

Obtención de espumas de poliuretano

La formación de espumas de poliuretano flexible depende de dos reacciones básicas: la reacción entre el isocianato con el poliol (gelación) para formar los enlaces uretano, y la reacción del isocianato con el agua (soplado) para formar los enlaces urea y el desprendimiento de CO_2 (Silva and Bordado., 2004). Debe existir un balance entre las dos reacciones para que la espuma contenga una celda de estructura estable y presente buenas propiedades físicas. Este balance se logra con la adición de catalizadores, los cuales ayudan a controlar esas dos reacciones y con la adición de un surfactante que homogeniza los componentes de la mezcla y ayuda a la nucleación de las burbujas que originan las celdas en la espuma. Además, se adiciona una gran variedad de productos químicos que se utilizan para controlar y modificar, tanto la reacción de formación de los PU, como sus propiedades finales. Estos aditivos incluyen: extensores de cadena, solventes, pigmentos, rellenos, antioxidantes y estabilizadores ultravioleta (Randall y Lee., 2002). Las reacciones básicas involucradas en la formación de un poliuretano son las siguientes:

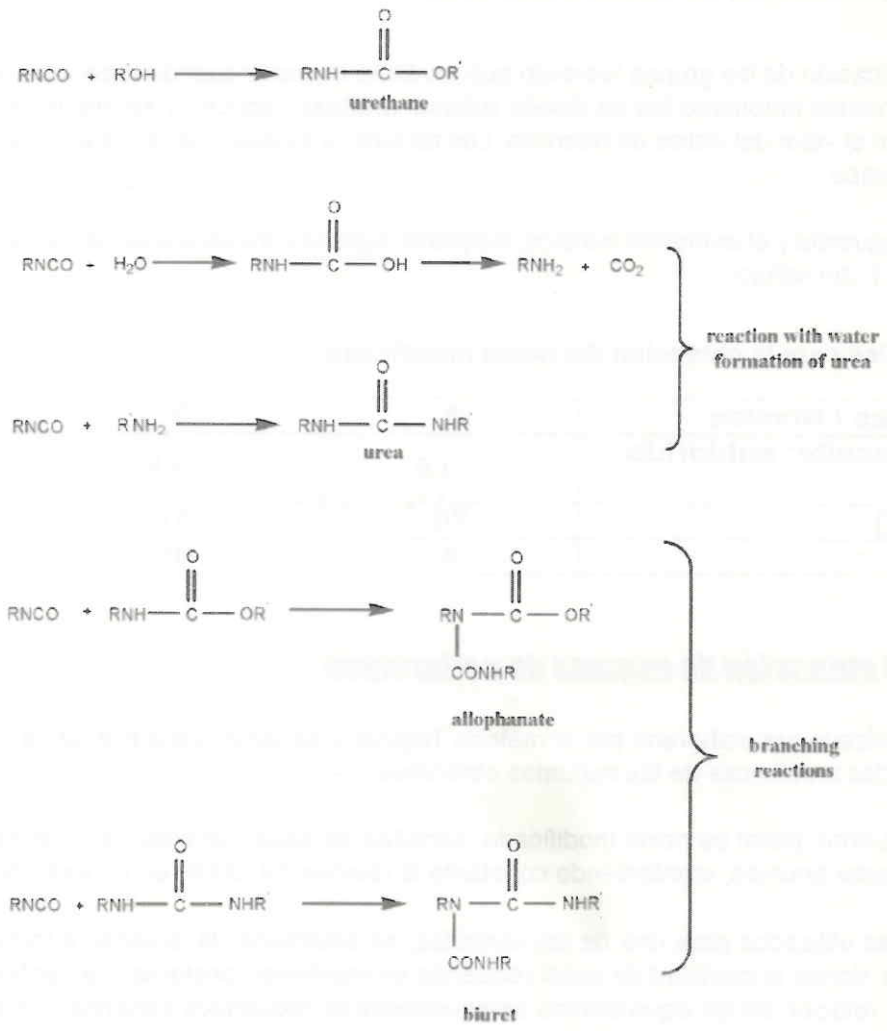


Figura 1. Principales reacciones en la formación de un poliuretano. (Silva and Bordado., 2004)

El método Taguchi es un diseño robusto que tiene su origen en las ideas del ingeniero japonés Genichi Taguchi, quien desarrolló su propia filosofía y métodos de ingeniería de la calidad desde la década de los años cincuenta; combina métodos de ingeniería y estadística para obtener mejoras en los costos y la calidad de los productos, mediante la optimización del diseño del producto y de los procesos de producción. Se basa en arreglos ortogonales, los cuales permiten una búsqueda, a través de una gran cantidad de opciones, para encontrar el diseño más adecuado con la mejor razón señal-ruido (Gutiérrez and Salazar., 2004).

Diseño experimental
Descripción de reactivos

Aceite de ricino grado USB, con un valor de OHv= 159.51 mgKOH/g muestra, determinado mediante acetilación de acuerdo a la norma ASTM D1957-86, anhídrido maleíco grado comercial suministrado por Andercol S.A, 2,4 Toluen diisocianato (TDI) grado comercial, silicona con un porcentaje de siloxano entre 25 y 35% y un peso molecular de 6000, agua corriente sin ningún tratamiento, diaminobiciclooctano (DABCO) grado comercial, octoato de estaño grado comercial, tolueno grado analítico.

Diseño experimental obtención de aceite modificado

La reacción es una esterificación de los grupos hidróxilo que contiene el aceite cuando reacciona con el anhídrido maleico. El diseño experimental empleado fue un diseño robusto (método Taguchi) y se utilizó para evaluar la influencia de las variables en el valor del índice de hidróxilo. Los factores a evaluar fueron: relación aceite: anhídrido maléico, temperatura y tiempo.

Se mezclan el aceite de higuerilla y el anhídrido maleico, mediante agitación mecánica por el tiempo y temperatura especificados en la Tabla 1, sin reflujo.

Tabla 1. Variables y niveles para la obtención del ricino modificado

A. Variables / Niveles	1	2	3
1. Relación molar aceite: anhídrido (relaa)	1:0.5	1:0.8	1:1
2. Temperatura (°C)	70	80	100
3. Tiempo (horas)	8	10	18

Diseño experimental obtención de espuma de poliuretano

El diseño experimental utilizado fue elaborado por el método Taguchi y se utilizó para evaluar la influencia de las variables en las propiedades mecánicas de las espumas obtenidas.

Los factores a optimizar fueron: poliol de ricino modificado, cantidad de agua, cantidad de catalizador organometálico, cantidad de catalizador amínico, manteniendo constante la relación NCO/OH en un valor de 1.06.

La selección de los niveles utilizados para una de las variables, se estableció de acuerdo a formulaciones base reportadas en la literatura, donde la cantidad de poliol requerida se mantiene constante y la cantidad de isocianato, se calcula mediante la relación de los equivalentes estequiométricos requeridos para reaccionar con todos los compuestos donadores de protones que se encuentran en la formulación, entre ellos están los polioles, extensores

de cadena, aminas, agua, entre otros. Los polioles a su vez difieren en el número de hidróxilos (OHv). La síntesis de las espumas se realizó por mezcla en un paso de todos los reactivos de la formulación, excepto el diisocianato que es agregado al final, se miden los tiempos de crema, tacto libre (tack free) y crecimiento total (full rise) de las espumas obtenidas. En la Tabla 2 se describen las variables y los niveles seleccionados.

Tabla 2. Variables y niveles para la obtención de la espuma flexible

Variables/Niveles	1	2	3
A. Tipo de poliol aceite	A(OHv=57.97)	(OHv=102.417)	(OHv=73.063)
B. Cantidad de agua	3.0	3.5	4.0
C. Cantidad de catalizador (Octoato de estaño)	0.1	0.5	1
D. Cantidad de amina E. (Diazobiciclo (2.2.2.) octano)	0.1	0.5	1.0

Métodos de caracterización

Densidad aparente, resistencia tensil, porcentaje de elongación, resiliencia y dureza, se realizaron bajo la norma NTC 2019 Icontec. Análisis por espectroscopia infrarroja, utilizando un Shimadzu FTIR espectrofotómetro, modelo 8300, utiiizando reflectancia atenuada (ATR). La cuantificación del contenido de OH en los aceites fue determinada de acuerdo al método ASTM D 1957-86 reaprobado en 2001.

Resultados y análisis de resultados

Síntesis del poliol ricino modificado

La reacción es una esterificación de los grupos hidróxilo que contiene el aceite cuando reacciona con el anhídrido maleico. La relación molar se selecciona para aumentar el peso molecular y disminuir el valor de OHv, el valor recomendado es de 56 mg KOH/g muestra, para fabricar espumas flexibles. En la Tabla 3 se muestran los experimentos realizados y el valor de OHv promedio obtenido de 3 repeticiones.

* Valores promedio

Tabla 3. Diseño Taguchi y valores de OHv logrados en la obtención del poliol higuerilla modificado

Índice NCO/OH: 1.10 Surfactante: 1.5 Agua: 3.5					
Arreglo Interno $L_9(3^{4-2})$				Respuesta	
Experimento	Relaa	Temp.	Tiempo	OHv (mg KOH/g muestra)*	STDE
1	1	1	1	120.577	1,1992
2	1	2	2	97.260	1,0290
3	1	3	3	57.970	1,6052
4	2	1	2	112.717	2,5095
5	2	2	3	87.430	2,2168
6	2	3	1	81.330	0,7669
7	3	1	3	102.417	2,6276
8	3	2	1	99.063	1,5640
9	3	3	2	73.063	2,0017

*Valores Promedio

Análisis estadístico

Se determinó cómo los factores controlables afectan la media del valor de la respuesta, no se realizó un análisis para el estadístico señal/ruido, porque sólo tenemos un arreglo interno. La Figura 2, muestra las gráficas de efectos principales que afectan la media del OHv. Se puede observar que el factor que más afecta la media es la temperatura, es una variable crítica porque a altas temperaturas se pueden generar entrecruzamientos indeseables, debido a reacciones de Diels-Alder; después de ocurrir la eliminación de los hidróxilos secundarios del aceite, este valor debe permanecer por debajo de 100ºC y se recomienda este valor para maximizar la respuesta.

El tiempo también afecta la media, disminuyendo el valor de hidróxilos en el aceite, se recomienda el nivel 3, es decir, 18 horas de reacción.

La relación molar anhídrido: aceite, no tiene efecto sobre la media, por lo tanto se recomienda el nivel más bajo 1:0.5.

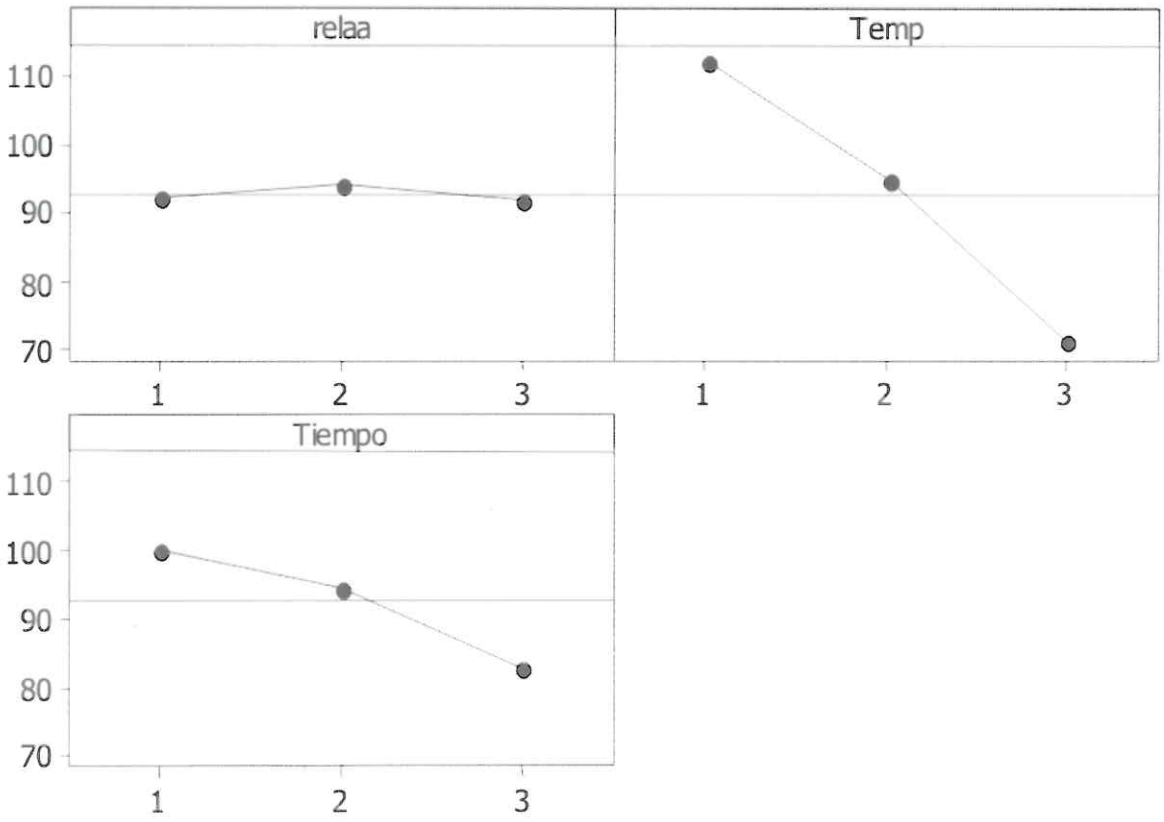


Figura 2. Gráfica de efectos para la media OHv

El análisis por espectroscopia IR de los polioles modificados, mostrados en la Figura 3, se puede concluir que:

La señal a 3.750cm-1 corresponde con los grupos hidróxilo de los ácidos grasos residuales en el aceite, se observa el incremento de la banda a 1640 cm-1, correspondiente al estiramiento C=C, donde los protones vinílicos están cis, la banda a 1200 cm-1, es debida al enlace C=C-O-C y las bandas a 970 y 820 cm-1, es debida al grupo C=C-C=O, que se incrementan debido al entrecruzamiento que se produce con el anhídrido maleico.

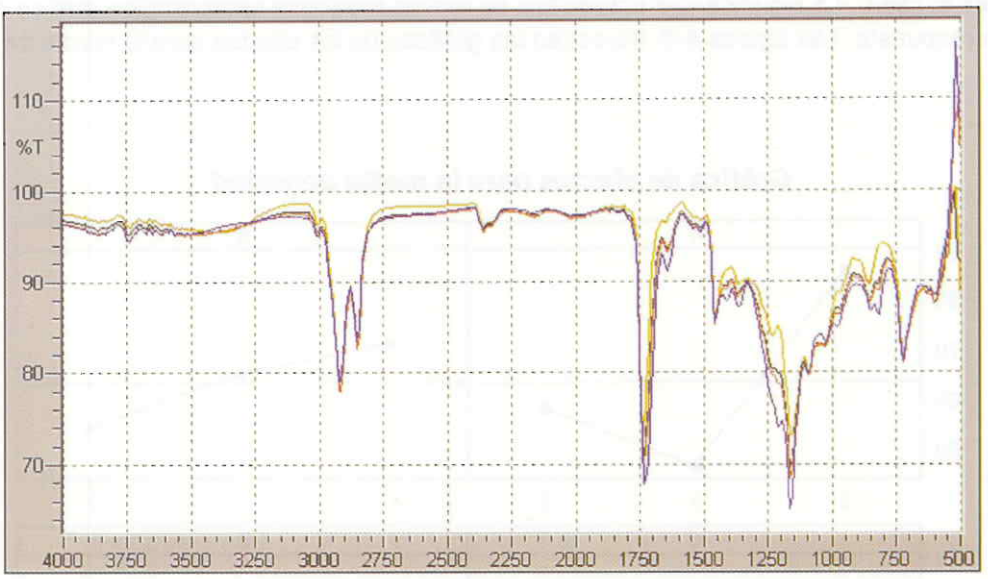


Figura 3. Espectro Infrarrojo del aceite de ricino modificado. Amarillo aceite de higuerilla sin modificar, negro higuerilla modificado OHv=73.063, naranja ricino modificado OHv=57.97, azul ricino modificado OHv=102.417

Preparación y caracterización de las espumas de PU

Las formulaciones de la espuma fueron realizadas sólo con el poliol de aceite de ricino modificado, reportadas en la Tabla 2, puede observarse que: la reactividad y desprendimiento de calor de la reacción con el diisocianato disminuye al disminuir el valor de hidróxilos del aceite, debido a que disminuyen los grupos reactivos del poliol, además se incrementa el efecto estérico debido al entrecruzamiento con el anhídrido maleico, esto es muy conveniente a nivel industrial ya que disminuye el riesgo de reacciones con exotermia incontrolable y autocombustión, que se generan en la obtención de espumas con aceite de ricino sin modificar.
En la Tabla 4 se reporta el diseño de experimentos, empleado en la preparación de las espumas y los valores promedio de las propiedades mecánicas: densidad, resistencia tensil, elongación, resiliencia y dureza.

Índice NCO/OH: 1.06														
Arreglo Interno $L_9(3^{4-2})$					Densidad (kg/m3)		Resistencia tensil (Kpa)		Elongación (%)		Resiliencia (%)		Dureza (N)	
Exp /variable	1	2	3	4	media	STDE	media	STDE	media	STDE	media	STDE	media	STDE
1	1	1	1	1	97,91	1,57	392,28	6,73	92,72	1,08	9,71	0,10	36,28	1,54
2	1	2	2	2	85,77	2,74	225,49	1,31	86,39	0,82	9,75	0,08	46,30	1,25
3	1	3	3	3	76,89	1,89	166,01	2,11	84,49	1,64	10,10	0,15	42,14	0,63
4	2	1	2	3	54,21	1,24	196,04	1,06	14,91	1,27	10,42	0,76	43,67	2,23
5	2	2	3	1	50,54	2,33	177,98	2,40	121,63	0,96	9,85	0,07	46,98	0,75
6	2	3	1	2	36,40	0,89	152,62	0,89	204,78	56,13	10,82	0,38	42,21	4,45
7	3	1	3	2	62,85	1,77	187,59	1,38	97,19	0,37	10,09	0,09	38,32	1,16
8	3	2	1	3	61,14	1,90	167,58	1,55	90,22	2,03	10,06	0,15	38,73	1,33
9	3	3	2	1	50,97	1,36	142,18	1,07	102,00	2,17	9,15	0,12	35,67	0,91

* Valores promedio
Total 9 experimentos con tres repeticiones.

Se determinan los factores controlables que tienen efecto sobre la media, el estadístico seleccionado fue "su valor nominal el mejor es el tipo I". La significancia estadística se realizó mediante comparación gráfica de los diferentes efectos frente a la respuesta. Las figuras 4-8, muestran las gráficas de los efectos para la media de cada propiedad evaluada.

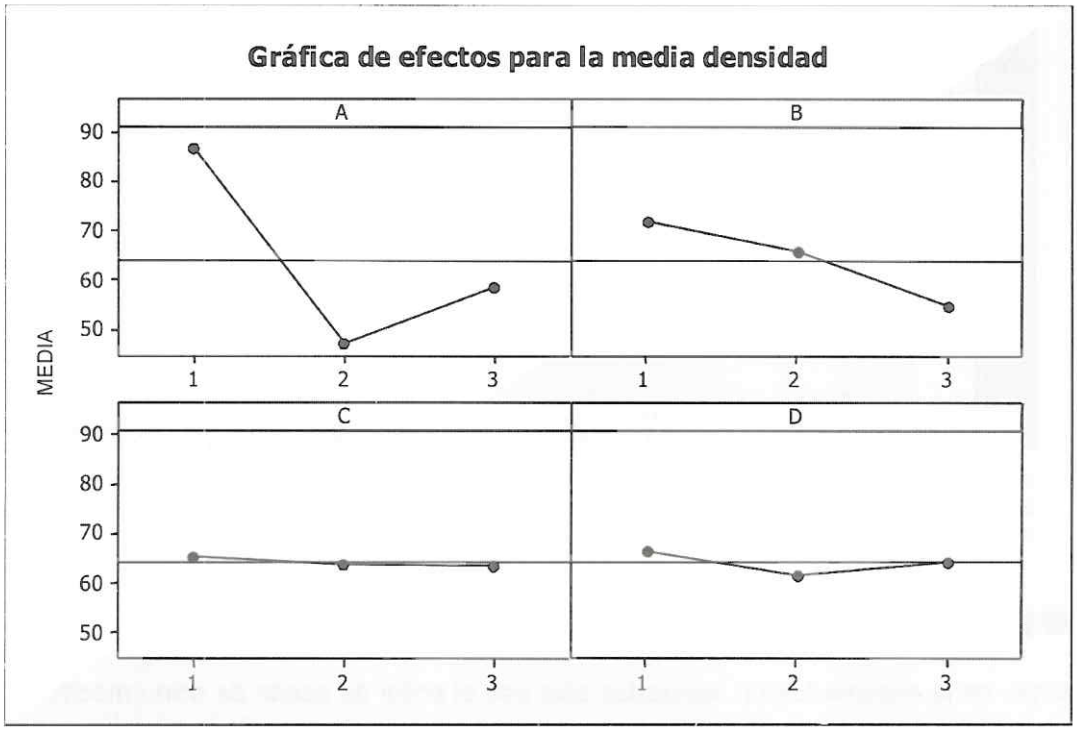


Figura 4. Gráficas de efectos para la media de la densidad

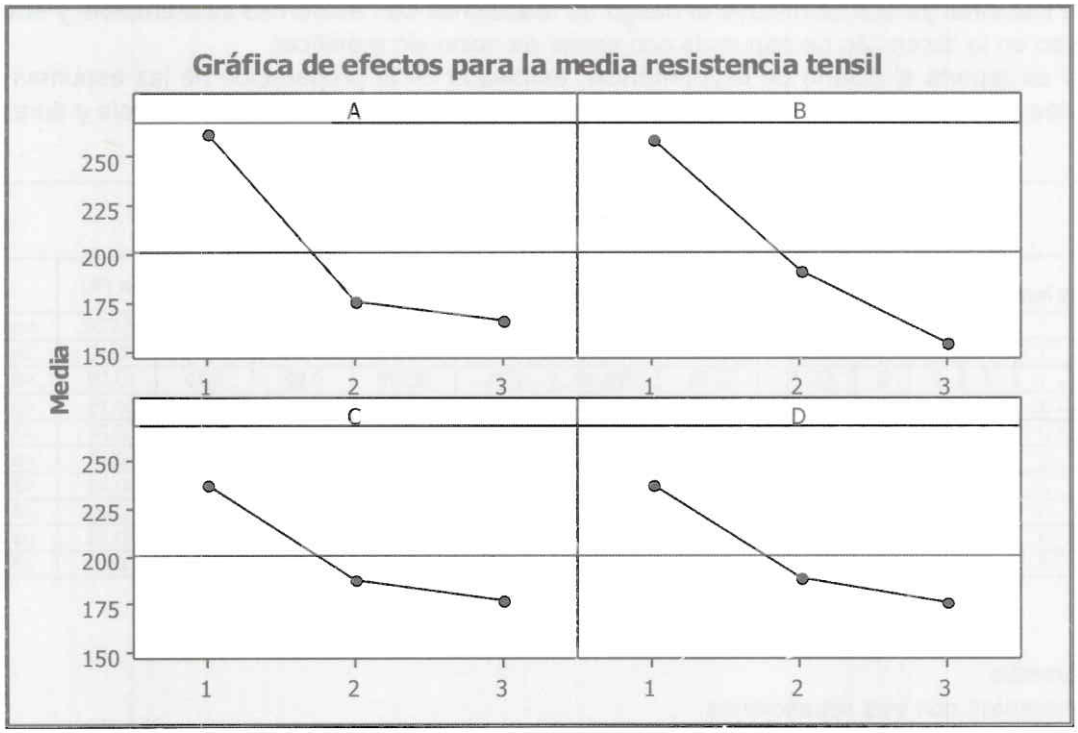


Figura 5. Gráficas de efectos para la media resistencia tensil

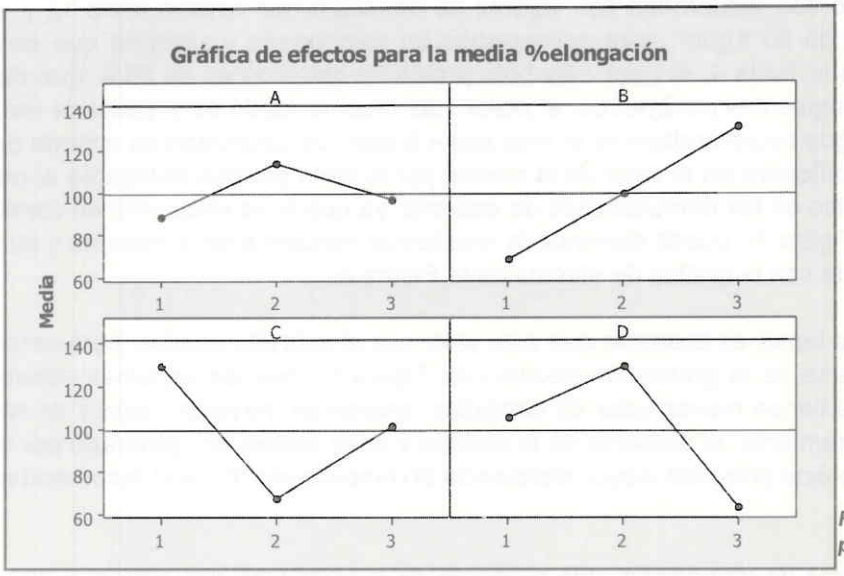


Figura 6. Gráficas de efectos para la media % elongación

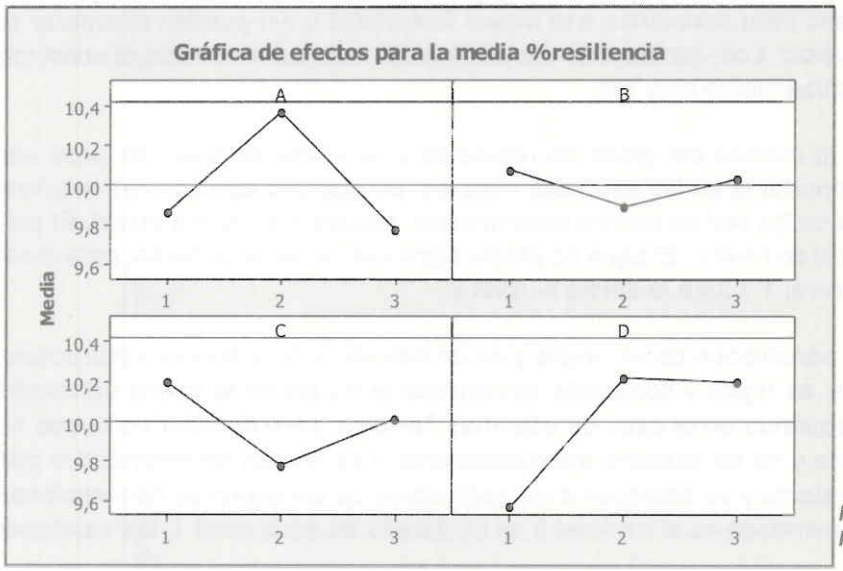


Figura 7. Gráficas de efectos para la media % resiliencia

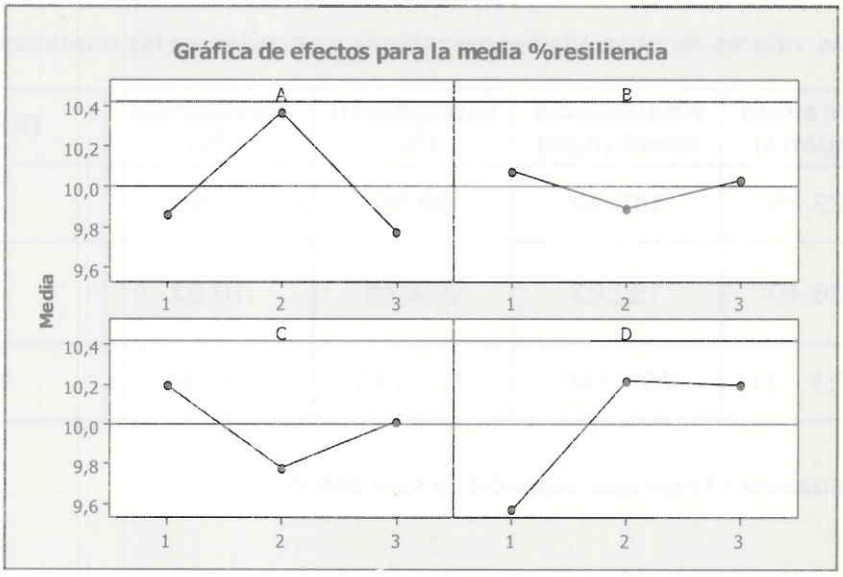


Figura 8. Gráficas de efectos para la media dureza

BIBLIOTECA AGROPECUARIA DE COLOMBIA

Las espumas de poliuretano son elaboradas con valores de densidad que oscilan entre 12 y 40 Kg/m3, donde el valor más utilizado es el de 30 Kg/m^3, para aplicaciones en colchonería y silletería que es nuestro objetivo. Como puede observarse en la Tabla 4, el valor más bajo promedio obtenido es de 36,4, que puede disminuirse, variando los niveles de los siguientes parámetros: el poliol más recomendado es el poliol de ricino modificado de OHv=102.417, el nivel de agua recomendado es el más alto 4,0 pph, los catalizadores octoato de estaño y amina no tienen una influencia significativa en el valor de la media, por lo tanto pueden trabajarse al nivel más bajo, 0.5 pph. El nivel de agua es crítico en las formulaciones de espuma, ya que si se encuentra en cantidades muy altas, la producción de urea (ver Figura 1), puede disminuir la resistencia mecánica de la espuma y su durabilidad. Este análisis se realizó de acuerdo con la gráfica de efectos de la Figura 4.

Con respecto a la resistencia tensil, es deseable que este valor sea el más alto posible, para garantizar durabilidad del producto, puede analizarse de la gráfica de efectos (ver Figura 5), que las espumas obtenidas con el poliol de higuerilla modificado que tienen menor valor de hidróxilos, presentan mayores valores de resistencia, debido al mayor grado de entrecruzamiento: el aumento de la cadena y peso molecular, generado por la reacción con el anhídrido maleico, hace que éste presente mayor resistencia al rompimiento. El nivel recomendado para todas las variables fue el nivel 1.

En las espumas, el porcentaje de elongación, que es grado de estiramiento que sufren al ser sometidas a una fuerza constante, debe ser alto para permitirles una mayor flexibilidad y así puedan recuperar su forma después de que se sometan a un esfuerzo. Los valores más altos obtenidos corresponden con el poliol modificado de nivel 2, donde no existe un entrecruzamiento muy alto.

El porcentaje resiliencia, es la medida del grado de rebote de una pelota de acero de peso constante, sobre la espuma. Es un parámetro importante en las espumas flexibles, porque sus aplicaciones requieren que cuando la espuma sea sometida a una carga por un tiempo determinado, recupere su forma inicial. El poliol recomendado para maximizar este valor es el de nivel 2. El agua no afecta significativamente la media, para el catalizador octoato de estaño se recomienda el nivel 1 y para la amina el nivel 2.

La dureza, mide el grado de penetración de un objeto y es un indicativo de la textura y estructura de una espuma. Una espuma con alta dureza, es rígida y compacta, generalmente no presenta buena permeabilidad al paso del aire, característica que es requerida en el caso de espumas flexibles, pero su valor no puede ser muy bajo, porque la espuma es muy blanda y no se sostiene adecuadamente. Los niveles recomendados para la dureza, son aquellos que minimicen los valores y se acerquen a los estándares de las espumas convencionales, (ver Tabla 5), los cuales son: el poliol recomendado es el de nivel 3, el contenido de agua nivel 1, los catalizadores de estaño y amina en el nivel 1.

Tabla 5. Comparación de los valores de propiedades mecánicas evaluadas en las espumas

Poliol / Propiedad	Densidad (kg/m3)	Resistencia tensil (Kpa)	Elongación (%)	Resiliencia (%)	Dureza (N)
Aceite higuerilla sin modificar[a]	22,35	145,30	59,90	11,65	39,08
Aceite de higuerilla modificado[b]	36,40	152,62	204,78	10,82	42,21
Poliol polieter convencional	27,1 - 31	70 - 140	70 - 145	20 - 40	16 - 25

a Fuente: Mazo, PC., et al, 2006. Elaborada a 3.5 pph agua, 0.5pph O.S y 0.5 pph DABCO

b Experimento 6 tabla 4

Comparando los valores obtenidos promedio de las propiedades mecánicas, con una espuma que utiliza poliol ricino 100% y poliol convencional 100%, se puede observar que (Tabla 5):

• La densidad obtenida con el poliol de higuerilla modificado es mayor que las obtenidas con higuerilla sin modificar, esto se debe al mayor peso molecular. Se encuentran fuera del rango de las espumas obtenidas con poliol convencional, pero su valor es muy cercano.
• Las espumas de poliol modificado presentan el mayor valor en la resistencia tensil y % elongación, su valor está por encima del rango obtenido con las convencionales, sin embargo, la de higuerilla sin modificar, presenta un valor muy bajo de % elongación, debido a la gran cantidad de hidróxilos que posee, que hace que el grado de reticulación sea mayor.
• Los valores de resiliencia para las espumas vegetales, son menores que los obtenidos con poliol convencional.
• La dureza es mayor para las espumas de higuerilla modificado y en general las vegetales presentan mayores valores.

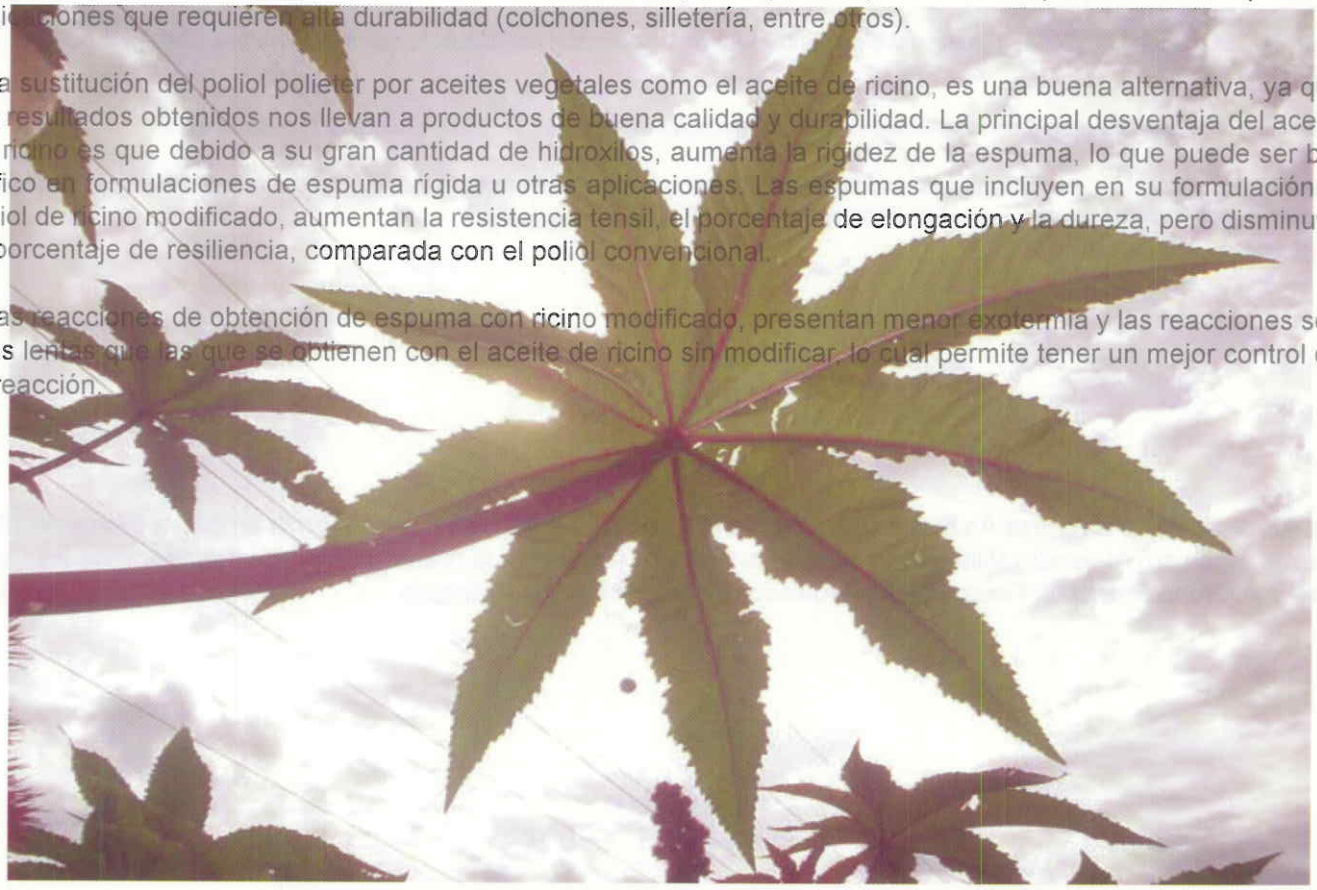
El análisis por espectroscopia IR de las espumas obtenidas revela que las espumas no tienen grupos isocianato residual, esto se confirma porque no aparece la banda a 2270 cm-1 correspondiente con el grupo N=C=O.

Conclusiones

• Aunque la metodología Taguchi ha generado gran controversia por ser un método robusto que involucra una gran cantidad de variables y cuyas interacciones pueden no ser consideradas, en este trabajo se presenta como una buena alternativa para obtener una formulación de espuma que cumpla con los requisitos mínimos para las aplicaciones que requieren alta durabilidad (colchones, silletería, entre otros).

• La sustitución del poliol poliéter por aceites vegetales como el aceite de ricino, es una buena alternativa, ya que los resultados obtenidos nos llevan a productos de buena calidad y durabilidad. La principal desventaja del aceite de ricino es que debido a su gran cantidad de hidroxilos, aumenta la rigidez de la espuma, lo que puede ser benéfico en formulaciones de espuma rígida u otras aplicaciones. Las espumas que incluyen en su formulación el poliol de ricino modificado, aumentan la resistencia tensil, el porcentaje de elongación y la dureza, pero disminuye el porcentaje de resiliencia, comparada con el poliol convencional.

• Las reacciones de obtención de espuma con ricino modificado, presentan menor exotermia y las reacciones son más lentas que las que se obtienen con el aceite de ricino sin modificar, lo cual permite tener un mejor control de la reacción.



Bibliografía

Ajithkumar, S., Kansara, S,. Patel, N.K. (1998). Kinetics of castor oil based poliol-toluene diisocyanate reactions. Eur. Polym. J., 34, No. 9 1273-1276.

Bertz, S., Miksza, F., Zucker, E. (2001). High purity adduct of castor oil and maleic anhydride. United States Patent. 6,225,485.

Costa, R., Duarte, M. (2004). New Eucalyptus tar-derived polyurethane coatings. Progress in Organic Coatings., 51, 6–14.

Gutiérrez, H., Salazar, R. (2004). Análisis y diseño de experimentos. Mc Graw Hill. México. 360-381.

Jayabalan, M., Lizymol, P. (1997). Studies on the effect of crosslinker on the stability of castor-oil-based aliphatic polyurethane potting compound. Polymer Degradation and Stability., 58, 251-255.

Kumar, P., Somania, S., Natvar, K., Animesh, K. (2003). Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. International Journal of Adhesion & Adhesives., 23, 269–275.

Lu, Y., Tighzert, L., Dole, P., Erre, D. (2005). Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. Polymer., 46, 9863–9870.

Mazo, PC., Franco, A., Cardeño, F., Ríos, L., Echeverri, D. (2006). Síntesis y caracterización de espumas de poliuretano utilizando aceites vegetales. Presentación oral. XIV CONGRESO COLOMBIANO DE QUÍMICA. Armenia-Quindío. Mayo 17 al 19.

Rodrigues, J.M.E., Pereira, M.R., Souzac, A.G., Carvalhoc, M.L., Dantas, A.A., Dantas, T.N.C., Fonseca, J.L.C. (2005). DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. Thermochimica Acta., 427, 31–36.

Randall, D., Lee, S. (2002). The Polyurethanes Book. John Wiley & Sons LTD. Reino Unido. 1-8.

Siddaramaiah, P., Mallua, A. (1999). Interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene. Polymer Degradation and Stability., 63, 305-309.

Silva, AL., Bordado, J.C. (2004). Recent developments in polyurethane catalysis: catalytic mechanism review. Catalysis reviews., 46, Nº1 31-51.

Vilar, W. Química y Tecnología de Poliuretanos. (2002) www.poliuretanos.com.br. Tercera edición. Río de Janeiro.

Yeganeh, H., Reza, M. (2004). Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource poliol. European Polymer Journal., 40, 1233–1238.

Agradecimientos

Agradecemos a la Empresa Andercol S.A., por el suministro de anhídrido maleico; en la empresa Espumas Plásticas al Ingeniero Alejandro Villa, por el soporte, asistencia técnica en la realización y caracterización de las espumas y al Grupo Procesos Fisicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia.