

Síntesis y Caracterización de poliuretanos a base de aceite de ricino para la protección de maderas

Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethanes based on Castor Oil Applied to Wood Protection

Presentación: 04 y 05 de octubre de 2022

Doctoranda:

María Rodríguez

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata-Argentina.
rodriguezbenavente@gmail.com

Directora:

Guadalupe Canosa

Codirector/a:

Paula Alfieri/ Javier Amalvy

Resumen

En este trabajo se sintetizaron poliuretanos (PUs) biobasados mediante la reacción de aceite de ricino (AR) y polipropilenglicol 2000 (PPG2000) en diferentes proporciones (70:30 y 50:50) y diisocianato de isoforona (IPDI). Las dispersiones obtenidas fueron caracterizadas por dispersión dinámica de luz (DLS) y se prepararon películas para caracterización empleando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), dureza Buchholz y brillo a 60°. Estas dispersiones fueron utilizadas como impregnantes en madera de *EUCALYPTUS GRANDIS* para obtener una mayor resistencia ignífuga. Se realizaron ensayos de resistencia a la llama intermitente. Los espectros FTIR de los materiales sintetizados permitieron verificar la formación de los enlaces uretanos. Las dispersiones obtenidas poseen diámetros de partículas menores a 200 nm. Las películas mostraron altos valores de brillo (80 GU) y dureza Buccholz de 33 unidades. Los resultados preliminares con madera impregnada indican un incremento de la resistencia frente al fuego intermitente.

Palabras clave: Poliuretanos, Aceite de Ricino, PPG2000, IPDI, Madera.

Abstract

In this work, bio-based polyurethanes (PUs) were synthesized by reacting castor oil (CO) and polypropylene glycol 2000 (PPG2000) in different ratios (70:30 and 50:50) and isophorone diisocyanate (IPDI). The dispersions obtained were characterized by dynamic light scattering (DLS) and films were prepared for characterization using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Buchholz hardness and brightness at 60°. These dispersions were used as impregnants in *EUCALYPTUS GRANDIS* and their behavior against fire has been tested by intermittent flame resistance test. FTIR spectra of the synthesized materials allowed verifying the formation of urethane bonds. The dispersions obtained have particle diameters less than 200 nm. The films showed high brightness values (80 GU) and a Buccholz hardness of 33 units. Preliminary test results on impregnated woods indicated an increase in fire resistance.

Keywords: Polyurethanes, Castor Oil, PPG2000, IPDI, Wood.

Introducción

Dentro de la gran familia de los polímeros se encuentran los poliuretanos, que están compuestos por enlaces uretanos (NH-(C=O)-O), sintetizados generalmente a partir de grupos isocianato (NCO) y alcohol (OH) (Muhammaad, et al., 2022: 2165). La mayoría de las materias primas para la síntesis de PUs se derivan de recursos fósiles. Con el agotamiento de las reservas mundiales de petróleo crudo y el aumento de la preocupación por el medio ambiente, ha surgido la necesidad de encontrar sustitutos más adecuados a partir de fuentes renovables, como los aceites vegetales (Wang, et al., 2019: 391-397). En este escenario, los poliuretanos que se preparan utilizando materiales sostenibles están ganando participación en el mercado debido a su naturaleza ecológica, bajo costo y disponibilidad a partir de recursos naturales. Los aceites vegetales se han empleado como fuente de polioliol para la síntesis de poliuretanos, sin embargo, la mayoría de ellos excluyendo el aceite de ricino no poseen la funcionalidad hidroxilo siendo necesario utilizar rutas de transformación química, tales como epoxidación, ozonólisis, transesterificación, entre otras para obtenerla (Paraskar,2019:106207). En este sentido, el aceite de ricino (AR) representa la mejor alternativa entre los aceites vegetales debido a la disponibilidad de sus grupos hidroxilos, baja toxicidad, biodegradabilidad y bajo costo (Paraskar,2019:106207). El empleo de este aceite como polioliol en la síntesis de poliuretanos ha permitido el desarrollo de nuevas estructuras y mejora de las propiedades (Petrovic, 2008:109-155).

Los productos tradicionales de poliuretanos suelen contener una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV), debido a las crecientes demandas para reducir sus emisiones se han desarrollado poliuretanos a base de agua que no afectan al medio ambiente como el reemplazo parcial o total de los PUs a base de solventes (Wang, et al., 2019:391-397). Hoy en día se han sintetizado con éxito una serie de dispersiones de poliuretanos a base de agua a partir de polioliol de aceite vegetal, dando como resultado buenas propiedades térmicas, mecánicas y resistencia al agua (Liang, 2018:169-178).

El objetivo del trabajo fue el desarrollo de poliuretanos a base de agua empleando como polioliol el aceite de ricino y el polipropilenglicol en diferentes proporciones, y así usar estos sistemas poliméricos en la protección de madera.

Desarrollo

Métodos

En esta sección se describen los procedimientos realizados para llevar a cabo la síntesis y la caracterización de los poliuretanos. Además, se detallan los ensayos realizados para evaluar la capacidad ignífuga de la madera tratada.

Síntesis del Poliuretano:

Para la síntesis del prepolímero se utilizó aceite de ricino y polipropilenglicol (PPG2000) como polioliol en proporciones de 50:50 y 70:30 respectivamente, diisocianato de isoforona (IPDI), ácido dimetil propiónico (DMPA), y dilaurato de dibutil de estaño (DBTDL) como catalizador. Además, se adicionó trietilamina (TEA) en MEK para neutralizar y etilendiamina (EDA) como extensor de cadena.

La síntesis del poliuretano se llevó a cabo en un reactor de tres bocas de 250 mL de capacidad provisto de agitador mecánico, termocupla, condensador y entrada de gases, se colocaron el PPG2000 mezclado con el aceite de ricino y el DMPA. La mezcla se calentó a 70 °C manteniendo agitación continua y burbujeo de nitrógeno durante media hora. Transcurrido ese tiempo, se adicionó el diisocianato (IPDI) y luego de 15 minutos se adicionó el DBTDL gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo en esas condiciones durante 120 minutos. Pasado ese lapso, la temperatura del reactor conteniendo el prepolímero poliuretánico obtenido se llevó a 50 °C y posteriormente se añadió la TEA lentamente en MEK y se dejó reaccionar por 30 minutos con el objetivo de neutralizar los grupos carboxílicos. El prepolímero neutralizado se dispersó en agua conteniendo la cantidad adecuada de EDA para realizar la reacción de extensión de cadena, obteniéndose así una dispersión acuosa de poliuretano.

Caracterización:

Espectroscopía Infrarroja:

La caracterización de los poliuretanos se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, para ello se prepararon películas por deposición de las dispersiones acuosas sobre un molde circular. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IRAffinity-1 en conjunto con un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR) de diamante.

Dispersión Dinámica de Luz (DLS): tamaño de partículas y potencial Zeta:

Se utilizó un NICOMP Z3000 para determinar el potencial Zeta y el tamaño de partículas de las dispersiones de poliuretano. Todas las dispersiones fueron diluidas al 0,01 % p/p con agua desionizada.

Brillo Especular:

El brillo especular se determinó a 20°, 60° y 85° usando el instrumento BYK micro-TRI-gloss según ISO 2813 (Paints and varnishes — Determination of gloss value at 20°, 60° and 85°).

Dureza de Buchholz:

La dureza se llevó a cabo utilizando un instrumento BYK utilizando según ISO 2815 (Paints and varnishes — Buchholz indentation test).

Ensayo de resistencia a la llama intermitente:

Se determinó la resistencia a la llama intermitente usando un mechero Bunsen y probetas de madera desnudas e impregnadas con las dispersiones de poliuretano siguiendo la norma UL94 (Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances). Las probetas fueron inclinadas a 45° con respecto al plano de apoyo y sometidas a la acción del fuego durante tiempos de 10, 20, 30 y 60 segundos, con periodos de descanso de 10 segundos repitiéndose el ciclo de exposición fuego/reposo hasta alcanzar el tiempo máximo de exposición.

Resultados

Caracterización por FTIR:

La Figura 1 muestra los espectros ATR-FTIR de los WBPU formulados con aceite de ricino y PPG 2000 en sus diferentes proporciones WBPU 70:30 y WBPU 50:50 respectivamente. En ambas muestras, las señales a 3300 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento N-H de los grupos uretano, que se encuentran enlazados por puentes de hidrógeno con el grupo carbonilo del grupo uretano [(-NHCOO-)] (Hormaiztegui 2018:151-160). También, se observa la disminución de la intensidad de esta banda a medida que se incorpora mayor cantidad de PPG2000, indicando que hay una menor proporción de puentes de hidrógeno. Las bandas que se encuentran entre $2930 - 2859\text{ cm}^{-1}$ son asignadas a las vibraciones de estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metilenos y metilos [ν (-CH₂-)] y ν (-CH₃-), las bandas observadas a 1704 cm^{-1} y 1697 cm^{-1} pertenecen al grupo carbonilo denominada frecuentemente región amida I [ν (-C=O)] donde se observa un corrimiento del número de ondas cuando hay mayor cantidad de PPG 2000 haciendo referencia al aumento de grupos carbonilos enlazados a puentes de hidrógeno (Gurunathan 2015:39-48). La banda denominada amida II de los sistemas WBPU 50:50 y 70:30 se observan en 1540 cm^{-1} y 1553 cm^{-1} (flexión en el plano -NH, vibración del estiramiento C-N) respectivamente, mientras que la señal de 1372 cm^{-1} de ambos PUs se atribuyó a la vibración C-N, la región de 1240 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento del grupo C-N combinada con la flexión N-H y C- α correspondientes a la amida III, y la banda a 773 cm^{-1} (amida IV) se corresponde a los movimientos fuera del plano de los grupos N-H (Datta 2014:84-91).

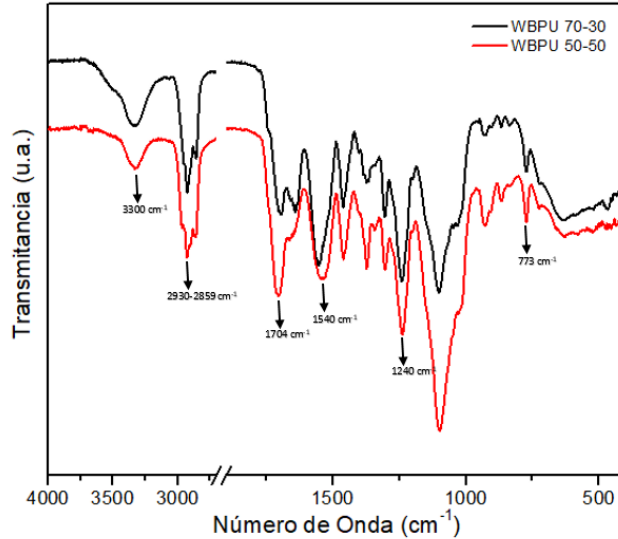


Figura 1. Espectros ATR-FTIR de PU 70-30 (trazo negro) y PU 50-50 (trazo rojo).

Tamaño de partículas y potencial Zeta:

El tamaño de partículas y el potencial zeta son parámetros importantes para predecir la estabilidad coloidal de las dispersiones. Una dispersión estable generalmente se reconoce por un tamaño de partícula pequeño y un alto valor absoluto del potencial zeta (Saalah et al, 2018:348-357).

En general, varios factores pueden afectar la variación del tamaño de partícula de los WBPU como la hidrofobicidad, rigidez de la cadena, grupos iónicos y la estructura química de los segmentos blandos (Lu et al, 2008:3332-3340). En este estudio se obtuvo un tamaño de partícula para ambos poliuretanos de 65 nm, esto se debe a que se mantuvo una constante relación molar de 1,5 entre los grupos NCO y OH aportados tanto por el IPDI como el DMPA y los polioles; dando como resultado un mismo contenido de segmentos duros aportados por el IPDI y DMPA. El mecanismo de estabilización iónica de las partículas por un ionómero está bien documentado. Generalmente, el componente de segmento blando hidrofóbico forma el núcleo de las partículas mientras que los grupos hidrofílicos se ubican predominantemente en la superficie. En la interfase entre la partícula y el agua, se forma una doble capa eléctrica que consiste en grupos -COO^- del DMPA y contraiones de $\text{NH}(\text{Et}_3)^+$ de la neutralización con TEA y, en consecuencia, estabiliza las partículas en agua. Por otro lado, el potencial zeta es una medida de la carga de las partículas en el plano de deslizamiento (Bullermann et al, 2013:609-615). El potencial zeta para la dispersión 70:30 y 50:50 fue de -48 mV y -43 mV respectivamente. Ambas dispersiones al tener la misma cantidad de segmentos duros poseen una estabilidad similar (Saalah et al, 2018:348-357).

Brillo Especular:

En la Tabla 1 se observan los valores del brillo especular de las películas formadas por los dos WBPU, en tres ángulos de incidencia típicos (20° , 60° y 85°). Las películas de ambos poliuretanos mostraron alto brillo, los valores en los ángulos de 20° y 85° de cada película son muy cercanos, sin embargo, el de 60° marca una diferencia indicando que existe una rugosidad en la superficie que no se percibe a simple vista. El menor cambio en los valores de brillo en diferentes ángulos de incidencia a menudo se relaciona con una mayor superficie irregular (Sun et al, 2017:78-84). Existe una relación entre el brillo y el contenido de aceite de ricino, se observa que los valores de brillo especular disminuyen al aumentar la cantidad de aceite de ricino debido a que aumenta la densidad de reticulación de las partículas de la dispersión de poliuretano a base de agua (Yong et al, 2018:78-85). Sin embargo, se puede concluir que estas películas ofrecen superficies muy poco rugosas manteniendo así un alto brillo.

Ángulo	WBPU 50:50	WBPU 70:30
20°	37,3	35,1
60°	87,5	71,7
85°	41,3	43,2

Tabla 1. Valores de brillo especular de las películas de los WBPU a diferentes ángulos de incidencia

Dureza de Buchholz:

Los valores de dureza encontrados fueron para WBPU 50:50 de 40 unidades de Buchholz y para el de WBPU 70:30 de 33 unidades de Buchholz. Esta diferencia en los valores de dureza se observa al aumentar la cantidad de aceite de ricino en el WBPU, debido a un aumento en la densidad de entrecruzamiento (Kong, 2013:1151-1160 & Bat, 2006:330-336).

Resistencia al fuego:

Se realizó el ensayo de llama intermitente en probetas de madera que contenían PUs con diferentes relaciones aceite de ricino: PPG 2000 (70:30 y 50:50). Comparando con el comportamiento del blanco (madera sin tratar) se observó que las probetas impregnadas presentaron una nula inflamabilidad, nula incandescencia y por lo tanto un nulo avance de llama. Si bien ambos PUs mejoraron notablemente la performance frente a la acción del fuego de las probetas de madera, el aumento de la cantidad de aceite de ricino en el poliuretano mostró el mejor comportamiento; lo que se puede explicar por un aumento de la densidad de reticulación de los poliuretanos, lo que produce un aumento del punto de ignición del material en los WBPU (Zhang et al, 2014:380-388).

Se observó también que el PU con menor cantidad de aceite de ricino en su composición mostró la formación de una incipiente capa carbonosa (Figura 2b) lo que no ocurrió en el caso del PU con mayor proporción de AR (Figura 2c).

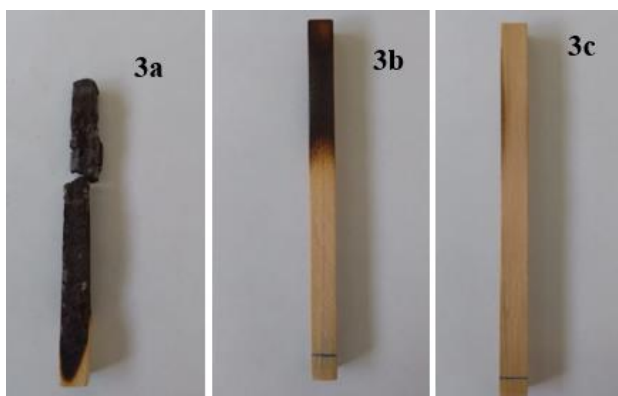


Figura 2. Resistencia a la llama: a) muestra sin impregnación, b) muestra impregnada con WBPU 50:50 y c) muestra impregnada con WBPU:70:30.

Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar con éxito WBPU con proporciones aceite de ricino: PPG2000 70:30 y 50:50 respectivamente. Para ambos poliuretanos fue posible asignar por FTIR las bandas correspondientes a los grupos característicos. Se determinó por DLS los tamaños de partículas y potenciales zetas que dan cuenta de la buena estabilidad coloidal de las dispersiones. Además, las películas formadas con las dispersiones mostraron alto brillo, presentando la correspondiente a WBPU 70:30 un menor brillo debido a un mayor grado de entrecruzamiento por tener mayor cantidad de aceite de ricino en su formulación. Por otro lado, el aumento de AR en los poliuretanos produce una mayor rigidez en sus películas y una menor elasticidad. Por último, se pudo observar mediante ensayos de fuego que los WBPU actúan como sistemas protectores eficientes en madera, debido a que aumenta su resistencia a la llama.

Referencias

- Bat, E., Gündüz, G., Kısakürek, D., & Akhmedov, İ. M. (2006). Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins. *Progress in Organic Coatings*, vol 55, p. 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.01.00>
- Bullermann, N., Friebel, S., Salthammer, T., Spohnholz, R. (2013). Novel polyurethane dispersions based on renewable raw materials—Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralization. *Progress in Organic Coatings* vol 76, p.609–615. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.11.011>.
- Datta, J., Glowinska. (2014). Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Industrial Crops and Products*, vol 61, p. 84–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.050>.

- Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S. (2015). Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. *Progress in Organic Coatings*, Vol 80, p. 39–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.017>.
- Hormaiztegui, V., Aranguren, M., Mucci, V. (2018). Synthesis and characterization of a waterborne polyurethane made from castor oil and tartaric acid. *European Polymer Journal*, Vol 102, p. 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.020>
- Kong, X., Liu, G., Qi, H., & Curtis, J. M. (2013). Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Progress in Organic Coatings*, vol 76, p. 1151–1160. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.019>
- Kulkarni, V., Butte, K., Ratho, S. (2017). Natural Polymers- A Comprehensive Review. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, Vol 3, p. 2229-3701.
- Li, C., Xiao, H., Wang, X., & Zhao, T. (2018). Development of green waterborne UV-curable vegetable oil-based urethane acrylate pigment prints adhesive: Preparation and application. *Journal of Cleaner Production*, 180, 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.193>.
- Liang, H., Liu, L., Lu, J., Chen, M., Zhang, C. (2018). Castor oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions: Storage stability, thermo-physical properties and antibacterial properties. *Industrial Crops & Products*, Vol 117, p. 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.084>
- Lu, Y., Larock, R. (2008). Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties. *Biomacromolecules*, vol 9, p.3332–3340. <https://doi.org/10.1021/bm801030g>.
- Muhammad, R., Sucia, H., Rita, S., Apri, I. Petar, A., Lubos, K., Seng, L., Pizzi, A. (2022). Modification of Ramie Fiber via Impregnation with Low Viscosity Bio-Polyurethane Resins Derived from Lignin. *Polymers*, Vol 14, p. 2165. <https://doi.org/10.3390/polym14112165>.
- Oprea, S. (2010). Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure. *Polymer Degradation and Stability*, vol 95, p.2396–2404. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.011>
- Paraskar, P., Prabhudesai, M., Hatkar, V., Kulkarni, R. (2021). Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. *Progress in Organic Coatings*, Vol 156, p. 106267. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>.
- Petrovic, Z. (2008). Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews*, Vol 48, p. 109–155. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>.
- Salaah, S., Abdulah, L., Aung, M., Zah, M., Awang, D., Basri, M., Jusoh, E., Mamat, S. (2018). Colloidal stability and rheology of jatropha oil-based waterborne polyurethane (JPU) dispersion. *Progress in Organic Coatings*, vol 125, p.348–357. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.018>.
- Sun, Z., Fan, H., Chen, Y., & Huang, J. (2017). Synthesis of self-matting waterborne polyurethane coatings with excellent transmittance. *Polymer International*, vol 67, p. 78–84. <https://doi.org/10.1002/pi.5472>
- Wang, X., Zhang, Y., Liang, H., Zhou, X., Fang, C., Zhang, C. Luo, Y. (2019). Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane/ sodium alginate composites with tunable properties. *Carbohydrate Polymers*, Vol 208, p. 391-397. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.090>.
- Yong, Q., Liao, B., Ying, G., Caizhen, L., Huang, H., Pang, H. (2018). Structure and surface properties of a novel bulk-matte waterborne polyurethane coating composite. *J. Coat. Technol. Res*, Vol 15, p. 993-1002. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-0030-7>
- Yong, Q., Liao, B., Ying, G., Caizhen, L., Huang, H., Pang, H. (2018). Preparation and characterization of a novel low gloss waterborne polyurethane resin. *Surface & Coatings Technology*, vol 341, p. 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.012>
- Zhang, L., Zhang, M., Hu, L., & Zhou, Y. (2014). Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. *Industrial Crops and Products*, 52, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.043>.