

OBTENCIÓN DE ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO APARTIR DE ACEITES DE PALMA Y CASTOR MODIFICADOS

Preparation flexible foam polyurethane from modifications palm oil and castor oil

RESUMEN

Muy pocos estudios se han realizado en la obtención de espumas flexibles de poliuretano a base de aceite de palma y castor, por la gran rigidez y dureza que presentan estos productos; para mejorar estas propiedades, se modificaron mediante glicerólisis y esterificación. Se optimizaron utilizando la metodología Taguchi, las siguientes variables: relación de los reactivos, temperatura y tiempo, y en la obtención de las espumas: polioli modificado, cantidad de catalizador organometálico, amínico y cantidad de agua. Las espumas obtenidas presentan las características requeridas de confort y durabilidad, densidad, dureza, resistencia tensil, porcentaje de elongación, porcentaje de resiliencia, pruebas de espectroscopia infrarroja y resistencia a solvente y a la hidrólisis.

PALABRAS CLAVES: Espuma de poliuretano flexible, aceite palma, aceite castor, Taguchi.

ABSTRACT

Very few studies have been made in the polyurethane flexible foam obtaining with modified palm oil and castor oil, by the great rigidity and hardness that present these products; in order to improve these properties, it is wanted modify by means of glycerol reactions and esterification. Optimization using Taguchi methodology, the following factors: relationship reagents, temperature and time, and in the obtaining of foam: poyol modified, amount of organometallic and aminic catalyst and amount water. The obtained foam present the required characteristics of comfort and durability, density, hardness, tensil resistance, percentage of elongation, percentage of resilience, tests of infrared spectroscopy and hydrolysis resistance

KEYWORDS: Flexible polyurethane foam, palm oil, castor oil, Taguchi.

1. INTRODUCCIÓN

Las espumas flexibles de poliuretano (PU) poseen celdas abiertas, son permeables al aire, son 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.[1]

El proceso de modificación del aceite de ricino propuesto en este trabajo se conoce como maleinización, en el cual el aceite reacciona con anhídrido maleico en una reacción de esterificación y entrecruzamiento para disminuir el número de hidroxilos y aumentar el peso molecular, de acuerdo con lo descrito por Bertz [2]. En la figura 1 se muestra la reacción de maleinización del aceite de ricino.

El aceite de palma y otros como el de algodón, soya, girasol y colza, han sido empleados en la industria de los

PAULA CATALINA MAZO

Ingeniera Química.
Universidad de Antioquia
pcmazo@matematicas.udea.edu.co

ALEXANDER FRANCO

Ingeniero Químico, M. Sc
Universidad de Antioquia
afranco@udea.edu.co

LUIS ALBERTO RÍOS

Ingeniero Químico, M. Sc, Ph
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniero Químico, M. Sc, Ph
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

poliuretanos, pero se deben realizar modificaciones químicas para introducir grupos donadores de protones tales como hidroxilos y aminos que puedan reaccionar con los isocianatos. Algunas de estas modificaciones incluyen: Hidroformilación [3-4], glicerólisis [5-10], transformación a metiléster y luego epoxidación y metanólisis, etc.

La glicerólisis ha sido la reacción más empleada, consiste en una transesterificación del aceite empleando glicerina, a altas temperaturas y empleando catalizadores de Lewis. (ver figura 2)

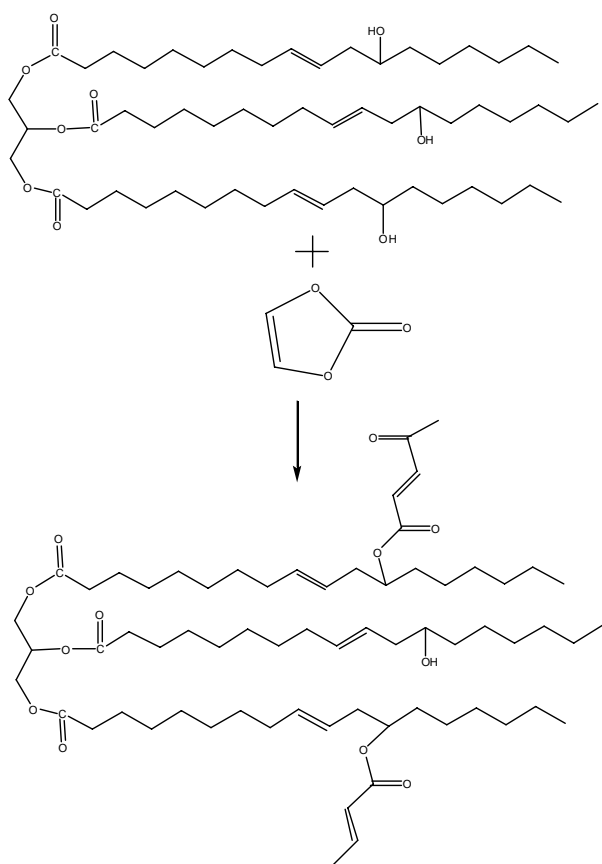


Figura 1.Reacción de maleinización del aceite de ricino.

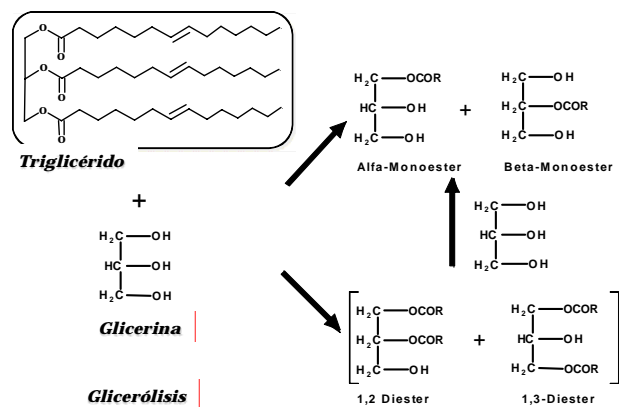


Figura 2.Reacción de glicerólisis del aceite de palma.

La formación de espumas de poliuretano flexible depende de dos reacciones básicas: la reacción entre el isocianato con el polioliol (gelación) para formar los enlaces uretano y la reacción del isocianato con el agua (soplado) para formar los enlaces urea y el desprendimiento de CO₂ [11]. 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 adicionan 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. [12] 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 [13]

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1 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, aceite de palma (oleina), anhídrido maléico grado comercial suministrado por Andercol S.A, 2,4 Toluen diisocianato (TDI) grado comercial, silicona con un porcentaje de siloxano de 25-35% y un peso molecular de 6000, agua corriente sin ningún tratamiento, diaminobiciclooctano (DABCO) grado comercial, octoato de estaño y acetato de zinc grado comercial, tolueno grado analítico.

2.2 Obtención de aceite ricino modificado.

La reacción es una esterificación de los grupos hidroxilo que contiene el aceite cuando reacciona con el anhídrido maléico. Se mezclan el aceite de higuera y el anhídrido maléico, mediante agitación mecánica por el tiempo y temperatura especificados en la tabla 1, sin reflujo.

Variables / Niveles	1
1. Relación molar aceite: anhídrido (relaa)	1:1
2. Temperatura (°C)	70
3. Tiempo (horas)	18

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

2.3 Diseño experimental obtención del aceite palma modificado.

La reacción es una transesterificación empleando glicerina y catalizador de Lewis: acetato de zinc. Se mezclan el aceite de palma, la glicerina y el catalizador, mediante agitación mecánica por el tiempo y temperatura especificados en la tabla 2, con reflujo y atmosfera inerte.

VARIABLES / NIVELES	
1. Relación molar aceite: glicerina (relaa)	1:10
2. Temperatura (°C)	250
3. Tiempo (horas)	6

Tabla 2. Variables y niveles para la obtención de palma modificada

2.4 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: tipo de polioli: polioli de ricino modificado, polioli palma modificado y convencional, 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 polioli requerida se mantiene constante en 100 gramos totales, distribuidos como se muestra en la tabla 3, dependiendo el tipo de polioli 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, etc. Los polioles a su vez difieren en el número de hidroxilos (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. En la tabla 3 se describen las variables y los niveles seleccionados.

VARIABLES/NIVELES	1	2	3
A. Tipo de polioli aceite (OHv) a: Convencional (56) b: ricino modificado (103,23) c: palma modificado (337,78)	a: 50 b: 40 c: 10	a:50 b:25 c:25	a:50 b:10 c:40
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 (Diazobiciclo (2.2.2.) octano)	0.1	0.5	1.0

Tabla 3. Variables y niveles para la obtención de la espuma flexible

2.5 Métodos de caracterización

Densidad aparente, resistencia tensil, porcentaje de elongación, resiliencia y dureza, se realizaron bajo la norma NTC 2019 Icontec.

La cuantificación del contenido de grupos hidroxilo OH en los aceites fue determinado de acuerdo al método ASTM D 1957-86 re aprobado en 2001.

3. RESULTADOS

Los valores de hidroxilos obtenidos para los polioles son: 103,23 ± 2,65 y 337,78 ± 5,35 mg KOH/g muestra, para ricino y palma modificados respectivamente.

En las tablas 4 y 5 se reportan 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.

ARREGLO INTERNO L ₉ (3 ⁴⁻²)				Densidad (Kg/m3)		Resistencia tensil (Kpa)	
				media	STDE	Media	STDE
1	1	1	1	97,91	1,57	392,28	6,73
1	2	2	2	85,77	2,74	225,49	1,31
1	3	3	3	76,89	1,89	166,01	2,11
2	1	2	3	54,21	1,24	196,04	1,06
2	2	3	1	50,54	2,33	177,98	2,40
2	3	1	2	36,40	0,89	152,62	0,89
3	1	3	2	62,85	1,77	187,59	1,38
3	2	1	3	61,14	1,90	167,58	1,55
3	3	2	1	50,97	1,36	142,18	1,07

Tabla 4. Variables y niveles para la obtención de la espuma flexible, para las propiedades de densidad y resistencia tensil

ARREGLO INTERNO L ₉ (3 ⁴⁻²)				Elongación (%)		Resiliencia (%)		Dureza (N)	
				media	STDE	media	STDE	Media	STDE
1	1	1	1	92,72	1,08	9,71	0,10	36,28	1,54
1	2	2	2	86,39	0,82	9,75	0,08	46,30	1,25
1	3	3	3	84,49	1,64	10,10	0,15	42,14	0,63
2	1	2	3	14,91	1,27	10,42	0,76	43,67	2,23
2	2	3	1	121,63	0,96	9,85	0,07	46,98	0,75
2	3	1	2	204,78	56,13	10,82	0,38	42,21	4,45
3	1	3	2	97,19	0,37	10,09	0,09	38,32	1,16
3	2	1	3	90,22	2,03	10,06	0,15	38,73	1,33
3	3	2	1	102,00	2,17	9,15	0,12	35,67	0,91

Tabla 5. Variables y niveles para la obtención de la espuma flexible, para las propiedades de elongación, resiliencia y dureza.

En total son 9 experimentos con tres repeticiones.

Análisis estadístico

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 3-7, muestran las gráficas de los efectos para la media de cada propiedad evaluada.

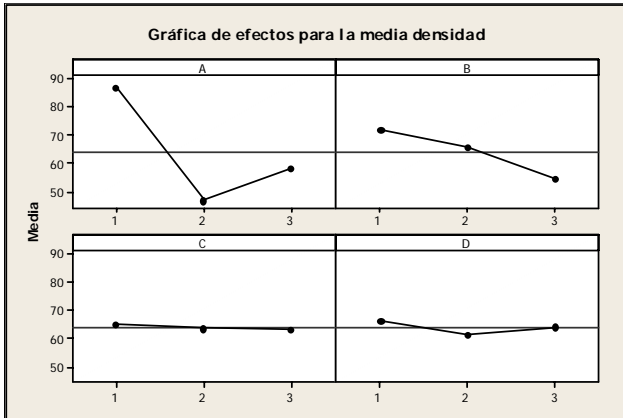


Figura 3. Gráfica de efectos para la densidad

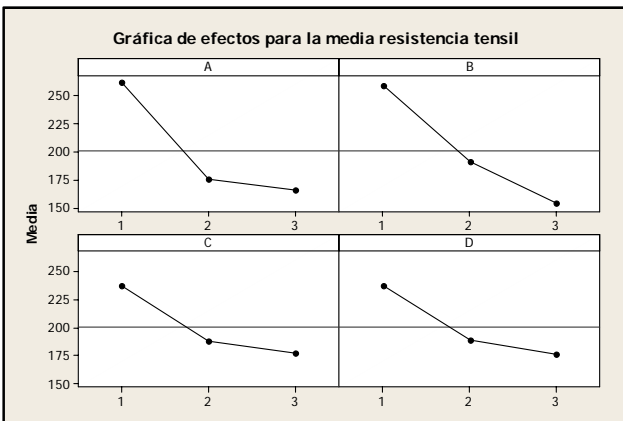


Figura 4. Gráfica de efectos para la resistencia tensil

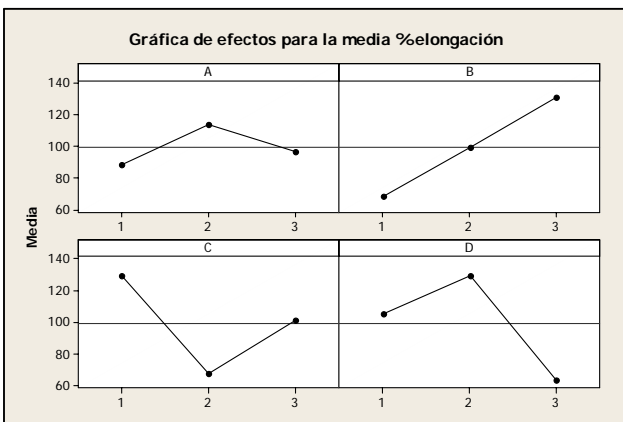


Figura 5. Gráfica de efectos para la elongación

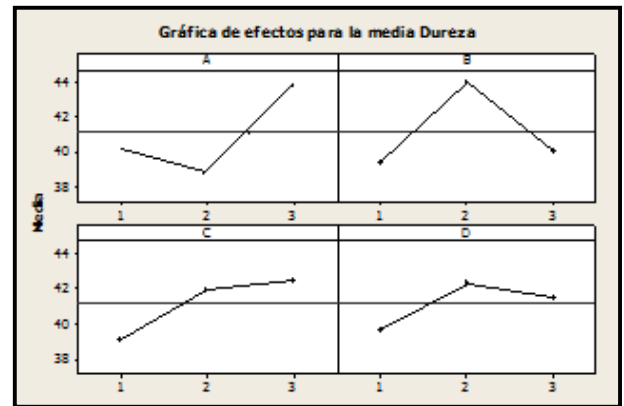


Figura 6. Gráfica de efectos para la dureza

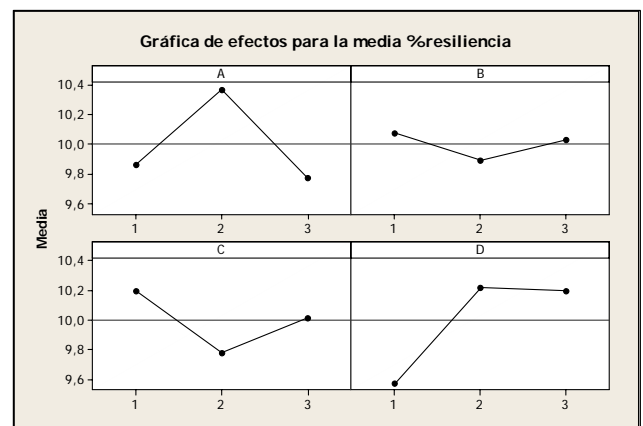


Figura 7. Gráfica de efectos para la resiliencia

Las espumas de poliuretano son elaboradas con valores de densidad que oscilan desde 12 a 40 Kg/m³, donde el valor más utilizado es el de 30 Kg/m³. Como observarse de la tabla 4 el valor más bajo promedio obtenido es de 36,4, que puede disminuirse, variando los niveles de los siguientes parámetros: la mezcla de poliols más recomendada es la 2, es decir poliols convencional 50 g, ricino modificado 25 g y palma modificado 25 g, 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 este se encuentra en cantidades muy altas, la producción de urea, 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 3.

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 4), que las espumas obtenidas con igual cantidad de ricino y palma presentan la mayor resistencia tensil, esto es debido a que el mayor grado de entrecruzamiento, el aumento de la cadena y de peso molecular, generado por la

reacción con el anhídrido maleico, hace que este presente mayor resistencia al rompimiento. El nivel recomendado para todas las variables fue el nivel 1.

El % de elongación de las espumas (ver figura 5), que es grado de estiramiento que sufren al ser sometidas a una fuerza constante, debe ser alto, para permitir que las espumas presenten mayor flexibilidad y puedan recuperar su forma después de que sometan a un esfuerzo. Los valores más altos obtenidos corresponden con la formulación que tiene una mayor proporción de ricino, donde no existe un entrecruzamiento muy alto.

La dureza (ver figura 6), 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, cuyo valor es 16-25 N, el polioliol recomendado es el de nivel 2, el contenido de agua nivel 1, los catalizadores de estaño y amina en el nivel 1

El % resiliencia (ver figura 7), 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 se someta a una carga por un tiempo determinado, recupere su forma. El polioliol 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.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

•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, etc).

•La sustitución del polioliol polieter 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 dentro de su

formulación la mayor cantidad del polioliol de ricino modificado, tienen mayor: densidad, resistencia tensil y porcentaje de elongación.

•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

1. PC. Mazo, et al. (2006). Síntesis y caracterización de espumas de poliuretano utilizando aceites vegetales. Presentación oral. XIV CONGRESO COLOMBIANO DE QUIMICA. Armenia-Quindío. Mayo 17 al 19.
2. S. Bertz, S, F. Miksza, E. Zucker. "High purity adduct of castor oil and maleic anhydrid". *U.S. Patent* 6,225,485, Nov. 4, 2001.
3. A.N. Furlan, R. Gomes, J. Ribeiro "Furans and pyrans derivatives from the hydroformylation of ethyl ricinoleate and castor oil". *Catalysis Communications*, vol 6, N° 6, pp 379-384, 2005.
4. P. Kandanarachchi, A.Guo, Z. Petrovic."The hydroformylation of vegetable oils and model compounds by ligand modified rhodium catalysis". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol 184,N° 1-2, pp 65-7, 2002.
5. A. Corma, et al. "Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides". *Journal of Catalysis*, vol 234,N° 2, pp 340-347, 2005.
6. W. Kaewthong, et al. "Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase". *Process Biochemistry*, vol 40, N° 5, pp 1525-1530, 2005.
7. W. Kaewthong, A. H-Kittikun. "Glycerolysis of palm olein by immobilized lipase PS in organic solvents"
8. *Enzyme and Microbial Technology*, vol 35,N° 2-3, pp 218-222, 2004.
9. S. Ferreira-Dias, A. C. Correia, M. M. R. da Fonseca. "Response surface modeling of glycerolysis catalyzed by *Candida rugosa* lipase immobilized in different polyurethane foams for the production of partial glycerides", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol 21, N° 1-2, pp 71-80, 2003.
10. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel and J. Primo. "Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts". *Journal of Catalysis*, vol 173,N° 2, pp 315-32, 1998.
11. A.L. Silva, J.C. Bordado, "Recent developments in polyurethane catalysis: catalytic mechanism review". *Catalysis reviews*, vol 46, N°1, pp. 31-51, 2004.

12. D. Randall, S. Lee. The Polyurethanes Book. John Wiley & Sons LTD. Reino Unido. pp 1-8. 2002
13. H. Gutierrez, R. Salazar, R. Análisis y diseño de experimentos. Mc Graw Hill. México. pp. 360-381. 2004.