

MICROPARTÍCULAS DE POLIURETANO OBTENIDAS POR UN PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN MASA–SUSPENSIÓN

José Hernández Barajas^{1*}, A. F. Aguilera^{2*}

1) Departamento de Ingeniería en Materiales, ITESI, Carretera Irapuato–Silao Km. 12.5, Irapuato, Gto., C.P. 36821. Correo electrónico: johernandezb@itesi.edu.mx

2) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N Guanajuato, Gto., C.P. 36050. Correo electrónico: alaguile@ugto.mx

Recibido: Mayo 2012; Aceptado: Septiembre 2012

RESUMEN

Se reporta la obtención de micropartículas de poliuretano a nivel de laboratorio mediante un proceso de prepolymerización/suspensión. Se obtienen micropartículas de poliuretano de 10 a 100 micras que pueden ser utilizadas en recubrimientos con diferentes substratos.

Palabras clave: poliuretano, polimerización es suspensión, substrato

ABSTRACT

Polyurethane microparticles obtained at laboratory scale by a suspension polymerization process are described. Microparticles ranging from 10 to 100 micras were synthesized. They could be useful for the elaboration of coatings on several types of substrates.

Key words: polyurethane, suspension polymerization process, substrate.

1. INTRODUCCIÓN

Las micropartículas de poliuretano pueden obtenerse de dispersiones acuosas de poliuretano, que son sistemas coloidales en donde las micropartículas se dispersan en un medio acuoso continuo. Las dispersiones acuosas de poliuretano han estado en el mercado desde los años 70s. Una ventaja de estos productos es que su viscosidad es independiente del peso molecular del polímero. Además, estas dispersiones pueden ser formuladas en aplicaciones que no requieren disolventes y, por lo tanto, no son tóxicas, inflamables y no contaminantes [1].

El poliuretano convencional es inmiscible en agua. Por lo tanto, cierta forma de modificación hidrófila es necesaria para tener una buena dispersión poliuretánica acuosa. Esto se lleva a cabo incorporando grupos iónicos [2] o segmentos hidrófilos de cadenas poliéster en la estructura del poliuretano [3]. Los poliuretanos que contienen grupos iónicos en su estructura se denominan ionómeros [1]. Los iónomeros de poliuretano pueden ser de tres tipos: anionómero, cationómero y zwitterionómero. Estas modificaciones son utilizadas en procesos industriales conocidos como proceso acetona, proceso de prepólímero y proceso de dispersión fundida [4–7].

Los prepólímeros hidrófobos de poliuretano con grupos NCO pueden ser también dispersados o emulsificados con un emulsificador externo adecuado y con agitación. Sin embargo, las

dispersiones obtenidas de esta forma, no son lo suficientemente estables y su almacenamiento es inadecuado [1].

En este trabajo se reporta la preparación de prepolímeros de PU ramificados y/o parcialmente reticulados usando polimerización en masa para posteriormente dispersarlos en agua con alcohol polivinílico para formar una suspensión con agitación constante y vigorosa. La extensión de cadena se lleva a cabo en la suspensión en agua. El resultado final son micropartículas de 10 a 100 micras secas y/o húmedas que pueden ser utilizadas como recubrimientos en diferentes sustratos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

2.1.1. Monómeros. Desmodour W (H_{12} MDI, dicitclohexilmetano diisocianato, peso molecular 262 g mol^{-1} , peso equivalente 131, *Bayer Material Science*); Arcol 1.134 (polieter triol, peso molecular 4.800 g mol^{-1} , número de OH, 33,8–37,2 mg KOH/g, *Bayer Material Science*); Multranol 4.012 (polieter triol, peso molecular 450 g mol^{-1} , número de OH 350–390 mg KOH/g, *Bayer Material Science*); Desmophen C 1100 (una resina saturada poliester poliol, peso molecular 1.000 g mol^{-1} , número de OH, 3,3 mg. KOH/g, *Bayer Material Science*). Catalizadores: octoato de estaño (95%, *Sigma Aldrich*) y Bicat HM (28% bismuto en aceite mineral, *Shepherd Chemical Company*). Extendedor de cadena: etilendiamina (99%, *Sigma Aldrich*). Otros reactivos: Gohsenol GL-03 (alcohol polivinílico, *Nippon Gohsei*); agua desmineralizada, bicarbonato de sodio y solución de hidróxido de sodio (grado reactivo, *Industrial Kem*).

2.1.2 Equipo. La síntesis del prepolímero a escala de laboratorio se realizó en un reactor BEP 280 de *Buchi* de 1 litro de vidrio capaz de ser presurizado a 6 bar de presión, temperatura máxima de 250°C y con motor de velocidad variable a prueba de explosión. El agitador utilizado era de 4 paletas situadas a 45° . Se utilizaron dos mamparas. El reactor dispone de camisa de calentamiento/enfriamiento y con válvula de muestreo/descarga. La tapa del reactor es de *Hasteloy C-22* y dispone de varias entradas para la adición de reactantes, una sonda de temperatura PT100, una válvula de seguridad, un disco de ruptura y un manómetro. La Figura 1 muestra el reactor de laboratorio. El calentamiento/enfriamiento se realizó con un baño de recirculación marca *Brinkmann Lauda* modelo RM6. La suspensión del prepolímero en la fase acuosa se realizó en un reactor *Buchi* de vidrio de 1,2 litros de velocidad variable sin válvula de muestreo/descarga.



Figura 1. Reactor *Buchi* de laboratorio utilizado en la síntesis a nivel de laboratorio.

Después de la fase acuosa, las micropartículas fueron decantadas o centrifugadas. Para el secado de las micropartículas, se utilizó una estufa de laboratorio marca *Lindberg/Blue M*. El análisis del tamaño de partícula se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca *Quanta Modelo 3D 200i*.

El nivel de grupos NCO residuales en las diferentes etapas de la reacción fue determinado por espectroscopia infrarroja utilizando un espectrofotómetro de transformada de *Fourier* modelo 1620 series 1600 de *Perkin Elmer* en un intervalo de 4.000 a 650 cm^{-1} con accesorio de seleniuro de cinc en solución de cloroformo. El porcentaje de di-isocianato libre (NCO) fue determinado mediante curvas de calibrado del H₁₂MDI en un intervalo de concentración de 1 al 10% peso en cloroformo. Las soluciones de prepolímeros se prepararon al 5% peso y la concentración de NCO libre se determinó de la curva de calibrado [8].

2.2 Procedimiento.

2.2.1. Síntesis del prepolímero. Las cantidades de monómeros y extendedores de cadena para la obtención del prepolímero tanto a nivel de laboratorio como piloto se calcularon mediante la ecuación:

$$\frac{W_{\text{diisocianato}} \cdot f_{\text{diisocianato}}}{PM_{\text{diisocianato}}} = \frac{W_{\text{poliol1}} \cdot f_{\text{poliol1}}}{PM_{\text{poliol1}}} + \frac{W_{\text{poliol2}} \cdot f_{\text{poliol2}}}{PM_{\text{poliol2}}} + \frac{W_{\text{poliester}} \cdot f_{\text{poliester}}}{PM_{\text{poliester}}} + \frac{W_{\text{ext}} \cdot f_{\text{ext}}}{PM_{\text{ext}}} \quad (1)$$

donde W, f y PM es el peso, la funcionalidad y el peso molecular del monómero o extendedor de

cadena, respectivamente. La cantidad de diisocianato utilizada se utilizó en un exceso de 5–10% y se considera que la extensión de cadena se realizó parcialmente (30–50%). Se realizaron polimerizaciones preliminares con el Desmodour W (diisocinato), Arcol 1.134 (poliol1) y Multranol 4.012 (poliol2) a temperaturas máximas de 90°C con el objeto de determinar la fluidez del prepolímero al ser vertido a la fase acuosa. La fracción peso de Arcol 1134 (peso de Arcol 1.134/peso total de polioles éter) de 0,8 permite adicionar el prepolímero a 80–90°C a la fase acuosa sin dificultad. Bajo estas condiciones, la receta utilizada para obtener el prepolímero se indica en la Tabla 1.

El Desmodour W, el Arcol 1134 y el Multranol 4.012 son pesados en el mismo recipiente y pre–calentados a 30–40°C antes de adicionarlos al reactor. El octoato de estaño (diluido al 10% en xileno) se adiciona inmediatamente después mediante una jeringa de 5–10 mL. Luego, las mezclas de monómeros con catalizador se calientan en forma gradual hasta llegar a 50°C. A partir de ahí, se observa una exoterma que llega hasta 80–90°C. La temperatura del reactor se mantiene constante con un ligero enfriamiento. La reacción se lleva cabo por dos horas. Posteriormente, se adiciona el Bicat HM antes de adicionar la resina poliéster poliol (previamente fundida a 60°C). Al adicionar este último reactivo, se observa una ligera exoterma de 2–3°C. El prepolímero se deja en el reactor por 45 minutos adicionales a 90–95°C. Al final, se descarga lentamente el prepolímero a la fase acuosa para dispersarlo y formar las micropartículas.

Tabla 1. Receta para la obtención del prepolímero.
Base: 1000 gramos (aproximada).

Componente	Peso, gramos
Desmodour W	418,04
Arcol 1134	409,66
Multranol 4012	115,54
Octoato de estaño al 10%	3,15
Bicat HM	3,15
Resina poliéster poliol	Variable
Total	≈ 1.000

2.2.1. Suspensión. El prepolímero se adiciona del reactor principal al reactor o tanque secundario en forma lenta pero constante con agitación vigorosa. La relación prepolímero fue de 2 partes de pre–polímero por 5 partes de agua desmineralizada conteniendo alcohol polivinílico

(Gohsenol GL-03, previamente disuelto en agua desmineralizada). La temperatura de la fase acuosa se mantiene en 40°C durante la adición del prepolímero. Posteriormente, la temperatura se incrementa a 60°C para adicionar el extendedor de cadena (etilendiamina disuelto al 50% en agua desmineralizada). Luego, la temperatura de la fase acuosa se eleva a 75°C para llevar a cabo la extensión de cadena durante una hora. Finalmente, la fase acuosa se enfriá a 40–50°C, se ajusta el pH a 7 con adición de ácido clorhídrico al 33% y se descarga la fase acuosa a la centrífuga o bien las micropartículas se obtienen por decantación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Prepolímero. Las micropartículas de poliuretano deben tener las siguientes características, a saber: i) flexibilidad, ii) escasa solubilidad con disolventes, iii) excelentes propiedades mecánicas y iv) tamaño de partícula menor a 40 micras para que puedan ser utilizadas como recubrimiento en pieles, papel y otros sustratos. Estas características favorecen el uso de polioles trifuncionales de alto peso molecular (como el Arcol 1.134) que produce segmentos suaves en las cadenas de polímero y forman prepolímeros ramificados [1]. Del mismo modo, ciertas fracciones peso de estos polioles trifuncionales que reaccionan con el di-isocianato pueden producir prepolímeros de alta viscosidad que pueden impedir su suspensión en agua.

Los resultados de la reducción del grupo NCO y de la aparición del grupo carbonilo (correspondiente al prepolímero formado) fueron seguidos por FTIR. De esta forma, se pudieron optimizar los niveles utilizados de catalizador (octoato de estaño) que se utilizaron en la reacción tanto para el avance de reacción como para el control de temperatura, es decir no se tuvieron reacciones fuera de control (salvo al principio del diseño experimental cuando todavía no se ajustaban las condiciones de operación).

La extensión de cadena es otro aspecto muy importante de discusión. Se realizaron intentos por realizar la extensión de cadena dentro del reactor principal pero fracasaron. Glicerina (funcionalidad 3) y dietilen glicol (funcionalidad 2) fueron utilizados como extendedores de cadena en el prepolímero dentro del reactor principal. Los prepolímeros resultantes fueron geles de altísima viscosidad que fue imposible adicionarlos a la fase acuosa para su dispersión. Por esta razón, se decidió hacer la extensión de cadena en la fase acuosa.

Finalmente, quizás el aspecto más importante de este trabajo es la adición de una resina poliester poliol que hará que el prepolímero pueda ser "mojado" y "dispersado" en la fase acuosa. Se cree que la resina poliester poliol debe de tener las siguientes características, a saber: i) la

funcionalidad debe ser 2 (lineal), ii) debe ser de baja viscosidad (bajo peso molecular), iii) con un número limitado de grupos OH y iv) que la reacción sea extremadamente rápida. Por esta razón, se utilizó un catalizador adicional (Bicat HM, de bismuto) que, de acuerdo al proveedor, es extremadamente rápido. Al final, el prepolímero fue transparente y con una viscosidad de alrededor de 300 mPa·s (cps, medida en un viscosímetro *Brookfield* LVT a 85°C).

3.2. Suspensión en agua. Como se indica en la parte experimental, la relación peso prepolímero: agua desmineralizada fue de 200 gramos de prepolímero/1.000 gramos de agua desmineralizada. Con esta relación, se obtienen 16,6% de microesferas de poliuretano. Esta relación es muy similar a la relación monómero/agua desmineralizada utilizada en un proyecto de síntesis de micropartículas acrílicas por polimerización en suspensión [9].

El porcentaje en peso de alcohol polivinílico con relación al peso total de prepolímero y agua desmineralizada es de 3,3%. Esta cantidad de alcohol polivinílico es también muy parecida a la utilizada en el proyecto de micropartículas acrílicas mencionado anteriormente. Una vez que el prepolímero ha entrado a la fase acuosa y se ha "mojado" en el agua, el alcohol polivinílico recubre a las micropartículas y las protege de la coalescencia. Es muy posible que no exista rompimiento de las microesferas después de la formación de las mismas. La adición de prepolímero se ha realizado a 40°C aunque es posible que pueda hacerse en el intervalo 25–50°C con velocidades de agitación de 750 y 500 rpm, también muy parecidas a las utilizadas en la síntesis de micropartículas acrílicas. El prepolímero se ha adicionado entre 80–90°C. La apariencia de la fase acuosa al finalizar la adición del prepolímero es lechosa.

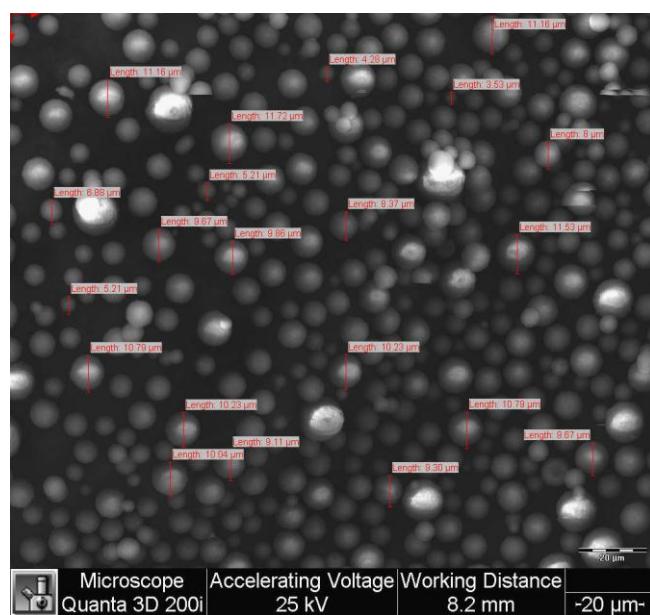


Figura 2. Micropartículas de poliuretano obtenidas en este estudio.

Después de adicionar el prepolímero, se ha incrementado la temperatura de la fase acuosa a 60°C para adicionar la etilen diamina al 50%. La reacción de extensión de cadena se lleva a cabo en la superficie entre 60–75°C durante una hora. Después de la extensión de cadena, la temperatura de la fase acuosa se reduce a 40–50°C y se neutraliza la fase acuosa con ácido clorhídrico. Las microesferas son decantadas o centrífugadas. Una vez secas, las partículas se han analizado por microscopía electrónica obteniéndose las micropartículas de poliuretano que se observan en la Figura 2. Se observan micropartículas menores a 10 micras. En una medición rápida de la distribución de tamaños de partícula se observa que el 88% de las micropartículas obtenidas tiene diámetros entre 7,5 y 10 micras. Estos resultados son excelentes pues con un tamizado, se pueden eliminar las micropartículas grandes y chicas obteniéndose un tamaño muy uniforme.

4. CONCLUSIONES

Se ha reportado la preparación de micropartículas de poliuretano con tamaños de partículas entre 10 y 100 micras por un proceso de preparación de prepolímero obtenido con un diisocianato alifático y varios polioles seguido de la suspensión de este prepolímero en agua con alcohol polivinílico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kim BK “Aqueous polyurethane dispersions”, *Colloid Polym. Sci.* 274, 599 (1996)
- [2] Markush PH, Mason AW, Wenzel WD. *Patente Americana No. 4.742.095* (1988)
- [3] Noll K. *Patente Americana No. 3.909.929* (1975)
- [4] Al-Salah HA, Frisch KC, Xiao HX, Mclean JA, *J. Polym. Sci.*, Parte A, **25**, 2127 (1987)
- [5] Chen Y, Chen Y-L, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 435 (1992)
- [6] Chan W-C, Chen S-A, *Polymer*, **29**, 1995 (1988)
- [7] Dieterich D, *Prog. Org. Coat*, 9, 281, 1981.
- [8] Mata-Mata J.L, Mendoza Olivares D, Alvarado Castro DI, de J. Amézquita F, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **18**(2), 138 (2008)
- [9] Hernández Barajas J “Síntesis de Micropartículas Acrílicas Rígidas por Polimerización en Suspensión: Comportamiento en Dinámica de Flujos Computacional”, XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ, 3–6 Mayo 2011, Riviera Maya, Quintana Roo.