

Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables

Burelo Torres José Manuel^{1,2*}, Olivares Jiménez Adileily², Tlenkopatchev Mikhail A¹, Gutiérrez Flores Selena²

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

*Autor para correspondencia: jmburelo@comunidad.unam.mx

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
23/julio/2018

Palabras clave:
Poliuretanos (PUs),
biodegradación,
metátesis

Keywords:
Polyurethanes (PUs),
biodegradation,
metathesis

RESUMEN

Los Poliuretanos (PUs) son polímeros ampliamente utilizados, como: espumas, adhesivos, embalaje, componentes de automóviles, entre otros. Sin embargo, después de su ciclo de vida, no reciben un tratamiento de reciclaje. Además, su degradación es lenta en condiciones naturales. Debido a la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la reducción de las reservas de petróleo, la síntesis de PUs a partir de recursos renovables y PUs biodegradables ha atraído recientemente la atención. En este trabajo fueron sintetizados PUs utilizando 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol (diol saturado) y dioles insaturados **tipo I:** *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol y **tipo II:** dioles derivados de la degradación vía metátesis de hule natural e industrial. La obtención de PUs insaturados (rendimientos superiores al 90%) se confirmó mediante las técnicas de ¹H-RMN, FT-IR y GPC. Para los PUs, las propiedades térmicas mostraron una T_d desde 299°C hasta 389°C. La incorporación de dioles insaturados podría facilitar la degradación de PUs mediante procesos naturales o químicos.

ABSTRACT

Polyurethanes (PUs) are widely used polymers, such as: foams, adhesives, packaging, automobile components, among others. However, after its cycle-life are not receive a recycle treatment. In addition, its degraded slowly in natural conditions. Thus, due to the growing concern for the protection of the environment and the reduction of oil reserves, the synthesis of PUs from renewable resources and biodegradable PUs has recently attracted attention. In this work, PUs were synthesized using Tolylene-2,4-Diisocyanate (TDI), 1,4-Butanediol (saturated diol) and unsaturated diols **type I:** *cis*-2-Butene-1,4-diol, 9-Decen-1-ol and **type II:** diols produced from the metathesis degradation of both natural and industrial rubber. Unsaturated PUs were obtained (yields greater than 90%) and it was confirmed by the techniques of ¹H-NMR, FT-IR and GPC. Thermal properties showed that T_d ranging from 299 °C to 389 °C. The incorporation of unsaturated diols could facilitate the degradation of PUs through natural or chemical process.

Introducción

Los poliuretanos (PUs) representan una clase de polímeros que han encontrado un uso generalizado en los campos de la medicina, automotriz e industrial. Los poliuretanos se pueden encontrar en productos tales como muebles, revestimientos, adhesivos, materiales de construcción, fibras, almohadillas, pinturas, elastómeros y pieles sintéticas (Howard, 2002).

El consumo mundial de plásticos se incrementó de 1.5 millones de toneladas por año en 1950 a 265 millones de toneladas por año en el 2011. De tales cifras, los PUs con una participación del 6-7% representan el sexto lugar mundial, dentro del consumo de los plásticos. Más de las tres cuartas partes del consumo mundial de PUs está en forma de espumas. Tan solo en los Estados Unidos, la producción de PUs aumentó de 45 mil toneladas, en 1960, a 2.72 millones de toneladas, en el 2004 (Uhlig, 1999; Cregut, 2013).

El incremento en la demanda de PUs deriva en que están reemplazando a los polímeros convencionales por varias razones. Por ejemplo, el gobierno de los Estados Unidos está eliminando el neopreno (hule que contiene grupos cloro) en la marina, aviones y revestimientos porque son fuentes de compuestos orgánicos volátiles peligrosos para el medio ambiente (Hegedus *et al.*, 1989). Fabricantes de automóviles están reemplazando caucho de látex en asientos de automóviles e interiores por relleno con espuma de PUs debido a una menor densidad y mayor flexibilidad (Ulrich, 1983).

Otras ventajas de los PUs son que tienen una mayor resistencia a la tracción y mayores puntos de fusión, por lo que son más duraderos (Bayer, 1947b). También, su resistencia a la degradación por la humedad, los aceites y los disolventes; los hacen excelentes para el reemplazo de plásticos (Saunders y Frisch, 1964). Además, como revestimientos, exhiben una excelente adhesión a sustancias químicas, resistencia a la abrasión, propiedades eléctricas y resistencia a la intemperie con fines industriales (Saunders y Frisch, 1964; Fried, 1995).

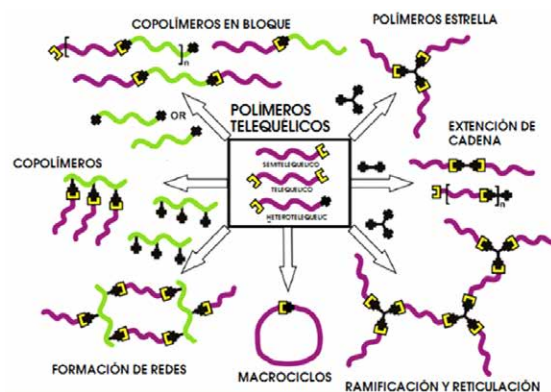
Como se puede observar, se ha revolucionado el mercado de los materiales sintéticos, debido a su versatilidad y resistencia física y química; sin considerar la acumulación en el planeta, debido a su difícil degradación.

Por otra parte, la producción mundial de espuma de PUs aumentó de 8.5 millones de toneladas, en el 2000, a 10.8 millones de toneladas, en el 2004. En Europa, en el 2012, de 57 millones de toneladas del plástico producido, el 7.4% pertenece a PUs; y el 38% del total de residuos en

los vertederos, son plásticos. La alta producción de PUs y la lenta degradación después de su vida útil han generado una gran acumulación y graves problemas de gestión de residuos. (Cangemi *et al.*, 2008).

En México, se estima que más del 11% de la basura generada corresponde a plásticos, entre ellos, los PUs con una producción de 69 mil toneladas, en el 2001. La capacidad de la industria de resinas sintéticas alcanzó aproximadamente 2.5 millones de toneladas, de las cuales el 77% corresponde a resinas termoplásticas y el 23% a resinas termoestables, dentro de las cuales se encuentran los PUs (Cristán, 2003). En el 2011, más de 4 millones de toneladas de residuos plásticos fueron enviados a vertederos (INEGI, 2012). Dado el desarrollo económico e industrial, en nuestro país se produce maquinaria, bienes de inversión y de consumo y, como consecuencia de estos procesos, se generan residuos y desechos que en conjunto producen contaminación ambiental.

Debido a lo antes mencionado, se deben de desarrollar materias primas a partir de recursos naturales para la síntesis de polímeros, así como, para la síntesis de poliuretanos biodegradables. La metátesis olefínica abre esta posibilidad utilizando el hule natural como recurso renovable (Tlenkopatchev, 2013; Gutiérrez, 2010; Burelo, 2018) para la síntesis de compuestos con grupos terminales -OH, compuestos hidroxitelequélidos; o dioles insaturados (ver esquema 1, aplicaciones de los compuestos telequélidos).



Esquema 1. Aplicaciones de los compuestos telequélidos (Mohd, 1998).

Desde su descubrimiento en los años 40 por Otto Bayer (Bayer, 1947 a), los PUs se han convertido en uno de los seis materiales poliméricos sintéticos principales a nivel mundial. Los PUs se obtienen mediante la reacción de policondensación entre un diisocianato y dioles saturados. Los PUs saturados son materiales muy estables, por lo que su degradación mediante rutas naturales o químicas es un proceso difícil.

La mayoría de los dioles o polioles que se utilizan para la síntesis de PUs son obtenidos de recursos petrolíferos. Sin embargo, con la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la disminución de reservas petrolíferas, la síntesis de PUs a partir de recursos renovables (PUs biodegradables) ha atraído recientemente mucho la atención (Cavaco y Almeida, 2012).

Este trabajo se enfocó en el estudio de PUs saturados e insaturados; sintetizados a partir de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol (diol saturado) y dioles insaturados como: *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol (**dioles tipo I**) y dioles derivados de la degradación vía metátesis de hule natural e industrial (**dioles tipo II**). La incorporación de dioles insaturados en los PUs, podría facilitar su degradación mediante procesos naturales o químicos, debido a la energía y reactividad de los dobles enlaces presentes en la cadena principal. Esto será comprobado a través de la biodegradación de PUs saturados y de PUs insaturados empleando consorcios microbianos.

Metodología

Materiales

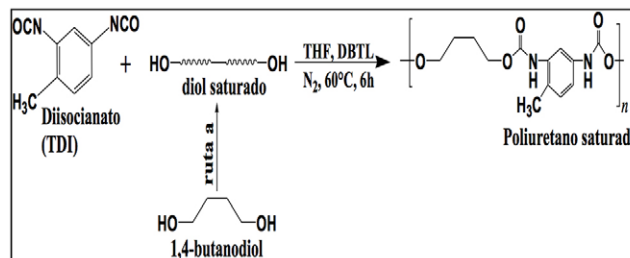
2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol, *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol, catalizador DBTL dibutilestano dilaurato (para las reacciones de policondensación), catalizador Hoveyda-Grubbs 2ª gen., (para las reacciones de metátesis), todos estos reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Hule Natural (HN) 99.9% *cis*-1,4-Poliisopreno (especie *hevea brasiliensis*), $M_n = 1.78 \times 10^6$, proveniente de Guatemala o de México (Tabasco y Oaxaca), hule industrial (copolímero poliestireno-butadieno-estireno SBS), con 30% wt. PS.

Procedimiento

Los PUs fueron sintetizados por reacciones de policondensación utilizando diferentes tipos de dioles (**dioles tipo I** y **dioles tipo II**), por diferentes rutas de reacción (**ruta a**, **b**, **c** y **d**).

Síntesis de PUs saturados: para producir estos compuestos, se empleó la primera ruta, **ruta a** (ver esquema 2), la cual consiste en una reacción de policondensación entre el TDI y 1,4-butanodiol (diol saturado). Los reactivos fueron añadidos en un matraz, en una relación molar $[NCO]/[OH] = 1.2$, utilizando THF como disolvente (10% *m/m*) y dibutilestano dilaurato como catalizador $[DBTL]/[OH] = 0.04$. Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte (N_2) a 60° C, por 6h -12 h de

reacción. Los productos obtenidos se precipitaron en una solución de metanol y se lavaron de 2-3 veces, se secaron a 50 °C al vacío. Los rendimientos se determinaron por gravimetría.



Esquema 2. Síntesis de poliuretano saturados (ruta a).

Síntesis de PUs insaturados: para producir estos compuestos, se emplearon otras tres rutas, **rutas b**, **c** y **d** (ver esquema 3 y 4). En la **ruta b**, se emplea directamente, un diol disponible comercialmente, el *cis*-2-buten-1,4-diol. En las **rutas c** y **d**, primero se realiza la síntesis de los dioles insaturados a partir de recursos naturales renovables. Para la **ruta c**, la obtención del diol insaturado se realizó mediante la reacción de *self*-metátesis del alcohol 9-decen-1-ol con una relación de catalizador de 500:1, con respecto a los dobles enlaces, utilizando catalizador de Hoveyda-Grubbs 2ª gen. Para la **ruta d**, la obtención del diol insaturado [un diol de mayor peso molecular (poliol, compuesto hidroxitelequérico)] se realizó mediante la reacción de degradación vía metátesis entre el hule natural (HN) o hule industrial (PB) y el diol insaturado obtenido de la **ruta c**; empleando el catalizador de Hoveyda-Grubbs 2ª generación; variando la relación molar $[HN]:[diol\ insaturado]$ (1:1, 2:1, 50:1, etc.) dependiendo del peso molecular deseado en los productos.

Para la obtención de los dioles insaturados a partir de recursos naturales renovables (ver esquema 4), los reactivos fueron añadidos en un matraz, utilizando THF como disolvente (10% *m/m*), las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte (N_2) a 80° C por 24 h de reacción. Los productos obtenidos se precipitaron en una solución ácida de metanol y se secaron a 50 °C al vacío. Los rendimientos se determinaron por gravimetría. La obtención de los PUs, empleando los dioles insaturados (**dioles tipo I** y **dioles tipo II**) por las **rutas b**, **c** y **d**; se realizó mediante el procedimiento descrito en la **ruta a**.

Las estructuras químicas de los PUs fueron confirmadas por FT-IR y 1H -RMN. Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel y las propiedades térmicas se estudiaron mediante TGA y DSC.

Con los dioles insaturados obtenidos, se continuo con la síntesis de PUs: PU1 se obtuvo por la **ruta a**, descrita en el esquema 1, se realizó una reacción de policondensación entre el TDI y 1,4-butanodiol (diol saturado), para obtener un PU saturado o PU convencional con peso molecular de 2,743 g/mol. Para la **síntesis de PU2 y PU3** se empleó la **ruta b**, una reacción de policondensación entre el TDI y *cis*-2-buten-1,4-diol, obteniendo como productos PUs insaturados con pesos moleculares que van desde 2,631 g/mol a 4,872 g/mol (ver figura 4). Por último, la síntesis de PU4 se llevó a cabo por la **ruta d**, descrita en el esquema 4, una reacción de policondensación entre el TDI y el polioli insaturado (obtenido de la reacción diol 3), obteniendo como producto un PU insaturado derivado del hule natural, con un peso molecular de 83,640 g/mol.

PU1 y PU2 son poliuretanos obtenidos a partir de TDI, similares en estructura y pesos moleculares, la única diferencia es que PU1 tiene saturada la cadena principal y PU2 tiene insaturaciones.

Tabla 1. Síntesis de dioles y poliuretanos mostrados en los esquemas 2, 3 y 4.

| Muestra | Ruta de reacción | Masa molecular ^a | | Rend. ^b (%) |
|---------|------------------|------------------------------|-------|------------------------|
| | | <i>M_n</i> (g/mol) | PDI | |
| diol 1 | Tipo I (c) | 372 | 1.623 | 90 % |
| diol 2 | Tipo II (d) | 17,835 | 1.146 | 95 % |
| diol 3 | Tipo II (d) | 59,567 | 3.4 | 97 % |
| PU1 | a | 2,743 | 2.31 | 98 % |
| PU2 | b | 2,631 | 2.23 | 99 % |
| PU3 | b | 4,872 | 1.23 | 99 % |
| PU4 | d | 83,640 | 3.1 | 98 % |

^aMasas moleculares (*M_n*) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar. ^bRendimiento de los dioles y poliuretanos aislados, determinados por gravimetría. Peso molecular inicial del HN *M_n* = 1.78X10⁶ (determinado por GPC).

Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) para la síntesis de PUs

Mediante FT-IR se observan señales características de los poliuretanos, en el espectro de infrarrojo (figura 1) la señal 3400-3200 cm⁻¹ corresponde a la vibración de N-H de la amida y 3600-3200 cm⁻¹ para el grupo hidroxilo, la

señal de 1740-1700 cm⁻¹, corresponde a la tensión del grupo carbonilo (C=O), las insaturaciones R₁-CH=CH-R₂, no pueden ser determinarse por esta técnica ya que existe superposición en la señal del espectro con las señales del grupo carbonilo, así como, se nota la ausencia de la señal del grupo isocianato -N=C=O (2275-2250 cm⁻¹) por lo que se puede atribuir la polimerización y formación de los PUs.

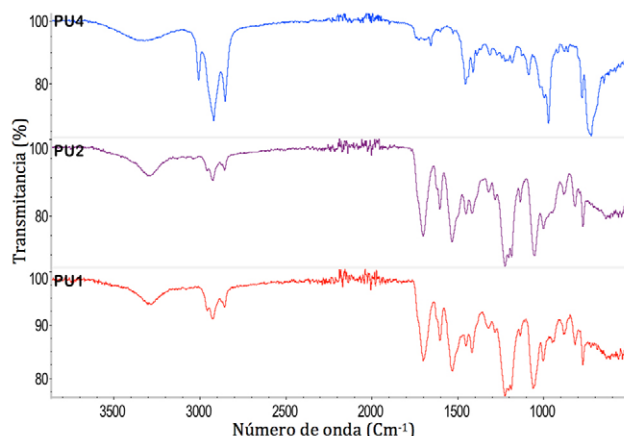


Figura 1. Espectros de FT-IR de los PUs sintetizados, PU1, PU2 y PU4 (tabla 1).

Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de protón para la síntesis de PUs

Los espectros de resonancia mostrados son los más representativos de las reacciones realizadas y sirven como ejemplos para esta discusión, como se muestran en la figura 2. Se verificó la estructura de los compuestos formados mediante los espectros de ¹H-RMN. En el espectro se observan señales entre δ= 6.5 y 8.6 ppm (señales **a** y **b**), lo cual nos habla de la presencia de protones del anillo aromático y confirma la intervención del TDI en la reacción. Se observan las señales que corresponde al protón del doble enlace C=C, δ=5.2-5.6 ppm (señal **c**), presentes en PU2 y PU4, esta es una fuerte confirmación de los PUs insaturados, a diferencia de PU1 donde no se nota señal en esa región del espectro. También, se observan las señales características de los grupos metilenos cercanos a los grupos del oxígeno, δ=3.9-4.2 ppm (señales **d**), la señal del metilo CH₂ de la cadena principal en los PUs insaturados (PU2 y PU4) o del PU saturado (PU1), δ≈2.0 ppm (señal **e**) y otra del grupo CH₃, δ=1,67 ppm (señales **f**), esta señal se ve más abundante en el PU4 ya que está hecho a base de hule natural y tiene un grupo CH₃ en su cadena principal.

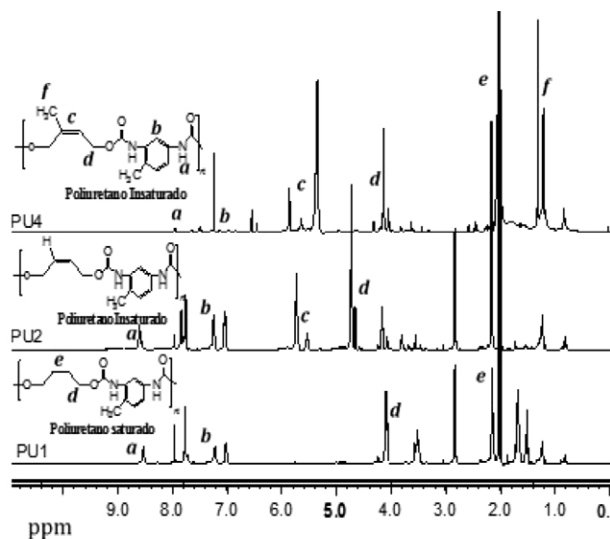


Figura 2. Espectros de ^1H -RMN de los PUs sintetizados, PU1, PU2 y PU4 (tabla 1), en d_6 .

Estudio térmico de los PUs sintetizados
Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para investigar el efecto de la parte insaturada en las propiedades térmicas de los PUs, la T_g se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Tabla 2 se observa una T_g muy similar, para PU1 ($53.76\text{ }^\circ\text{C}$), y para PU2 ($54.32\text{ }^\circ\text{C}$), por lo que esta propiedad no se ve afectada por las insaturaciones en los PUs.

Tabla 2. Propiedades térmicas de los poliuretanos insaturados.

| PUs | T_g ($^\circ\text{C}$) | T_d ($^\circ\text{C}$) |
|-----|----------------------------|----------------------------|
| PU1 | 53.76 | 323..51 |
| PU2 | 54.32 | 299.49 |
| PU4 | -60.00 | 389.43 |

La estabilidad térmica de los PUs fue evaluada por análisis termogravimétrico (TGA). Se estudió desde temperatura ambiente (25°C) hasta aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 3). La primera pérdida de masa para PU1 y PU2 inicia alrededor de $220\text{ }^\circ\text{C}$, y corresponde a una pérdida de masa de la muestra del 17% para PU1 y 15% para PU2, esto se puede atribuir a la parte suave en la cadena (Govorcin y Rek, 2001) que comprende cadenas de dioles en la estructura de los PUs. La descomposición máxima se alcanza aproximadamente a los $299.49\text{ }^\circ\text{C}$ para PU2 y $323.51\text{ }^\circ\text{C}$ para PU1, esto se atribuye a la parte rígida de los PUs. Las temperaturas de descomposición son mostradas en la tabla 2.

En el caso de PU4, se observa que las propiedades son más elastómeras, con una T_g igual a -60°C y una temperatura de descomposición de 389.43°C . Por lo tanto, las insaturaciones no afectan significativamente en la estabilidad térmica y es posible obtener PUs insaturados con las mismas propiedades térmicas e incluso mejores que un PU saturado (PU convencional).

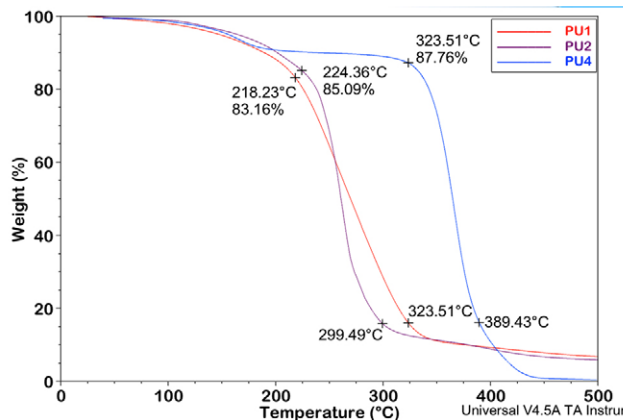


Figura 3. TGA de los PUs sintetizados: PU1, PU2 y PU4 (tabla 1).



Figura 4. PU insaturado sintetizado, PU2 (tabla 1).

Conclusiones

Se prepararon dioles insaturados vía metátesis cruzada (*cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol, hule natural y hule industrial) y se emplearon en la síntesis de poliuretanos insaturados (PU2-PU4), con rendimientos superiores al 90%. La obtención de PUs se comprobó mediante FT-IR y ^1H -RMN.

Se obtuvieron PUs insaturados con pesos moleculares desde 2,631 g/mol hasta 83,640 g/mol. El peso molecular de los PUs depende del diol utilizado en su síntesis.

Mediante análisis térmico se observó que las insaturaciones no afectan en la estabilidad **térmica** del material y es posible obtener PUs insaturados con similitud en sus propiedades a un PU saturado (PU convencional).

Con la incorporación de los dobles enlaces en la cadena de los PUs, se espera que su degradación sea más rápida en comparación a los poliuretanos convencionales.

Agradecimientos

A CONACYT (proyecto No. 214176/14) y PAPIIT-UNAM (IA207418), por el apoyo económico para esta investigación. A Gerardo Cedillo V., Salvador López M., Karla Eriseth Reyes M., Adriana Tejada C. y Miguel Ángel Canseco M., por sus apoyos en las técnicas de RMN, GPC, análisis térmico, DRX y FT-IR respectivamente.

Trabajo presentado en memoria del Dr. Mikhail A Tlenkopatchev[†].

Referencias

Bayer O. (1947a). Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie*, 59(9):257-272.

Bayer O. (1947b). Polyurethanes. *Modern Plastics*, 24:149-152.

Burelo J. M., Bañales L. Y., Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2018). Síntesis de nanocompuestos telequímicos a base de hule natural. *Materiales Avanzados*, 28:30-34.

Cangemi JM., Dos Santos A., Neto SC., Chierice GO. (2008). Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18(3):201-206.

Cavaco L. I. y Almeida M. J. (2012), polyurethane properties, structure and applications, Polymer science and technology, nova science publishers, inc. p.93-109.

Cregut M., Bedas M., Durand M. J., Thouand G. (2013). New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnology Advances*, 31(8): 1634-1647.

Cristán Fría, Arturo, Ize, Irina, Gavilán, Arturo. La situación de los envases de plástico en México. *Gaceta Ecológica* [en línea] 2003, (octubre-diciembre): [Fecha de consulta: 16 de abril de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53906905>> ISSN 1405-2849.

Fried J.R. (1995). *Polymer Science and Technology*. Prentice-Hall, PTR. Englewood Cliffs, NJ.

Govorcin B. E. y Rek V. (2001). Thermal Stability of Polyurethane Elastomers Before and After UV Irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 79:864-873.

Gutiérrez F. S., Tlenkopatchev M. A. (2010). Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polymer Bulletin*, 66(8): 1029-1038.

Hegedus C.R., Pulley D.F., Spadafora S.J., Eng A.T., Hirst D.J. (1989). A review of organic coating technology for U.S. naval aircraft. *Journal of Coatings Technology*, 61:31-42

Howard G. T. (2002). Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 49:245 - 252.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2012). Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 2011. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Aguascalientes, Mexico.

Mohd, H. y Ebdon, J. (1998). Telechelic liquid natural rubber: a review. *Progress in Polymer Science*, 23(2):143-177.

Saunders J.H., Frisch K.C. (1964). *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II: Technology*. Interscience Publishers, New York.

Tlenkopatchev M. A., Gutiérrez F. (2013). Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales, editorial académica española, Saarbrücken, Alemania.

Uhlig K (1999). *Discovering polyurethanes*. Hanser Publisher, Munich. p.1-183.

Ulrich, H. (1983). Polyurethane. In: *Modern Plastics Encyclopedia*, McGraw-Hill, New York., p.76-84.