

NUEVA GENERACIÓN DE POLÍMEROS TERMOESTABLES IGNÍFUGOS BASADOS EN RESIDUOS DE LA AGROINDUSTRIA

Torra, Rodrigo

*¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET
Director/a: Spontón, Marisa
Codirector/a: Forchetti, Agustín*

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales poliméricos avanzados destinados a industrias tales como electrónica, aeronáutica y aeroespacial ha tenido un gran impulso en las últimas décadas. Estos materiales deben exhibir además de baja inflamabilidad otras propiedades como alta temperatura de transición vítrea, buenas propiedades mecánicas (Ishida y Agag, 2011), entre otras. Las resinas epoxi y resinas fenólicas convencionales se encuentran entre los polímeros más utilizados en las industrias citadas (Costa e Silva et al., 2015). Sin embargo, ninguno de estos dos materiales satisface todas las propiedades requeridas. En este sentido las polibenzoxazinas exhiben un muy buen balance (Wang et al., 2014). Estos polímeros se obtienen térmicamente por apertura del anillo 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (Ghosh et al., 2007) generando estructuras entrecruzadas por unidas por puente de Mannich fenólicos.

Por otra parte, actualmente hay un gran interés en el desarrollo de polímeros a partir de materias primas obtenidas de la agroindustria, tales como: ligninas, glicerol, furfural y “*spellet*” de cereales (maíz, arroz, soja, etc) (Li et al., 2011). Aproximadamente el 80% de los materiales poliméricos son producidos por la industria petroquímica, y su alto consumo sumado a su resistencia a la degradación generan graves problemas para los sistemas de eliminación de residuos. En relación a las polibenzoxazinas derivadas del bisfenol-A, una alternativa para reducir el impacto ambiental es reemplazar los compuestos fenólicos por ligninas o derivados de la lignina (catecol y el guayacol) y furfural.

Título del proyecto: Desarrollo de materiales poliméricos y tecnologías sustentables basados en el uso de fuentes renovables regionales

Instrumento: CAI+D

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral

Director/a: Dra. Diana A. Estenez

OBJETIVOS

Se propone desarrollar nuevas tecnologías de materiales poliméricos ignífugos más respetuosas con el medio ambiente y la salud, a fin de sustituir los aditivos halogenados tradicionales. Como así también, el reemplazo del bisfenol A (materia prima más usada en la obtención de resinas) por residuos de la agroindustria procedentes de la región. Específicamente, el estudio se basa en la síntesis y la caracterización de nuevas resinas fenólicas (benzoxazinas) a partir de guayacol y su copolimerización con furfural.

METODOLOGÍA

Síntesis del monómero a partir de bisfenol A (BA-a)

Para la síntesis del monómero BA-a, se adicionaron: 1,3,5- trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (9,086 g, 0,0274 mol), bisfenol A (9,87 g, 0,0432 mol) y paraformaldehído (3 g, 0,1 mol) en un reactor de 250 mL provisto de agitación mecánica. La reacción se llevó a cabo a 90 °C durante 1 h. A fin de minimizar la cantidad de oligómeros generados durante la reacción se llevó a cabo un proceso de extracción. Para tal fin, la mezcla se enfrió, se disolvió en cloruro de metileno y se lavó tres veces con una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 mol L⁻¹. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y finalmente el producto se concentró a presión reducida, obteniéndose un polvo fino amarillo. Su pureza se confirmó por RMN.

Síntesis del monómero a partir de guayacol (PhMO-a)

Para la síntesis de este monómero, se adicionaron: guayacol (5 g, 0,0403 mol), 1,3,5- trifenilhexahidro-1,3,5-triazina (4,23 g, 0,0134 mol) y paraformaldehído (1,2 g, 0,04 mol) a un reactor de 250 mL provisto de agitación magnética. La reacción se llevó a cabo a 95 °C durante 5 h, a 75 °C durante 12 h, y finalmente a 95 °C durante 2 h. Finalmente, se llevó a cabo el mismo procedimiento de extracción con NaOH. Su estructura química se verificó por RMN.

Reacción de entrecruzamiento de los monómeros y sus mezclas con furfural

El proceso de curado de los monómeros se siguió por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR). Además, se prepararon mezclas de los monómeros con furfural (F) en una relación estequiométrica de BA-a:F y PhMO-a:F 75:25.

RESULTADOS/CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizó y caracterizó la benzoxazina convencional BA-a (figura 1-a). Esta reacción ha sido ampliamente estudiada debido a su bajo costo y a las buenas propiedades del material. En este estudio fue utilizada con el fin de comparar su comportamiento con el nuevo monómero derivado de guayacol, denominado PhMO-a (Figura 1-b). La síntesis de los monómeros se llevaron a cabo mediante una reacción tipo Mannich vía condensación del bisfenol A o guayacol, paraformaldehído y anilina en relaciones estequiométricas. Los resultados por RMN indicaron que durante la síntesis de los monómeros tuvieron lugar en forma paralela la formación de especies oligoméricas. El

alto contenido de especies oligoméricas formadas está directamente relacionada a la presencia de agua y a la elevada temperatura utilizada, generaron un efecto de iniciación química produciendo la apertura del anillo de la benzoxazina. A efectos de purificar los monómeros se realizaron varios lavados de los productos de reacción con una solución básica de NaOH al 0.1 N, la ausencia de oligómeros fue verificada por FT-IR y RMN.

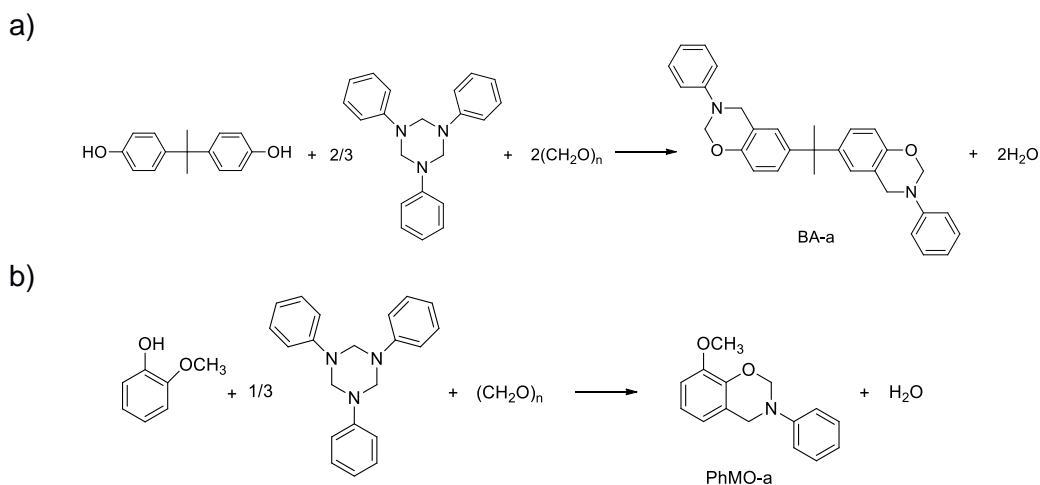


Fig. 1: Síntesis de BA-a (a) y PhMO-a (b).

La caracterización por RMN de ^1H , la BA-a presentó las señales características de las benzoxazinas, además la señal correspondiente a la apertura del anillo de la oxazina ($\text{N-CH}_2\text{-Aromático}$) no se observó en el espectro. Con respecto al espectro de RMN de ^1H de la PhMO-a (Figura 2), se observan las siguientes señales: entre 7.3 – 6.7 ppm se atribuyen a los 8 protones aromáticos; en 5.45 ppm aparece un singlete que se asignado a los cuatro hidrógenos de los grupos metilenos que están ubicados entre el nitrógeno y el oxígeno ($\text{O-CH}_2\text{-N}$) y en 4.64 ppm el singlete es asignado a los otros grupos metilenos del anillo de la oxazina ($\text{Ph-CH}_2\text{-N}$).

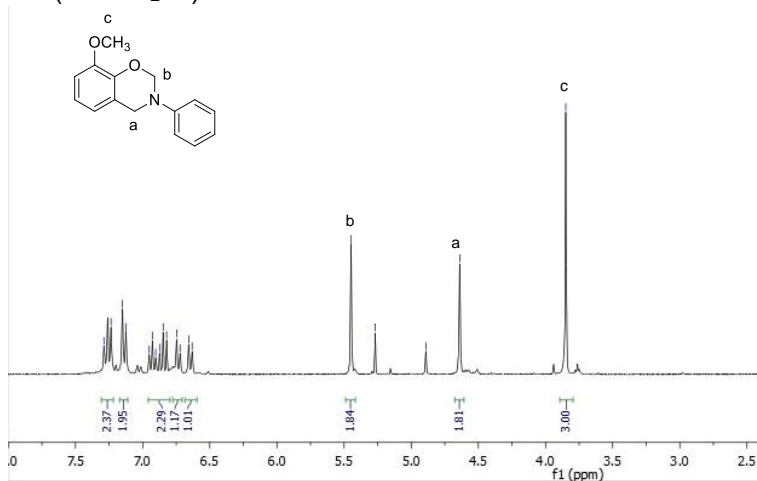


Fig. 2: RMN de la PhMO-a

Las reacciones de curado de la BA-a, PhMO-a y sus mezclas con furfural (Figura 3) se siguieron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), los resultados de este estudio mostraron exotermas de entrecruzamiento típicas a la de las benzoxazinas polifuncionales.

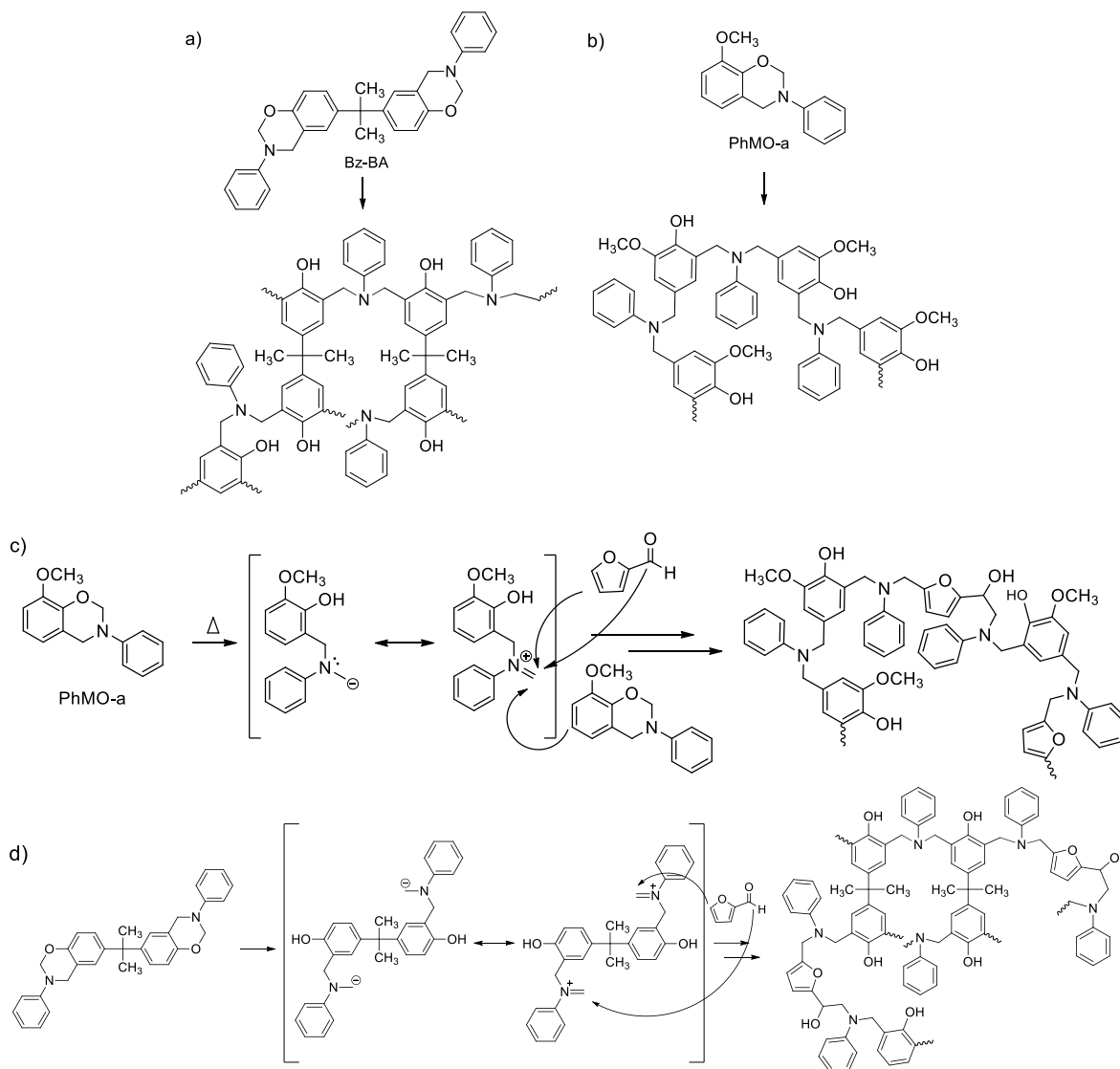


Fig. 3: reacciones de curado de BA-a (a), PhMO-a (b), PhMO-a / furfural (c), BA-a / furfural (d).

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Costa e Silva F., Machado, H.A., 2015. *J. of Aerospace Technology and Management*, 7, 43.
 Ghosh N.N., Kiskan B., Yagci Y., 2007. *Prog. Polym. Sci.*, 32, 11, 1344-1391.
 Ishida H. and Agag T., 2011. "Handbook of Benzoxazine Resins", Elsevier, 3.
 Li S., Yan S., Yu, J., Yu B., 2011. *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 3, 1240.