

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS BASADOS EN ACEITE DE TUNG PARA SU USO EN COPOLIMERIZACIONES CATIONICAS

C. Meiorin, M. I. Aranguren, M. A. Mosiewicki

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Materiales (INTEMA)
Universidad Nacional de Mar del Plata- Consejo Nacional de Investigaciones (CONICET)
Av. Juan B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, ARGENTINA
mirna@fi.mdp.edu.ar

Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

Introducción

El estudio de alternativas para una mejor y mayor utilización industrial de los recursos renovables disponibles, tal como la obtención de nuevos materiales poliméricos de origen bio-génico, es prioritario. El interés que despiertan está relacionado se debe al bajo costo de las materias primas, su amplia disponibilidad y las ventajas medioambientales relacionadas con su uso ¹. Los aceites vegetales resultan una interesante opción por la gran cantidad de sitios reactivos en su estructura capaces de ser modificadas químicamente o aún de reaccionar directamente para formar materiales poliméricos. En particular, el aceite de tung (AT) se extrae de las semillas del árbol de tung y está compuesto principalmente de ácido elaeostearico con tres instauraciones carbono-carbono conjugadas ². Esto hace posible la copolimerización catiónica de este aceite con monómeros como el estireno y divinilbenceno dando lugar a materiales con variadas propiedades, desde elastómeros hasta polímeros rígidos, dependiendo de los monómeros y la estequiometría usados ^{3,4}.

Si bien, se ha trabajado bastante en la obtención de polímeros a partir de aceites, hasta ahora la mayor parte de los materiales han sido formulados utilizando algún precursor de origen petroquímico ^{3,4}. Este trabajo plantea la síntesis de un monómero que pueda usarse como reemplazo de los derivados de la industria del petróleo en la copolimerización catiónica del AT y de esta manera incrementar el porcentaje de materias primas bio-derivadas en la formulación de estos nuevos materiales amigables con el medio ambiente.

Materiales

El aceite de tung fue suministrado por la Cooperativa Agrícola Limitada de Picada Libertad, Argentina. Para la síntesis del metil ester de aceite de tung se utilizaron además, metanol (Biopack, 99.98%), hidróxido de sodio (Anedra, 97%) y ácido sulfúrico (Anedra, 98.5%). Para la copolimerización aceite de tung-metil ester (o estireno) se utilizó como catalizador trifluoruro de boro/ dietil eterato ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), Sigma-Aldrich.

Procedimientos

Síntesis del metil ester (ME) a partir de AT. Se mezclaron 300 ml de AT, 90 ml de metanol y 1.8 g de hidróxido de sodio en un reactor con agitación mecánica durante 45 minutos a 50 °C. Se obtuvieron dos fases (ME y glicerol) y se recuperó la orgánica que se purificó mediante un lavado con una solución 0.015 N de ácido sulfúrico y posteriores lavados con agua destilada hasta pH neutro. Finalmente, el ME se secó usando un evaporador rotatorio en vacío por 2 horas a 50 °C. El esquema general de la reacción se observa en la Figura 1.

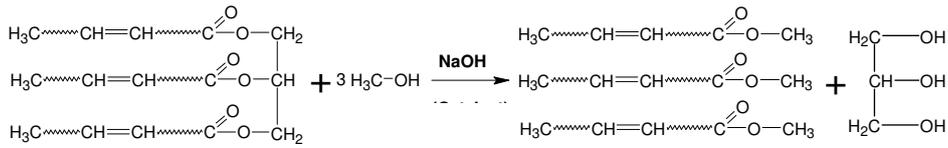


Figura 1. Esquema de reacción de obtención del metil ester.

Preparación de los copolímeros. Se mezclaron las cantidades seleccionadas de AT y ME (o estireno) seguido por la adición del iniciador. La mezcla se agitó, se colocó en molde y se curó a 25°C por 12 horas, luego a 60°C por 12 horas y por último a 100°C por 24 horas.

Caracterización del ME basado en AT. Se realizó espectroscopia FT-IR del AT y del ME (reflexión total atenuada, ATR) con un equipo Thermo Scientific Nicolet 6700 y promedio de 32 barridos.

Caracterización de los copolímeros. Se realizaron ensayos utilizando un analizador dinámico-mecánico Perkin Elmer (DMA 7), en tracción, con barridos en temperatura a 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno.

Resultados

La Figura 2 muestra la comparación de los espectros FTIR del AT y del ME, normalizados por el pico a 1745 cm⁻¹ correspondiente a los grupos esterés presentes en ambas muestras. El pico a 3010 cm⁻¹ (insaturaciones carbono-carbono) se observa en ambos espectros, al igual que el pequeño pico a 991 cm⁻¹ debido a las insaturaciones conjugadas de las cadenas del ácido elaeostearico. Esto indica que durante la transesterificación se preservaron los dobles enlaces carbono-carbono, que luego participan en las reacciones copolimerización. La intensidad de los picos a 1459 y 1430 cm⁻¹ debido a las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces C-H en el grupo metil ester (-COOCH₃) se incrementa sugiriendo el éxito de la reacción de transesterificación.

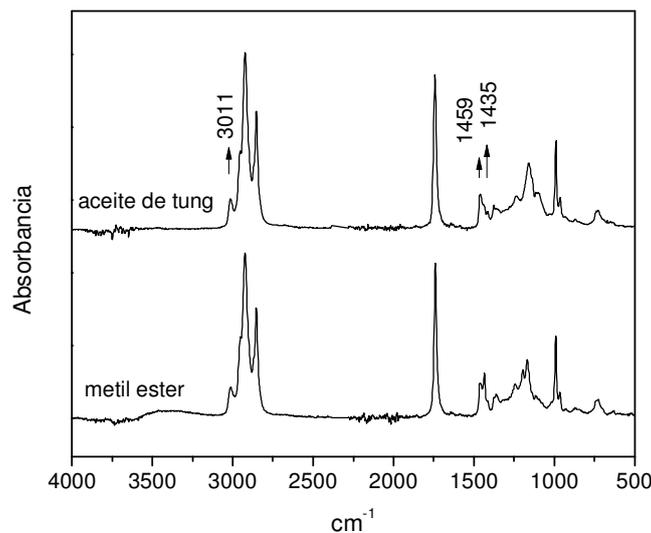


Figura 2. Espectros infrarrojos del aceite de tung y del metil ester del mismo aceite.

Las Figuras 3a y 3b muestran las propiedades dinámico-mecánicas de los copolímeros

obtenidos con 70% en peso de AT y 30% en peso de estireno o de ME. El máximo en la curva $\tan \delta$ (tomada como la temperatura de transición vítrea, T_g , de las muestras) aparece a una temperatura similar en ambas curvas. Por su parte, la altura del pico es menor y la transición es más ancha para el copolímero con ME, relacionado con una red más heterogénea como era esperado. La Figura 3b muestra que el módulo de goma del material formulado con ME tiene un valor mayor que el del preparado con 30% en peso de estireno, ya que es un material más entrecruzado debido a la gran cantidad de insaturaciones reactivas presentes en el monómero de AT.

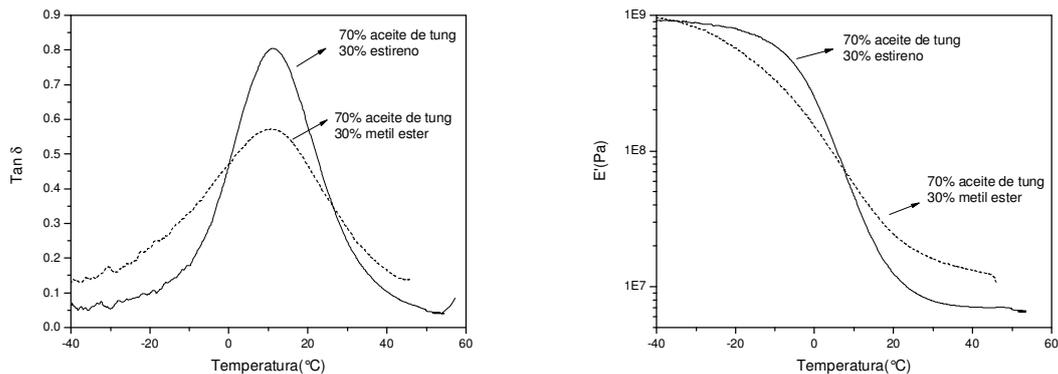


Figure 3. Propiedades mecánico-dinámicas de los copolímeros obtenidos con 70% en peso de AT y 30% en peso de estireno o de metil ester. a) $\tan \delta$; b) módulo de almacenamiento.

Conclusiones

Un monómero altamente insaturado pudo ser obtenido a partir de transesterificación de aceite de tung con metanol. La copolimerización catiónica del mismo con aceite de tung resultó en un material de propiedades comparativas con aquellas del material obtenido con estireno.

Referencias

1. Kaplan, DI; Biopolymers from Renewable Resources; Springer: New York, 1998.
2. Sharma, V., Kundu, PP., "Addition polymers from natural oils—A review", Progress in Polymer Science (Oxford) 31(11), pp. 983-1008, 2006.
3. Li F, Larock RC, J Appl Polym Sci 84(8): 1533-1543, 2002.
4. Meiorin C, Aranguren MI, Mosiewicki MA, "Vegetable oil based thermoset copolymers with shape memory behavior and damping capacity". Polymer International, 64(5), 735-742, 2012.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Cooperativa Agrícola de Picada Libertad por las muestras de aceite de tung y al CONICET, Universidad Nacional de Mar del Plata y SECyT (Argentina) por el aporte financiero al proyecto.