

PRECURSORES Y MODIFICADORES POLIMÉRICOS DERIVADOS DE OLEQUÍMICOS

Juan P. Espinosa, Diana C. Marín, Pablo M. Stefani, Roxana A. Ruseckaite*

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. J.B. Justo 4302, 7600, Mar del Plata, Argentina. e-mail: roxana@fi.mdp.edu.ar; pmstefan@fi.mdp.edu.ar

1. Introducción

La necesidad de reducir la dependencia de la industria del plástico de las fuentes fósiles no renovables representa uno de los desafíos para los años venideros que ha impulsado la investigación y desarrollo hacia la búsqueda de alternativas biogénicas. Los aceites vegetales y oleoquímicos derivados ofrecen varias ventajas sumadas a su origen renovable [1]. Debido a la presencia de funcionalidades como dobles enlaces, OH, epóxidos, etc, es posible aplicar una química diversa que permita obtener precursores con mayor reactividad y selectividad. A pesar de que los aceites vegetales han sido utilizados históricamente, su potencialidad aun no ha sido completamente explorada, como se evidencia por el número de trabajos de revisión publicados en los últimos años [1-3]. Los aceites epoxidados como el de soja (ESO) se ha utilizado en copolímeros con prepolímeros epoxi sintéticos en la obtención de resinas [4] y de espumas [5] con propiedades competitivas con las 100% sintéticas. La mayor desventaja que presenta el ESO es la menor reactividad de sus anillos oxirano internos comparados con los terminales de los prepolímeros sintéticos. Una posibilidad de superar este inconveniente es obtener esteres o triglicéridos con dobles enlaces terminales [6] que potencialmente pueden derivatizarse convirtiéndose en precursores reactivos. El presente trabajo propone la síntesis y caracterización de ésteres de ácidos grasos ω -insaturados derivados de aceites vegetales y alcoholes di y polifuncionales y su ulterior epoxidación.

2. Experimental

Ácido 10-undecenoico (99%, Sigma), glicerol (99%, Anedra) ; etilenglicol anhidro (Cicarelli); ác. p-toluensulfónico monohidrato (98%, Sigma); ácido fórmico (85%, Cicarelli); peróxido de hidrógeno (30%V, DEM).

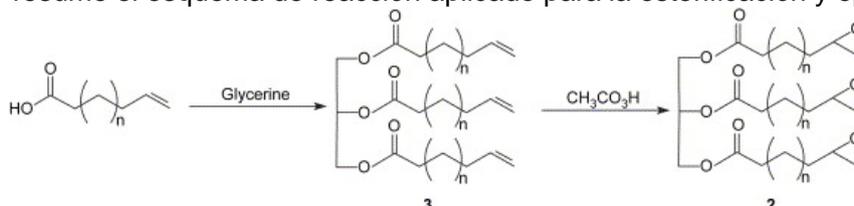
Síntesis de los esteres ω - insaturados. En un balón de fondo cribado para entrada de nitrógeno/agitación se colocó el volumen de alcohol a utilizar más un 5% en exceso respecto de la cantidad estequiométrica de ácido 10-undecenoico en presencia de 1% (respecto de los moles de ácido) de catalizador. Luego de ajustar un refrigerante a reflujo, todo el sistema se mantuvo a 40°C bajo flujo constante de nitrógeno seco (20ml/min) por un período de tiempo determinado para cada tipo de alcohol (7-15 hs). Luego de enfriar hasta temperatura ambiente, se agregó un volumen de solución saturada de NaHCO₃. La mezcla se lavó repetidamente con agua destilada hasta pH neutro. El producto bruto se extrajo por disolución con éter etílico, seguido de decantación de las fases, recuperación y secado. El solvente se eliminó por evaporación rotativa.

Epoxidación de los esteres ω - insaturados. Una porción del diéster obtenido se mezcló con una cantidad estequiométrica de HCOOH y se agregó H₂O₂ en exceso (10:1 respecto de los dobles enlaces) gota a gota, manteniendo la temperatura a 50°C. Terminado el agregado la mezcla se deja a 80°C por 10 hs bajo agitación constante. Una vez pasado este tiempo, el producto se extrajo con éter etílico. La fase orgánica se lavó con solución

saturada de NaHCO_3 hasta pH neutro. Los productos obtenidos se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y por determinación de equivalente epoxi (Altuna 2011).

3. Resultados

La Figura 1 resume el esquema de reacción aplicado para la esterificación y epoxidación.



Los ésteres se sintetizaron por condensación directa en presencia de catalizador ácido y corriente de nitrógeno con remoción constante del agua generada como subproducto de la reacción. A fin de determinar las condiciones de reacción, se sintetizaron el mono y diéster del etilenglicol del ácido 10-undecenoico. Ambas reacciones procedieron con buen rendimiento (Tabla 1) en las condiciones seleccionadas (40°C , 15 hs). En ambos casos los productos resultantes fueron sólidos blancos cerosos a temperatura ambiente.

Tabla1. Equivalente oxhidrilo y conversión de las esterificaciones

muestra	Equivalente OH (eq/100g)	Conversión (%)
Monoéster de etilenglicol	0.0175	89
Diéster de etilenglicol	0.404	81
Triéster de glicerol	0.076	nd

La formación del mono y diéster se caracterizó por una banda centrada en 1740 cm^{-1} asociada al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del éster, acompañada por un pico invariable en 1643 cm^{-1} asignado a los dobles enlaces terminales.

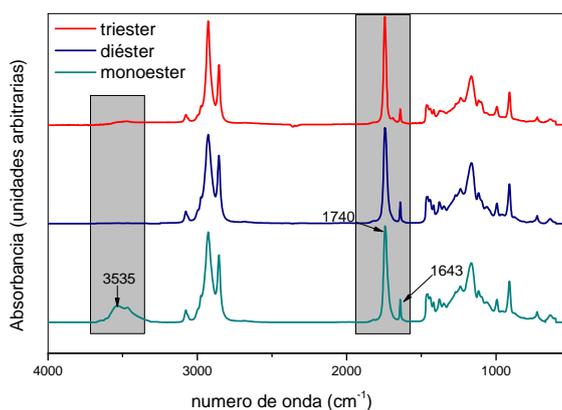


Figura 2. FTIR de los ésteres sintetizados

En el monoéster de etilenglicol, se observó una banda ancha en 3535 cm^{-1} asignada al estiramiento H-O del oxhidrilo terminal del monoéster mientras que en el diéster la ausencia de dicha banda indicó que se había consumido todo el ácido inicial (estiramiento $\text{C}=\text{O}$ 1714 cm^{-1}) y por lo tanto se puede suponer que la reacción fue completa. Esto se confirmó con los valores de equivalente OH determinados para ambos productos (Tabla 1).

El ester del glicerol no mostró banda H-O en FTIR (Curva roja, Figura 2) por lo que se supuso que todo el ácido se había consumido en acuerdo con el bajo valor de equivalente OH. Si bien los resultados son alentadores, las estructuras de los ésteres obtenidos se confirmará por análisis de $^{13}\text{CRMN}$ y HRMN.

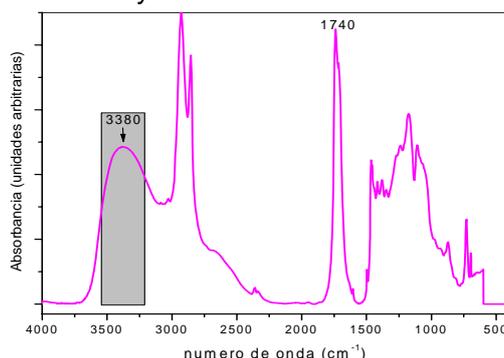


Figura 3. FTIR del producto de la epoxidación.

A fin de obtener un diéster ω -diepoxidado se epoxidó el diéster con $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ a 80°C . El FTIR del producto obtenido confirmó la desaparición completa de la banda a 1643 cm^{-1} asociada a los dobles enlaces (Fig. 2) sin embargo la aparición de una banda en la región del estiramiento H-O confirmó que los epóxidos que se habían generado en las primeras horas de reacción, habían sufrido un ataque nucleofílico del HCOOH o bien de agua (humedad ambiente) que provocó la apertura de oxiranos con la consecuente formación de oxhidrilos. En estos momentos se están estudiando en forma sistemática las condiciones de la epoxidación a fin de maximizar la formación de epóxidos minimizando su apertura.

4. Conclusiones parciales y perspectivas

Se han sintetizado ésteres ω -insaturados basados en ácido-10-undecenoico y distintos alcoholes, mediante una síntesis sencilla y con buen rendimiento. Los resultados preliminares del análisis de espectros de HRMN y $^{13}\text{CRMN}$ de los productos finales, indican que el triéster del glicerol, está compuesto por una mezcla de mono, di y tri derivados, por lo que se están ensayando condiciones para aumentar la especificidad y/o separar los productos de la reacción.

5. Referencias

1. Montero de Espinosa L., Meier M.A.R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science!? *Eur Polym J* 47, 837, 2011.
2. Meier M.A.R., Metger J.O., Schubert U.S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev* 36, 1788–1802, 2007.

3. Lligadas G., Ronda J.C., Galla M., Cádiz V. Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. *Biomacromolecules* 11, 2825–2835, 2010
4. Altuna, F.I., Espósito, L.H., Ruseckaite, R.A., Stefani, P.M. Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. *J Appl Polym Sci* 120, 789-798, 2011
- 5 Altuna F.I., Espósito L.H., Ruseckaite R.A., Stefani P.M. Syntactic Foams based on epoxyanhydride- epoxidized soybean oil copolymers. *Compos Part A41*, 1238-1244, 2010
6. Earls J., White J., López L., Lysenko Z., Dettlof M., Null M. Amine cured w- epoxy fatty acid triglycerides: fundamental structure –property relationship. *Polymer* 48, 712-719, 2007.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET (PIP 1837) por su soporte financiero.