



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

IV. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2021eko ekainaren 9, 10 eta 11a
Gasteiz, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Fluxu-jarraiko polimerizazioa
poliuretanoak prestatzeko:
abantailak eta aukerak**

*Xabier Lopez de Pariza Sanz,
Tim Erdmann, Pedro Luis Arrechea,
Nathaniel Park, James L. Hedrick
eta Haritz Sardon*

205-211 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iv.05.27>



Fluxu-jarraiko polimerizazioa poliuretanoak prestatzeko: abantailak eta aukerak

Lopez de Pariza, X.¹, Erdmann, T.², Arrechea, P.L.², Park, N., Hedrick, J.L.², Sardon, H.¹

¹POLYMAT, Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, Joxe Mari Korta Center, Avda. Tolosa 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain, ²IBM Almaden Research Center, 650 Harry Road, San Jose, CA 95120, USA
xabier.lopezdepariza@ehu.eus

Laburpena

Poliuretanoak merkatuan gehien erabiltzen diren polimeroetako bat dira material hauek izan ditzaketan erabilera ugarien ondorioz. Haien propietateak oso erlazionatuta daude katearen egiturarekin, hortaz, ezaugarriak kontrolatzeko aukera handia erakusten dute. Nolaketan hori dela eta, poliuretanoak modu doi eta errepikakorrean prestatzeko prozesuak sakonki aztertuak izan dira. Lan honetan poliuretano linealak sortzeko prozesu sintetiko jarrai bat, fluxu-jarraiko polimerizazioa, ikertu da. Prozesu honekin lortutako materialak, sintesi ez jarriaren bidez lortutako emaitzekin alderagarriak direla ikusi da. Bestalde, prozesu honek eskaintzen dituen aukerei esker, hainbat konposizioko polimeroak sintetizatu dira prestaketa bakarrean. Polimerizazioa kontrolatzeko infragorri espektrofotometro bat txertatu da errektore tubularrean, eta isozianatoaren kopurua errektorean kalkulatu, prozesua optimizatzeko eskaintzen dituen aukerak ikertu dira.

Hitz gakoak: Poliuretanoa, fluxu-bidezko polimerizazioa, etapa-bidezko polimerizazioa

Abstract

Polyurethanes are one of the most used polymers worldwide due to their versatility in different applications. The properties of these materials can be tuned by the careful choice of the starting compounds. Therefore, synthetic processes that can generate precise polyurethanes in a systematic and automatic manner are sought. In this work, we studied the possibility of synthesizing polyurethanes using continuous-flow polymerization. Due to the advantages that this process offers, polyurethanes bearing different composition were synthesized in a single preparation. The polymerizations were controlled by an infrared device incorporated in the continuous-flow reactor, allowing the possibility to optimize the process.

Keywords: Polyurethane, Continuous-flow polymerization, step-growth polymerization

1. Sarrera eta motibazioa

1.1. Fluxu-jarraiko kimika

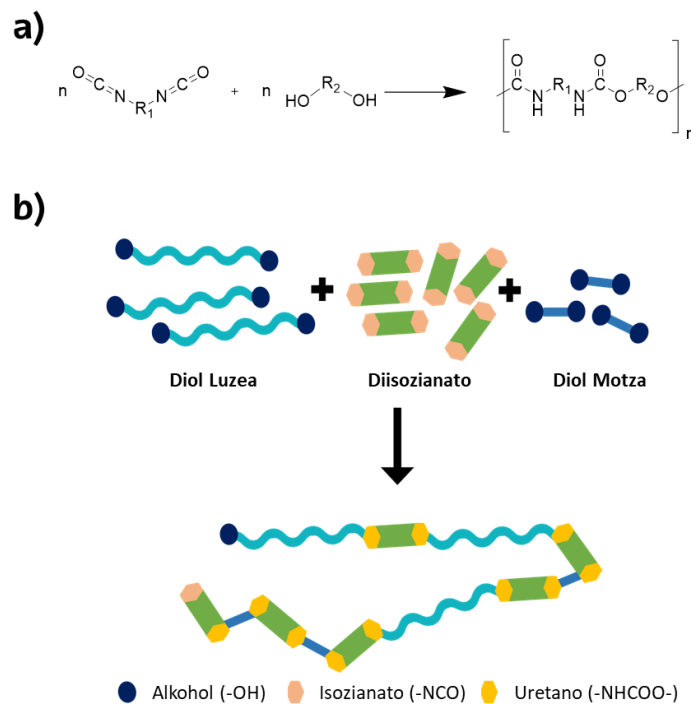
Transformazio kimikoak gauzatzeko, kimikariek hainbat prozesu sintetiko garatu dituzte haien helburuekin bat egiteko ahalik eta modu eraginkorrenean. Beste prozesu batzuen artean, fluxu-jarraiko kimika azken hamarkadetan arreta handia jasotzen ari den prozesu bat da, batez ere laborategi eskalan, batik bat, eskaintzen dituen automatizazio aukerei esker (Vivaldo-Lima, 2013). Bertan, errektore jarraiak erabiliz, transformazio kimikoak gertatzen dira, uneoro errektiboak errektorean txertatzen eta kanporatzen diren heinean. Prozesu jarrai hau, industria mailan sakon aztertua izan da bai kimika sintetikoan baita polimerizazio erreakzioetan ere.

Laborategi eskalan ordea, erreakzio kimikoak beirazko ontzietan ematen dira normalean, “batch erreakzioak” (1.Irudia a). Horretarako, errektiboak nahastu egiten dira baldintza (kontzentrazio, tenperatura, presio, etab.) jakin batzuetan denbora batez. Behin errektiboak kontsumitu direnean edota nahi den konbertsio maila lortu denean, erreakzioa eten eta produktuak batu egiten dira. Prozesu

prestatzen dira eta aplikazio ugari dituen polimero mota bat da. Polimero hau, etapa bidezko polimerizazio bidez prestatzen da (Ionescu, 2005). Polimerizazio prozesu honetan, monomeroen funtzionalitatea bi izan behar du gutxienez eta talde funtzionalen arteko kopuru ekimolarra mantentzea berebizikoa da pisu molekular handiko polimeroak sortzeko.

Poliuretanoak normalean 3 monomero moten arteko erreakzioaz sintetizatzen dira: alde batetik Diisozianatoa (DI) eta bestetik Diol Motza (DM) eta Diol Luzea (DL) (2. Irudia). Diol luzea, dagoeneko polimero bat da, zeinen bukaerako talde funtzionalak alkoholak diren. Bestetik, Diol motza, bi alkohol talde funtzional dituen pisu molekular baxuko molekula bat da (adibidez, 1,3-propanodiola). Horrela, polimerizazio erreakzioa burutzen denean, karbamato loturen bidez, DL unitateak lotzen dira kimikoki. Ondoriozko polimeroak bi fase ditu, zurruna eta malgua. Fase malgua, diol luzearen propietateekin erlazionatuta dago eta fase zurruna ordea, diisozianato eta diol motzaren propietateekin (Brazel, 2012). Fase zurrunak gogortasuna eta erresistentzia ematen dio materialari, fase malguak flexibilitatea ematen dion bitartean. Hasieran erabiltzen den diol bakoitzaren proportzioaren arabera, hainbat propietateko materialak lortu daitezke, material horren zurruntasun eta malgutasunarekin jokatur.

2.irudia. Poliuretanoen sintesia: a) Monomeroen egitura kimiko orokorra, b) Polimerizazio prozesua.



2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Alde batetik, fluxu-jarraiko polimerizazio prozesuak erakusten dituen abantailak ezagututa eta bestetik, poliuretanoak konposizioa aldatuz erakusten duten propietate ezberdintasuna dela eta, polimero horren sintesia fluxu-jarraiko erreaktore tubular batean aztertu da. Polimerizazioa baldintza zehatz batzuetan, polimeroa fluxu-jarrian sintetizatu daitekeela ziurtatu nahi da, lortutako emaitzak prozesu ez jarraituarekin alderatu eta prozesuak erakusten dituen abantailak ustiatu.

3. Ikerketaren muina

Fluxu jarraiko polimerizazioak poliuretano linealen sintesian izan dezaken abantailak erakusteko, 4'-metilen difenil diisozianato (MDI), diol luzea den Polietilen glikol 1500 (PEG1500) eta diol motza

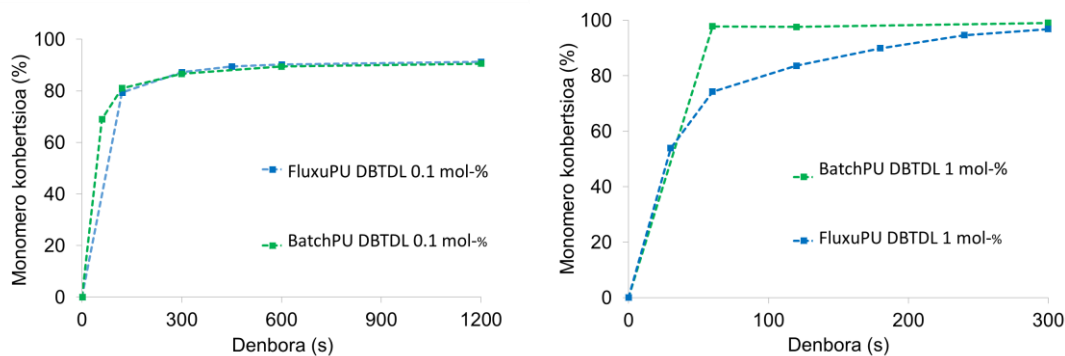
den 1,6-hexanediolean (HDO) oinarritutako sistema bat ikertu da dibutileztainu dilaurato (DBTDL) katalizatzailea erabiliz.

Lehenik eta behin, polimerizazioa kondizioak modu ez jarraituan “batch” optimizatu dira. Horretarako 3 disoluzio prestatu dira tetrahidrofuranotan (THF), diisozianato (MDI, 1.92 M), diol (PEG1500:HDO, (40:60 0.48M) eta katalizatzaile (DBTDL, 1.92 mM) disoluzioak. Disoluzio hauek nahastu egin dira diisozianato eta diol kopuru estekiometrikoa mantenduz, beirazko ontzi batean eta polimerizazio maila (konbertsioa) neurtu da denboran zehar ^1H EMN bidez. Polimerizazioa gelditzeko, nahasteak prezipitatu dira erreaktoretik atera bezain pronto petrolio eterretan.

Esperimentu hauetatik, ondorioztatzen da DBTDL (0.1-mol%) bidez katalizatutako erreakzioak 20 minututan, monomero konbertsio osoa ematen dutela (Konbertsioa >95 %) (BatchPU DBTDL 0.1 mol-%). Katalizatzaile kopuru 1-mol% igoz gero, polimerizazio abiadura asko igotzen dela ikusi da, konbertsio osoa minutu batean lortzen delarik (BatchPU DBTDL 1 mol-%). Lortutako polimeroen pisu molekularrak 40-47 kDa ingurukoa izan dira eta dispersio mailak (Đ) 1.5.

Fluxu-jarraiko errektore tubularrak polimerizazio honetan duen erabilpena ikertzeko, aurretik optimizatutako sistema ikertu da baldintza ber-berak erabiliz baldintza jarraituetan. Horretarako, monomero eta katalizatzaile disoluzioak (aurreko kontzentrazio berdinetan), fluxu-jarraiko errektore tubularrean nahastu eta errektorean zehar ponpatu dira. Errektore tubularren atxikipen denbora ezberdinak erabiliz, ikerketa zinetiko bat egin da polimerizazio abiadura ezagutzeko (4.Irudia). Errektorearen bukaeran produktuak prezipitazioz isolatu eta ^1H EMN bidez analizatuak dira (FluxuPU DBTDL 0.1 mol-% eta FluxuPU DBTDL 1 mol-%). Lortutako polimeroen pisu molekularrak 40 kDa ingurukoak izan dira eta dispersio maila (Đ) 1.2 ingurukoa.

3.irudia. Fluxu-jarraiko eta batch erreakzioen arteko konparaketa zinetikoa: a) DBTDL 0.1 mon-% erabilita, b) DBTDL 1 mol-%.



Bi polimerizazio prozesuetan lortutako produktuak alderatuz gero, (ez jarraitua eta fluxu-jarraikoa) ikusi da fluxu-bidezko polimerizazioa erabiliz, pisu molekular antzekoko polimeroak lortu daitezkeela nahiz eta fluxu-jarraiko polimerizazioa erabiliz atxikipen denbora luzatu behar den guztizko konbertsioa lortzeko (3. Irudia). Gainera, fluxu-jarraiko polimerizazioa erabiliz, dispersio estuagoa duten polimeroak lortu dira, hau da kateen luzera homogeenagoa izatea lortu da, nahiz eta desberdintasuna ez den nabarmena. Katalizatzaile kopuru altua erabiltzean (FluxuDBTDL 1 mol-%), ikusi da polimerizazio abiadura motelagoa dela fluxu-jarraiko errektore tubularra erabiliz. Emaiza hau, errektore tubularrak duen bolumenarekiko azalera handiaren ondorio da, polimerizazio erreakzio exotermikoan sortutako beroa xahutuz. Horrela, katalizatzaile kopuru handia erabiltzen denean, sistema asko berotzen da hasieran, polimerizazio erreakzioa azkartuz baina aldi berean, erreakzio sekundarioak gertatzeko aukera handituz. Fluxu-jarraiko errektoreak erabiliz, erreakzio sekundarioak mugatu daitezke nahiz eta polimerizazio abiadura jaisten den eta horrela behar bada polimeroen

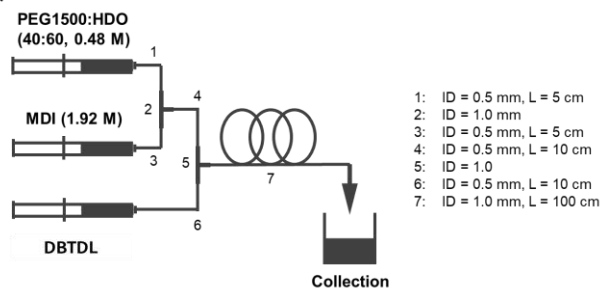
dispertsio maila jaitsi. Emaitza hauek kontuan hartuta, poliuretano sistema hau modu eraginkorren fluxu-jarraiko errektorea tubularrak erabiliz prestatu daitezkeela ikusi da.

4.irudia. Fluxu-jarraiko poliuretano sintesiaren muntaia. a) Errektore mutaiaren argazkia, FTIR kipoari lotuta duelarik, b) Erabilitako muntaiaaren xehetasunak (ID: Barruko diametroa, L: Luzeera).

a)



b)



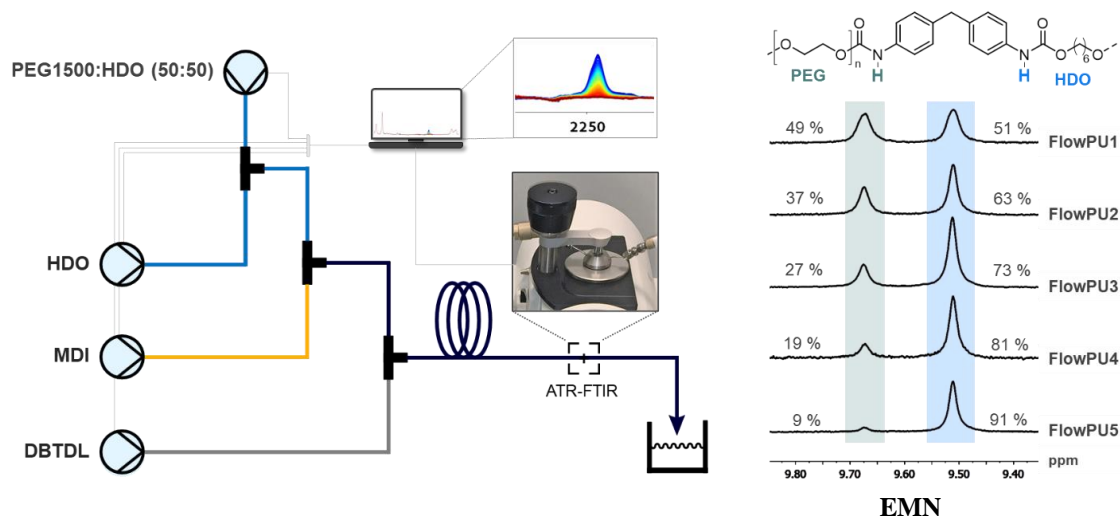
Poliuretano linealak disoluzioan fluxu-jarraiko errektore tubular batean zuzen prestatu daitezkeela ikusita, fluxu-jarraiko polimerizazioak eskaintzen dituen abantailak ustiatzen saiatu gara. Ideia horrekin, prestaketa bakarren konposizio ezberdineko poliuretanoak sintetizatzea izan dugu helburu. Horretarako, hiru monomero disoluzio prestatu dira. Alde batetik PEG1500:HDO (50:50, 0.48 M) disoluzio bat non bi diolak kopuru estekiometrikotan nahastu diren. Bestalde, HDO (0.48 M) disoluzio bat eta azkenik Diisozianato (1.92 M) (MDI) disoluzio bat. Monomero disoluzioak eta katalizatzaile disoluzioa (DBTDL, 1.92 mM) errektorearen sarreran nahasten dira, non polimerizazioa ematen den (5. Irudia).

Diol disoluzioen arteko jariakinaren emaria aldatuz, diol bakoitzaren kontzentrazioa aldatu daiteke errektorean eta horrela, produktuaren konposizioa denboran zehar aldatu. Modu honetan, hainbat propietateko polimeroak lortu daitezke prestaketa bakar batean.

Bestalde, polimerizazio erreakzioaren inguruan kontrola handitzeko, infragorri espektrofotometro bat txertatu da errektore tubularrean fluxu-ganbara bat erabiliz. Ekipo honi esker, isozianatoaren presentzia neurtu daiteke sisteman honen banda nabarmena (2250 cm^{-1}) jarraituz. Horrela, erreakzioaren konbertsio maila kalkulatzeko da isozianatoaren presentzia sisteman eta konbertsio maila zuzenki erlazionatuta daudelako.

Isozianatoaren kontzentrazioa, emandako seinalearen intentsitatearekin erlazionatzeko, kalibrazio zuzen bat egin da isozianato (MDI) kontzentrazio ezberdinak erabiliz. Kalibrazio hau erabiliz, polimerizazioen atxikipen denborak optimiza daitezke, eta behar izanez gero, atxikipen denborak moldatu nahi diren konbertsio mailak lortzeko (5. Irudia).

5.Irudia. Hainbat poliuretano egiteko plataforma sintetiko. Lortutako polimeroen konposizioa erakusten duten ¹H-EMN espektro zatia.



Aipatutako sistema optimizagarria erabiliz, 5 poliuretano desberdin prestatu dira, diol motzaren konposizioa %55etik %95era aldatzen delarik, prestaketa bakar batean. Konposizioaren berri izateko, ¹H EMN teknika analitiko erabili da. Teknika honen bidez, karbamato (uretano) unitatera zein diol lotuta dagoen jakin daiteke eta horrela produktu bakoitzaren konposizioa kalkulatu. Esperimentalki lortutako ehunekoak bat datoz erabilitako erreaktore tubularrean txertatutako monomero bakoitzaren proportzioekin, %±4ko errorearekin. Horrez gain, polimeroen egitura Gel iragazkorreko kromatografia (GPC) polimeroen pisu molekularra eta distribuzioa ezagutzeko, Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC) propietate termikoak neurtzeko, Fourierren transformatuaren bidezko espektroskopia infragorria (FTIR) eta Anlisi termograbitmetrikoa (TGA) teknika analitikoak erabiliz egiaztatu da.

1.Taula. Sintetizatutako poliuretano linealen ezaugarriak. xHDO ehunekoa, konbertsioa, pisu molekularra, distribuzioa eta Beira trantsizioko tenperatura.

Saiakera	xHDO, teo. (%)	xHDO, esp. (%)	Konb. (%)	M _w (kDa)	Đ	T _g (°C)
FluxuPU1	55	51	90	14.4	1.4	-38
FluxuPU2	65	63	94	18.2	1.4	-35
FluxuPU3	75	73	95	20.6	1.5	-33
FluxuPU4	85	81	98	19.8	1.6	-26
FluxuPU5	95	91	98	18.0	1.6	-19

Material hauen pisu molekularrak diol motzaren ehunekoa (xHDO) handitzen den heinean txikitzen doa, ohikoa den moduan. Polimeroen distribuzioa konstante mantentzen da. Propietate termikoei dagokionez, segmentu zurrin handiagoa duten materialetan, T_g (Beira trantsizioko tenperatura) altuagoa dela ikusten da. Behaketa hau bat dator literaturak ikusitako emaitzekin, eta katean daude uretano taldeen proportzioarekin erlazionatuta dago, hau da, gero eta segmentu zurrin ehunekoa altuagoa izan, materialaren beira trantsizioko tenperatura handiagoa da.

4. Ondorioak

Lan honetan ponpa bidezko fluxu-jarraiko polimerizazio prozesua poliuretano linealak disoluzioan sintetizatzeke erabilgarria dela erakutsi da. Prozesu honen bidez lortutako emaitzak, prozesu ez jarraituen bidez lortutako emaitzekin alderagarriak direla ikusi da eta izan ditzaken abantailak ikertu dira. Batik bat, konposizio ezberdineko poliuretanoak sintetizatu daitezke prestaketa bakarra erabiliz. Bestalde, ekipo analitikoak txertatzeko erraztasuna dela eta, erreakzioaren konbertsio maila momentuan ezagutzeko plataforma sortu da. Honek, sintesi prozesuak optimizatzeke aukera ematen duelarik.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Hemen erakutsi den plataforma sintetikoak erakusten du fluxu-jarraiko polimerizazioa erabiliz, poliuretano polimerizazioak arrakastarekin burutu daitezkeela. Badira ordea hainbat erronka aurretik. Alde batetik, prozesuaren automatizazioan lana egin behar da, era automatizatuan polimero ezberdinak egiteke kopuru eta ahal den heinean kopuru handian. Bestalde, erabili den prozesuaren moldakortasuna erakutsi beharko litzateke natura ezberdineko monomeroak erabiliz.

6. Erreferentziak

E. Vivaldo-Lima, et al., (2013): *Handb. Polym. Synth. Charact. Process.*

Bally, F et al., Homogeneous Polymerization: Benefits Brought by Microprocess Technologies to the Synthesis and Production of Polymers. *Macromol. React. Eng.* 2010, 543-561.

Brazel, C. S., (2012): *Fundamental Principles of Polymeric Materials*; John Wiley and Sons Inc., New Jersey.

Ionescu, M., (2005): *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*: Rapra Technology Limited.

Junkers, T. Precise Macromolecular Engineering via Continuous-Flow Synthesis Techniques. *J. Flow Chem.* 2017, 106-110.

Raston, C. et al., Multi-step continuous-flow synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 1250.

7. Eskerrak eta oharrak

- Autoreak IBM Almaden Research Centre ikerketa zentroa eskertu nahi du egindako egonaldiagatik, baita lan honen gainontzeko autoreei ere, haiek eskainitako laguntza zientifiko eta pertsonala dela eta.
- Autoreak Fomento San Sebastian erakundea eskertu nahi du emandako finantzazioarengatik baita POLYMAT ikerketa zentroa autoreari emandako aukera dela eta.