



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Bio oinarrituak diren dietetatik
lortutako poliol berrien
esplorazioa eta sintesia**

*Ane Olazaba,
Andere Basterretxea Gorostiza,
Haritz Sardon Muguruza
eta Coralie Jehanno*

233-237 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.29>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Bio oinarrituak diren dioletatik lortutako polioli berrien esplorazioa eta sintesia

Ane Olazabal^{1,2}, Andere Basterretxea¹, Harotz Sardon², Coralie Jehanno^{1,2}

¹POLYKEY POLYMERS, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa etorbidea, 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Espainia

²POLYMAT, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Tolosa etorbidea, 72, 20018, Donostia-San Sebastián, Espainia

Ane.olazabal@polykey.eu

Laburpena

Poliuretanoen merkatua **polimeroen** industrian gehien produzitzen diren materialen artean seigarren postuan daude. Poliuretanoak polioliak eta isozianatoak nahastuz lortzen dira. Azken urte hauetan ingurumena zaintzearen kontzientzia geroz eta nabarmenagoa da, eta honetarako, polimeroen industriak hainbat aldaketa egin behar ditu. Aldaketa horietako bat, erregai fosilak alde batera uztea eta energia berriztagarrietatik lortzen diren materia primak erabiltzea da. Honetarako, proiektu honek, poliuretanoak osatzen dituen **poliolen** sintesia garatzen du, polioli hauek bio oinarrituak diren monomeroen sintesian zentratuz.

Hitz gakoak: poliuretano, polimero eta polioli

Abstract

*The **polyurethane** market is the sixth most produced in the **polymer** industry. Polyurethanes are obtained by mixing polyols and isocyanates. In recent years, the awareness of protecting the environment has become more and more prominent, and for this, the polymer industry needs to make several changes. One of these changes is the abandonment of fossil fuels and the use of raw materials obtained from renewable energies. For this, this study develops the synthesis of **polyols** that make up polyurethane, focusing on the synthesis of monomers that are bio-based.*

Keywords: polyurethane, polymer, polyols

1. Sarrera eta motibazioa

Plastikoak gaur egun, denok erabili eta aukeratzen ditugun materialak dira beraien prozesagarritasun, iraunkortasun eta erabilitasunagatik (Hong eta al., 2017). Beraiei esker hainbat aplikazio desberdin bete ahal izan dira, janaria gordetzeko, medikamentu askoren garraioa eta baita automobil munduan ere beraien garrantzia izan dute (Jehanno eta al., 2019). Baina gatazka handia sortzen ari dira hauen produkzio eta kontsumoak, beraien materia primak erregai fosiletatik baitatozte. Hainbat teoria pesimistek diote, 2050 urterako kontsumitzen den erregai fosilen %20a plastikoen produkzioarako izango dela. Dependentsia handi honek, gatazka handia sor dezake, kontsumo honek CO₂ kantitate handia igortzen baitu atmosferara honek dakartzan ondorio guztiak jakinez (Mülhaupt eta al., 2013). Gainera, erabiltzen den olio gordinaren prezioen gora behera hauek, plastikoen prezioan zuzenki influentziatuko dute. Honegatik da hain garrantzitsua materia prima hauek erabili ordez, beste iturri berriztagarriagotik lortzea materialak ondoren plastikoetan erabili ahal izateko (Fagnani eta al., 2021). Batetik bestera pasatzeko erronka handienetako bat, ezaugarri berdinak dituzten plastiko bio oinarrituak lortzea izango litzateke.

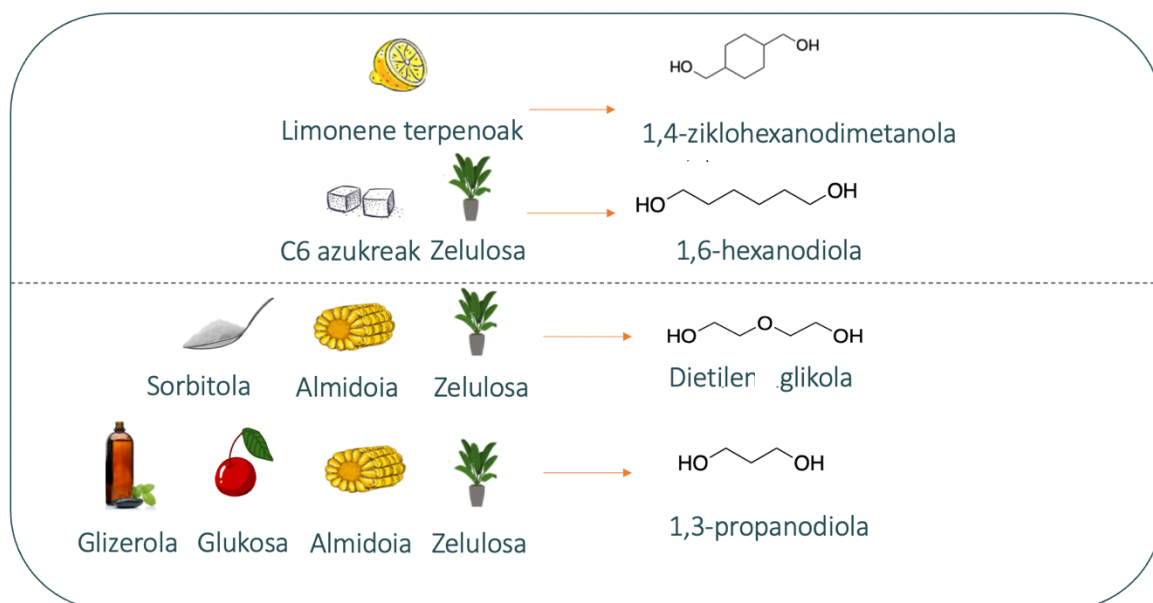
Poliuretanoen kasuan, mundu mailako merkatuan, 2018. urtean \$ 55 bilioiko produkzioa izan dutela estimatu zen eta honek gora egingo duela hurrengo urteetan. Poliuretanoek dituzten

ezaugarri moldakorreatatik, hainbat aplikazio desberdin dituzte, surfaktante moduan edota termoplastikoa den elastomero moduan erabil daitezke. Poliuretanoak printzipalki bi osagaiz daude definituak, isozianatoz eta poliolez. Poliolen talde funtzionalak (-OH) isozianatoen kate alifatikoaren muturrean duten talde funtzionalekin (-NCO) erreakzionatuz lortzen dira hain zuzen ere poliuretanoak (Reghunadhan et al., 2017).

Materia prima berriztagarriak erabiltzeko xedearekin, poliuretanoen munduan, bi aukera egongo liraterke, isozianato bio oinarrituak erabiltzea edota poliolen bio oinarrituak. Isozianato bio oinarrituak badaude jada industrialki lor daitezkeenak, baina ikasketa hau polieter poliolen bio oinarrituetan zentratuko da, nahiz eta gaur egun industrialki erabilgarri dauden monomero bio oinarrituen eskaintza eskasa izan (Maisonneuve et al., 2015). Monomero hauek bifuntzionalak edota multifuntzionalak izan daitezke; bifuntzionalen artean, dietilen glikola, 1,3-propanodiola edota 1,6-hexanodiola aurki daitezke. Hauek poliuretanoen formulazioan sartuz, portzentaia bat bio oinarritua izatea lortuko da. Aipatutako polieter poliolen kasurako, iturri berriztagarri desberdinak izan dira ikertuak literaturan, hauen artean landare olioak aztertuenak eta erabilienak izanik (Desroches et al., 2012). Ezaugarri desberdinak lortu nahi badira, ohikoena polieter poliolen hauek aldatzea izanen da. Aldatu daitekeen ezaugarri garrantzitsuetako bat, polieter poliolen pisu molekularra, funtzionalitatea eta estruktura izango liraterke. Gehienetan, polieter poliolen motzak poliuretano gogorretzako izango liraterke eta luzeagoak poliuretano biguinentzako.

Lan honetan, laburbiltzen dira monomero bio oinarritu desberdinen sintesi bideak, hauek poliuretanoen industriari inplementatzeko erronkak nabarmenduz. Hainbat monomero bio oinarritu ikertu dira, hauen potentziala goraiatuz. Monomeroak hurrengoak izanik: 1,6-hexanodiola, 1,4-ziklohexanodimetanola, 1,3-propanodiola eta dietilen glikola (1. irudia).

1. irudia. Erabilitako monomeroak eta hauen jatorri bio oinarrituak



2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Gaur egun poliuretanoen industriak ez ditu osagai bio oinarrituak erabiltzen eta esan bezala, oso garrantzitsua da aldaketa hau ematea, helburu desberdinak lortu behar direlako.

Helburu nagusia bio oinarrituak diren polieter poliolen sintesia ematea da, hauek ondoen poliuretanoen industrian inplementatu ahal izateko. Honetarako, monomero desberdinak erabiliko dira eta hauek polimerizatu, homopolimeroak edota kopolimeroak lortu ahal izateko.

- Azido base nahasketa erabiliko da katalizatzaile moduan, honek organometalikoak diren katalizatzaile desberdinak ordezkatzuz
- Eskalaz igotzea ere saiatuko da, ondoren poliolen hauek industrian erabili ahal izateko
- Poliuretanoen formulazio desberdinetan sartzea
- Polykey enpresak patentatua duen prozesua monomero bakoitzari moldatu, tenperatura edota denbora desberdinak erabiliz
- Organokatalizatzaile bat erabiliko da eta ez katalizatzaile organometalikoa dena.

3. Ikerketaren muina

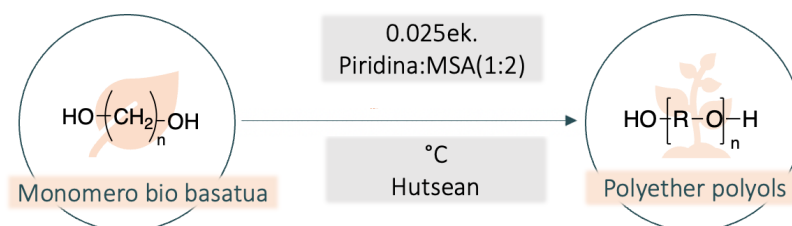
3.2 Katalizatzailearen prestakuntza, nahasketaz

Katalizatzailea azido bat, azido metanosulfonikoa eta base bat, piridina nahastuz prestatu zen, 2:1 eko erlazioan (azido metanosulfonikoa eta piridina), 15 minutuz 100 °C-tara, likido garden eta homogeen bat lortu arte. Base desberdinak frogatu ziren nahasketan, baina prezio efizientzia erlazioa begiratzuz, aproposena piridina eta azido metanosulfonikoak osatzen duten organokatalizatzailea izango litzateke. Organokatalizatzaile hau izango da ondoren erabiliko dena sintesi guztiak aurrera eraman ahal izateko.

3.2. Monomero desberdinen sintesia

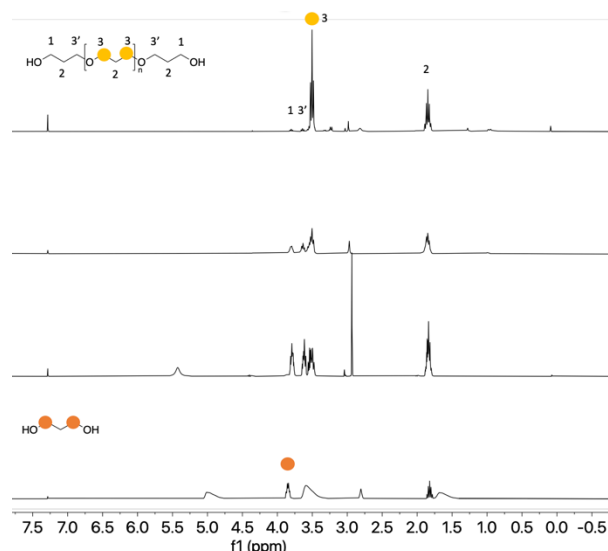
Erabiltzen diren monomeroak hurrengoak dira: dietilen glikola, 1,3-propanodiola, 1,6-hexanediola eta ziklohexanodimetanola. Sintesia bi eskala diferenteetan burutu zen, laborategi eskalarako monomeroaren $\approx 15\text{g}$ erabili ziren, lehenago prestatutako 0.025 ekibalentzia molar organokatalizatzailearekin nahastuz. Sintesia 100 ml-ko matraz batean eman zen, irabiagailu magnetiko baten laguntzaz. Hau aurretik berotutako olio bainu batean sartu zen, 130 °C , 150 °C eta 180 °C-tara 24 orduz tenperatura bakoitza, disolbatzailerik erabili gabe (2. irudia).

2. irudia. Prozesuaren eskema orokorra



Sintesia bukatu ondoren, karakterizazio lan guztiak egin ziren lortutako polimeroekin. Prozesuaren zinetikak ^1H NMR bidez jarraitu ziren (3. irudia). Ondoren, analisi desberdinak egin ziren, ^{13}C NMR, GPC, TGA eta DSC, hauen ezaugarriak (kristalinitatea, adibidez) zeintzuk ziren jakin ahal izateko (1. taula).

3. irudia. ^1H NMR desberdinak 1,3-propanodiolaren sintesian



1. taula. Monomero desberdinak erabiliz lortutako emaitzak

Monomeroa	Iturri bio oinarritua	Monomero konbertsioa	Pisu molekularra (g/mol)
Dietilen glikol	Sorbitola, almidoia eta zelulosa	60-80%	6000
1,3-propanodiola	Glizerola, glukosa, almidoia, zelulosa	>99%	2000
1,6-hexanediola	C6 azukreak eta zelulosa	>99%	2000
Ziklohexanodimetanol a	Terpenoak	>99%	2000

Laborategiko eskalan frogatu ondoren, prozesu berdina 1litroko erreaktore batean egin zen, hau da, eskala handian. Lehenengo pausuetan, prozesua optimizatu zen, irabiagailu mekanikoa erabiliz, hutsune handiago eta kontrolatuagoak probatuz eta tenperatura homogeneoan.

4. Ondorioak

Ondorioztatu daiteke organokatalizatzaile bat erabiliz, bio oinarrituak diren polimero desberdinak lortu direla. Lortutako azken polimero hauek karakterizatu ondoren, hauen ezaugarriak ondo ezagutu ziren, bakoitzak bere ezaugarri propioak edukiz. Polieter polioli desberdinen artean desberdintasunak ikus daitezke, beraz bakoitzak industria aplikazio desberdinak eduki ditzazke.

Gainera, eskala desberdinetan eman daitekeen prozesua dela ikusi da, honek industriara emateko saltoa erreztuz.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Etorkizunean, monomero bio oinarritu gehiago aztertu nahi dira, prozesu berdina erabiliz polieter poliolen katalogoa handitu ahal izateko eta ondoren, poliuretanoen formulazioan erabili ahal izateko, baina betiere, hauek aplikazio desberdinetan erabili ahal izateko.

Jada sintetizatuak izan diren poliolak funtzionalizatu nahi dira hauen funtzionalitatea, orain bikoia dena, handitu ahal izateko, hau da, filmeak egin ahal izateko.

Eskala handiagoak ere erabiliko dira industria mailara iritsi ahal izateko eta prozesuak jada optimizatuak egin daitezten ondoren produkzioa industria mailara iristen denerako.

6. Erreferentziak

- Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. (2012) From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polym. Rev.*, 52 (1), 38–79. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>
- Fagnani, D. E.; Tami, J. L.; Copley, G.; Clemons, M. N.; Getzler, Y. D. Y. L.; McNeil, A. J. (2021) 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Redefining Sustainable Polymers. *ACS Macro Lett.*, 10, 41. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00789?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>
- Hong, M.; Chen, E. Y.-X. (2017) Chemically Recyclable Polymers: A Circular Economy Approach to Sustainability. *Green Chem.*, 19 (16), 3692–3706. <https://doi.org/10.1039/C7GC01496A>
- Jehanno, C.; Sardon, H. Dynamic Polymer Network Points the Way to Truly Recyclable Plastics (2019). *Nature*, 568 (7753), 467–468. <https://doi.org/10.1038/d41586-019-01209-3>
- Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. (2015) Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(Hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.*, 115 (22), 12407–12439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>
- Reghunadhan, A.; Thomas, S. Datta, J. ; Haponiuk, J (2017) *Polyurethanes: Structure, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks 1st*, Elsevier, 1–16.

7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak eman nahiko nituen Espaniako Gobernuko Zientzia eta Inobazio Ministerioari. Baita Polykey Polymer “spinn-off” eko talde osoari.