

INCORPORACIÓN DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES Y RECICLADAS EN RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO

Hugo Hernández^{1*}, Juan David Illera^{1, 2}, Elizabeth Niño^{1, 2}

1: DeNovo Centro de Desarrollo Tecnológico en Materiales Poliméricos y Renovables, Andercol S.A., Medellín, Colombia

2: Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

* Contacto: hugo.hernandez@andercol.com.co

RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en la incorporación de materiales renovables y reciclados en las resinas de poliéster insaturado, buscando que su composición sea, en su mayoría, sostenible. Para ello se emplearon monómeros renovables (derivados de azúcares y aceites vegetales) así como polímeros y biopolímeros reciclados en el proceso de fabricación de las resinas de poliéster insaturado. Como resultado de este estudio se lograron obtener resinas de poliéster insaturado con un contenido de materias primas sostenibles superior al 50%, con una reducción significativa en la huella de carbono del material, y proporcionando a las resinas y sus materiales compuestos propiedades interesantes tales como mayor humectación de las fibras y rellenos, mayor flexibilidad y resistencia a impacto, adherencia mejorada, entre otras.

Palabras Clave: *Resinas de Poliéster Insaturado, Materias Primas Renovables, Reciclaje de Polímeros, Sostenibilidad, Materiales Compuestos, Química Verde*

ABSTRACT

This work aims at the incorporation of renewable and recyclable raw materials into unsaturated polyester resin compositions. The main goal of this work is obtaining resins with a major content of sustainable materials. For this purpose, renewable monomers (derived from sugars and vegetable oils) as well as recycled polymers and biopolymers were used. As a result of this research, unsaturated polyester resin compositions superior to 50% were obtained, reducing its carbon footprint, and providing interesting properties to the resins and its composites, such as better wetting of fibers and fillers, higher flexibility and impact resistance, and improved adherence.

Keywords: *Unsaturated polyester resins, renewable raw materials, polymer recycling, sustainability, composites, green chemistry*

1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, se ha evidenciado la necesidad de emplear materiales renovables y sostenibles en las diferentes áreas de producción industrial y consumo masivo, producto de las necesidades del ser humano. Esto debido principalmente a que la alta dependencia de materiales

no renovables como fuente de materias primas pone en alto riesgo el futuro de nuestra sociedad, ante las perspectivas de un posible agotamiento de dichos recursos. Adicionalmente, el uso de materias primas derivadas de recursos fósiles no renovables conduce a un desbalance en el ciclo del carbono, en la medida en que no sea posible retornar al subsuelo todo el CO₂ liberado durante los procesos industriales [1]. El uso de materias primas renovables en materiales compuestos es un tópico de investigación y desarrollo tecnológico bastante activo a nivel mundial. Estos materiales son conocidos también como “biocomposites” o materiales bio-compuestos, y se caracterizan por ser materiales estructurales de bajo peso, amigables para el medio ambiente, y porque bien sea la matriz polimérica o el refuerzo, o ambos, provienen de materiales renovables [2]. Los diferentes trabajos realizados en este campo se pueden clasificar entonces en tres grandes grupos: 1) Uso de refuerzos de origen renovable/sostenible, 2) Uso de polímeros termoplásticos de origen renovable/sostenible, y 3) Fabricación de polímeros termofijos mediante el uso de monómeros de origen renovable/sostenible [3]. El foco del presente trabajo es el último punto, en el que se busca sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño de resinas de poliéster insaturado incorporando monómeros renovables (derivados del azúcar o de aceites vegetales) y polímeros o biopolímeros reciclados, con el fin de reducir la dependencia de recursos no renovables, el impacto ambiental en el proceso de producción y aumentar el contenido de materias primas renovables en materiales compuestos termoestables.

Las resinas termoestables o termofijas tienen un papel muy importante en el sector de los materiales, debido a su alto desempeño, caracterizado principalmente por propiedades tales como resistencia térmica, química, dureza y durabilidad. Las resinas de poliéster insaturado, en particular, son usadas para una gran variedad de aplicaciones tales como tanques, tuberías, construcción de botes, partes de automóviles, entre otras. Las resinas de poliéster insaturado son derivadas de una reacción de policondensación de un poliol y ácido o anhídrido policarboxílico. Las reacciones de curado son llevadas a cabo por un proceso de poliadición vía radicales libres en presencia de un comonómero insaturado, tradicionalmente estireno. El desarrollo de nuevos polímeros en cuya síntesis se utilicen recursos renovables ha ganado mucho interés en los últimos años debido a factores como el impacto al medio ambiente, la sostenibilidad y los costos de producción, y se ha convertido en un foco principal en las actividades de investigación de la academia y de la industria [4-6]. Una de las principales ventajas del uso de recursos renovables de origen vegetal, consiste en que las cadenas de carbono que forman las estructuras de estos compuestos no son tomadas de la biomasa fosilizada (no renovable), sino que proviene del dióxido de carbono atmosférico absorbido por la biomasa vegetal, lo cual contribuye a reducir los efectos de calentamiento global [7]. Para que las resinas que incorporan materiales renovables sean utilizadas en lugar de las resinas hechas a partir de derivados de petróleo, se debe demostrar que sus propiedades son útiles en aplicaciones industriales [8-10].

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Los materiales empleados en el presente estudio se presentan en la Tabla 1. Es posible aumentar el contenido de material renovable de las resinas si se emplea bio-propilén glicol, obtenido a partir bien sea de azúcares (D-manitol) o de la glicerina subproducto de la fabricación de biodiesel.

Tabla 1. Materiales empleados

	Compuesto	Fabricante	Observaciones
No renovables	Anhídrido maleico	YPF	Monómero ácido de origen petroquímico
	Anhídrido ftálico	Andercol	Monómero ácido de origen petroquímico
	Estireno	Dow	Solvente reactivo de origen petroquímico
	Propilén glicol	Dow	Monómero hidroxilado de origen petroquímico
Renovables/ Reciclados	Lactida	Purac	Monómero hidroxilado derivado de azúcares
	Poli(ácido láctico) PLA	NatureWorks	Biopolímero derivado de azúcares
	MHR	Andercol	Monómero hidroxilado de origen renovable
	Poli(etilén tereftalato) PET	Codesarrollo	Polímero reciclado

2.2 Métodos

2.2.1 Síntesis y caracterización de las resinas de poliéster insaturado

El procedimiento para la síntesis de resinas de poliéster insaturado es el siguiente: En un reactor esférico de 2 litros se cargan los polímeros y los monómeros hidroxilados. La mezcla se calienta a 200°C y se sostiene durante 3 horas hasta lograr la depolimerización completa de los polímeros. Durante esta etapa se emplea un condensador vertical para evitar la pérdida de material por evaporación. La mezcla se enfría por debajo de 100°C y se cargan los monómeros ácidos. Se calienta para 220°C y se retira agua continuamente empleando un separador de Dean-Stark. Se sostiene la temperatura hasta lograr un valor ácido inferior a 30 mg KOH/g muestra. Se enfría por debajo de 130°C y se adiciona estireno con inhibidor tipo hidroquinona para diluir la resina. La resina se homogeniza y se descarga en un recipiente metálico para su almacenamiento.

La resina es caracterizada mediante las propiedades presentadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización de la resina sin curar

Propiedad	Método
Apariencia	ASTM D-2090
Valor ácido	ASTM D-974
Viscosidad Brookfield	ASTM D-2196
Contenido de no volátiles	ASTM D-1259

2.2.2 Curado de la resina y caracterización

La resina se cura adicionando un 0.1% del peso de la resina de octoato de Cobalto al 12%, y un 1.5% del peso de la resina de MEK-peróxido. Se homogeniza la resina con los catalizadores y se espera a que la resina cure generando exotermia. Para determinar las propiedades mecánicas de las resinas curadas se emplean los métodos ASTM D-2471, D-638, D-790 y D-2583.

2.2.3 Diseño de Experimentos

Se realizaron dos diseños de experimentos (DOE) con el fin de estudiar el efecto de la incorporación de materiales renovables sobre las propiedades de las resinas de poliéster insaturado. En un primer DOE se evaluó el efecto que tienen la proporción de biopolímero PLA en el total de polímero reciclado, así como la proporción de Monómero Hidroxilado Renovable (MHR) en el total de monómeros hidroxilados empleados como materias primas en la síntesis de la resina de poliéster. En el segundo DOE, se evaluó la interacción entre la proporción de PLA y la relación de insaturación de la resina, definida como la relación entre equivalentes de ácidos insaturados y equivalentes de ácidos saturados. Es posible sustituir el PLA por lactida en la formulación, logrando resultados similares. En la Figura 1 se presentan gráficamente los diseños de experimentos considerados.

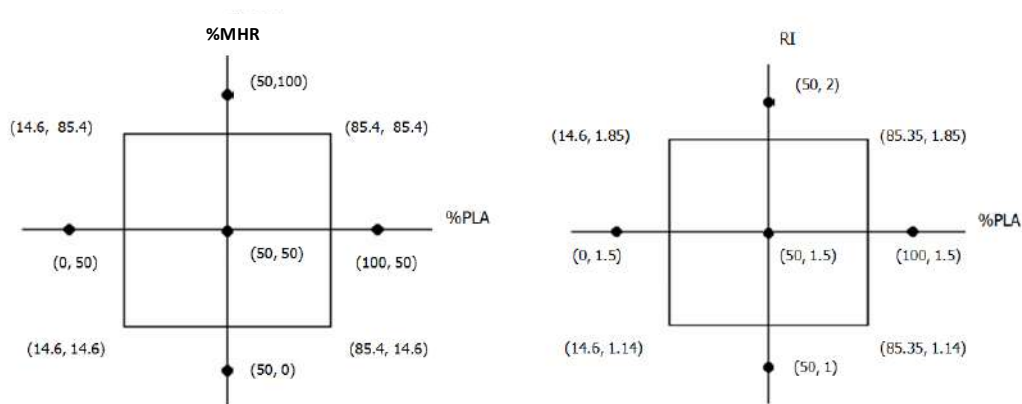


Figura 1. Representación gráfica de los DOE considerados. Izquierda: DOE #1 Interacción entre el contenido de PLA y Monómero Hidroxilado Renovable (MHR). Derecha: DOE #2 Interacción entre el contenido de PLA y la relación de insaturación (RI) de la resina.

3 RESULTADOS

Los resultados obtenidos fueron analizados empleando la metodología de Superficie de Respuesta con modelos cuadráticos, usando el software Minitab® 16. Las variables de respuesta más relevantes del DOE # 1 se resumen en la Figura 2, en tanto que las correspondientes al DOE # 2 se presentan en la Figura 3. Se incluyen aquí únicamente la viscosidad como propiedad físico-química relevante de la resina sin curar, y la dureza como propiedad mecánica relevante de la resina curada.

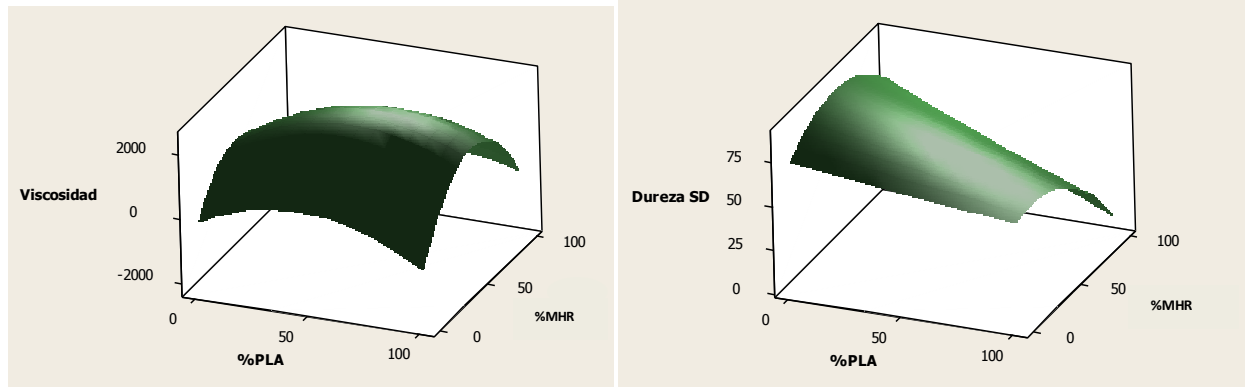


Figura 2. Principales resultados obtenidos en el DOE # 1. Variables de respuesta: Viscosidad en cP (izquierda) y Dureza Shore D (derecha).

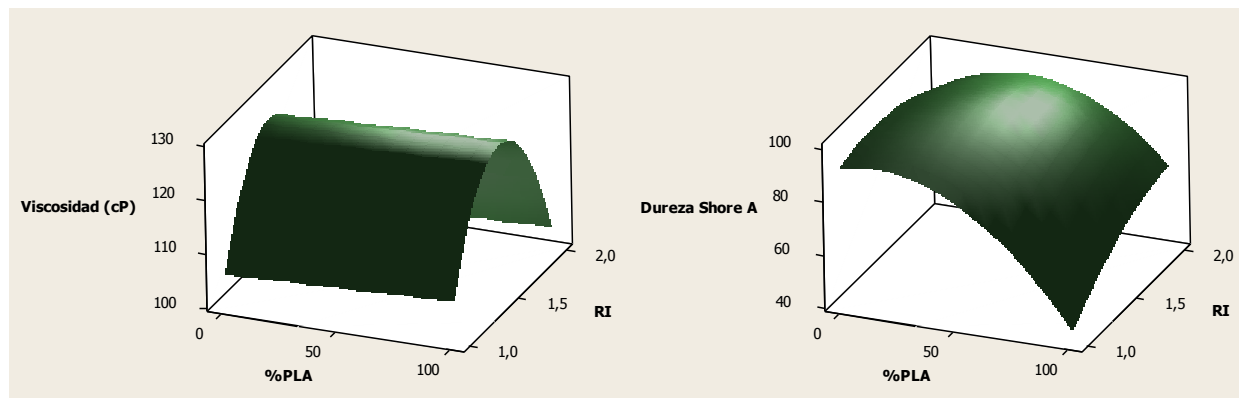


Figura 3. Principales resultados obtenidos en el DOE # 2. Variables de respuesta: Viscosidad en cP (izquierda) y Dureza Shore A (derecha).

Una de las resinas con alto contenido de material renovable fue evaluada siguiendo la metodología PAS 2050 para determinación de huella de carbono. El valor obtenido de huella de carbono para esta resina fue de 2.8 kg CO₂/kg resina, un valor inferior a otros reportados en la literatura para resinas sin incorporación de material renovable, el cual se encuentra entre 4.2 y 7.5 kg CO₂/kg de resina [11].

4 CONCLUSIONES

Es posible obtener resinas de poliéster insaturado de baja viscosidad (<1000 cP), y durezas moderadas (50-75 Shore D), incorporando hasta un 50% de equivalentes hidroxilos de origen renovable, y hasta un 25% del total de polímero reciclado proveniente del PLA, un biopolímero renovable/biodegradable. El 75% restante del polímero reciclado proviene del PET. Se espera que este contenido de PLA en la resina proporcione un carácter parcialmente biodegradable al material, evaluación que se encuentra actualmente en curso. La incorporación de altas cantidades de PLA en la formulación reducen la dureza del material una vez curado, lo cual es una evidencia clara de la incorporación de este termoplástico de baja temperatura de transición vítrea (~60°C)

en la resina. Un aumento en la relación de insaturación de este tipo de resina permite mejorar la dureza del material sin afectar significativamente su viscosidad. Los resultados obtenidos sugieren que estas resinas podrían ser empleadas en aplicaciones donde se requiera alta flexibilidad, adherencia y resistencia a impactos, por ejemplo, como modificadores flexibilizantes para las resinas convencionales, y como adhesivos.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este trabajo a Andercol S.A. y a Colciencias por su apoyo a través del proyecto 36559 de la convocatoria 548 del 2012 de beneficios tributarios.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Olah, G. A., Goepfert, A., Prakash, G. K. S. "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy". Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
2. Yu, L., Dean, K., Li, L. "Polymer blends and composites from renewable resources". *Progress in Polymer Science*, 31(6), 576–602, 2006.
3. Raqueza, J.-M., Deléglisea, M., Lacrampea, M.-F., Krawczaka, P. "Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: A critical review". *Progress in Polymer Science*, 35, 487–509, 2010.
4. Raston C. "Renewables and green chemistry". *Green Chem.*, 7, 57–157, 2005.
5. Jenck J.F., Agterberg F., Droescher M.J. "Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects". *Green Chem.* 6, 544–556, 2004.
6. Frattini S. "Demand is increasing for renewable resourced resins". *JEC Composites Mag.* 45(38), 32–33, 2008.
7. Smith, P.B., Payne, G.F. "The Emergence of Renewable and Sustainable Polymers". American Chemical Society, March 12, 2011.
8. Stewart R. "Going green: eco-friendly materials and recycling on growth paths". *Plastics Eng.* 64(1), 16–23, 2008.
9. Kaplan D.L. "Biopolymers from renewable resources". New York, Springer, 1998.
10. Lindblad, M.S., Liu, Y., Albertsson, A.C., Ranucci, E., Karlsson, S. "Polymers from Renewable Resources", *Advances in Polymer Science* 157, Berlin, Springer-Verlag, 2002.
11. McCarthy, T. "Next generation infusion resin for wind turbine blades", 2010 Wind Turbine Blade Workshop, Albuquerque, 2010.