

Blai Mateu Prieto

**Estudi d'optimització i escalat de la preparació d'una dispersió
aquosa de poliuretà**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pel Dr. Xavier Mateos

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2015

Abstract

Different experimental procedures have been tested to prepare aqueous polyurethane dispersions. This procedure has been optimized and scaled for a particular dispersion with good adhesive properties. This will be further synthesized in the reactor plant. These results show that the best procedure is the pre-polymer addition into the water mixture with t, carrying out the extension as the last step, at 300rpm and scaling of production has been carried out starting with 2Kg of dispersion, following with 5Kg and finally with 13Kg. The reactor plant set-up limits the procedure because its agitator can stir at low agitation speeds, thus the possibility to follow the optimized procedure has been studied.

Índex

1. Objectiu	pàgina 4
2. Introducció	pàgina 4
3. Fonaments	pàgina 5
3.1. Els poliuretans	pàgina 5
3.1.1. Polioli	pàgina 6
3.1.2. Isocianat	pàgina 6
3.2. Dispersions de poliuretà	pàgina 8
3.2.1. Extensors de cadena	pàgina 11
3.2.2. Catalitzador	pàgina 12
3.2.3. Emulsionant	pàgina 13
3.2.4. Medi o fase dispersant	pàgina 15
3.3. Metodologia en la preparació de les dispersions aquoses de poliuretà.....	pàgina 15
4. Procediment experimental	pàgina 17
4.1. Mètodes d'optimització en la preparació de la dispersió aquosa de poliuretà	pàgina 18
4.2. Escalat del procés de la preparació de la dispersió aquosa de poliuretà	pàgina 25
4.3. Tècniques experimentals de caracterització del prepolímer i de la dispersió	pàgina 29
4.3.1. Determinació d'isocianat lliure	pàgina 29
4.3.2. Contingut en sòlids	pàgina 31
4.3.3. Determinació de la viscositat Brookfield..	pàgina 31
4.3.4. Assaig d'adhesió	pàgina 31
5. Resultats i discussió	pàgina 34
6. Conclusions	pàgina 42
7. Bibliografia	pàgina 43

1. Objectius

Els objectius de la part experimental d'aquest treball són dos: En primer lloc, optimitzar el mètode de preparació de dispersions aquoses de poliuretà amb propietats adhesives i en segon lloc, fer el seu escalat en producció des del laboratori fins a planta.

Paral·lelament a aquests dos objectius clarament experimentals, amb la realització del treball pretenc adquirir coneixements sobre el camp de treball de l'empresa, treballar en equip, saber adaptar-me a noves situacions i, en la mesura del possible aplicant els coneixements que tinc, resoldre els diferents problemes que sorgeixin durant la realització del treball.

2. Introducció

Aquest treball s'ha realitzat a l'empresa química PLASFI, S.A., al laboratori de l'empresa sota la supervisió de 2 químics. Està situada a Santa Coloma de Queralt, Tarragona, Espanya i és una empresa especialitzada en poliuretà.

L'empresa PLASFI, S.A. no ha acceptat firmar l'acord de confidencialitat amb la Universitat Rovira i Virgili, i per tant, durant el treball es manté l'anonimat dels productes utilitzats. Aquests productes s'anomenen de manera genèrica.

Els fonaments de la química dels poliuretans van ser establerts a Alemanya el 1937 per Otto Bayer i els seus col·laboradors. Des d'aquell moment, els poliuretans s'han utilitzat en una gran varietat de formes i aplicacions, com per exemple escumes flexibles, espumes rígides, elastòmers, recobriments flexibles i rígids i adhesius.

En el camp dels adhesius, els poliuretans juguen un paper fonamental ja que presenten bones característiques i, per tant, aplicacions en diversos sectors industrials, com pot ser en la indústria dels automòbils, la dels mobles, la del calçat, etc.

Els adhesius de poliuretà es van introduir a la indústria a mitjans dels anys 60. En aquell moment, l'únic adhesiu utilitzat era el policloroprè. L'evolució de la tecnologia i el descobriment de nous materials (PVC, cautxú termoplàstic, materials escumats, etc.) va posar de manifest la insuficiència d'aquest

adhesiu, ja que presentava incompatibilitats amb els additius d'aquests nous materials. Tot el contrari, els adhesius de poliuretà no presentaven aquestes limitacions i és per això que mica en mica van anar substituint els adhesius de policloroprè.

Tot i això, els adhesius de poliuretà en base dissolvent orgànic (els més utilitzats fins fa pocs anys per la facilitat de la seva producció) comporten una sèrie de riscos, entre els quals destaquen les seves repercussions mediambientals i els efectes perjudicials per la salut humana com a conseqüència de la perillositat dels dissolvents orgànics utilitzats en la seva formulació, el que obliga a prendre precaucions durant la seva utilització.

És per això, que la tendència actual es centra en l'eliminació o substitució dels adhesius en base dissolvent orgànic; i és quan apareixen els adhesius en base aquosa, els quals són la principal alternativa.

Per totes aquestes raons, en els últims anys hi ha hagut un augment considerable en l'interès pel coneixement científic i tècnic de les dispersions aquoses de poliuretà.

3. Fonaments

3.1. Els poliuretans

Els poliuretans són polímers que s'obtenen mitjançant la reacció de condensació entre un poliol i un isocianat, el qual forma un grup uretà, representat a la figura 1.

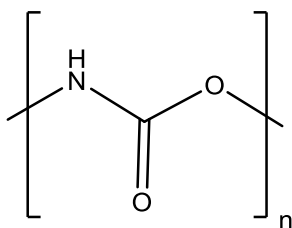


Figura 1. Representació de l'estructura química del grup uretà.

Els poliuretans es classifiquen en dos grups, definits per la seva estructura química i pel seu comportament en front a la temperatura [1]:

- Els poliuretans termoestables són els que es degraden, en front a un augment de temperatura, abans de fluir, ja que tenen una estructura molt reticulada. Els poliuretans termoestables més habituals són les espumes.
- Els poliuretans termoplàstics són els que flueixen abans de degradar-se en front a un augment de temperatura. Els poliuretans termoplàstics més habituals són els elastòmers i els adhesius, etc., utilitzats principalment en l'indústria de la construcció i del moble.

Tal i com s'ha dit anteriorment, els dos components principals del poliuretà són el polioli i l'isocianat:

3.1.1. Polioli

És el component principal dels poliuretans. Els utilitzats en la fabricació dels poliuretans són els diols, de pes molecular aproximadament entre 400 g/mol i 2000 g/mol. Els poliols conformen l'anomenat segment flexible o segment tou de la cadena polimèrica. Comercialment es presenten com una mescla de diferents diols (diferents pesos moleculars, diferent reactivitat i diferent funcionalitat) per obtenir diferents característiques.

Els poliols més utilitzats són els polièsters i els polièters ja que són els que donen més bones propietats mecàniques, com poden ser duresa, elasticitat, resistència als canvis climatològics, etc.



Figura 2. Representació de l'estructura química d'un polioli-polièster i d'un polioli-polièter.

3.1.2. Isocianat

És el segon component principal dels poliuretans. Aquest segon component conté grups isocianats (-NCO) que són els que reaccionen amb els grups hidroxils dels poliols gràcies a que el carboni del grup isocianat és molt electròfil. Els isocianats més utilitzats són:

- Diisocianat de difenilmetà (MDI): És l'isocianat més utilitzat en poliuretà i és aromàtic. Existeixen 3 formes isomèriques diferents: 2,2-MDI, 2,4-MDI i 4,4-MDI, representades a la figura 3. Al ser aromàtic, té una reactivitat major que els isocianats alifàtics, produint reaccions fortament exotèrmiques. Com la majoria dels isocianats, és tòxic.

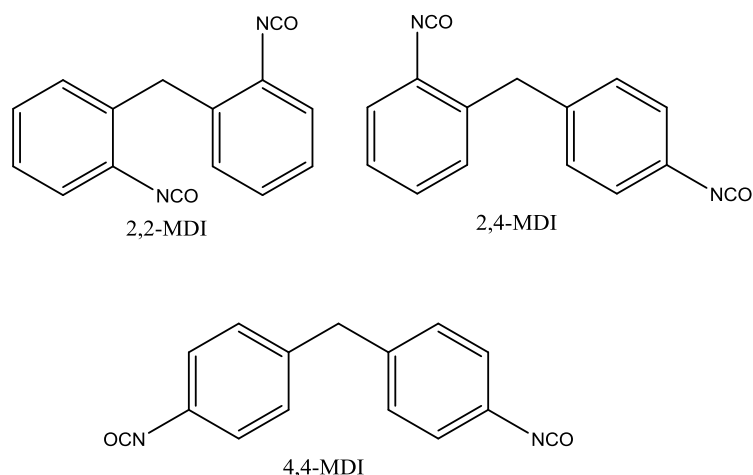


Figura 3. Representació de l'estructura química dels isòmers del MDI.

- Diisocianat de toluè (TDI): És un isocianat aromàtic com l'MDI, tal com mostra la figura 4, i també és tòxic, però no tant utilitzat ja que el TDI és més volàtil i, per tant, més tòxic. Té varis isòmers estructurals, però els més utilitzats són el 2,4-TDI i el 2,6-TDI.

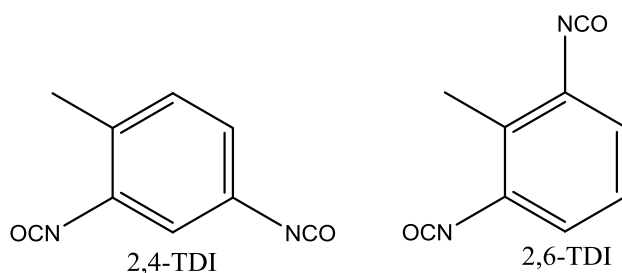


Figura 4. Representació de l'estructura química dels principals isòmers del TDI.

- Diisocianat d'isoforona (IPDI): És un isocianat alifàtic, tal com mostra la figura 5. És menys reactiu que l'MDI i el TDI ja que no és aromàtic i és per això que normalment es necessiten catalitzadors. [2]

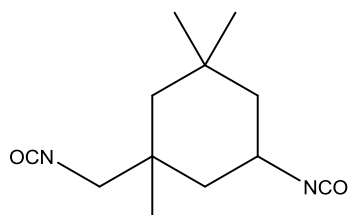


Figura 5. Representació de l'estructura química del IPDI.

3.2. Les dispersions de poliuretà

Les dispersions de poliuretà consisteixen en la dissolució del poliuretà en un líquid, el qual dóna noves i diverses aplicacions. Existeixen dos mètodes per tal de dissoldre el poliuretà, un mètode utilitzant dissolvents orgànics com a dissolvents (generalment s'utilitza acetona o metiletilcetona) i l'altre mètode utilitzant aigua com a dissolvent. Com ja s'ha comentat abans, la tendència de les dispersions de poliuretà és eliminar aquests dissolvents orgànics i substituir-los per aigua.

Com s'ha mencionat anteriorment, un dels objectius d'aquest treball és estudiar les dispersions de poliuretà en base aigua, les quals són un sistema binari col·loïdal (sistema format per dos fases), on les partícules de poliuretà es dispersen en aigua.

Per a poder dispersar aquestes partícules de poliuretà en aigua, les quals a priori no són miscibles, es necessita una substància que ajudi a fer miscible aquesta mescla anomenada emulsionant. En el cas de les dispersions de poliuretà, l'emulsionant més utilitzat és l'àcid 2,2-di(hidroximetil)propionic (DMPA), el qual conté un grup àcid carboxílic i un glicol tal com mostra la figura 6.

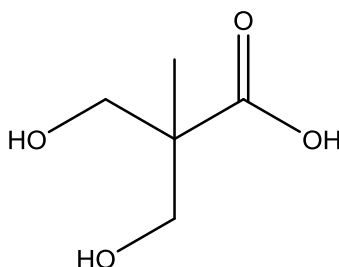


Figura 6. Representació de l'estructura química de l'àcid 2,2-di(hidroximetil)propionic (DMPA).

Aquesta estructura química permet incorporar un grup de fàcil manipulació a l'estructura del poliuretà per tal de poder ser dispersat en aigua. Per poder-ho dispersar, s'ha de formar la sal corresponent, la qual es pot aconseguir amb una base. Un cop la sal està formada, ja es pot fer la dispersió en aigua. Finalment, s'hi afegeix un extensor de cadena per tal d'unir els extrems de les cadenes de poliuretà de pes molecular baix per aconseguir un poliuretà de pes molecular alt, el qual dóna més bones propietats mecàniques.

Per tant, la preparació d'una dispersió de poliuretà en base aigua comporta 4 passos, representats a la figura 7:

- Formació del prepolímer: Es fa reaccionar una mescla de poliols (normalment un poliols de pes molecular alt, un poliols de pes molecular baix i l'emulsionant) amb l'isocianat per sintetitzar el prepolímer desitjat.
- Neutralització de l'àcid carboxílic: Mitjançant una base es forma la sal corresponent per poder dispersar el prepolímer en aigua.
- Dispersió: Formació de l'emulsió en mesclar l'aigua i la sal del prepolímer.
- Extensió de cadena: Unió dels extrems de cadena de poliuretà de pes molecular baix per formar-ne un de pes molecular més elevat.

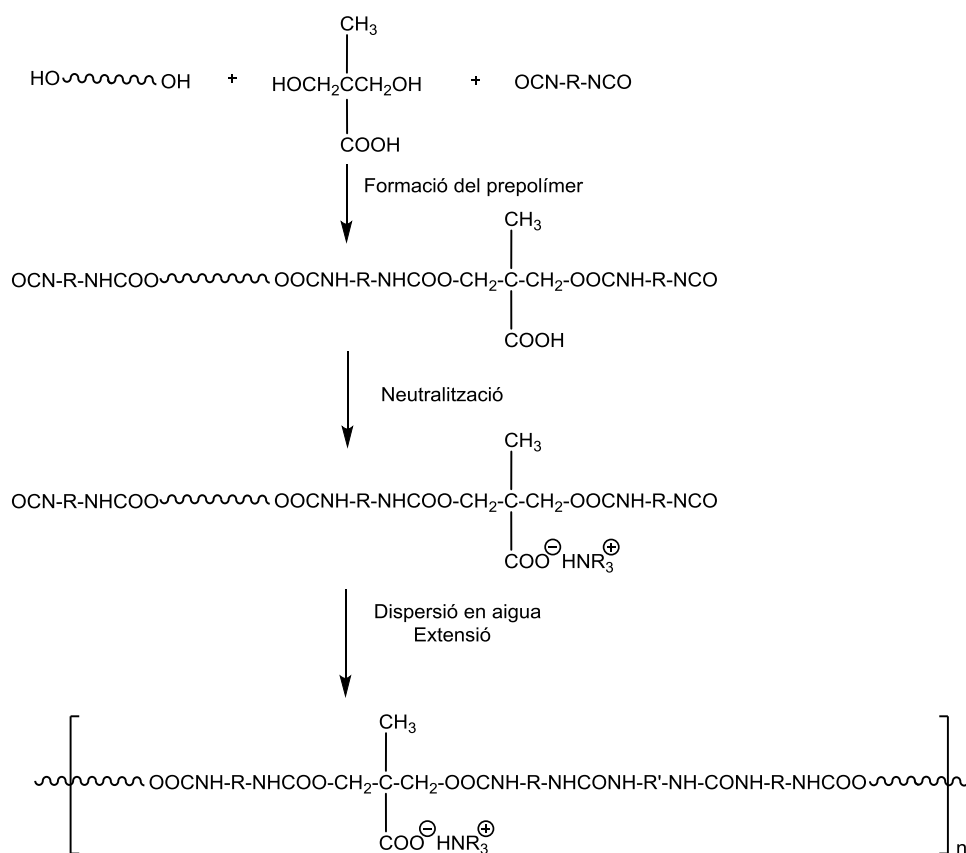


Figura 7. Seqüència general per a la preparació d'una dispersió aquosa de poliuretà.

Durant aquest procés de preparació de les dispersions aquoses de poliuretà, s'ha de tenir en compte totes les possible reaccions del grup isocianat amb altres grups presents [3]. Els isocianats poden reaccionar amb alcohols, àcids carboxílics, aigua, uretans i urees per formar diferents subproductes, els quals es mostren a la figura 8. En el procés de preparació dels poliuretans, la reacció més important del grup isocianat és l'addició d'alcohols per formar el grup uretà. Tot i això, l'aigua residual dels reactius o l'aigua utilitzada per a fer la dispersió pot reaccionar amb el grup isocianat i formar àcids carbàmics que, al ser inestables, descomponen formant diòxid de carboni i amines, les quals són més reactives que els grups hidroxils en front al grup isocianat i formen grups urea. El grup isocianat també pot reaccionar amb àcids carboxílics produint anhidrid, el qual és inestable i es descompon formant una amida i diòxid de carboni.

En general, els àcids carboxílics són menys reactius amb els grups isocianat que els alcohol i l'aigua, i l'ordre de reactivitat del grup isocianat seguiria el següent ordre: amina>alcohol>aigua>àcid carboxílic>>uretà/urea (d'acord amb la nucleofilitat dels diferents grups que reaccionen amb l'isocianat).

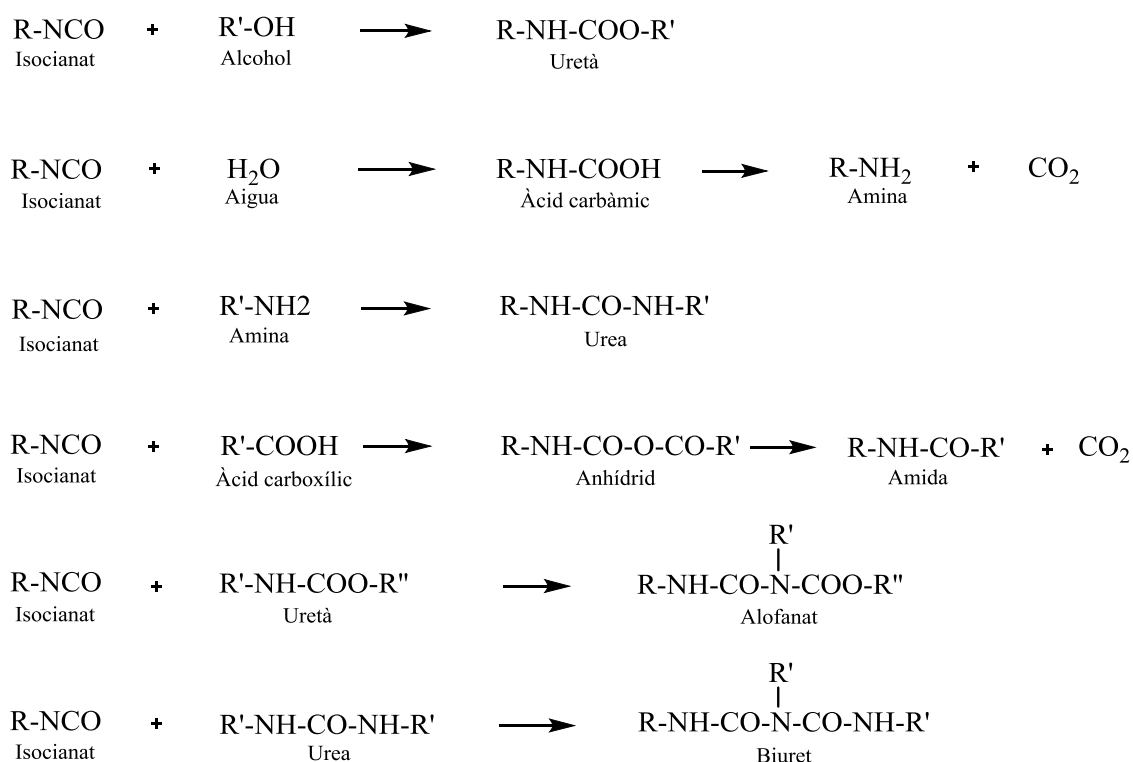


Figura 8. Possibles reaccions químiques que pot donar el del grup isocianat.

La preparació de les dispersions aquoses de poliuretà requereixen una sèrie de components, els quals depenent de la seva estructura química i de la seva composició donaran diferents propietats a la dispersió.

3.2.1. Extensors de cadena

Són compostos que allarguen la cadena polimèrica. Poden ser diols o diamines, els més coneguts són el 1,4-butanodiol i l'etilendiamina. Aquests compostos actuen unint cadenes lineals d'uretans de pesos moleculars baixos per formar una cadena de pes molecular molt més elevat, tal com mostra la figura 9: [4]

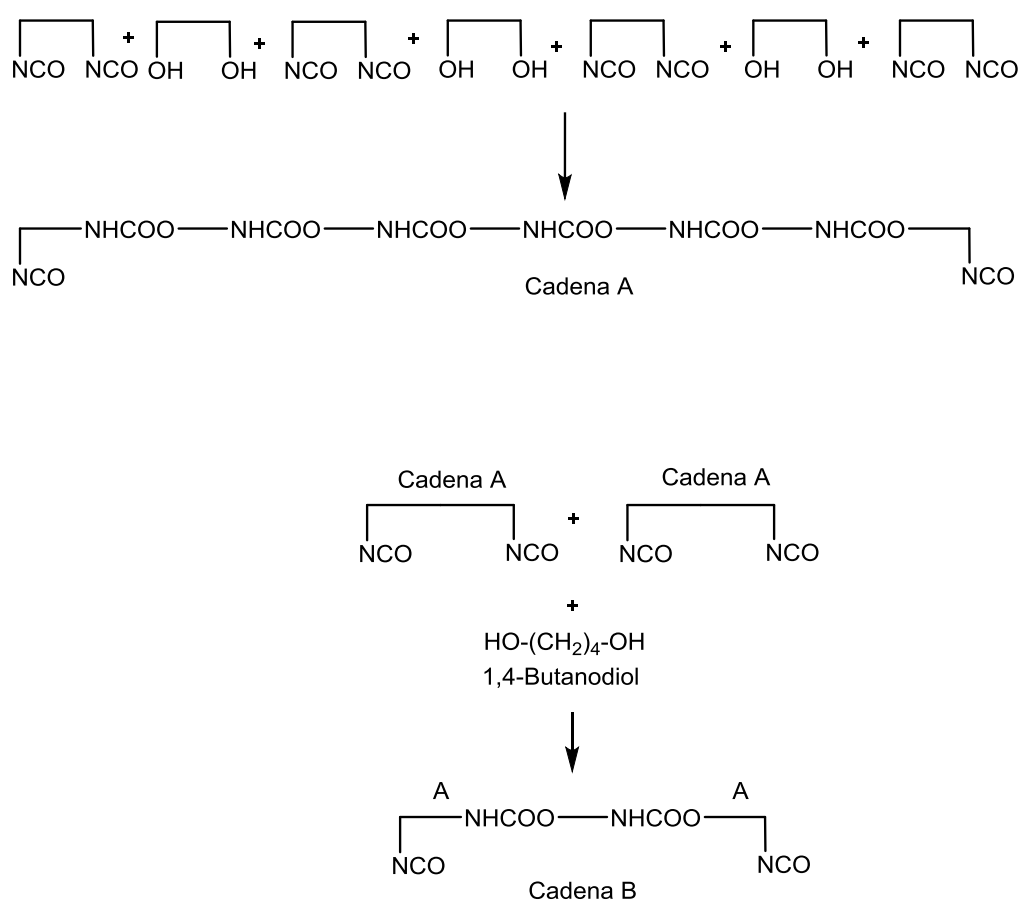


Figura 9. Esquema general de l'extensió de cadena.

Els extensors de cadena més utilitzats en les dispersions de poliuretà són les diamines, ja que presenten una reactivitat més alta amb el grup isocianat que no pas els diols (reacció que competeix amb la reacció dels grups isocianat amb l'aigua). És per això, que si s'utilitzen diols com a extensors de cadena l'etapa d'extensió de cadena s'ha de fer abans de l'etapa de dispersió.

3.2.2. Catalitzadors

En la preparació de poliuretans es poden utilitzar dos tipus de catalitzadors:

- Complexos organometàl·lics d'estany, bismut, mercuri, ferro i coure.
- Amines terciàries, per exemple la trietilamina o la trietilenamina.

En els dos casos, l'activitat catalítica és una combinació dels efectes electrònics i estèrics. L'efecte electrònic recau en la facilitat que té el catalitzador en donar o acceptar electrons. És per això, que com més fort sigui el comportament bàsic de les amines terciàries més poder catalític tindran. En el cas dels complexos organometàl·lics, els reactius es poden coordinar al metall, activant enllaços i aproximant els reactius entre ells.

A més a més d'augmentar la velocitat de reacció, els catalitzadors poden modificar l'ordre de reactivitat dels reactius. Per exemple, les amines terciàries catalitzen tant la reacció del grup isocianat amb el grup hidroxil, però també catalitza la reacció del grup isocianat amb l'aigua. Tot i això, els complexos organometàl·lics són més selectius en la catàlisi del grup isocianat amb el grup hidroxil.

El complex organometàl·lic més utilitzat és el *dilaurat de dibutilestany* (DBTDLSn), amb l'estructura representada a la figura 10.

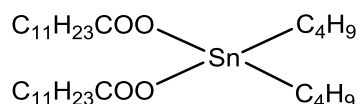


Figura 10. Estructura química del DBTDLSn.

El seu cicle catalític segueix l'esquema representat a la figura 11. [5]

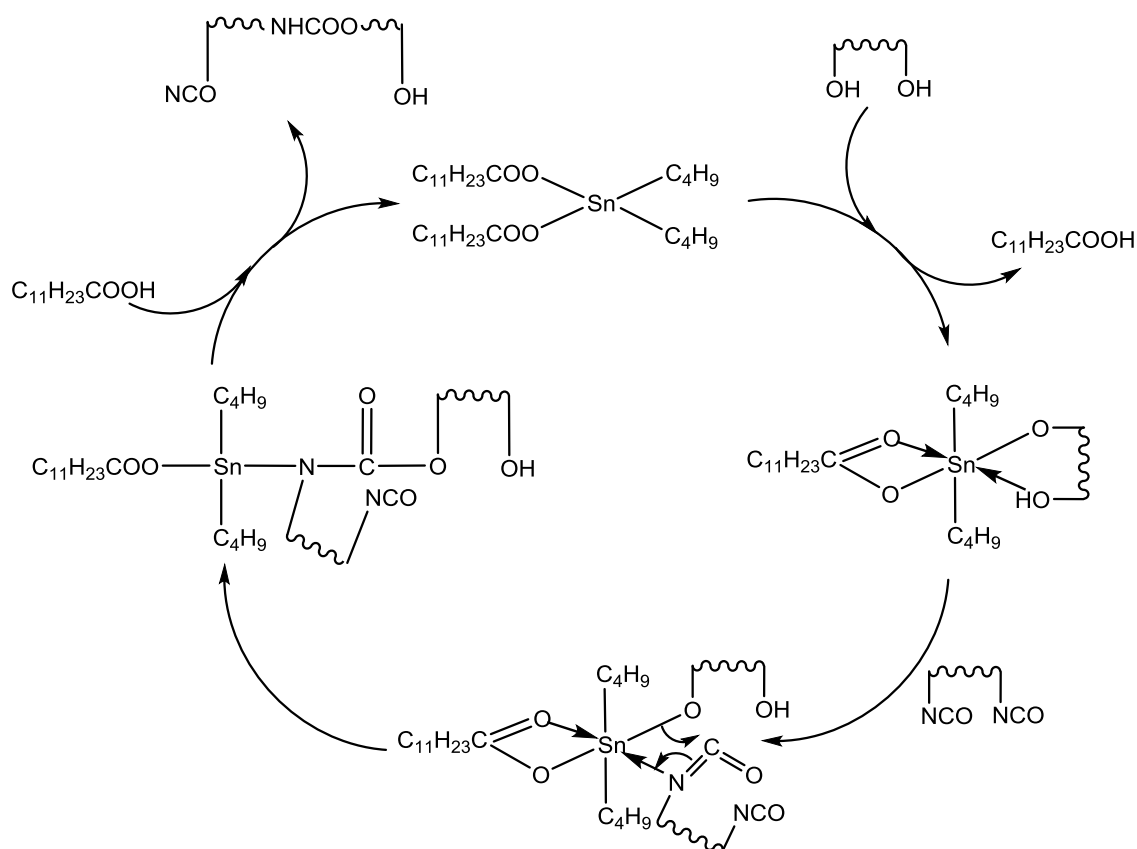


Figura 11. Cicle catalític del catalitzador DBTDLSn en la reacció de formació del poliuretà.

La primera etapa del cicle catalític és la coordinació dels grups hidroxils del poliòl amb el catalitzador, provocant la sortida d'un dels dos àcids dodecanoics i el pas de número de coordinació 4 a 6 del centre metàl·lic. Seguidament, el diisocianat també s'hi coordina a través del nitrogen, provocant la descoordinació d'un dels grups hidroxils. A continuació, es produeix una deslocalització d'electrons, en la qual l'oxigen del grup hidroxil es descoordina i forma l'enllaç amb el carboni carboxílic del grup isocianat. En aquesta deslocalització, el centre metàl·lic torna al número de coordinació inicial, 4 i es forma el grup uretà. Finalment, l'entrada de l'àcid dodecanoic format a la primera etapa del cicle provoca la sortida de l'uretà i la regeneració del catalitzador.

3.2.3. Emulsionants

Per a la preparació de dispersions aquoses de poliuretà, és necessari la presència d'un emulsionant. Els emulsionants es caracteritzen per tenir un grup hidrofílic (afinitat per l'aigua) i un grup hidrofòbic (que repel·l l'aigua), figura 12. Els emulsionants són agents superficials tensioactius que, gràcies a que tenen

un grup hidrofílic i un grup hidrofòbic, ajuden a fer miscible una mescla de dos components que inicialment són immiscibles.

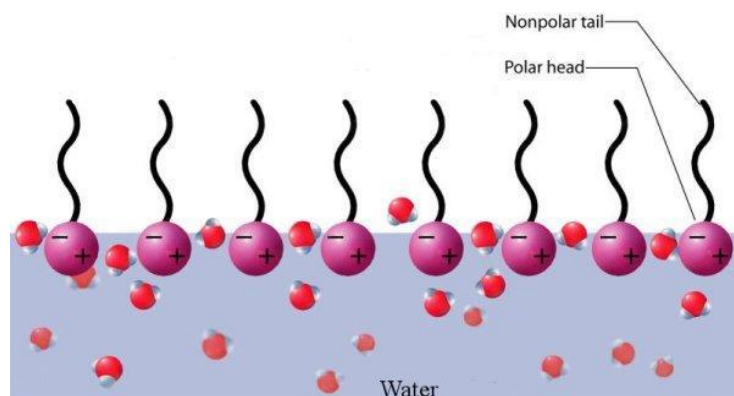


Figura 12. Molècules emulsionants en aigua.

Les dispersions es poden preparar addicionant emulsionant extern o emulsionant intern (introduint monòmers hidrofílics), els quals presenten millors propietats en quant a estabilitat i propietats finals de la dispersió.

Els grups hidrofílics que existeixen són: [6]

- Aniònic: Introducció de grups carboxilat o sulfonat, figura 13. Per fer-ho, part del poliòl es substitueix per un poliòl que contingui grups carboxilats o sulfonats. En el cas de l'utilització de grups ionitzables aniònics, com un àcid carboxílic, es requereix una base adequada per la neutralització d'aquest grup.

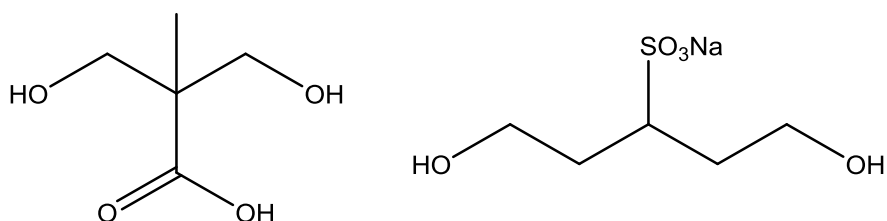


Figura 13. Emulsionants aniònics

- Catiònic: Introducció d'amines terciàries protonades o alquilades, figura 14. Per fer-ho, s'utilitza un monòmer que contingui amines terciàries. Tot seguit, es creen els centres iònics mitjançant la protonació amb àcids forts o per quaternització de l'amina a través de l'alquilació.

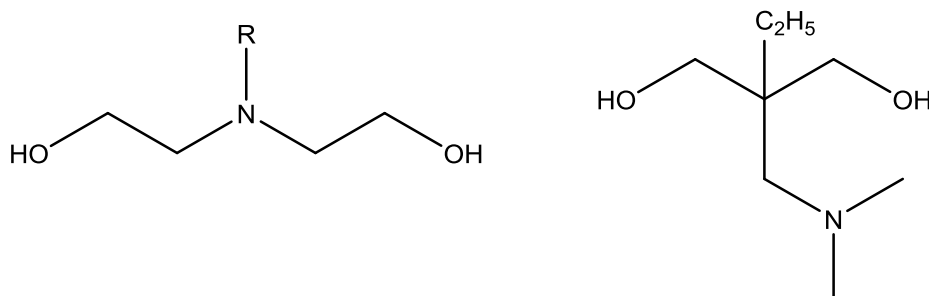


Figura 14. Emulsionants catiónics

- No-iònic: No contenen grups ionitzables, i per tant no es dissocien en aigua com a ions, sinó a través d'interaccions dipol-dipol. La part polar normalment és un grup alcohol o un grup èter, figura 15.

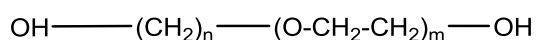


Figura 15. Emulsionants no-iònics.

3.2.4. Medi o fase dispersant

En les dispersions de poliuretà, la fase dispersant és l'aigua. S'ha d'evitar la presència d'electròlits degut a la baixa estabilitat que presenten les dispersions. Un contingut alt d'electròlits en l'aigua pot causar la coagulació, provocant la formació de grumolls en la dispersió. Per aquesta raó, es recomana fer servir aigua desionitzada en les dispersions.

3.3. Metodologia en la preparació de les dispersions aquoses de poliuretà

Tal com s'ha comentat anteriorment, la preparació de les dispersions de poliuretà consta de 4 passos: formació del prepolímer, neutralització de l'emulsionant intern, dispersió en aigua i extensió de cadena. A la bibliografia consultada ([7], [8] i [9]) s'han documentat diferents mètodes per a la preparació de les dispersions aquoses de poliuretà. Algun mètode realitzava la dispersió afegint el prepolímer sobre una dissolució aquosa amb el neutralitzador, altres afegien la dissolució aquosa sobre el prepolímer, altres realitzaven primer l'extensió de cadena i posteriorment la neutralització de

l'emulsionant intern i la dispersió en aigua; i altres realitzaven l'etapa de neutralització, de dispersió i d'extensió simultàniament.

Els reactius utilitzats en aquest treball han sigut:

- Poliol de pes molecular alt.
- Poliol de pes molecular baix.
- Isocianat: S'ha utilitzat un isocianat alifàtic.
- Emulsionant: S'ha utilitzat un emulsionant intern iònic i també s'ha utilitzat emulsionant intern no-iònic.
- Agent neutralitzador: S'ha utilitzat una base.
- Extensor de cadena: S'ha utilitzat una diamina.
- Aigua: S'ha utilitzat aigua destil·lada.
- Antiespumant: S'ha utilitzat un antiespumant comercial.
- Espessidor: S'ha utilitzat un espessidor comercial.
- Dibutilamina: de puresa 99%.
- Toluè.
- Isopropanol.

Tots els reactius utilitzats s'han fet servir sota les recomanacions de les fitxes de seguretat de cada producte, sempre utilitzant bata, ulleres de seguretat i guants.

4. Procediment experimental

El procediment experimental d'aquest treball consta de dues parts, la primera és l'optimització de la metodologia per a preparar una dispersió aquosa de poliuretà (la fórmula de la qual ve fixada per l'empresa) i la segona part consisteix en fer l'escalat del procés de preparació de la dispersió aquosa de poliuretà.

Durant tot el procediment experimental, s'ha utilitzat la mateixa fórmula, on:

- La relació NCO/OH és de 2:



On:

A és l'emulsionant intern.

X és el poliol de pes molecular elevat.

Y és el poliol de pes molecular baix.

B és l'isocianat.

$$\text{Relació NCO/OH} = \frac{n^{\circ} \text{ grups NCO en el prepolímer}}{n^{\circ} \text{ grups OH en el prepolímer}} = \frac{12}{6} = 2$$

- La quantitat d'isocianat lliure en el prepolímer és de 6.08%:

$$\% \text{NCO} = \frac{(n^{\circ} \text{ eq isocianat} - (n^{\circ} \text{ eq isocianat} + n^{\circ} \text{ eq poliol X} + n^{\circ} \text{ eq poliol Y})) \times \text{P eq grup NCO}}{\text{g prepolímer}} \times 100 = \mathbf{6.08\% \text{ NCO lliure}}$$

- El grau de neutralització de l'emulsionant intern iònic és del 100%, és a dir, es neutralitza completament l'emulsionant intern iònic. En el cas de la fórmula ja establerta per l'empresa, suposem que s'hi afegeixen 10g d'emulsionant intern iònic:

$$10\text{g emulsionant} \times \frac{1 \text{ mol emulsionant}}{\text{Xg emulsionant}} \times \frac{1 \text{ mol neutralitzador}}{1 \text{ mol emulsionant}} \times \frac{\text{Yg neutralitzador}}{1 \text{ mol neutralitzador}} = \mathbf{9 \text{ g neutralitzador}}$$

- El grau d'extensió de la cadena polimèrica és del 100%, és a dir, s'acaben unint tots els extrems de poliuretà per formar una única molècula de poliuretà. En el cas de la fórmula ja establerta per l'empresa, el contingut d'isocianat lliure del poliuretà abans d'estendre la cadena és del 6.08%, per tant:

$$\begin{aligned} \text{n}^{\circ}\text{eq extensor} &= \text{n}^{\circ}\text{eq NCO lliure} = \text{Pes NCO lliure} / \text{Pes eq NCO} = \\ ((\% \text{NCO lliure} / 100) \times \text{Pes total prepolímer}) / \text{Pes eq NCO} &= \mathbf{n^{\circ} eq extensor} \\ \text{n}^{\circ}\text{eq extensor} \times \text{Pes eq extensor} &= \mathbf{\text{quantitat d'extensor a addicionar}} \end{aligned}$$

- La relació (en grams) que s'utilitza per dissoldre l'extensor és 1:2 (extensor:aigua).

- Un cop s'han realitzat totes les etapes, sempre es deixa agitant la dispersió a una velocitat de 300rpm durant almenys 1 hora per tal de que s'acabi de dur a terme l'extensió de cadena satisfactòriament.

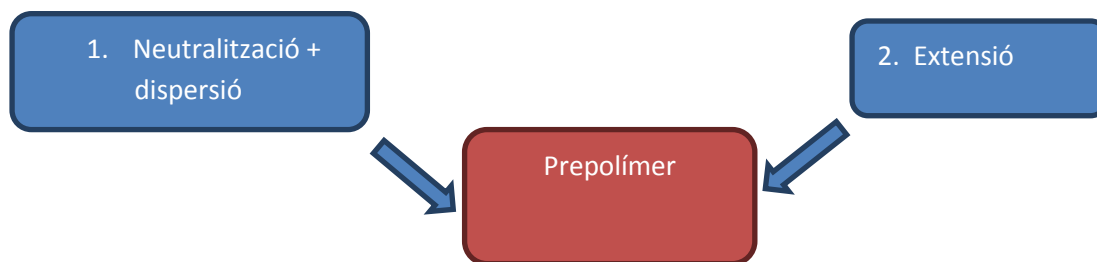
4.1. Mètodes d'optimització en la preparació de la dispersió aquosa de poliuretà

Com ja s'ha comentat, un dels objectius d'aquest treball és l'optimització en la preparació d'una dispersió aquosa de poliuretà, la fórmula de la qual ja ve fixada per l'empresa.

Per tal de poder fer aquesta optimització, es va buscar a la bibliografia diferents mètodes per a fer una dispersió aquosa de poliuretà. Es van trobar diferents mètodes per a la preparació de les dispersions aquoses de poliuretà i tots ells es van provar al laboratori per saber quin és el mètode que millor s'adapta a la fórmula fixada.

4.1.1. Mètode 1

El primer mètode provat és l'addició del prepolímer sobre aigua seguint la següent seqüència: preparació del prepolímer, neutralització de l'emulsionant intern iònic, dispersió del prepolímer en aigua i finalment, l'extensió de la cadena. Es fan els càlculs per obtenir 2Kg de dispersió.



Per a la formació del prepolímer, es va utilitzar el muntatge que es mostra a la figura 16, el qual consta d'un reactor de vidre de 2L, amb 4 boques laterals i una boca central a la part superior. El reactor estava introduït en una manta calefactora amb la qual es podia controlar la temperatura. A través de la boca central, hi passava una vareta metàl·lica connectada a un agitador de velocitat regulable (40-2000rpm) model Heidolph RZR 2102. La vareta metàl·lica utilitzada té la forma de mitja circumferència, tal com mostra la figura 17.



Figura 16. Dispositiu experimental utilitzat en la preparació de les dispersions de poliuretà.



Figura 17. Vareta metàl·lica agitadora en forma de mitja circumferència.

Per una de les boques del reactor, s'hi introdueix la sonda tèrmica connectada a la manta calefactora. Per una altra boca del reactor, s'hi introdueix el corrent de nitrogen sec. En el reactor, s'hi introdueix la quantitat calculada tant de poliol de pes molecular elevat com de pes molecular baix i la quantitat d'emulsionant intern, s'agita la mescla a 150 rpm i es calenta a 80°C durant 1 hora amb corrent de N₂ per tal de solubilitzar l'emulsionant intern iònic. Seguidament, s'hi afegeix cautelosament la quantitat necessària d'isocianat, tenint molta cura (ja que la reacció entre el grup isocianat i el grup hidroxil és una reacció bastant exotèrmica) que la temperatura no superi els 90°C per tal d'evitar reaccions secundàries no desitjables (principalment la reacció de l'isocianat amb possibles restes d'aigua i la reacció de l'isocianat amb els possibles grups de l'emulsionant intern). Es manté la temperatura als 85°C durant 1 hora i s'hi afegeix el catalitzador i es continua mantenint la temperatura als 85°C. La síntesi del prepolímer acaba quan s'aconsegueix el percentatge d'isocianat lliure desitjat (determinat pel mètode de valoració amb dibutilamina) i la viscositat desitjada (mesurada amb el viscosímetre Brookfield Cap 2000). El percentatge d'isocianat lliure desitjat és entre 5,95% i 6,2%; i la viscositat és entre 8500Pa/s i 12300Pa/s. Un cop el prepolímer adquireix l'isocianat lliure i la viscositat desitjada, es refreda fins a uns 50-60°C, depenent de la viscositat del mateix ja que si el prepolímer és molt viscoso dificulta molt l'agitació i per tant l'etapa de dispersió. Si la neutralització i la dispersió no es fan de seguida, s'ha de refredar el prepolímer fins a 25°C per minimitzar la reacció entre els grups isocianat lliure i l'aigua.

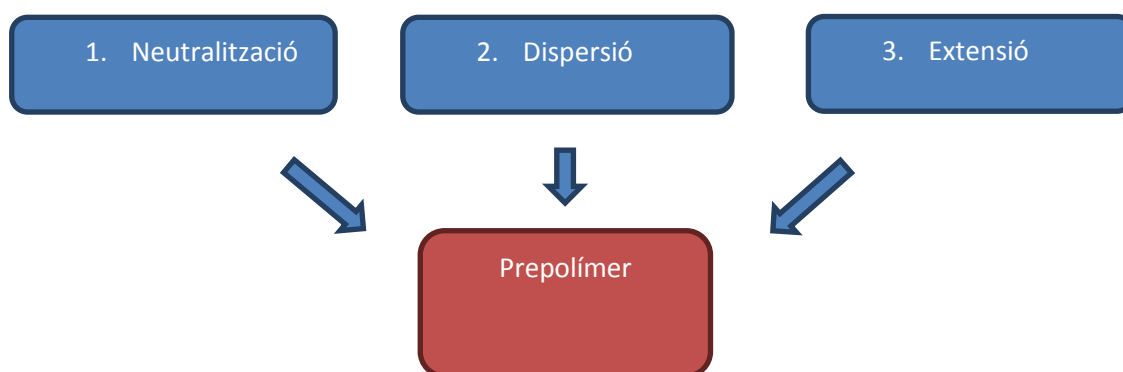
A continuació, la velocitat d'agitació s'augmenta fins a 300rpm i es prepara la quantitat necessària de neutralitzador, d'aigua i d'antiespumant. Seguidament, es fa l'addició lentament de la mescla sobre el prepolímer. S'ha de vigilar ja que l'addició inicial d'aigua origina una capa de material molt viscoso, cosa que dificulta la incorporació de més aigua. És per això, que la dispersió es realitza a una velocitat d'agitació més elevada. Es deixa agitant la dispersió fins a la total homogeneïtzació i de seguida es procedeix a fer l'extensió de cadena, per tal de minimitzar la reacció dels grups isocianat lliures amb l'aigua.

Finalment, s'hi addiciona la dissolució aquosa d'extensor per tal de fer l'extensió de la cadena, també a una velocitat d'agitació de 300rpm. L'etapa d'extensió

s'ha de realitzar just després de fer la dispersió, el més ràpid possible, per evitar la reacció entre l'isocianat lliure i l'aigua. L'extensió és també una etapa sensible, ja que el polímer de poliuretà augmenta el seu pes molecular i això fa augmentar molt la viscositat just al punt a on entra en contacte l'extensor i la dispersió aquosa. És per això, que també es necessiten velocitats elevades d'agitació i que l'addició de l'extensor sigui molt lenta (començant gota a gota i acabant una mica més ràpid).

4.1.2. Mètode 2

El segon mètode provat consisteix en realitzar cadascuna de les etapes per separat, és a dir, primer fer la neutralització, seguidament la dispersió en aigua i finalment l'extensió.



Per a la preparació del prepolímer es segueix el mateix procediment descrit pel mètode 1.

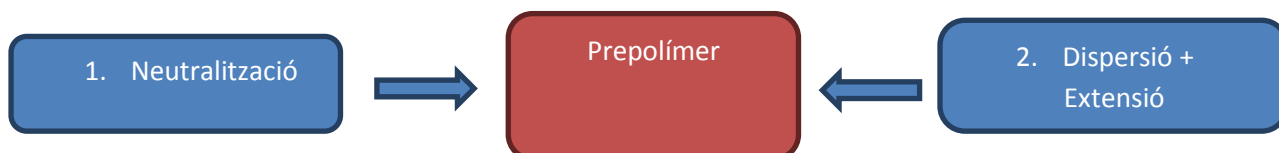
Per a realitzar la neutralització, s'afegeix el neutralitzador sense dissoldre sobre el prepolímer a 300rpm, començant gota a gota i acabant més ràpid.

Per a realitzar la dispersió s'afegeix l'aigua i l'antiespumant necessari sobre la sal del prepolímer, començant gota a gota i acabant més ràpid.

Un cop acabada la dispersió, s'efectua l'extensió de cadena el més ràpid possible per evitar la reacció entre l'aigua i l'isocianat. Es comença addicionant gota a gota l'extensor, augmentant poc a poc la velocitat d'addició d'extensor. L'extensió també es realitza a 300rpm.

4.1.3. Mètode 3

El tercer mètode provat és la realització de l'etapa de dispersió i l'etapa d'extensió de cadena simultàniament. Per tant, la seqüència seguida és: preparació del prepolímer, neutralització, i finalment dispersió i extensió de la cadena simultàniament. En aquest cas també es preparen 2Kg de dispersió.

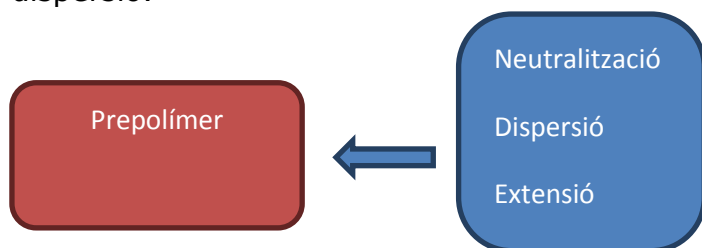


Per a la preparació del prepolímer, es segueix exactament el mateix procediment descrit pel mètode 1.

En aquest cas, l'etapa de neutralització es va realitzar sense dissoldre el neutralitzador, addicionant-lo lentament sobre el prepolímer a una velocitat de 300rpm. L'etapa de dispersió i l'etapa d'extensió de cadena es fan simultàniament, és per això que en un vas de precipitats gran es dissol l'aigua, l'antiespumant i l'extensor. Aquesta dissolució s'addiciona sobre el prepolímer, a 300rpm i lentament, començant gota a gota. Un cop acabada la dispersió i extensió, es deixa reposar la dispersió durant 1 hora en agitació.

4.1.4. Mètode 4

El quart mètode provat consisteix en fer l'etapa de neutralització, de dispersió i d'extensió de cadena simultàniament. En aquest cas també es preparen 2Kg de dispersió.

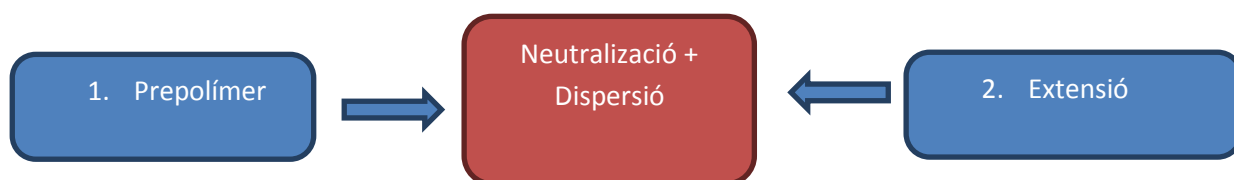


Per a la preparació de la dispersió es segueix exactament el procediment descrit pel mètode 1.

Per fer la neutralització, la dispersió i l'extensió de cadena simultàniament, es dilueix el neutralitzador, l'antiespumant i l'extensor en l'aigua. A continuació, s'addiciona aquesta dissolució sobre el prepolímer, a una velocitat d'agitació de 300rpm. És important addicionar la dissolució aquosa molt lentament, ja que es pot formar una capa d'un producte molt viscos i dificultar l'addició de més dissolució.

4.1.5. Mètode 5

Tal com s'ha comentat abans, a la bibliografia s'ha trobat diferents mètodes, la majoria dels quals a on el prepolímer s'addicionava sobre l'aigua; tot el contrari de la metòdica seguida pels tres primers mètodes. El cinquè mètode consisteix en addicionar el prepolímer sobre la mescla de neutralitzador, antiespumant i d'aigua per fer la dispersió, i per acabar fer l'extensió.



Com que el prepolímer és molt viscos (9000Pa/s - 12000Pa/s), a l'hora de realitzar la dispersió d'aquest sobre l'aigua, bona part del prepolímer es quedarà al reactor de vidre. És per això, que es fan els càlculs suposant que es quedarà un 20% del prepolímer al reactor. Per tant, es prepara un 20% més de prepolímer, per compensar les pèrdues. Es fan els càlculs corresponents per obtenir 2Kg de dispersió.

Per a la preparació del prepolímer es segueix exactament el mateix procediment que tots els altres mètodes.

Per tal de fer la dispersió del prepolímer sobre l'aigua, s'utilitza un altre reactor d'una capacitat de 2L, el qual conté un agitador model Heidolph RZR 2102. La vareta metàl·lica agitadora és de la forma de mitja circumferència, com la utilitzada en la preparació del prepolímer (representada a la figura 17), a una velocitat d'agitació de 300rpm.

Al reactor, s'hi afegeix la quantitat de neutralitzador calculat, l'antiespumant i l'aigua necessària per a fer la dispersió. Un cop el prepolímer està format,

aquest es refreda fins a uns 70°C (ja que necessitem que la viscositat sigui baixa per no perdre massa quantitat de producte) i es dispersa sobre la dissolució aquosa. Aquesta dispersió també ha de ser lenta per tal de no formar una capa de prepolímer a la part superior del reactor i dificultar l'agitació. Es decideix fer la dispersió quan el prepolímer està a 70°C ja que creiem que és una temperatura suficientment alta per tal de perdre poca quantitat de prepolímer i suficientment baixa per tal de que l'isocianat lliure no reaccioni ràpidament amb l'aigua.

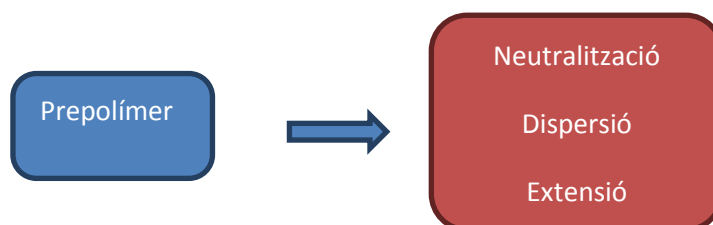
Per acabar, un cop la dispersió s'homogeneïtza, s'hi addiciona la quantitat calculada de dissolució d'extensor. L'extensió també es realitza a una velocitat d'agitació de 300rpm i l'addició de l'extensor es fa lentament, començant gota a gota.

4.1.6. Mètode 6

En el sisè mètode provat, la neutralització, la dispersió en aigua i l'extensió es fan simultàniament, és a dir, s'addiciona el prepolímer sobre una dissolució aquosa que conté neutralitzador, antiespumant i extensor. Com que s'ha calculat exactament la quantitat de prepolímer que es queda al reactor en la realització del mètode 5, es fan els càlculs corresponents per a preparar un 5% en excés de prepolímer i 2Kg totals de dispersió.

$$\text{Prepolímer que queda al reactor} = \frac{\text{pes reactor amb prepolímer} - \text{pes reactor net i sec}}{\text{pes total de prepolímer sintetitzat}} \times 100 =$$

$$\frac{836,3g - 806,9g}{751,05g} \times 100 = \mathbf{3.91\%} \text{ de prepolímer perdut}$$



Per a la preparació del prepolímer es segueix exactament el mateix procediment que l'utilitzat pels altres mètodes.

Per tal de poder fer simultàniament la neutralització, la dispersió i l'extensió, s'afegeix la quantitat necessària de neutralitzador, d'extensor, d'antiespumant i d'aigua a un altre reactor de 2L. El muntatge és exactament igual al del mètode 5. L'addició del prepolímer també es fa començant lentament i acabant més ràpid i a una velocitat d'agitació de 300rpm.

4.2. Escalat en la preparació de la dispersió aquosa de poliuretà

Un cop es té la metodologia optimitzada, es procedeix a fer l'altre objectiu del treball, que és escalar aquesta metodologia des del laboratori fins a la seva fabricació, és a dir, passar de fer 2Kg al laboratori a fer 5000Kg a la planta de reactors. A part d'això, es vol avaluar la possibilitat de fer la dispersió a velocitats baixes d'agitació.

Per a fer l'escalat de la preparació de dispersions, es seguirà el mètode 5, ja que és el que ha donat dispersions amb més bones propietats adhesives, tal com mostren els resultats que més endavant es detallen.

4.2.1. Preparació de 5Kg de dispersió a 300rpm

Com que fins ara s'han sintetitzat sempre 2Kg de dispersió per tal d'optimitzar el mètode, el següent pas per a fer l'escalat és preparar 5Kg de dispersió. Abans de fer la prova a 100rpm, es vol assegurar que la preparació de 5Kg a 300rpm no comporti cap problema.

Per a realitzar la dispersió, s'utilitza un reactor de 5L de capacitat on l'agitador utilitzat per a fer la dispersió és el Heidolph RZR 2050. La vareta metàl·lica en aquest cas és en forma d'àncora, tal com mostra la figura 18.



Figura 18. Imatge de la vareta metàl·lica en forma d'àncora.

Com que es perd el 3.91% del prepolímer a l'hora de fer la dispersió, es realitzen els càlculs per a preparar un 5% en excés de prepolímer i poder minimitzar les pèrdues.

Per a realitzar la preparació de 5Kg, es segueix el procediment del mètode 5.

Per a la preparació del prepolímer es fa servir un reactor de 2L, ja que per fer 5Kg de dispersió es necessiten aproximadament 1,9Kg de prepolímer, per tant, utilitzant el reactor de 2L es perd menys producte al vessar el prepolímer sobre l'aigua. Per a la preparació del prepolímer es segueix exactament el mateix procediment descrit en els altres mètodes.

Per a fer la neutralització i la dispersió, tal com s'ha explicat, s'utilitza el reactor de vidre de 5L i l'agitador Heidolph RZR 2102, amb una vareta metàl·lica en forma d'àncora. Al reactor de 5L s'hi carrega la quantitat necessària de neutralitzador, d'antiespumant i d'aigua, i un cop el prepolímer està format, aquest s'addiciona sobre la dissolució aquosa, molt lentament (començant gota a gota) i a una velocitat d'agitació de 300rpm.

Un cop la dispersió s'homogeneïtza, es realitza l'extensió, addicionant lentament la dissolució d'extensor a una velocitat d'agitació de 300rpm.

4.2.2. Preparació de 5Kg de dispersió a 100rpm

El següent pas per a fer l'escalat és avaluar si és possible la realització de la dispersió a velocitats baixes d'agitació, tot i que tota la bibliografia consultada realitzen les dispersions a velocitats d'agitació elevades, d'entre 300rpm i 1000rpm.

S'ha observat que si s'escura ben bé el reactor de vidre, es poden minimitzar les pèrdues quasi al 1,81%, és per això que es prepara un 5% de prepolímer en excés tenint en compte les pèrdues.

Per a la preparació del prepolímer es fa servir el mateix procediment i muntatge que en la preparació de 5Kg de dispersió a 300rpm, però aquest cop es prova a velocitats baixes d'agitació, a 100rpm.

Per a la neutralització es segueix el mateix procediment que en la preparació de 5Kg a 300rpm, però en aquest cas a una velocitat d'agitació de 100rpm. Com que la velocitat d'agitació és bastant baixa, és molt difícil que tota la massa estigui ben agitada i és més fàcil que es formin 2 fases diferents. És per això que cal anar molt en compte en l'addició, fent-la molt lentament i posant atenció a la possible formació de 2 fases. Si es comencen a observar 2 fases diferents, es para d'addicionar el prepolímer i s'espera a que la mescla s'homogeneïtzi.

Per a la realització de l'extensió es fa servir el mateix procediment que en la preparació de 5Kg a 300rpm, però a una velocitat d'agitació de 100rpm. S'ha de vigilar ja que la baixa velocitat d'agitació dificulta molt l'agitació i l'homogeneïtzació de la dispersió. Es procedeix exactament de la mateixa manera que en el pas anterior, afegint molt lentament l'extensor i vigilant que no es formin 2 fases.

4.2.3. Preparació de 13Kg de dispersió

El següent pas per fer l'escalat és preparar el màxim de dispersió possible amb els aparells i el material disponible al laboratori. El factor limitant és la quantitat de prepolímer que es pot preparar, ja que la seva preparació necessita control

de temperatura, corrent de nitrogen i una bona agitació. Per tant, el reactor de vidre més gran que disposa el laboratori és de 5L de capacitat.

Com que s'ha observat que les pèrdues arriben gairebé al 2% (1,81% si s'escura bé el reactor), es realitzen els càlculs per obtenir 5Kg de prepolímer (tenint en compte el 2% en excés de prepolímer per contrarestar les pèrdues).

Per a la preparació del prepolímer, s'utilitza el reactor de vidre de 5L de capacitat, l'agitador model Heidolph RZR 2102, la vareta metàl·lica en forma d'àncora utilitzada anteriorment en la preparació de la dispersió de 5Kg i la velocitat d'agitació es fixa a 100rpm.

Per a la neutralització i dispersió, s'ha utilitzat un bidó metàl·lic de 25L de capacitat. Al bidó s'hi afegeix la quantitat d'aigua, de neutralitzador i d'antiespumant i es prepara el muntatge. L'agitador utilitzat és el Heidolph RZR 2050 i la vareta metàl·lica utilitzada té forma d'àncora (representada a la figura 19), complementada de 2 pales, dissenyada per tal d'agitar grans quantitats de mescla.



Figura 19. Imatge de la vareta metàl·lica utilitzada en la preparació de 13Kg de dispersió.

Per a realitzar la neutralització i dispersió, es segueix el mateix procediment que en la preparació de 5Kg, afegint el prepolímer lentament i a una velocitat de 100rpm. Durant les primeres addicions de prepolímer, s'observa com resulta

molt difícil la correcta homogeneïtzació de la mescla, és per això que la velocitat d'agitació s'augmenta fins a 150rpm, fent més eficient l'agitació.

Per a la realització de l'etapa d'extensió, es segueix el mateix procediment que en la preparació de 5Kg, és a dir, l'extensor s'afegeix lentament. Amb les primers gotes d'extensor afegides, ja s'observa com es crea una capa d'un material molt viscos a la superfície (just al lloc on entra en contacte la gota d'extensor i la dispersió). Això dificulta molt l'addició de més extensor. És per això, que es deixa homogeneïtzar la mescla el més aviat possible. Tot i això, s'ha de reprendre l'addició de l'extensor el més aviat possible per evitar la reacció entre l'aigua i l'isocianat lliure. S'observa que és molt difícil fer l'extensió, ja que aquest material molt viscos es forma molt fàcilment. Aquest fet fa allargar el temps d'extensió fins a uns 50 minuts.

4.3. Tècniques experimentals

Les tècniques experimentals que s'han utilitzat en aquest treball per a caracteritzar el prepolímer són la determinació d'isocianat lliure, la determinació de la viscositat Brookfield. Per altra banda, per a valorar les propietats de les dispersions aquoses de poliuretà resultants s'ha utilitzat el contingut de sòlids, l'assaig d'adhesió i la viscositat Brookfield.

4.3.1. Determinació de l'isocianat lliure

Per a determinar el percentatge d'isocianat lliure contingut en el prepolímer es va utilitzar el mètode de valoració amb dibutilamina. Aquest mètode consisteix en fer reaccionar l'isocianat lliure del prepolímer amb un excés de dibutilamina per formar la urea corresponent, tal com mostra la figura 20 [10]. Seguidament, aquesta urea es valora potenciomètricament amb àcid clorhídric 1N utilitzant un valorador automàtic (Metrohm 798 MPT Titrino).



Figura 20. Reacció química de formació de la urea amb dibutilamina.

El procediment seguit, d'acord amb el procediment descrit i utilitzat habitualment a l'empresa, per a determinar l'isocianat lliure és: [11]

- Es pesa aproximadament 8 grams de prepolímer en un matràs erlenmeyer amb tap de rosca.
- Es pipetegen 20ml de la solució de dibutilamina (129 grams de dibutilamina diluïts en 1 litre de toluè) i s'afegeixen a l'erlenmeyer.
- S'hi afegeix aproximadament 25ml de toluè i aproximadament 2ml de dimetilformamida (DMF) com a co-dissolvents.
- S'hi afegeix un imant magnètic i es deixa reaccionar la mescla durant 20 minuts en un agitador magnètic.
- Transcorreguts els 20 minuts, afegir 50ml d'isopropanol i valorar amb àcid clorhídric 1N utilitzant un valorador automàtic (Metrohm 798 MPT Titrino).
- El percentatge d'isocianat lliure es calcula amb la fórmula:

$$\%NCO = \frac{4.2 \times (V1 - V2)}{m}$$

on:

V1 és el volum d'àcid clorhídric gastat per valorar el blanc (en ml)

V2 és el volum d'àcid clorhídric gastat per valorar el prepolímer (en ml)

m és la massa de prepolímer valorada (en grams)

El valor de 4.2 en l'expressió anterior és una constant que surt de multiplicar el pes equivalent del grup isocianat (42g/eq), la concentració de l'àcid clorhídric (en normalitat), el factor de conversió de mL a L i el factor de 100 per obtenir un percentatge:

$$42\text{g/eq} \times 1\text{eq/L} \times \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}} \times 100 = 4.2$$

Només es determina la quantitat d'isocianat lliure per saber quan s'acaba la reacció de síntesi del prepolímer.

4.3.2. Contingut en sòlids

La determinació del contingut de sòlids de la dispersió aquosa de poliuretà es realitza per diferència de pesada d'una alíquota de la dispersió abans i després de l'evaporació de l'aigua. Per a fer-ho, s'introdueix a l'estufa un recipient d'alumini durant 15 minuts a 100°C. Després, es deixa refredar el recipient al dessecador 15 minuts més. Seguidament es pesa aproximadament 1 gram de dispersió aquosa i es deixa assecar a l'estufa durant 1 hora a 100°C. Passada aquesta hora, es deixa refredar l'alíquota al dessecador 15 minuts i es pesa. Abans de cada pesada, es deixa refredar el recipient 15 minuts al dessecador. Finalment, el contingut de sòlids s'expressa com la relació del percentatge entre el residu sec i la massa inicial:

$$\% \text{sòlids} = \frac{mf - m0}{m1 - m0} \times 100$$

On:

mf és la massa després de calentar a 100°C durant 1 hora

m1 és la massa de dispersió inicial

m0 és la massa del recipient d'alumini

Es determina el contingut de sòlids per a concloure si el procediment utilitzat per a preparar la dispersió aquosa de poliuretà és un procediment correcte i que per tant es pot aconseguir una dispersió amb les propietats desitjades. En general, com més gran sigui el contingut de sòlids en la dispersió, millors propietats tindrà ja que significa que quasi la totalitat del poliuretà contingut en la dispersió és estable. Per a que una dispersió presenti bones propietats adhesives el contingut de sòlids hauria de ser d'entre un 38,5% i un 40,5%.

4.3.3. Determinació de la viscositat Brookfield

La viscositat del prepolímer es determina en un viscosímetre Brookfield cap 2000. Les mesures es realitzen a 50°C, amb l'*spindle* número 06 a 50 rpm. Es determina la viscositat del prepolímer per saber en quin moment la reacció de síntesi del prepolímer ha finalitzat.

La viscositat de les dispersions aquoses es determinen en un viscosímetre Brookfield DV-i+. Les mesures es realitzen a 50°C amb l'*spindle* 01 (degut a les baixes viscositat de les dispersions aquoses) a 6 rpm. La quantitat de dispersió utilitzada per a la mesura de la viscositat és de 180g. Es determina la viscositat de les dispersions per a ajustar les seves viscositats a 230mPa/s – 250mPa/s ja que és la viscositat òptima per a fer l'assaig d'adhesió. Per ajustar la dispersió a aquesta viscositat, es fa servir un espessant comercial.

4.3.4. Assaig d'adhesió

Per a poder realitzar l'assaig d'adhesió, la dispersió aquosa de poliuretà cal que presenti una viscositat d'entre 230mPa/s i 250mPa/s, ja que si la viscositat és inferior la dispersió és massa fluida no acaba de formar una capa de suficient grossor com per realitzar la prova. També, si la dispersió presenta una viscositat més elevada la dispersió no pot penetrar pels porus dels taps. Les dispersions, un cop sintetitzades, tenen molt baixa viscositat (aproximadament 20mPa/s), per a ajustar fins a la viscositat desitjada es fa servir un espessidor, el qual s'ha de diluir al 5% en aigua destil·lada.

Per a determinar les propietats adhesives de les dispersions aquoses de poliuretà es realitzen assajos utilitzant taps de suro, tal com mostra la figura 21:



Figura 21. Taps i volanderes utilitzades en l'assaig d'adhesió.

- Per a fer-ho, es necessiten 5 taps de suro i 10 volanderes de suro (2 per a cada tap). Es posa el tap dret sobre la balança analítica i es pesa entre 0.28g i 0.30g de dispersió a la part superior del tap. Seguidament, es posa una volandera i es pesa entre 0.18g i 0.20g de dispersió a la part superior de la volandera i a sobre s'hi posa l'altre volandera. El tap es col·loca en un

aparell de molles (és un aparell que conté 5 molles en 5 pistons les quals fan força compressora sobre els taps). Es repeteix el mateix procediment per cadascun dels 5 taps i es posa l'aparell amb els 5 taps a l'estufa a 90°C durant 45 minuts. Transcorreguts els 45 minuts, els taps es deixen refredar a temperatura ambient durant 1 hora i es posen a bullir amb aigua durant 2 hores. Finalment, els taps es treuen del bany i es deixen assecar a temperatura ambient. Per a determinar les propietats, es fan les proves d'adherència dels taps, que consisteixen en:

- Es valora el perímetre dels taps, observant si hi ha algun punt desenganxat pel perímetre entre el tap i les volanderes.
- Realitzar un tall transversal pel mig del tap i observar si hi ha algun punt desenganxat a l'interior del tap.
- La prova es per a cadascun dels 5 taps.
- Per cada punt desenganxat es resta puntuació segons els criteris que es mostren a la taula següent:

Taula 1. Criteris de valoració dels taps en l'assaig d'adhesió

Criteris de valoració	Perímetre Valor inicial = 5	Tall transversal Valor inicial = 5
Per cada punt desenganxat	-1	-1
Per cada punt desenganxat parcialment	-2	-1
Per cada punt desenganxat total	-5	-5

Valoració tap = valoració perímetre + valoració tall transversal

Valoració final = mitja de les valoracions dels 5 taps

Es realitza l'assaig d'adhesió per a determinar si la dispersió final presenta les característiques desitjades i per tant donar com a vàlid o no vàlid el procediment utilitzar per a preparar aquella dispersió. Per a que una dispersió

tingui bones propietats adhesives i per tal de passar satisfactòriament l'assaig dels taps la valoració final ha de superar o igualar a 8.

5. Resultats i discussions

La primera part del treball es centra en l'optimització del mètode de preparació d'una dispersió de poliuretà, on es proven diferents procediments experimentals trobats a la bibliografia consultada per a saber quin procediment és l'òptim per a la dispersió desitjada.

Mètode 1

El resultat de la primera prova del mètode 1 no ha estat gens satisfactori, ja que a l'hora de fer la dispersió s'observa de seguida la formació d'una pasta blanca, cosa que significa la desestabilització de la dispersió. Es pensa que aquesta desestabilització està causada per la rapidesa en què es fa la dispersió, ja que l'addició de l'aigua s'ha realitzat ràpidament.

Es torna a provar el mètode 1, aquest cop efectuant l'addició de l'aigua més lentament. Aquest cop no s'observa cap problema en la dispersió i es prossegueix a efectuar l'extensió de cadena. En aquest pas tampoc s'observa cap problema a primera vista, però a l'hora de descarregar el producte sí que s'observa un problema, la formació d'una pasta blanca, cosa que significa la desestabilització de la dispersió. Després de repassar el procediment i les pesades efectuades, s'observa que hi ha un error en la fórmula i que durant les dues primeres proves es fica molta menys quantitat de neutralitzador i extensor de la que correspondria per a neutralitzar el 100% de l'emulsionant intern iònic i estendre el 100% de la cadena.

Per tant, es va tornar a fer una prova del mètode 1, aquest cop amb la fórmula ajustada i efectuant l'addició d'aigua lentament. Durant la realització d'aquesta prova, només s'observa que costa que la mescla s'homogeneïtzi al realitzar la dispersió. Tot i això, quan es descarrega la dispersió es veu que està totalment lliure de grumolls. A més a més es mira el contingut de sòlids de la dispersió i s'hi aplica l'assaig dels taps per a determinar les propietats adhesives de la dispersió i si amb el mètode 1 es pot sintetitzar dispersions de poliuretà amb les propietats desitjades.

La dispersió resultant conté un 39,4% de sòlids. Aquest valor tant alt es deu a que la dispersió no s'ha desestabilitzat i per tant no s'han format grumolls.

L'assaig d'adhesió no ha sigut satisfactori, ja que va donar una valoració final de 7,4.

Aquests resultats indiquen que tot i que el contingut de sòlids és bastant alt, la prova d'adhesió ha sortit negativa i que per tant la dispersió sintetitzada amb el mètode 1 no és una dispersió amb les propietats adhesives desitjades. Per tant, es descarta el mètode 1 com a òptim en la preparació de la dispersió aquosa de poliuretà.

Es creu que la prova d'adhesió no ha sortit satisfactòria probablement perquè com que costa que la mescla s'homogeneïtzi mentre es fa la dispersió, alguna part del poliuretà no estigui del tot dispersada en aigua quan s'ha fet l'extensió de cadena i per tant s'hagi estès aquella petita part del poliuretà abans d'haver sigut dispersada; tot i que al final aquesta part de poliuretà s'ha acabat dispersant ja que es deixa agitar la mescla durant 1 hora.

Es creu que per a solucionar aquest problema s'hauria d'incrementar la velocitat d'agitació i/o la vareta metàl·lica agitadora.

Mètode 2

L'experiència adquirida en el mètode 1 s'ha fet servir per tal de no repetir els mateixos errors. En la realització de la neutralització s'ha observat com el neutralitzador li costa homogeneïtzar-se al prepolímer a causa de l'elevada viscositat del mateix. Durant la dispersió s'ha notat la formació d'una mica de pasta blanca, que semblava que desaparegués a mesura que es continuava realitzant la dispersió. Durant l'etapa d'extensió no s'ha observat cap anomalia. Finalment, a l'hora de descarregar la dispersió s'ha vist que contenia molts grumolls incolors (molt semblants al prepolímer). És per això que es creu que l'etapa de neutralització no ha sigut completa a causa de l'elevada viscositat del prepolímer i com a conseqüència una part del prepolímer s'ha quedat sense formar-se la sal i per tant no s'ha pogut dispersar en l'aigua (d'aquí ve la tonalitat incolora dels grumolls, la mateixa tonalitat que el prepolímer).

La dispersió resultant conté un 27,5% de sòlids ja que bona part del prepolímer no s'ha dispersat correctament.

L'assaig d'adhesió no ha sigut gens satisfactori, ja que mentre es bullien els taps ja es veia que es desenganxaven completament. La valoració final de l'assaig és de 2.

Aquests resultats indiquen que la preparació de dispersions aquoses amb el mètode 2 no donen bons resultats en quant a adhesivitat i es pot descartar el mètode 2 com a òptim per a la preparació de dispersions aquoses de poliuretà.

Es creu que el mètode 2 no ha sortit bé ja que com que costa tant homogeneïtzar la mescla de prepolímer i neutralitzador durant la neutralització, bona part del prepolímer no hagi quedat com a sal i per tant no es pugui dispersar en aigua i acabi precipitant, formant grumolls. Aquest cop, es suposa que com que la quantitat de prepolímer sense neutralitzar és tant alta, per molt que es deixi agitar la dispersió al final no s'acaben dissolent aquests grumolls formats.

Es creu que per a resoldre aquest problema, s'hauria d'incrementar la velocitat d'agitació i/o la vareta metàl·lica agitadora.

Mètode 3

Durant la realització de la neutralització no s'ha observat cap problema, tot i això, a l'hora d'efectuar l'addició de l'aigua, l'extensor i l'antiespumant s'ha observat que es formaven molts grumolls incolors, de mida bastant gran. Això significa que la dispersió no és estable.

La dispersió resultant conté un 22,3% de sòlids a causa de la desestabilització en l'etapa de dispersió i neutralització.

La prova d'adhesió no ha sigut satisfactòria, ja que els taps s'han desenganxat mentre bullien amb aigua. La valoració final de l'assaig és de 0.

Aquests resultats indiquen que la dispersió sintetitzada amb el mètode 3 no presenta bones propietats adhesives i que per tant es pot descartar el mètode 3 com a òptim.

Es creu que la dispersió s'ha desestabilitzat per la mateixa raó que pel mètode 2, és a dir, no s'ha pogut formar completament la sal de tot el prepolímer ja que l'homogeneïtzació de la mescla era molt difícil. És per això que els grumolls que han aparegut eren incolors (igual que el prepolímer).

També es creu que augmentant la velocitat d'agitació i/o la vareta metàl·lica agitadora es pot solucionar aquest problema.

Mètode 4

Quan s'ha efectuat l'addició de la mescla de neutralitzador, aigua, antiespumant i extensor sobre el prepolímer, a primera vista no s'ha notat cap formació de grumoll, tot i que la dispersió tenia un aspecte bastant més viscos que els altres cops. A l'hora de descarregar la dispersió, s'ha observat que la dispersió conté una gran quantitat de grumolls blancs molt petits, els quals precipiten si es deixa reposar la dispersió. Aquest fet indica que la dispersió no és estable.

La dispersió resultant conté un 31,5% de sòlids.

L'assaig d'adhesió ha sortit negatiu, amb una valoració final de 4,5.

Aquests resultats indiquen que el mètode 4 no és un mètode adequat per a sintetitzar dispersions aquoses de poliuretà amb bones propietats adhesives i que es pot excloure aquest mètode com a òptim.

Es creu que la dispersió s'ha agrumollat perquè s'han fet totes les etapes simultàniament, i hi ha hagut un descontrol en les reaccions químiques i en les interaccions físiques. Es creu que per a que la dispersió no es desestabilitzi, s'ha de seguir un ordre en la realització de les diferents etapes, sinó les reaccions químiques poden no seguir el camí desitjat.

Mètode 5

L'addició del prepolímer sobre la mescla d'aigua, neutralitzador i antiespumant s'ha realitzat quan el prepolímer tenia una temperatura al voltant de 75°C. Durant l'addició no s'ha notat cap tipus de problema, i durant l'extensió tampoc. Tot i això, a l'hora de descarregar s'ha observat la presència de grumolls blancs a la dispersió, tot i que n'eren pocs (5 grumolls).

La dispersió resultant conté un 39,1% de sòlids.

La prova d'adhesió ha sortit satisfactòria, amb una valoració final de 9,2.

Aquests resultats indiquen que el mètode 5 és un bon mètode per a sintetitzar dispersions de poliuretà amb bones propietats adhesives i que per tant de moment és el candidat perfecte per a sintetitzar dispersions de poliuretà.

S'ha observat que dispersant el prepolímer sobre l'aigua, a priori, no dona tants problemes com la dispersió de l'aigua sobre el prepolímer, ja que no presenta la dificultat de tenir el prepolímer ben agitat.

Mètode 6

Durant l'addició de la mescla de neutralitzador, aigua, antiespumant i extensor ja s'ha vist de seguida que es formaven una gran quantitat de grumolls blancs i molt grans. Aquest fet ens indica que la dispersió es desestabilitza si es realitza la neutralització, la dispersió i l'extensió alhora.

La dispersió final té un 19,8% de sòlids.

La prova d'adhesió ha sortit molt malament, amb una valoració final de 0.

Aquests resultats indiquen que el mètode 6 no és un mètode adient per a sintetitzar dispersions aquoses de poliuretà amb bones propietats adhesives i que per tant es pot excloure com a mètode òptim.

Es pot extreure com a conclusió que el mètode més adient i que permet obtenir dispersions aquoses de poliuretà amb bones propietats adhesives és el mètode 5. És per això, que l'escalat de la preparació sempre s'ha fet seguint el procediment del mètode 5.

Es creu que la dispersió s'ha desestabilitzat pel mateix fet que en el mètode 4, no hi ha hagut la seqüència de reaccions químiques desitjades per a preparar una dispersió aquosa de poliuretà estable.

Preparació de 5Kg de dispersió a 300rpm

Durant l'addició del prepolímer sobre la mescla de neutralitzador, aigua i antiespumant, amb les primeres gotes de prepolímer addicionat, no s'ha notat la formació de cap pasta blanca ni grumolls. Durant l'extensió tampoc s'ha

observat cap problema. Al descarregar la dispersió es veuen molts pocs grumolls i de mida molt petita.

La dispersió resultant conté un 39,2% de sòlids.

L'assaig d'adhesió ha sortit molt bé, amb una valoració final de 9.

Els resultats ens indiquen que la dispersió final té unes bones propietats adhesives i que per tant de moment no sorgeix cap problema en l'escalat de la dispersió.

Preparació de 5Kg de dispersió a 100rpm

S'ha observat que la preparació del prepolímer a una velocitat d'agitació de 100rpm no comporta cap problema. Tampoc comporta cap tipus de problema l'addició del prepolímer sobre la mescla d'aigua, neutralitzador i antiespumant si l'addició es fa lenta, durant aproximadament 5 minuts. Tampoc comporta cap problema l'extensió de cadena si també es realitza molt lentament i seguidament després de l'etapa de dispersió en aigua, durant aproximadament 4 minuts. El que s'observa és que a l'agitar a una velocitat bastant inferior, costa més moure la totalitat de la massa del prepolímer i això dificulta l'homogeneïtzació a l'hora d'efectuar la neutralització, la dispersió i la neutralització. Finalment, a l'hora de descarregar la dispersió s'ha vist que només s'han format 5 grumolls, de la mida d'una pilota de tennis de taula.

La dispersió resultant conté un 39% de sòlids, una mica menys que la dispersió preparada a 300rpm ja que ha costat més realitzar l'etapa de dispersió i extensió a causa de la dificultat d'homogeneïtzació en addicionar aigua o extensor.

La prova d'adhesió ha sortit correcte, amb una valoració final de 8,2.

Preparació de 13Kg de dispersió

La primera prova que s'ha intentat per preparar 13Kg de dispersió hi ha hagut un greu problema durant la preparació del prepolímer: la vareta metàl·lica agitadora utilitzada (la mateixa que la utilitzada anteriorment en la preparació de 5Kg, en forma d'àncora, representada per la figura 18) no és suficientment gran com per agitar completament la totalitat de la mescla. Aquest fet provoca

la precipitació de l'emulsionant intern iònic al fons del reactor i la formació d'una massa molt compacte. S'ha intentat augmentar la velocitat d'agitació fins a 300rpm per intentar dissoldre aquesta massa precipitada i compacte, però no ha resultat satisfactori.

Per tal de no repetir el mateix error, es busca una vareta metàl·lica més gran, que pugui agitar tota la massa més satisfactòriament. Finalment, la vareta agitadora utilitzada és també en forma d'àncora però incorpora unes pales per tal d'agitar de manera més homogènia tant la part superior com la part inferior del prepolímer i també és de dimensions més grans, tal com es pot veure a la figura 19.

En la segona prova, no s'ha observat cap tipus de problema durant l'etapa de dispersió del prepolímer sobre l'aigua, l'únic que es nota que costa més que la mescla de prepolímer i d'aigua s'homogeneïtzi. L'etapa d'extensió no ha resultat del tot exitosa, ja que amb les primeres gotes d'extensor addicionades, s'ha vist com la dispersió augmentava molt de viscositat, dificultant cada cop més l'addició de més extensor. S'ha deixat reposar la dispersió amb agitació durant 2 minuts per tal de recuperar la viscositat anterior, viscositat de líquid. Un cop s'ha vist que la dispersió és una sola fase, s'ha seguit addicionant l'extensor lentament. Seguidament, al cap de 5 minuts, s'ha tornat a veure que la dispersió va augmentant la viscositat. S'ha deixat reposar un altre cop durant 5 minuts però no s'ha observat millora. Tot i això, s'ha continuat afegint extensor. Llavors s'ha començat a veure la formació d'una capa d'espuma a la part superior de la mescla, segurament per culpa de la forma de la vareta metàl·lica agitadora. Aquest fet encara dificulta més l'addició d'extensor. S'ha intentat deixar la mescla en repòs durant 5 minuts per veure si l'espuma desapareixia, però no ha resultat satisfactori. Tot i això, es segueix addicionant extensor ja que la part de sota de l'espuma té la viscositat esperada i no s'observen grumolls. A l'hora de descarregar, es filtra la dispersió per eliminar l'espuma formada i s'observa que també hi ha una gran quantitat de grumolls a la dispersió. Aquest fet indica la desestabilització de la dispersió en algun moment de la seva preparació.

La dispersió final conté un 38,9% de sòlids.

L'assaig d'adhesió ha sortit negatiu, amb una valoració final de 6,6.

Per a millorar el procediment i obtenir una dispersió lliure de grumolls amb bones propietats adhesives, es proposa canviar la vareta agitadora, ja que es creu que la forma de la vareta agitadora utilitzada facilita massa l'entrada d'aire a la mescla i això forma l'escuma. Utilitzant una altra vareta agitadora, com per exemple una turbina (representada a la figura 23) es podrien millorar els resultats ja que com es pot observar a la figura 24 (imatge b) el flux de la massa agitada és completament diferent al flux que pot oferir una vareta agitadora en forma d'àncora, representat a la figura 24 (imatge c). Tot i això, el laboratori no disposa d'aquest tipus de vareta agitadora i a més a més es va acabar l'extensor, per tant no es va poder seguir fent proves per tal de millorar els resultats en la preparació dels 13Kg de dispersió aquosa de poliuretà.

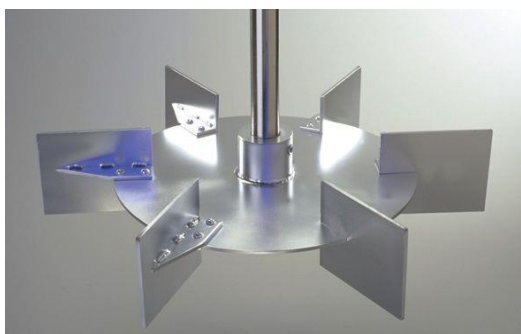


Figura 23. Representació de la vareta
agitadora en forma de turbina. [12]

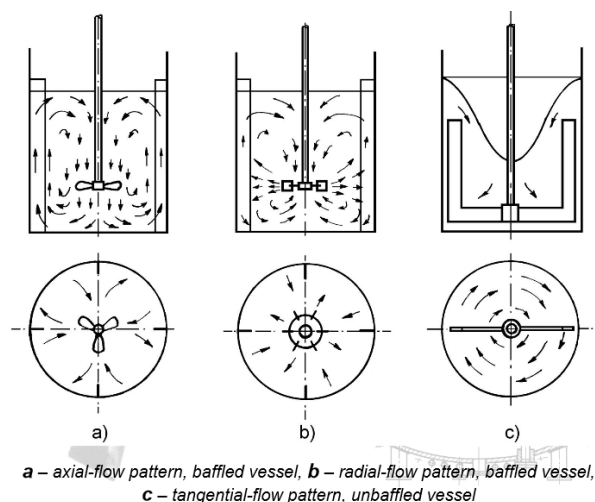


Figura 24. Representació del moviment del flux

en diferents varetes agitadores. [13]

6. Conclusions

After the work performed in the factory, some conclusions arise from the experiments.

- The optimization of the methodology to prepare waterborne polyurethane dispersions has been carried out, being method number 5 as the optimum one.
- It has been possible to prepare the waterborne polyurethane dispersions under a stirring rate of 100rpm, although the actual limitations in the factory.
- It is possible to prepare 5Kg of waterborne polyurethane dispersions with good adhesion properties.
- It is not possible to prepare 13Kg of waterborne polyurethane dispersions with the devices available in the laboratory.

7. Bibliografia

La bibliografia consultada per a realitzar aquest treball és la següent:

- [1] Wikipedia. (s.d.). Polyurethane. Recuperada de:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane> (consultada el dia 16/04/2015)
- [2] Pérez Limiñana, Ma Ángeles. (2004). Síntesis y caracterización de dispersiones acuosas de poliuretano como alternativa a los adhesivos en base disolvente orgánico usados en calzado. (Tesis doctoral). Recuperat de:
<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/3824>
- [3] Sunil M. Bhangale. (s.d.). Polyurethanes. Recuperat de:
<http://sunilbhangale.tripod.com/pu.html> (consultada el dia 27/04/2015).
- [4] Sánchez Adsuar, Ma Salvadora. (1996). Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos. Aplicación a la formulación de adhesivos. (Tesis doctoral). Recuperat de: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/3990>
- [5] Niyogi, S., Sarkar, S., Adhikari, B. (2002). Catalytic activity of DBTDL in polyurethane formation. *Indian Journal of Chemical Technology*, 9, 330-333.
- [6] Wikipèdia. (s.d.). Surfactant. Recuperada de:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant> (consultada el dia 05/05/2015).
- [7] Wolfertstetter, F., Winkelmann, H., Weichmann, J., Kern, A. Dispersión de poliuretano, libre de disolventes. Alemania. 2 175 957. 16 de novembre del 2002. 99911815.1, 23 de març del 1999.
- [8] Jang, J. Y., Jhon, Y. K., Cheong, I. W., Kim, J. H. (2000). Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethanes dispersion, *El Sevier*. 196, 135-143.
- [9] Nanda, A. K., Wicks, D. A. (2006). The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process, *El Sevier*, 47, 1805-1811.
- [10] Werner Blank. (20/06/2006). Isocyanate titration. Recuperada de:
<http://www.wernerblank.com/polyur/testmethods/ncotitrat.htm>
(Consultada el dia 18/05/2015).

- [11] International Standard. (2006). Determination of isocyanate content. Recuperada de: <http://211.67.52.20:8088/xitong/BZ%5CISO-14896-2006.pdf> (Consultada el dia 18/05/2015).
- [12] Direct Industry. (s.d.). Recuperada de: <http://www.directindustry.com/prod/lightnin/mixer-impellers-rushton-turbine-radial-flow-24564-1281349.html> (Consultada el dia 20/05/2015).
- [13] Agitation and mixing of fluids. (s.d.). Recuperada de: http://users.fsic.cvut.cz/~jiroutom/huo_soubory/huo8a.pdf (Consultada el dia 20/05/2015).