

OPTIMITZACIÓ DEL BIOELYSAN W, UNA DISPERSIÓ DE POLIURETÀ BIOBASADA EN BASE AQUOSA

Treball Fi de Grau 2024-2025

Supervisat per Marta Madern i Albert Masip



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



Berta Baró Call
Facultat de Química
Ecopol Tech S.L.

Índex

1	Abstract:.....	6
2	Objectiu:.....	7
3	Introducció:.....	8
3.1	Empresa on s'ha desenvolupat el treball:	8
3.2	Síntesi de poliuretans:	8
3.3	Química dels poliuretans:	9
3.4	Dispersions de poliuretans en base aquosa:	10
3.5	Formació del film:	12
3.6	Origen natural:	12
4	Part experimental:.....	14
4.1	Síntesi poliuretans de base aquosa:.....	14
4.1.1	Assecat del polioli:	14
4.1.2	Atmosfera inerta:.....	15
4.1.3	Formació del prepolímer:	15
4.1.4	Addició de l'emulsionant:	16
4.1.5	L'emulsió:.....	17
4.1.6	Evaporació del dissolvent:	17
4.2	Seguiment de la reacció:.....	18
4.2.1	Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR):	18
4.2.2	Valoració per retrocés o Titració:	20
4.3	Caracterització:	21
4.3.1	% en sòlids:	21
4.3.2	pH:	22
4.3.3	Viscositat:	23
4.3.4	<i>Dynamic Light Scattering</i> (DLS):.....	23
4.3.5	Duresa, escala Shore A:	24
4.3.6	Elongacions:	24
4.3.7	<i>Differential scanning calorimetry</i> (DSC):	26
4.3.8	Prova de formulació:	27
5	Resultats i discussió:	29
5.1	ELYSAN W:.....	29
5.2	Polioli 1:	29

5.2.1	Prova 1:.....	30
5.2.2	Prova 2:.....	32
5.2.3	Prova 3:.....	33
5.2.4	Prova 4:.....	34
5.2.5	Prova 5:.....	35
5.2.6	Prova 6:.....	36
5.3	Discussió poliol 1:	37
5.4	Poliol 2:	37
5.4.1	Prova 7:.....	37
5.4.2	Prova 8:.....	39
5.4.3	Prova 9:.....	39
5.4.4	Prova 10:.....	40
5.5	Discussió poliol 2:	41
5.6	Poliol 3:	41
5.6.1	Prova 11:.....	41
5.6.2	Prova 12:.....	43
5.6.3	Prova 13:.....	44
5.7	Discussió poliol 3:	45
6	Conclusions:	46
7	Bibliografia:	47
8	Annexos:	48

1 Abstract:

Versió en català:

L'ELYSAN W és una dispersió de poliuretà en base aquosa (WPUD), utilitzada com agent formador de film en aplicacions en el camp de la cosmètica. Aquest treball se centra en l'optimització d'aquest producte a partir de poliols d'origen *bio-based*, amb l'objectiu de desenvolupar una alternativa més sostenible als productes derivats del petroli. Per dur-ho a terme s'han modificat diferents paràmetres en la síntesi, com els equivalents d'extensors de cadena, la combinació de diferents poliols, o l'ús de catalitzador, entre altres. Tot i obtenir formulacions amb resultats molt propers als del producte de referència, no s'ha aconseguit una optimització completa.

Versió en anglès:

ELYSAN W is a waterborne polyurethane dispersion (WPUD) used as a film-forming agent in cosmetic applications. This work focuses on the optimization of this product using bio-based polyols, with the aim of developing a more sustainable alternative to petroleum-derived materials. To achieve this, various synthesis parameters were modified, such as the equivalents of chain extenders, the combination of different polyols, and the use of catalysts, among others. Although some formulations achieved results very close to those of the reference product, complete optimization was not attained.

2 Objectiu:

L'objectiu principal d'aquest Treball de Final de Grau és desenvolupar i optimitzar un producte comercial, l'ELYSAN W, però d'origen *bio-based*. Aquest es tracta d'un poliuretà de base aquosa, utilitzat en aplicacions cosmètiques com a agent *film-forming*. El treball se centra en aconseguir unes propietats finals que s'apropin al màxim a les del producte comercial existent, mitjançant la variació de diferents paràmetres de síntesi, com ara el tipus de poliol, la relació NCO/OH i el contingut de ionòmer. A més, es durà a terme una caracterització exhaustiva dels productes obtinguts per tal d'avaluar la seva eficiència i semblança amb el producte de referència.

3 Introducció:

3.1 Empresa on s'ha desenvolupat el treball:

Aquest treball de fi de grau s'ha desenvolupat a l'empresa EcopolTech S.L, situada a l'Arboç, dins del departament de cosmètica. L'empresa desenvolupa tecnologies avançades en diversos sectors com adhesius, recobriments, micro/nanoencapsulació d'actius i fragàncies i polímers filmògens.

Polímers en cosmètica:

Els polímers han anat adquirint un paper cada vegada més important en el sector cosmètic, fins a esdevenir elements essencials en la formulació de molts productes. Segons el tipus de polímer utilitzat, el producte final pot presentar propietats i aplicacions molt diverses.

Un dels polímers més destacats són les dispersions aquoses de poliuretà que són valorades per la seva capacitat formadora de pel·lícula, compatibilitat cutània i resistència, sent ideals per a productes com gels fixadors, maquillatge de llarga durada i protectors solars.

3.2 Síntesi de poliuretans:

Els poliuretans són polímers caracteritzats per la presència de grups uretà en la seva estructura. Tot i això, també poden contenir altres grups funcionals, com èsters, èters, amides, urees, entre altres.

La seva síntesi es basa en una reacció de polimerització per passos entre un poliol i un isocianat, donant lloc a la formació del grup uretà. En aquest procés el grup alcohol (–OH) del poliol actua com a nucleòfil i ataca el carboni del grup isocianat (–NCO), que és altament electròfil a causa de la retirada de densitat electrònica pels àtoms de nitrogen i l'oxigen, contínuament units. El mecanisme detallat d'aquesta reacció es mostra a la *Fig.1*.

Tot i que la reacció pot tenir lloc espontàniament i sense la presència de catalitzadors, sovint s'utilitzen catalitzadors organometàl·lics per augmentar-ne la velocitat i millorar-ne l'eficiència. Aquests catalitzadors afavoreixen la formació de l'enllaç uretà mitjançant la coordinació amb els grups reactius, tot reduint l'energia d'activació del procés i permetent una síntesi més ràpida i controlada del polímer.¹

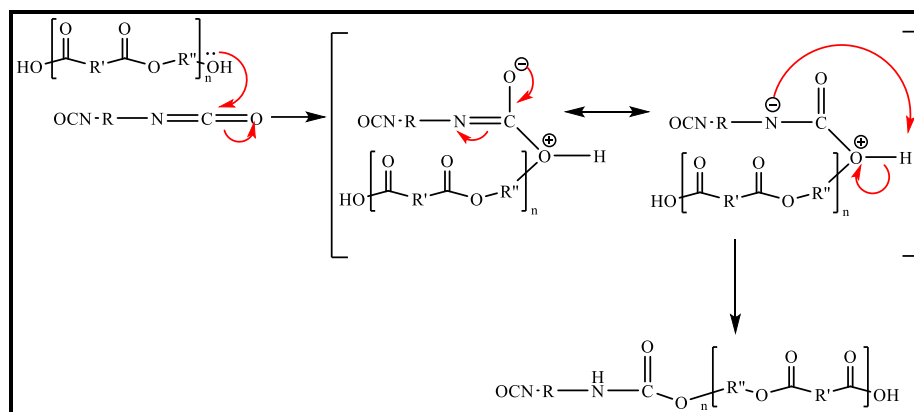


Figura 1. Mecanisme de formació del poliuretà.

El grup NCO també pot reaccionar amb l'aigua, donant lloc a reaccions secundàries no desitjades (Fig.2). La principal reacció és la formació de l'àcid carbàmic, el qual descompon ràpidament formant l'amina corresponent i diòxid de carboni.

L'amina formada també pot reaccionar amb altres grups d'isocianat presents produint urea. Aquest procés redueix els grups NCO disponibles per la reacció desitjada amb el polioliol, alterant l'estequiometria global i afectant negativament en el pes molecular final.²

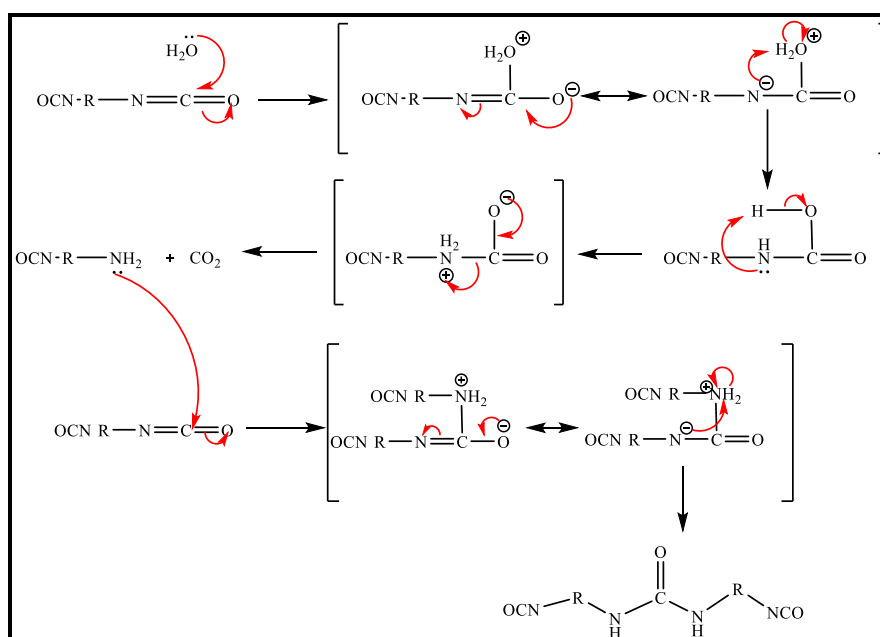


Figura 2. Mecanisme de reaccions secundàries.

3.3 Química dels poliuretans:

Els poliuretans es consideren copolímers de bloc a causa de la seva estructura química, formada per l'alternació de segments tous i segments durs (Fig.3). Els segments tous estan constituïts principalment per poliols de cadena llarga, que aporten propietats d'elasticitat i flexibilitat al producte final. En canvi, els segments durs estan formats per poliisocianats

combinats amb diols o diamines de cadena curta, que aporten propietats de duresa i força a la tracció al producte final.³

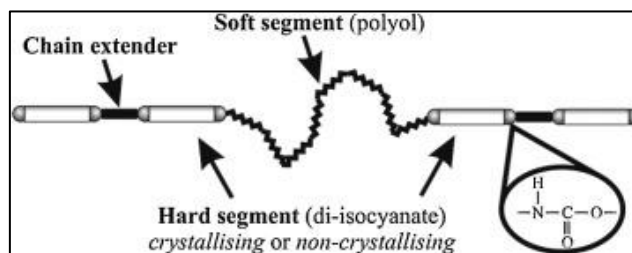


Figura 3: Esquema conformació segments durs i tous.⁵

A causa de la diferència de polaritat entre els segments tous i durs, aquests tendeixen a formar dominis separats dins la matriu polimèrica. Tot i així, aquesta separació no és total, i és possible trobar una certa interpenetració entre dominis. Els segments durs actuen com a punts de reticulació entre cadenes gràcies a la formació d'enllaços d'hidrogen entre el grup carbonil i el grup N-H (Fig.4), generant interaccions fortes i comportant un augment en la rigidesa i l'estabilitat del material final.³⁻⁵

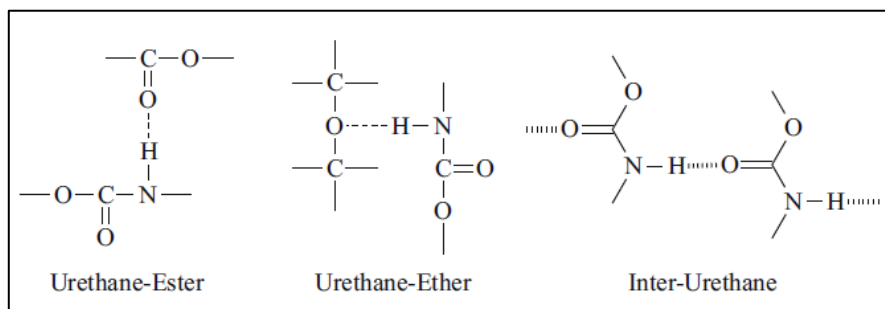


Figura 4: Ponts d'hidrogen entre diferents grups.⁵

3.4 Dispersions de poliuretans en base aquosa:

En els últims anys, les dispersions de poliuretans en base aquosa han anat substituint progressivament les solucions polimèriques en solvents orgànics, principalment gràcies a la seva menor toxicitat i als avantatges ambientals que ofereixen. Un dels beneficis més rellevants és la reducció significativa de les emissions de compostos orgànics volàtils (COVs). A més, les reaccions de síntesi del poliuretà són altament completes, de manera que no queden residus de monòmers lliures en el producte final, fet que representa un avantatge respecte a altres sistemes, com les dispersions acríliques, on pot persistir una fracció de monòmers no reaccionats.³

El mètode més utilitzat en la formació de WPUD's és el conegut com a “mètode de l'acetona” (Fig.5). Aquest procés comença amb la formació d'un prepolímer, a partir de

la reacció entre un poliol i un isocianat. Posteriorment, el prepolímer es dissol en acetona i s'afegeix un extensor de cadena conjuntament amb un ionòmer o un agent emulsionant.

Amb l'addició de l'aigua és produeix una inversió en la fase que dona lloc a la formació de micel·les. Finalment, l'acetona s'elimina per evaporació, obtenint una dispersió de poliuretà en base aquosa.¹ Aquest procés s'explica més detalladament en l'apartat 4.1.

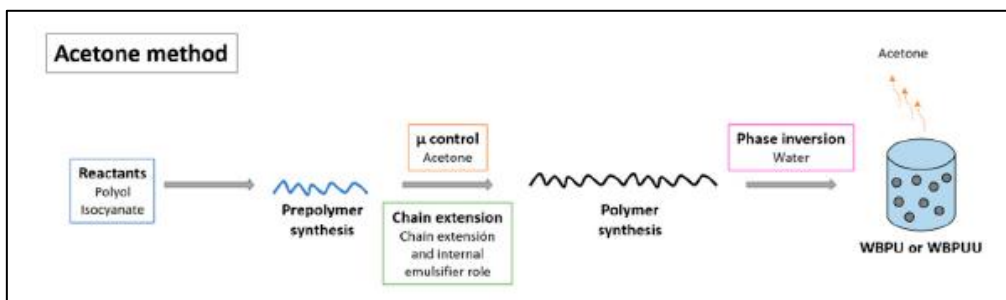


Figura 5: Esquema mètode de l'acetona.³

En detall les micel·les resultants estan formades pels segments hidrofòbics del prepolímer, que corresponen principalment als segments no polars. Aquests s'agrupen al nucli intern de la micel·la, evitant el contacte directe amb l'aigua. Al seu voltant, es disposen els segments hidrofílics, formats per grups funcionals polars, com els grups uretà i urea, així com per grups iònics derivats de l'agent emulsionant. Aquests es troben orientats cap a la interfície amb la fase aquosa, contribuint a l'estabilització de la micel·la mitjançant interaccions hidrofíliques i repulsions electrostàtiques. (Fig.6).³

El tipus de micel·la depèn de l'emulsionant incorporat, podent formar micel·les anióniques, catióniques o no iòniques³. En aquest treball només es formaran micel·les de caràcter aniónic.

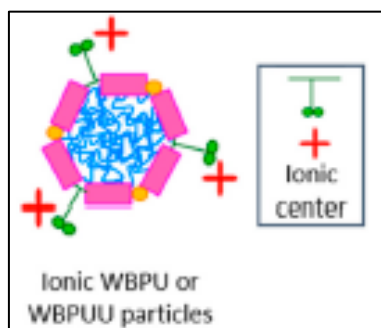


Figura 6: Micel·la detallada.³

3.5 Formació del film:

Un aspecte clau en l'aplicació pràctica de les WPUD's és el procés de formació de pel·lícula. Tot i els seus avantatges, la formació del film continua sent una etapa crítica i difícil de controlar.

Quan la dispersió s'aplica sobre una superfície, l'aigua comença a evaporar-se, generant espais buits entre les partícules. Aquestes, progressivament, es desplacen, s'agreguen i es deformen per omplir els espais existents, fins a formar una estructura contínua (Fig.7). La qualitat final del film dependrà de l'eficiència d'aquesta coalescència i de la les interaccions intramoleculares entre les cadenes polimèriques.

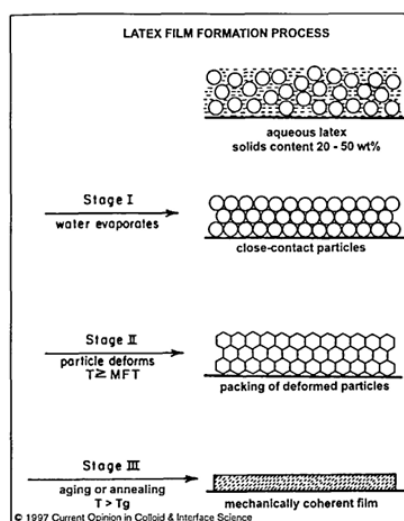


Figura 7: Esquema formació film.⁶

Perquè aquest procés sigui eficient, intervenen diversos factors. La mida de les micel·les n'és un dels més rellevants: com més petites, més gran és l'àrea superficial disponible per a la interacció i més fàcil resulta la seva fusió. També hi contribueixen la rigidesa de les micel·les —determinada pel contingut de segments durs del polímer— i la temperatura de transició vítria (T_g), que ha d'estar per sota de la temperatura d'aplicació per evitar fissures o trencaments en el film.⁶

Una formulació ben dissenyada ha de trobar l'equilibri entre aquests paràmetres per garantir un film estable, flexible i resistent, tot minimitzant l'ús de coalescents, en línia amb les tendències actuals cap a productes més sostenibles i segurs.^{6,7}

3.6 Origen natural:

L'origen dels reactius utilitzats en la síntesi dels poliuretans provenen, en gran part, del refinament del petroli, comportant una petjada ambiental important. Aquesta dependència als recursos fòssils ha impulsat la recerca cap a una alternativa més sostenible, com ara l'ús de matèries primeres d'origen *bio-based*.

En aquest context la substitució del poliol convencional per un de *bio-based* pot suposar fins a un 80% del contingut del producte final d'origen renovable. En canvi, la substitució dels isocianats presenta limitacions significatives i pràcticament tots els WPUD's

d'origen natural només ho son parcialment, ja que continuen utilitzant isocianats d'origen fòssil.⁸

Els poliols *bio-based* poden derivar d'una àmplia varietat de fonts renovables, com ara olis vegetals, biomassa o polisacàrids (*Fig.8*). Tot i això, els més utilitzats són els lípids i els seus derivats, els quals es modifiquen químicament mitjançant reaccions com l'esterificació, l'epoxidació o l'obertura d'anell, per tal d'introduir grups hidroxils en la seva cadena principal.⁹

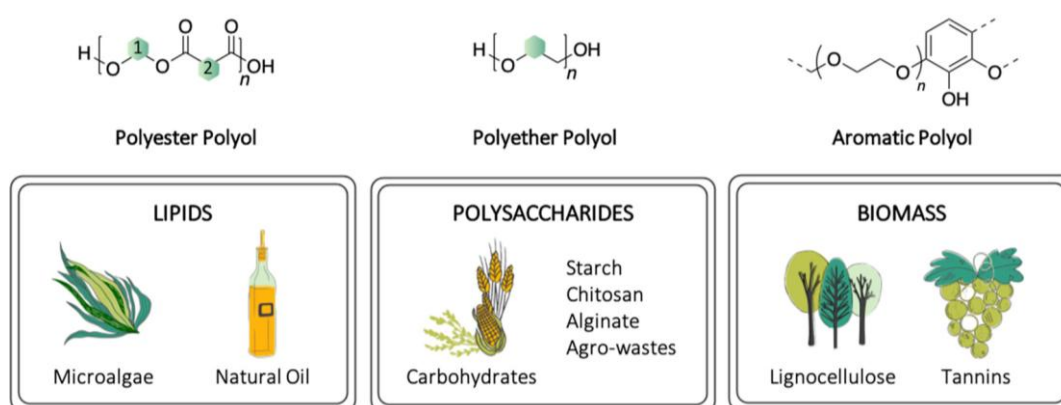


Figura 8: Esquema poliols bio-based segons el seu origen.¹²

4 Part experimental:

4.1 Síntesi poliuretans de base aquosa:

Per tal de dur a terme la síntesi en tots els casos, es va seguir el mateix procediment: el mètode de l'acetona, tal com s'ha descrit anteriorment. Per a això, es va utilitzar un muntatge (Fig.9) amb un reactor de 500 mL.

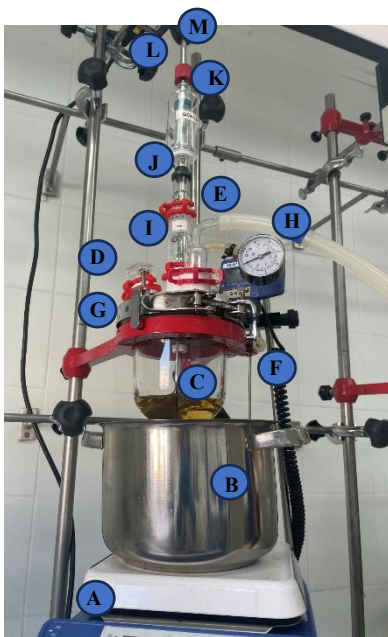


Figura 9: Muntatge: A) Placa calefactora B) Olla amb bany d'oli C) Reactor de vidre (500mL) D) Tapa de tefló de tres boques E) Oliva de vidre F) Sonda G) Anella metàl·lica. H) Manòmetre I) Guia inferior J) Guia central K) Guia superior L) Pala M) Motor

4.1.1 Assecat del poliol:

Es fa un assecat del poliol per eliminar la possible aigua residual que pugui contenir o que pugui haver absorbit durant l'emmagatzematge. Aquesta precaució és necessària, ja que els poliols són compostos higroscòpics, és a dir, tenen una elevada tendència a captar humitat de l'ambient. La presència d'aigua pot provocar reaccions secundàries no desitjades esmentades anteriorment (Fig.2).

Per assegurar l'assecat es realitza el buit amb una bomba d'oli, mantenint-lo a una temperatura aproximada de 100°C durant un període mínim d'una hora. En la següent figura (Fig.10) és pot observar el muntatge de l'assecament del poliol.

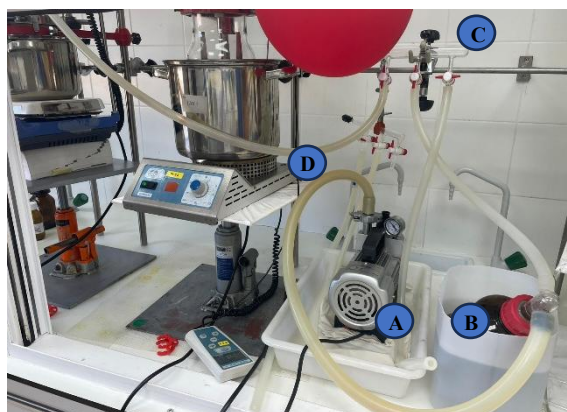


Figura 10: Muntatge assecat poliol. A) Bomba d'oli B) Trampa C) Guia de tres vàlvules D) Tubs

4.1.2 Atmosfera inerta:

Després de l'assecat, es manté una atmosfera inerta de nitrogen per evitar la reintroducció d'humitat i minimitzar la formació de reaccions secundàries amb els isocianats. Per mantenir un flux continu de nitrogen durant la síntesi, s'utilitza un globus de nitrogen connectat al sistema. La desinflada del globus indica que el muntatge no és completament hermètic, fet que permet l'entrada d'aire humit al sistema.

4.1.3 Formació del prepolímer:

Després d'establir una atmosfera inerta de nitrogen, es redueix la temperatura a un rang moderat (aproximadament 50–60 °C). Un cop assolida aquesta temperatura, s'afegeix l'isocianat al poliol i, tot seguit, el catalitzador de bismut. Aquest catalitzador accelera la reacció entre els grups isocianat (–NCO) i els grups hidroxil (–OH) del poliol, facilitant la formació d'enllaços uretà. L'ús de catalitzadors de bismut és una alternativa més ecològica als tradicionals catalitzadors d'estany, ja que presenta menor toxicitat.

Immediatament després de l'addició del catalitzador, la temperatura s'eleva (generalment entre 70–100°C, depenent del sistema) per afavorir la cinètica de la reacció. El progrés de la reacció es monitoritza mitjançant espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR). Durant el seguiment, es detecta l'aparició i l'increment de la banda característica dels grups uretà (normalment al voltant de 1700 cm⁻¹ per l'estirament C=O) i la disminució progressiva de la banda d'NCO (al voltant de 2270 cm⁻¹). L'estabilització d'aquestes bandes indica que la formació del prepolímer ha finalitzat, en l'apartat 4.2.1 (*Fig.17*) hi ha un exemple. Un altre aspecte que ens indica que la reacció està acabant és el canvi de color i viscositat del prepolímer (*Fig.11*).

Per confirmar-ho, es realitza una valoració per retrocés per quantificar el contingut residual de grups isocianat lliures. Aquesta anàlisi permet determinar si encara hi ha NCO sense reaccionar i, per tant, si el polioliol ha reaccionat completament. El contingut final d'NCO ha de ser inferior al valor teòric inicial, indicant que els grups $-OH$ del polioliol han reaccionat en la seva totalitat.

Un cop confirmada la formació del prepolímer, la temperatura es redueix per evitar l'evaporació del dissolvent que s'hi afegeix posteriorment. Aquest dissolvent té com a funció principal reduir la viscositat del sistema, facilitant la formació de l'emulsió en les etapes següents de síntesi (*Fig. 12*).

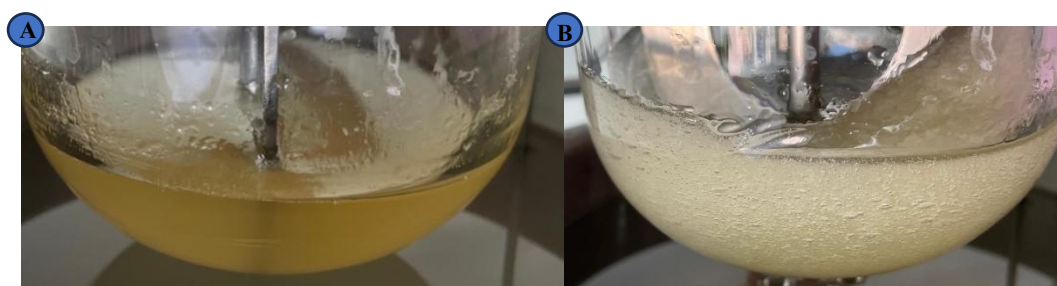


Figura 11: Canvi característic de la formació del prepolímer. A) Inicial B) Final

4.1.4 Addició de l'emulsionant:

La solució emulsionant està composta per aigua, una amina funcional amb grups sulfònics i un extensor de cadena. Els grups sulfònics ($-SO_3H$) presents en l'amina, un cop neutralitzats, es converteixen en grups sulfonat ($-SO_3^-$), que aporten caràcter iònic al sistema, actuant com a ionòmer. Aquesta funcionalitat iònica afavoreix la compatibilitat entre el prepolímer i l'aigua, i permet la formació d'una dispersió estable.

L'extensor de cadena, generalment un compost bifuncional amb grups reactius com $-OH$ o $-NH_2$, participa en la reacció amb els grups isocianat ($-NCO$) del prepolímer, afavorint l'allargament de cadena i contribuint a les propietats del polímer final. En el nostre cas, l'extensor de cadena és una amina, que, juntament amb l'amina funcional de l'agent emulsionant, reacciona amb els grups isocianat per formar enllaços de urea. Aquestes reaccions són fonamentals per al control de la morfologia i les propietats mecàniques del polímer resultant.

La solució emulsionant s'afegeix gota a gota, de forma lenta i sota agitació elevada, per assegurar una incorporació homogènia i evitar reaccions localitzades, facilitant així la formació d'una emulsió estable (*Fig. 13*).



Figura 12: Fotografia prepolímer dissolt amb acetona.



Figura 13: Fotografia després d'afegir la solució emulsionant.

4.1.5 L'emulsió:

L'emulsió és un pas crític en la síntesi de dispersions aquoses de poliuretà i consisteix en l'addició d'aigua al prepolímer en dissolució. Aquest canvi de fase desencadena la formació de micel·les, estructures col·loïdals estables on els segments hidrofòbics i hidrofílics del polímer s'autoorganitzen.

Aquesta autoorganització molecular és fonamental per garantir una dispersió estable i homogènia del poliuretà en aigua. L'estabilitat de les micel·les es veu reforçada per la càrrega superficial aportada pels grups iònics, que genera forces de repulsió entre les partícules i evita la coalescència o agregació. Així, es forma una emulsió col·loïdal que permet el processament i l'ús posterior del polímer en forma de dispersió aquosa.

Durant l'emulsió, es produeix un canvi de color característic cap a un blanc lleugerament opac amb reflexos blavosos (*Fig.14*), degut a la dispersió de llum en la suspensió de partícules de mida nanomètrica.



Figura 14: Fotografia després de l'emulsió.

4.1.6 Evaporació del dissolvent:

Un cop s'ha completat l'emulsió, es monitoritza la reacció mitjançant espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR) per observar la desaparició de la banda corresponent als grups isocianat ($-NCO$). Quan aquesta banda desapareix, indica que la reacció ha finalitzat i es pot procedir a l'eliminació del dissolvent orgànic per evaporació al buit, utilitzant una bomba de membrana (*Fig.15*).

Durant el procés de buit, és important controlar l'aparició d'escuma, ja que una d'excessiva pot fer que el producte ascendeixi fins a la bomba de membrana, causant pèrdues de material i possibles danys a l'equip. Per evitar aquest problema s'afegeix un antiescumant.

Per comprovar que no queda dissolvent orgànic (acetona) al reactor, es realitza una prova de densitat amb el líquid condensat recollit a la trampa de la bomba. Si la densitat mesurada és superior a $0,99 \text{ g/cm}^3$, això indica que el dissolvent que s'evapora és bàsicament aigua i que ja no queda dissolvent orgànic.

Finalment, es fa una prova de percentatge en sòlids del producte. Si el valor obtingut és superior al 40%, es pot descarregar el producte. En cas contrari, es continua el procés d'evaporació fins a aconseguir aquest límit.

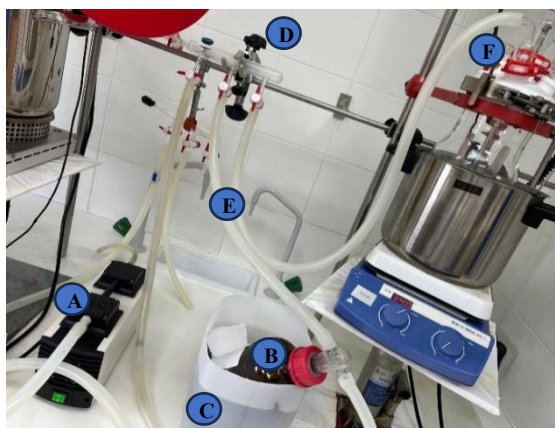


Figura 15: Muntatge per l'evaporació del dissolvent orgànic. A) Bomba de membrana B) Trampa C) Bany d'aigua amb gel D) Guia de tres vàlvules E) Tubs F) Oliva

4.2 Seguiment de la reacció:

És important fer un bon seguiment de la reacció, ja que una bona formació del prepolímer és essencial. Per dur a terme la monitorització de la reacció s'utilitzen dues tècniques, l'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier i una valoració per retrocés.

4.2.1 Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR):

L'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier és una tècnica que permet identificar els grups funcionals presents en la mostra. Gràcies a la interacció de la llum infraroja amb la mostra, certes longituds d'ona són absorbides, fet que incrementa la vibració dels enllaços presents. El detector registra aquestes longituds d'ona absorbides i genera un espectre únic per cada mostra.

En l'espectre resultant es pot observar diferents bandes amb diferents intensitats depenent de la mostra, això ens indica els diferents grups funcionals presents a la mostra. La intensitat està directament relacionada amb la concentració del grup present. Les bandes més característics estan descrites en la següent taula (*Taula 1*).

Taula 1: Longituds d'ona de les bandes d'absorció importants en FTIR.

Grups funcionals	Longitud d'ona
Tensió enllaç O-H del poliol	3.500 cm^{-1}
Tensió enllaç N-H de l'uretà/urea	3.300 cm^{-1}
Tensió enllaç C-H dels metilens	3.000 cm^{-1}
Tensió enllaç N=C=O de l'isocianat	2.200 cm^{-1}
Tensió enllaç C=O del carbonil del poliol	1.744 cm^{-1}
Tensió enllaç C=O del carbonil de la urea	1.707 cm^{-1}
Tensió enllaç C-N de l'uretà/urea	1.555 cm^{-1}

En la zona de 2.250 cm^{-1} a vegades es poden observar bandes corresponen a la vibració de tensió de l'enllaç del CO_2 , les quals interfereixen amb la banda del NCO. Per eliminar-les es torna a fer el blanc.

Com s'ha comentat en els apartats anteriors es monitoritzen tant, la disminució de la banda de NCO, com l'augment de la banda d'uretà, mentre la resta de les bandes es mantenen constants. En el seguiment de la formació del prepolímer s'arriba fins a estabilitat de les bandes (*Fig.16*), mentre que després de l'emulsió se segueix la desaparició de la banda d'NCO (*Fig.17*).

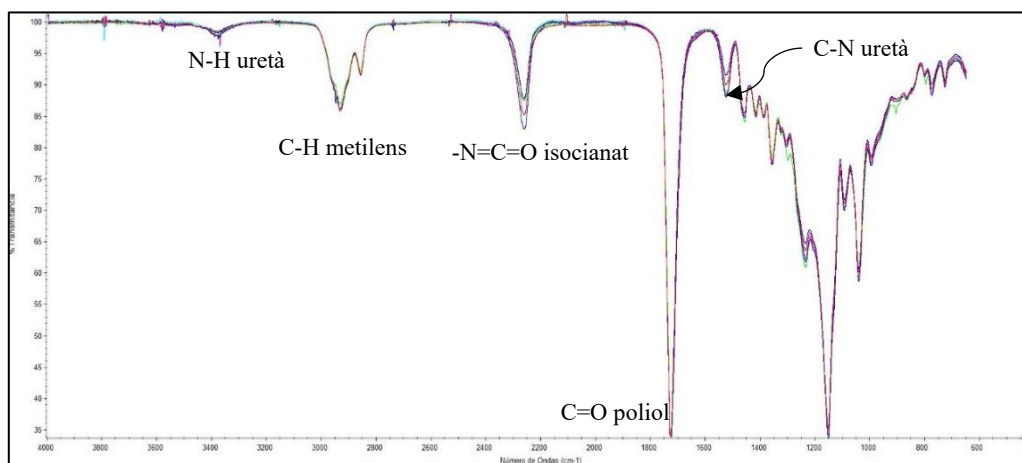


Figura 16: Suma d'espectres FTIR fins arribar a estabilitat amb les bandes importants indicades.

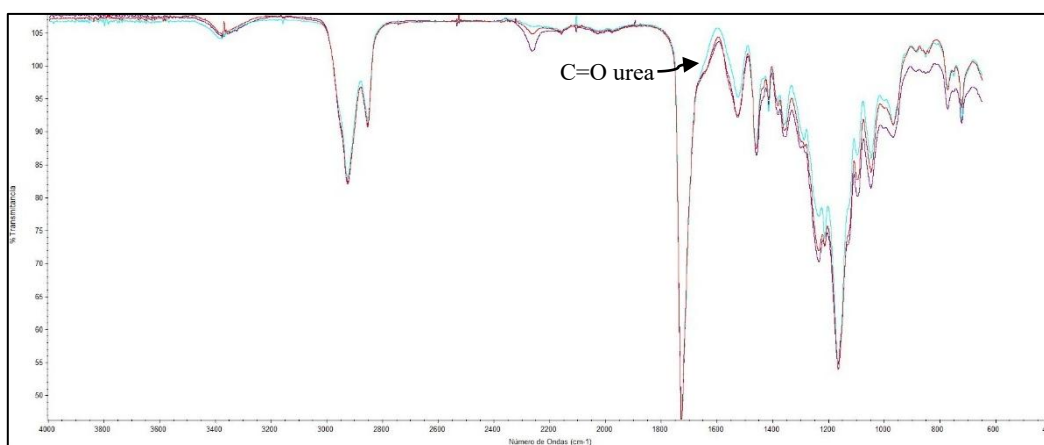


Figura 17: FTIR fins a desaparició de la banda NCO

Per portar un seguiment controlat de la formació del prepolímer, és adient realitzar un IR cada 30 min, ja que al començar una prova nova sense tenir referència no se sap quan s'estabilitzaran les bandes i, per tant, quan el prepolímer s'haurà format.

Per fer l'anàlisi cal tenir en compte la naturalesa de la mostra, si és en estat sòlid, el blanc es farà premsant un paper d'alumini, mentre que si la mostra està en estat líquid no és necessari premsar per fer el blanc. Un cop fet el blanc, es posa la mostra en qüestió, aquest procés no ha de ser molt lent, ja que si no podrien aparèixer distorsions, com les bandes del CO₂.

4.2.2 Valoració per retrocés o Titració:

Gràcies a aquesta tècnica podem saber d'una manera quantitativa el percentatge de NCO que queda a la mostra sense reaccionar. Es duu a terme un cop s'ha estabilitzat les dues bandes de NCO i d'uretà, com s'ha comentat anteriorment.

Per fer l'anàlisi, es pesa un vas de vidre especial amb un vidre de rellotge damunt. S'extreu mostra del reactor. És important saber la quantitat, ja que afectarà en els càlculs posteriors. La quantitat de mostra a pesar depèn del % de NCO que es vol arribar. Es torna a pesar el vas amb la mostra i el vidre de rellotge damunt, així sabent exactament la quantitat a valorar.

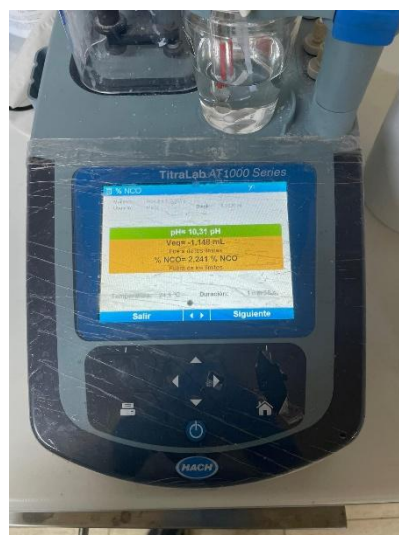


Figura 18: Titrador

Un cop es té el pes exacte s'afegeix un excés d'amina determinat i ciclohexanona. Seguidament s'agita amb un imant i s'escalfa una mica per dissoldre's tot i quedar una solució homogènia.

Quan ja s'ha dissolt tot es pot fer la valoració per retrocés, la qual és automàtica. S'afegeix metanol i àcid clorhídric. Aquest últim reacciona amb l'excés d'amina afegida i quan s'observa un canvi brusc en el pH, es calcula el % d'isocianat que quedava i havia reaccionat amb l'amina. Així fent el càlcul per retrocés (*Fig. 18*).

4.3 Caracterització:

La caracterització del producte és un pas important, ja que permet verificar si el material obtingut compleix amb les especificacions desitjades i ajustar-lo, si cal, al producte comercial. A més, proporciona informació valuosa per identificar possibles modificacions futures que permetin optimitzar la formulació i adaptar-la al perfil desitjat.

Les proves de caracterització que es duen a terme són les següents:

4.3.1 % en sòlids:

El contingut en sòlids indica la proporció de material polimèric respecte al contingut total de la dispersió, i per tant reflecteix la relació entre el poliuretà i l'aigua present a la formulació. En el cas de les dispersions aquoses de poliuretà (WPUDs) destinades a aplicacions cosmètiques com a formadors de film, aquest paràmetre és especialment rellevant, ja que influeix en propietats clau com la viscositat, l'estabilitat de la formulació i el comportament del film sobre la pell o el cabell.

En aquest treball, s'ha establert un valor objectiu entre el 38 i el 42% en sòlids, ja que aquest rang proporciona una bona aplicabilitat, una evaporació d'aigua controlada i una formació de film eficient, sense comprometre la sensorialitat ni l'estètica del producte final.

Per poder analitzar el % en sòlids es pesen a la balança analítica unes safates d'alumini, s'apunta el pes (pes safata) i es tara a 0. Seguidament s'afegeix aproximadament un gram de la mostra i es torna a apuntar el pes (pes mostra). Aquest procés es fa per triplicat. Un cop es té les safates amb la mostra es porten a l'estufa a 120°C. Al cap d'una hora, es treu

i es torna a pesar (pes final) (Fig.19). Amb la següent equació es calcula el % en sòlids (1):

$$\left(\frac{\text{pes final} - \text{pes safata}}{\text{pes mostra}} \right) \cdot 100 = \% \text{ de sòlids} \quad (1)$$

Si el valor està per sobre del desitjat (40%) s'afegeix més aigua, així baixant el % de sòlids. Per poder saber quanta aigua s'ha d'afegir, es calcula amb la següent equació(2):

$$\frac{\text{pes mostra} \cdot (\% \text{sòlids} - \% \text{sòlids desitjat})}{\% \text{sòlids desitjat}} = g_{H_2O} \text{ afegits} \quad (2)$$

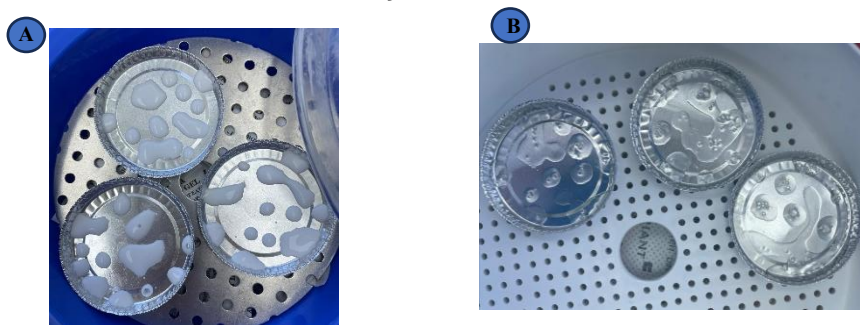


Figura 19: A) Safates abans estufa B) Safates després de l'estufa .

4.3.2 pH:

El pH és una mesura quantitativa de la basicitat o l'acidesa de la solució, el qual es defineix com el menys logaritme decimal de la concentració de protons en aquesta solució. El pH segueix una escala de 0 a 14, on el 7 és neutre, els valors inferiors indiquen, acidesa i els superiors, basicitat.

El pH de la dispersió és un paràmetre clau per garantir l'estabilitat de la WPUD aniònica. En aquest cas, es manté en un rang de 6.5 a 8.5, valor típic per a sistemes aquosos que contenen grups àcids o àcids parcialment dissociats, com els sulfonats o carboxilats presents en el polímer.

Aquest rang lleugerament bàsic assegura una correcta ionització dels grups aniònics, cosa que afavoreix la repulsió electrostàtica entre partícules i, per tant, l'estabilitat col·loidal de la dispersió. A més, aquest pH resulta compatible amb la formulació cosmètica final, especialment si s'ajusta posteriorment per adequar-lo a la zona fisiològica de la pell.

4.3.3 Viscositat:

La viscositat és una mesura de la resistència d'un líquid a fluir, i s'analitza mitjançant un viscosímetre (*Fig.20*). Abans de dur a terme l'anàlisi, cal calibrar l'equip mitjançant un blanc per assegurar la precisió dels resultats. La mostra s'introdueix en un vas de precipitats allargat de 250 mL, amb un volum comprès entre 200 i 220 mL. És fonamental que la temperatura de la mostra estigui a 25 °C, ja que la viscositat varia notablement amb la temperatura, i això podria afectar la comparabilitat dels resultats.

Amb la mostra a la temperatura adequada, se selecciona el spindle de mesura en funció de la viscositat esperada. Els spindles disposen de discos de diferents mides: com més baixa és la viscositat, més gran ha de ser el disc. En canvi, per mostres més viscoses, s'utilitzen discos més petits.

Un cop seleccionat el spindle adequat, es posa en funcionament el viscosímetre i es registren les mesures a dues velocitats: 50 rpm i 100 rpm. El resultat obtingut és la viscositat dinàmica, expressada en mPa·s.



Figura 20: Viscosímetre brookfield

4.3.4 Dynamic Light Scattering (DLS):

És una tècnica no destructiva en la qual ens permet mesurar la mida de les partícules dels PUD's i també ens dona informació sobre la intensitat de les poblacions. El DLS quan irradia la mostra, l'ona electromagnètica interacciona amb les partícules provocant dipols induïts. Així dispersant la llum, aquest canvi en el senyal es registra i ens permet saber informació sobre la mida de la partícula i la seva mobilitat.¹⁰

Per poder analitzar una mostra en el DLS primer de tot s'ha de fer una solució molt diluïda de la mostra, baixant molt el % en sòlids a 0,1 o 0,05%. Per fer-la es calcula els grams de mostra que s'afegeixen en una quantitat d'aigua, amb la següent equació (3):

$$\frac{gH_2O \text{ afegits} \cdot \% \text{sòlids desitjat}}{(\% \text{sòlids} - \% \text{sòlids desitjat})} = \text{pes mostra} \quad (3)$$

Un cop feta, s'homogeneïtza bé la mostra amb un agitador magnètic i, a continuació, es col·loca dins la cubeta, prèviament netejada amb isopropanol. És important no utilitzar

acetona per netejar-la, ja que la cubeta és de plàstic i podria malmetre's. La cubeta es tapa amb un tap de plàstic i s'introdueix a l'equip. L'anàlisi es realitza per triplicat per garantir la repetibilitat dels resultats (Fig.21).

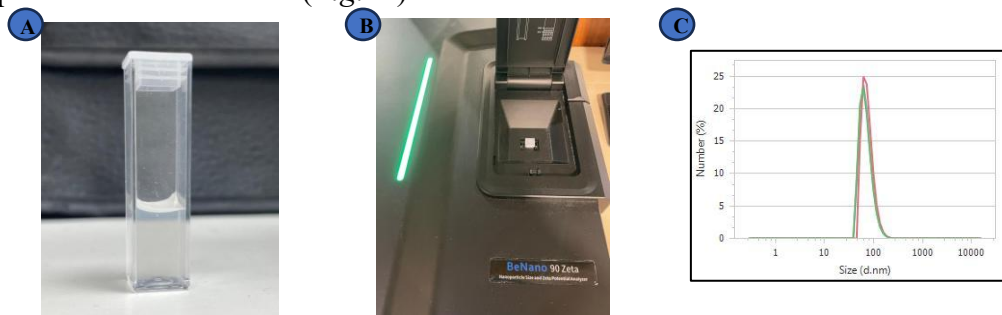


Figura 21: Esquema anàlisi DLS. A) Cubeta de plàstic B) Equip DLS. C) Gràfic resultant

4.3.5 Duresa, escala Shore A:

És una tècnica la qual ens permet mesurar la duresa del producte, és a dir la resistència del material a ser ratllat. Aquesta segueix una escala de l'1 al 100, on com més alt sigui el valor més dur serà el material.

Per a la preparació de la mostra, s'aplica una capa fina del producte sobre un suport de vidre i es deixa assecat. Per a accelerar l'evaporació del dissolvent, es pot dipositar la mostra en una estufa a 70 °C. Un cop el film està completament sec, es talla en petits quadrats que s'apilen per obtenir un gruix total de 6,5 mm, mesurat amb un micròmetre de precisió. Quan s'assoleix aquest gruix, s'aplica pressió mitjançant la part inferior de l'aparell sobre la mostra, punxant-la amb una agulla. L'exercici d'aquesta força provoca el desplaçament d'una maneta, que permet quantificar el grau de duresa del film (Fig.22).

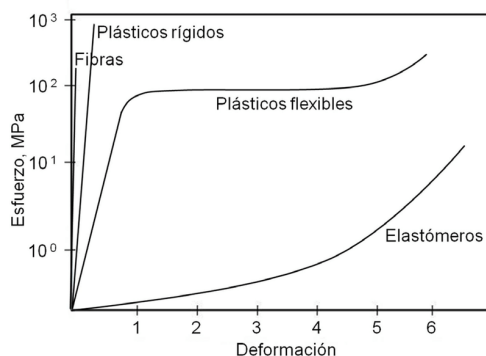


Figura 22: Esquema mesura duresa: A) Film aplicat B) Quadrat C) Mesura gruix D) Mesura duresa Shore A

4.3.6 Elongacions:

Les elongacions es duen a terme en una màquina d'assaig de tracció la qual segueix el mòdul de Young, mesurant l'esforç, versus la deformació del material. En el gràfic resultant es pot observar dues regions, l'elàstica, la qual és lineal i on la deformació del material és reversible. L'altre regió és la plàstica, la qual no és lineal i la deformació és

permanent. Depenent del comportament del polímer es poden distingir 3 tipus: resistents i fràgils, dúctils o plàstics i elastòmers (*Gràfic 1*).



Gràfic 1: Comportament materials davant d'un esforç.¹³

Per realitzar la mesura es fa una proveta de film, és important que tot el film sigui uniforme, ja que si no, donaria resultats erronis. Un cop es té les provetes es mesuren i es fan unes marques. Les marques són a 2,5 cm i a 1,8 cm de cada extrem (*Fig.23*). Són importants, pel fet que les de 1,8 ens indica per on s'ha d'aguantar la proveta i les de 2,5 l'interval per on s'ha de trencar el film, si es trenca fora d'aquest interval, la prova no és vàlida. Les mesures són: del gruix del film, la llargada de la proveta, l'amplada de la part estreta i la distància de mossegada, és a dir la distància entre les dues marques de 1,8 cm.

Un cop marcades i mesurades es col·loquen a l'equip (*Fig.24*) i comença la mesura fins que el film es trenqui o fins a arribar al màxim permès (*Fig.25*).

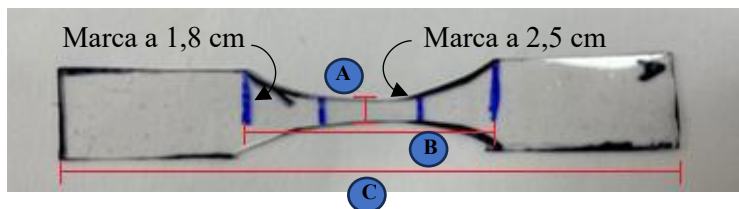


Figura 23: Proveta amb marques i mesures. A) amplada B) distància de mossegada C) llargada proveta.

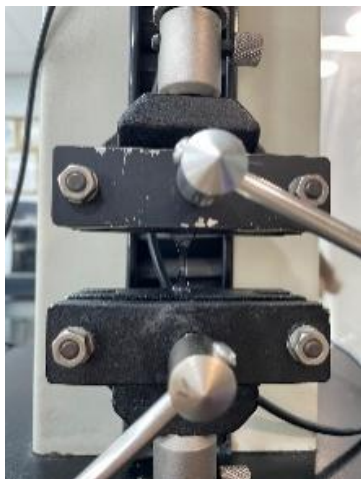


Figura 24: Proveta col·locada a l'instrument.



Figura 25: Final anàlisi.

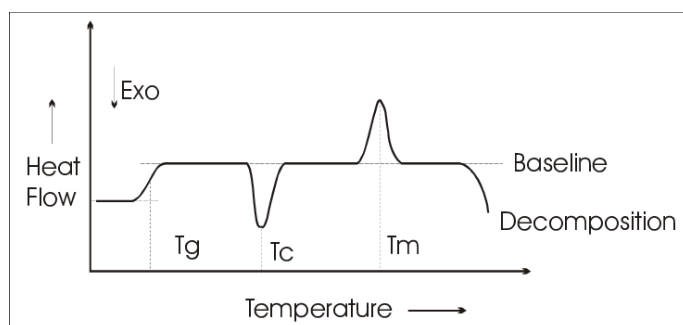
Els termes “percentatge d’elongació” i “càrrega de ruptura” són importants, ja que ens donen informació del material en trencar-se. El percentatge d’elongació ens indica quan el material es pot allargar abans de trencar-se, mentre que la càrrega de ruptura ens indica la força necessària per poder trencar el material.

4.3.7 *Differential scanning calorimetry (DSC):*

El DSC (*Differential scanning calorimetry*) és un instrument basat en l’anàlisi tèrmic, el qual aplica un canvi de temperatura progressiu refredant o escalfant la mostra i registra l’energia absorbida o alliberada per aquesta.

En l’equip s’analitza a la vegada dues cubetes, una amb la mostra i l’altre sense res, la qual és la de referència o el blanc. Al llarg de l’anàlisi es va aplicant energia per mantenir igual la temperatura a les dues cubetes. Si en un moment determinat la mostra experimenta un procés endotèrmic o exotèrmic, es produeix un desnivell amb la cubeta de referència, fet que el DSC ha de compensar per mantenir al mateixa temperatura i l’equilibri. Aquests processos endotèrmics o exotèrmics poden ser degut a la fusió del material, la cristal·lització, una transició de fase o altres processos tèrmics.

En el gràfic resultant es poden observar com afecta la temperatura al polímer respecte al flux d’energia (*Gràfic2*). Aquest també ens indica si els processos exotèrmics presenten un augment o una disminució del flux d’energia. Per exemple: *Exo Down*, estariem d’avant d’un gràfic en el qual els processos exotèrmics tindriem una disminució del flux d’energia respecte a la línia base.



Gràfic 2: Exemple d'un gràfic de DSC (*Exo Down*) amb T_g , T_c i T_m .¹¹

La temperatura vítria (T_g) és característica de les regions amorfes dels polímers, aquestes passen d'un estat rígid i trencadís a un gomós i finalment fluid (procés endotèrmic). La temperatura de fusió (T_m) és característica de les zones cristal·lines del polímer i és el canvi d'un estat flexible, però dur a un estat totalment fluid (procés endotèrmic). Per altra

banda, la temperatura de cristal·lització (T_c) no és detectable en tots els polímers i aquesta es produeix durant el refredament del polímer fos, les cadenes comencen a reorganitzar-se en estructures més ordenades i cristal·lines (procés exotèrmic).

Per a la preparació de les mostres per a l'anàlisi per DSC, es talla el film polimèric en fragments molt petits, amb una massa compresa entre 3 i 5 mg, per garantir una mesura precisa i representativa. Aquests fragments es col·loquen dins d'una cubeta d'alumini específica per DSC, assegurant-se que la mostra no entri en contacte amb les parets internes de la cubeta, ja que això podria alterar la resposta tèrmica. La cubeta es tanca amb una tapa d'alumini, també dissenyada per a aquest tipus d'anàlisi, i es segella mitjançant premsat, formant una càpsula hermètica.

Un cop preparada, la mostra s'introdueix a l'interior de l'instrument, al costat d'una cubeta buida de referència (*Fig.26*).

El programa d'anàlisi consisteix en una rampa de temperatura que s'inicia a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ i s'eleva fins als $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, amb una velocitat de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ per minut, la qual cosa suposa una durada total d'aproximadament 1 hora i 20 minuts.

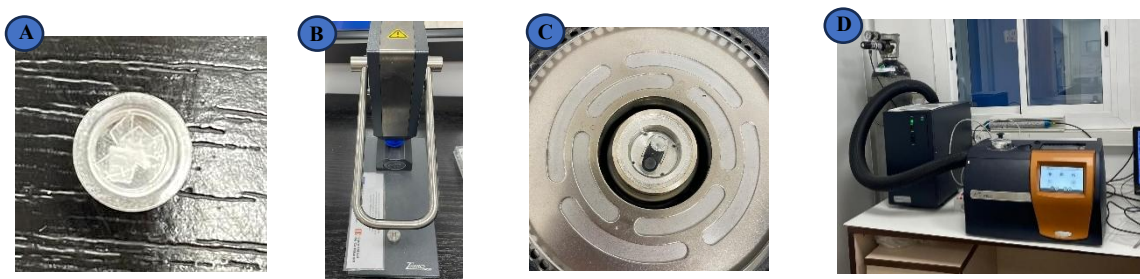


Figura 26: Esquema anàlisi DSC. A) Cubeta alumini amb mostra B) Premsa C) Cubeta de referència D) DSC

4.3.8 Prova de formulació:

Aquesta prova té com a objectiu simular la formulació d'una crema filmògena. Per dur-la a terme, s'utilitza una quantitat determinada de la dispersió polimèrica, que representa la base del sistema, un modificador reològic, encarregat de formar el gel i una petita proporció d'aigua com a diluent per ajustar la textura. La funció principal de l'agent reològic és estabilitzar la matriu polimèrica i proporcionar consistència a la crema.

Un cop els ingredients han estat pesats amb precisió en un vas de plàstic, la mescla s'agita a 2000 rpm durant aproximadament un minut i mig (Fig.27), o fins que s'observi una mescla homogènia i estable.

Aquest procés d'agitació afavoreix tant la dispersió del gel dins la matriu com la formació de ponts físics que poden portar a la gelificació. És important remarcar que no totes les formulacions gelifiquen.



Figura 27: Prova de formulació.

5 Resultats i discussió:

Per a l'optimització del BIOELYSAN W és van escollir tres poliols d'origen *bio-based* disponibles en l'empresa, els tres derivats d'àcids. Seguidament es detalla cada prova corresponent a cada poliols escollit.

5.1 ELYSAN W:

En aquesta taula (*Taula 2*), es poden observar els valors de referència considerats per l'optimització del producte *bio-based*, i en la figura (*Fig.28*) el producte.

Taula 2: Caracterització ELYSAN W.

	ELYSAN W
pH	6-8
% sòlids	38-40
Mida partícula (nm)	100-250
Viscositat (mPa·s) a 100rpm	<250
Shore A	46-51
Tg (°C)	-52,07
% elongació	1354
Càrrega de ruptura (N/mm²)	8,18



Figura 28: ELYSAN W

5.2 Poliols 1:

El poliols 1, és un poliols basat en l'àcid succínic, amb un contingut bio del 100%.

Taula 3: Resum de la caracterització de la prova 1 a la 3.

	Prova 1	Prova 2	Prova 3
% reticulació	10,77	13,1	7,06
pH	7,51	7,28	7,47
% sòlids	39,71%	38,78%	39,17%
Mida partícula (nm)	73,22±3,27	158,4±10,33	113,45±9,32
Viscositat (mPa·s) a 100rpm	-	142,3	286,7
Shore A	46	41	40
Tg (°C)	-49,31	-49,21	-48,68
% elongació	1431	1538	1442
Càrrega de ruptura (N/mm²)	-	-	-
Prova formulació	-	No gelifica	No gelifica

Taula 4: Resum de la caracterització de la prova 4 a la 6.

	Prova 4	Prova 5	Prova 6
% reticulació	11,71	12,12	2,42
pH	7,37	7,62	7,26
% sòlids	39,26%	40,26%	39,95%
Mida partícula (nm)	232,50±5,44	268,79±1,33	213,41±3,40
Viscositat (mPa·s) a 100rpm	104	241,9	49,18
Shore A	43	50	42
Tg (°C)	-49,34	-47,15	-49,28
% elongació	1541	1508	-
Càrrega de ruptura (N/mm ²)	-	-	-
Prova formulació	No gelifica	Gelifica	-

En els Annexos es troben els resultats del DLS i del DSC en forma de gràfics.

5.2.1 Prova 1:

En la primera prova d'optimització del BIOELYSAN W utilitzant el poliol 1, es van mantenir els paràmetres utilitzats en la formulació comercial del ELYSAN W d'origen petroquímic. És a dir, es van mantenir els equivalents de l'emulsionant, l'extensor de cadena i el % d'NCO teòric.

Per tal de reduir el temps de reacció es va fer l'ús d'un catalitzador i una temperatura de treball de 100°C. Tot i així, la reacció no va assolir l'estabilitzar fins l'endemà de l'inici. Per evitar la continuació de la reacció durant la nit, es va aturar tant l'agitació com l'escalfament.

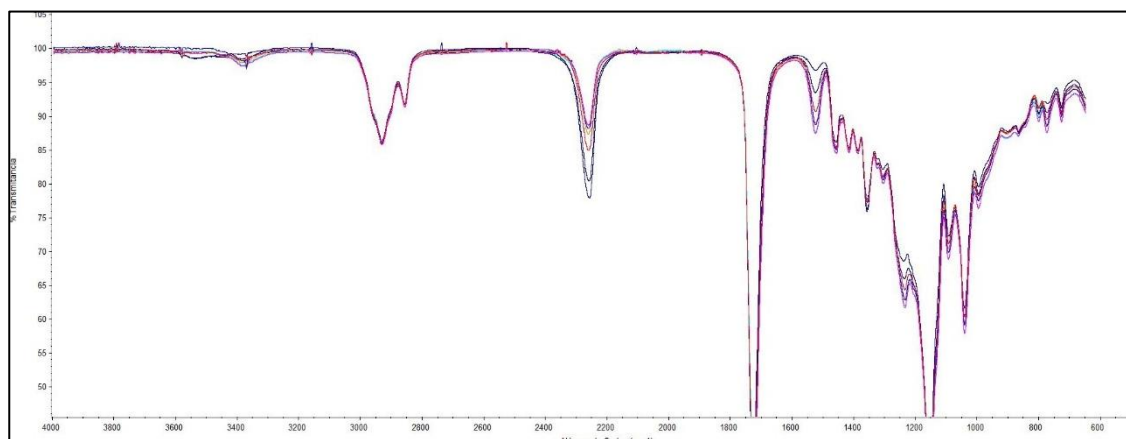


Figura 29: FTIR seguint de la formació del prepolímer de la prova 1.

A l'arribar a estabilitat (Fig.29) es va realitzar una valoració per retrocés i en observar un % d'NCO per sota del teòric, es va continuar el procés passant a la següent etapa.

En la fase de l'emulsió es va desenvolupar correctament, sense detectar un canvi brusc en la viscositat o una separació de fase implicant una possible precipitació.

A continuació, es va monitoritzar per FTIR la desaparició del senyal d'NCO. Un cop confirmada la seva desaparició es va prosseguir a l'evaporació del solvent orgànic, i quan aquest ja no en quedava es va determinar el percentatge en sòlids. Quan aquest va estar dins del rang establert, es va descarregar el producte del reactor i per iniciar les proves de caracterització (Taula 3):

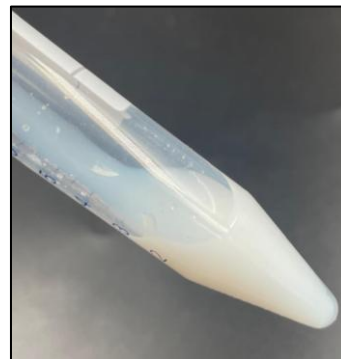
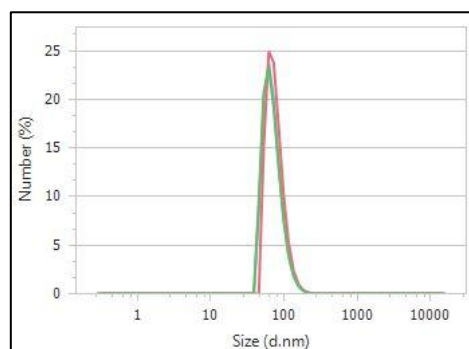


Figura 30: Producte final prova 1.

En descarregar el producte només se'n va obtenir 180g, la qual cosa va impedir realitzar les proves de viscositat, que requereix com a mínim 200g. Tot i això, visualment es va poder observar notablement més viscos que el comercial. També es pot observar com el color no era totalment blanc, sinó que presentava una tonalitat groguenca, característica del poliol utilitzat (Fig.30).

Pel que fa a l'anàlisi de la mida de la partícula es va detectar un pic concentrat a 73,22 nm (Gràfic 3), indicant una mida de partícula homogènia i, per tant, una baixa polidispersitat.

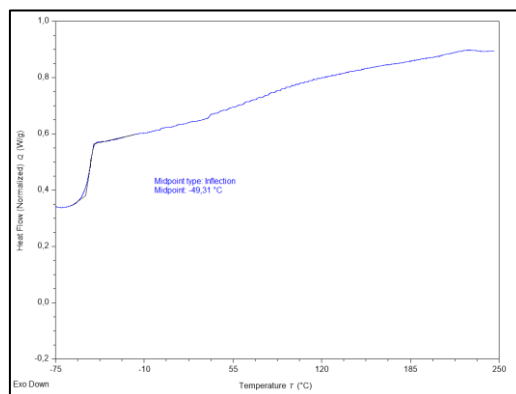


Gràfic 3: Resultat DLS prova 1.

Per la realització de la prova de duresa Shore A i d'elongacions, es va aplicar el producte sobre una superfície de vidre i es va deixar assecar fins a obtenir un film continu. No obstant això, el procés d'assecatge no va ser complet, i el film resultant no es va retirar sense patir deformació. D'avant aquest problema, es va optar per aplicar el producte d'amunt d'una superfície de tefló, facilitant la retirada del producte i podent dur a terme les proves.

El resultats van mostrar una duresa Shore A de 45, inferior al producte comercial. Per altra banda, en la prova d'elongació el film va fer tot el recorregut sense arribar a trencar-se, obtenint un percentatge d'elongació de 1431%. Això implica que el film es va augmentar 14 vegades la longitud inicial, indicant un comportament molt més elàstic del producte de referència.

Mitjançant el DSC es va detectar un punt d'inflexió a $-49,31^{\circ}\text{C}$, corresponent a la temperatura de transició vítria (*Gràfic 4*). Aquest valor és semblant al registrat del producte de referència, indicant una semblança en el poliol i, per tant, en les propietats finals del producte.



Gràfic 4: Resultat DSC prova 1.

5.2.2 Prova 2:

En la segona prova es va intentar baixar la viscositat, per aconseguir-ho es van agafar els mateixos paràmetres de la Prova 1, però com a diferència es va baixar els equivalents de ionòmer i es van augmentar els equivalents d'extensor de cadena. Aquesta modificació disminueix la càrrega superficial i les repulsions entre partícules, afavorint l'agregació i, per tant, l'augment de la mida de partícula, cosa que contribueix a una reducció de la viscositat de la dispersió resultant.

Durant la síntesi no es va presentar cap incidència i es va obtenir el producte amb èxit. En aquest cas, el color del producte resultant també mostrava tonalitats groguenques, però era més blanquinós i s'assemblava més al de referència (*Fig.31*).

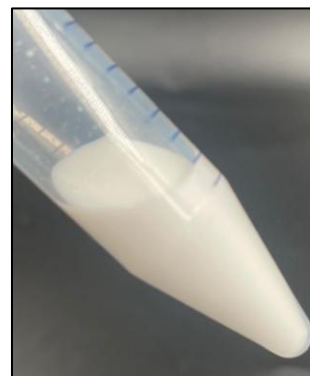


Figura 31: Producte final prova 2.

En aquesta ocasió, es van obtenir 200g de producte, fet que va permetre dur a terme la prova de viscositat. El resultat obtingut va ser d'una viscositat dinàmica de $142,3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a 100 rpm. Aquest valor ens indica una disminució de la viscositat i una similitud amb la del producte de referència.

Pel que fa a l'anàlisi de la mida de la partícula, es va observar un pic concentrat a $158,4 \text{ nm}$ superior a la prova anterior i més semblant a la mida de referència.

Per dur a terme les proves de duresa i d'elongacions es va aplicar el film, seguint el mateix procediment que la prova



Figura 32: Aplicació del producte sobre tefló de la prova 2.

anterior. Novament, l'aplicació no s'assecava correctament sobre el vidre, motiu pel qual es va optar per utilitzar una superfície de tefló. A més es va col·locar el film a l'estufa durant 24h a 45°C, per afavorir l'assecatge. Es va obtenir un film amb alguns talls superficials, però aquests no van impedir realitzar les proves esmentades (*Fig.32*).

En la prova de duresa es va obtenir un valor de 41, menor al producte de referència. Pel que fa a la prova d'elongació el film tampoc es va trencar durant l'assaig, aconseguint una elongació de 15 vegades la seva longitud inicial, indicat que el producte continua sent molt elàstic.

D'altra banda, en la prova de formulació es va observar que el producte no gelifica, resultant una crema viscosa, però líquida (*Fig.33*).



Figura 33: Formulació prova 2.

5.2.3 Prova 3:

Donat els bons resultats en la disminució de la viscositat en la prova anterior, Prova 2, es va partir d'aquests paràmetres per continuar l'optimització del producte.

En aquesta prova es va dur a terme amb l'objectiu d'augmentar la duresa del producte final, ja que en les proves anteriors aquesta havia sigut inferior a la del producte de referència. Per complir l'objectiu es van augmentar els equivalents d'extensor de cadena, respecte la Prova 2, mantenint els de ionòmer igual. Teòricament, aquest increment comporta un augment en els segments durs, així com la duresa del producte final.

La reacció va prosseguir sense cap inconvenient i es va formar la dispersió adequadament. Obtenint un DLS d'un únic pic concentrat a una mida de partícula de 113,45 nm, indicant baixa polidispersitat.

En aquest cas, el film aplicat sobre la superfície de vidre es va poder retirar sense cap dificultat al cap de 48h d'assecatge (*Fig.34*). Podent dur a terme la prova de duresa i obtenir un valor de 40, semblant a la prova anterior.

Aquest resultat mostra que l'increment de l'extensor de cadena no va comportar l'augment de la duresa del producte final, tal com s'havia previst.

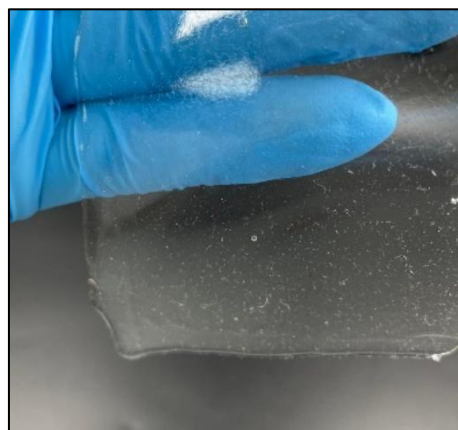


Figura 34: Film del producte de la prova 3.

Una possible explicació és que l'excés d'extensor pot provocar una distribució poc eficient dels grups rígids (urees) dins la matriu del polímer, fet que en limita la capacitat per augmentar la rigidesa del producte.

Pel que fa a la prova d'elongació, el film tampoc es va arribar a trencar durant l'assaig, elongant-se fins a 14 vegades la longitud inicial.

D'altra banda, en la prova de formulació el producte tampoc gelifica, quedant una crema viscosa molt similar a la formulació de la prova 2 (*Fig.33*).

5.2.4 Prova 4:

Aquesta prova també es va dissenyar amb l'objectiu d'incrementar la duresa del producte final. Per aconseguir-ho, es va afegir un 8% d'un segon poliol *bio-based* amb una estructura més rígida, mantenint com a base els paràmetres de la Prova 2. La introducció aquest poliol més rígid, comporta un augment en els segments durs del polímer, així com la duresa del producte final.

Durant la síntesi no es va veure cap canvi ni indicis que no s'emulsionés bé o anés a precipitar, així obtenint una dispersió polimèrica de color blanc amb reflexos blavosos semblant als anteriors. En canvi, el film resultant era translúcid (*Fig.35*). Aquesta manca de transparència pot ser deguda a la presència de dos poliols diferents, que poden afavorir una separació de fases dins la matriu del polímer. Aquesta separació genera dominis amb diferents índexs de refracció, causant una dispersió de la llum. A més, la naturalesa més hidrofòbica i rígida del segon poliol afegit podria dificultar una coalescència completa de les partícules durant el assecatge, contribuint també a l'aspecte translúcid del film, fet que no interessa.



Figura 35: Fotografia del film del producte de la prova 4.

D'altra banda, el producte final va mostrar una duresa similar a les proves anteriors, amb un valor de 43, sense haver-hi un increment significatiu en aquest. Per tant, la incorporació d'un 8% del segon polioliol, considerat més rígid, no va comportar una millora apreciable en la duresa del producte final. Aquest fet pot indicar que la quantitat afegida no va ser suficient per modificar de manera significativa les propietats mecàniques, o bé que la interacció entre els dos poliols va afectar l'estructura del polímer d'una manera que no afavoria l'augment de rigidesa. Tot i que un increment major en el percentatge del segon polioliol podria haver portat a una millora en la duresa, aquesta opció es va descartar, ja que l'obtenció d'un film translúcid, un resultat no desitjat pel que fa a l'aspecte final del film.

5.2.5 Prova 5:

Aquesta prova també es va dur a terme amb l'objectiu d'incrementar la duresa del producte final. En aquest cas també es va partir com a base els paràmetres de la Prova 2, però es van escurçar la longitud del prepolímer, augmentant el percentatge teòric d'NCO. La reducció de la longitud de cadena implica una reducció en els segments tous, en conseqüència, un augment dels segments durs, fet que augmenta la rigidesa i duresa en el producte final.

En aquesta prova la síntesi es va dur a terme sense cap problema, arribant a estabilitat (*Fig.36*) i fent una emulsió sense inconvenients, igual que les proves anteriors.

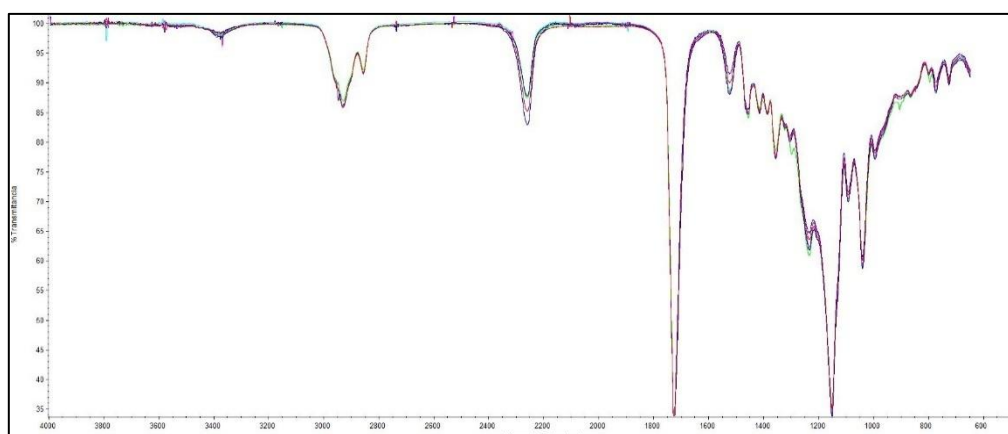


Figura 36: FTIR seguint reacció de la Prova 5

En la fase de caracterització, es va observar que tant els valors de viscositat de mida de partícula eren superiors respecte les proves anteriors. Tot i això, ambdós valors es trobaven dins del interval establerts com a referència.

En aquest cas pel que fa a l'aspecte visual el film era transparent (*Fig.37*). En la prova de duresa es va obtenir un valor de 50, superior al de les proves anteriors i molt proper al de referència, fet que indica l'assoliment de l'objectiu.



Figura 37: Film resultant de la prova 5.

Malgrat l'increment de duresa, en la prova d'elongació el film no es va trencar, deformant 15 vegades la longitud inicial. Aquest fet demostra que, tot i ser més dur, encara conserva una gran elasticitat.

D'altra banda, en la prova de formulació va gelificar correctament, obtenint una crema consistent (*Fig.38*). Aquesta es va aplicar sobre una superfície i, un cop asseçada, es va comprovar la formació d'un film (*Fig.39*).



Figura 38: Formulació gelificada del producte de la prova 5.

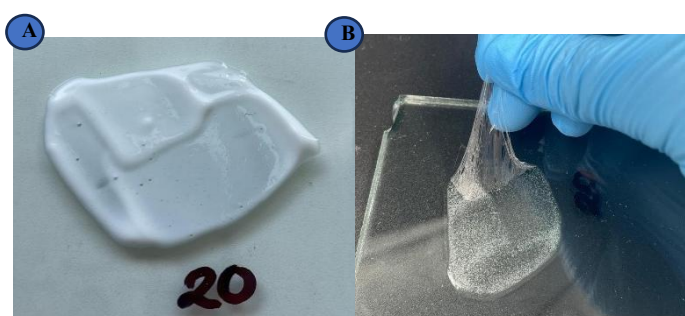


Figura 39: A) Formulació aplicada B) Formulació asseçada formant un film.

5.2.6 Prova 6:

Aquesta prova es va iniciar a la vegada que l'anterior, amb l'objectiu comú de buscar una alternativa per incrementar la duresa del producte final. En aquest cas, es va introduir un 10% d'un segon poliòl més rígid, diferent del utilitzat de la Prova 4.

Durant la síntesi no va haver-hi cap incidència i es va formar la dispersió correctament.

Pel que fa a la caracterització, no es va poder dur a terme les elongacions, per qüestions de temps. No obstant això, la resta de resultats van mostrar valors molt similars als obtinguts en la Prova 4. Tornant a obtenir un producte amb baixa duresa respecte al de

referència. Per tant, es pot concloure que aquesta estratègia tampoc ha resultat efectiva per aconseguir l'enduriment del sistema.

5.3 Discussió poliol 1:

En la prova 1 es va obtenir un producte amb alta viscositat, el qual es va reduir en la prova 2. A partir d'aquesta segona prova, els valors obtinguts en les següents proves van ser, en general, semblants als de referència, a excepció del que fa a les propietats de duresa i elasticitat. En les següents reaccions es va buscar l'increment de la duresa, on només en la prova 5 es va aconseguir.

Tot i l'augment de la duresa, el producte encara no pot considerar-se optimitzat, ja que l'elasticitat es manté per sobre dels valors desitjats. Per tant, en les futures proves es buscaria la disminució de l'elasticitat partint dels paràmetres de la prova 5.

5.4 Poliol 2:

El poliol 2, és un poliol basat en l'àcid sebàcic, amb un contingut bio del 59%.

Taula 5: Resum de la caracterització de la prova 7 a la 10.

	Prova 7	Prova 8	Prova 9	Prova 10
% reticulació	27,54	15,67	1,68	7,9
pH	7,59	7,82	7,16	7,58
% sòlids	40,09	39,89	40,00	40,05
Mida partícula (nm)	175,4±4,01	280,26±2,79	292,76±23,01	347,40±19,49
Viscositat (mPa·s)	131,9	81,97	54,78	63,57
Shore A	47	51	52	53
Tg (°C)	-57,35	-56,97	-55,94	-56,37
Tm (°C)	-31,82	-32,02	-31,72	-31,86
% elongació	1162	949	1529	1535
Càrrega de ruptura (N/mm²)	2,86	5,36	-	-
Prova formulació	-	Gelifica	No gelifica	Gelifica

5.4.1 Prova 7:

En la primera prova del poliol 2 per buscar l'optimització del BIOELYSAN W es va partir amb els mateixos paràmetres del producte comercial de referència, només canviant el polièster utilitzat en el de referència pel biobasat.

La síntesi del prepolímer es va dur a terme amb l'ús de catalitzador i a una temperatura elevada de 100°C. A causa d'aquests factors i a l'elevat contingut de catalitzador present

en aquest polioli, la reacció va assolir l'estabilitat el mateix dia. Es va titrar obtenint un % d'NCO per sota del teòric i un elevat % de reticulació, del 28%.

Durant el procés d'emulsió es va observar una pujada considerable de la viscositat de la solució, acompanyada de l'aparició d'una textura cremosa que feia pensar en una possible precipitació (Fig. 40). Tanmateix, a mesura que el procés anava avançant la viscositat va anar disminuint i finalment es va obtenir una dispersió de poliuretà en base aquosa correctament.

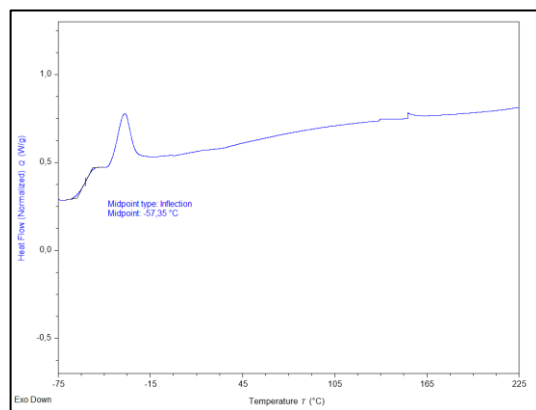


Figura 40: Fotografia formació com una crema durant l'emulsió

Un cop eliminat el dissolvent orgànic, es va procedir a la caracterització del producte (Taula 5), obtenint un aspecte i uns resultats molt semblants als del producte de referència.

Les principals diferències respecte a l'altre polioli, és troben en els resultats de duresa i en els d'elongació. En la duresa s'observa un valor més elevat, amb un valor de 47. A més durant la prova d'elongacions el film es va trencar fins allargar-se 11 vegades la longitud inicial, obtenint una càrrega de ruptura de $2,86 \text{ N/mm}^2$. Aquest resultats reflecteixen una alta semblança amb el producte de referència.

Respecte a l'anàlisi DSC es va observar una temperatura de transició vítria (T_g), de $-57,35^\circ\text{C}$ semblant a la del producte derivat del petroli (Gràfic 5). No obstant, en aquest gràfic també s'observa un pic a $-31,82^\circ\text{C}$, corresponent a la temperatura de fusió (T_m). La presència d'aquest pic ens indica que el material no es totalment amorf i presenta zones cristal·lines, les quals provenen del



Gràfic5: Resultat DSC prova 7.

polioli utilitzat. Aquestes parts cristal·lines actuen com dominis rígids dins la matriu polimèrica, fet que augmenta la duresa i la rigidesa del film. Al mateix temps, aquestes zones cristal·lines limiten la mobilitat de les cadenes polimèriques, la qual cosa pot reduir l'elasticitat i fer que el material sigui menys extensible abans de trencar-se.

5.4.2 Prova 8:

A causa de la gran semblança dels resultats de la caracterització de la Prova 7 amb els de referència es va decidir fer un escalat de 2L. No obstant, en el moment de prendre la decisió no es va tenir en compte l'alt percentatge de reticulació de la prova anterior, per una falta de comunicació. Si s'hagués tingut en compte, aquesta prova no s'hauria realitzat.

Durant el seguiment de la formació del prepolímer mitjançant FTIR, es va observar com les bandes van arribar al punt d'estabilitat molt ràpid, en una hora (*Fig.41*). És a dir, va arribar molt ràpid al punt on la Prova 7 es va titrar i es va obtenir un % d'NCO per sota del teòric, no obstant això, no es va estabilitzar. Sense esperar que les bandes s'estabilitzessin es va titrar i es va baixar la temperatura ràpidament, així parant la reacció.

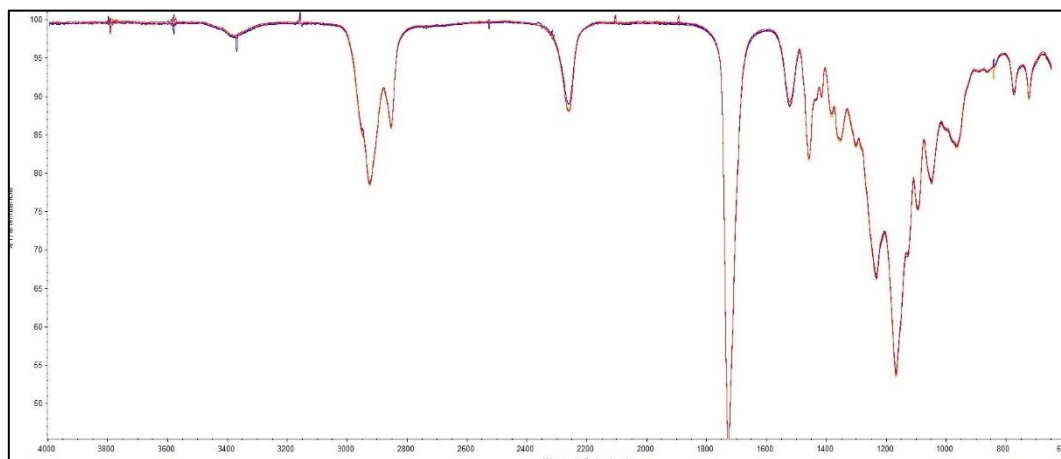


Figura 41: FTIR seguiment de la formació del prepolímer per la prova 8.

El % resultat de la Titració va ser per sota del teòric, així continuant la reacció, i format el producte final sense cap inconvenient més.

En les proves de caracterització es van obtenir resultats semblants a la prova anterior, no obstant a l'haver reaccionat molt ràpidament aquests valors no es van tenir en compte per continuar optimitzant el BIOELYSAN W.

5.4.3 Prova 9:

Amb l'objectiu de reduir el percentatge de reticulació en aquesta prova es va partir com a base els paràmetres de la Prova 7, però es va eliminar el catalitzador i es va baixar la temperatura de 100°C a 80°C. Fent així una disminució en la velocitat de reacció. Al baixar la reactivitat també baixa la quantitat de reaccions secundàries no desitjades i el % de reticulació.

Durant el seguiment de la formació del prepolímer es va poder observar com les bandes s'anaven estabilitzant a poc a poc, així fent un millor seguiment i observant més clarament l'arribada de les bandes a estabilitat. Un cop arribat es va prosseguir amb la Titració, obtenint un % d'NCO per sota del teòric i un % de reticulació d'1,68%.

En aquest cas l'emulsió també es va dur a terme sense cap inconvenient i es va poder fer la caracterització del producte correctament. Els resultats obtinguts van ser globalment similars als de les proves anteriors. La diferència més rellevant es va observar durant l'assaig d'elongació, on el film resultant no es va trencar, fet que indica que hi ha hagut un increment en l'elasticitat del film respecte a les proves anteriors.

Aquesta millora en l'elasticitat pot ser deguda a una menor reticulació en aquesta prova, ja que les proves anteriors presentaven una reticulació més elevada que augmentava la rigidesa i restringia la mobilitat de les cadenes polimèriques, fent que el polímer fos menys extensible i més fràgil.

D'altra banda, en la prova de formulació el producte no gelifica, formant una crema líquida (Fig.42), semblant a la formulació de la Prova 2.

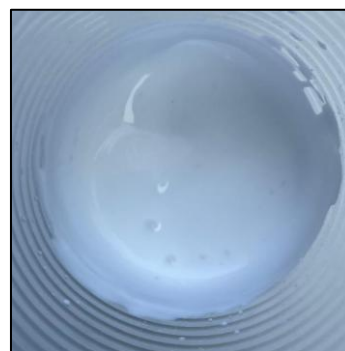


Figura 42: Formulació de la prova 9.

5.4.4 Prova 10:

En la prova anterior es van obtenir resultats semblant al producte de referència amb un baix percentatge de reticulació, aquests fets van portar a la realització d'un escalat de la Prova 9 a un reactor de 2L.

Durant el seguiment de la reacció, es va arribar a un punt on les bandes del FTIR semblaven estabilitzades. Per aquest motiu, es va decidir titrar i reduir la temperatura per continuar amb les següents etapes. No obstant això, el percentatge d'NCO resultant va donar per sobre del valor teòric. Al cap d'una estona, aproximadament una hora, es va repetir el mateix procediment, però la disminució de la temperatura va provocar que el valor del % d'NCO es mantingués igual a l'anterior. Donada l'hora, es va decidir no continuar amb la reacció, així parant-la del tot i reprendre-la l'endemà. El dia següent es va tornar a titrar, aquest cop obtenint un valor inferior al teòric, fet que va permetre acabar la reacció sense cap més inconvenient.

Els resultats de la caracterització van ser molt semblants als de la prova anterior. A diferència de la prova anterior en aquest cas el producte va gelificar, obtenint una crema més consistent (*Fig.43*).

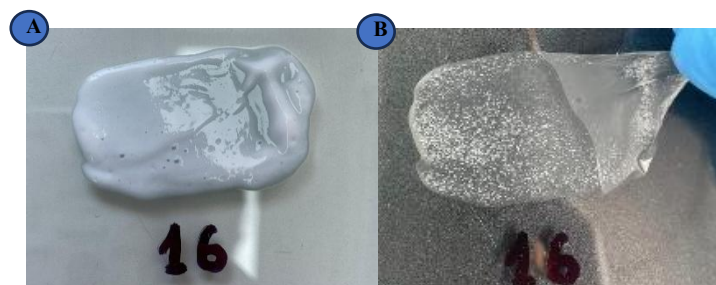


Figura 43: A) Formulació aplicada B) Formulació assecada formant film

5.5 Discussió poliol 2:

Des d'un inici es van obtenir uns films i uns resultats molt semblants als de referència, no obstant encara no s'ha arribat a optimització total del producte, ja que encara falta baixar l'elasticitat del producte.

5.6 Poliol 3:

El poliol 3, és un poliol basat en l'àcid succínic i d'isosorbide.

Taula 6: Resum caracterització de les proves 11 a la 13.

	Prova 11	Prova 12	Prova 13
% reticulació	38,92	28,09	-
pH	6,06	6,22	6,51
% sòlids	39,21%	39,84%	39,28%
Mida partícula (nm)	27,47±3,95	162,99±10,50	91,00±3,91
Viscositat (mPa·s)	-	125,5	37,58
Shore A	19	-	-
Tg (°C)	-11,93	-13,58	-

5.6.1 Prova 11:

En la primera prova del poliol 3 per l'optimització del BIOELYSAN W, es va partir dels mateixos paràmetres del ELYSAN W comercial, mantenint iguals els equivalents de l'emulsionant, l'extensor de cadena i el % d'NCO teòric.

A diferència dels altres poliols *bio-based* utilitzats, aquest presentava una elevada rigidesa, la qual va dificultar-ne la manipulació. Des d'un inici, en escalfar-lo lleugerament, es va observar un canvi en el color, passant d'un líquid groguenc a una substància blanca amb una viscositat superior. Durant el procés d'assecat al buit, el poliols va escumar bastant, tanmateix, aquest fet, no va impedir la continuació de la reacció (Fig.44).



Figura 44: Evolució poliols. A) Poliols fos B) Poliols a 100°C amb agitació C) Poliols sota buit a 100°C i agitació.

En tenir aquest color blanc, durant la formació del prepolímer no es va veure el canvi característic de la finalització d'aquest (Fig.11 i Fig.12).

La reacció es va poder seguir correctament per FTIR, en aquest també es va poder observar l'aparició d'una banda a 1707cm^{-1} , corresponent al carbonil de la urea (Fig.45). Aquest fet ens indica la presència d'aigua en el reactor i la producció de reaccions no desitjades (Fig.2).

Les bandes van arribar a estabilitat l'endemà, i seguidament es va titrar, en aquest pas es va perdre molta mostra, a causa de la rigidesa del poliols. El resultat de la Titració va ser d'un % d'NCO bastant inferior a l'esperat obtenint un elevat percentatge de reticulació, del 38%. Tot i aquest resultat es va continuar amb la reacció.

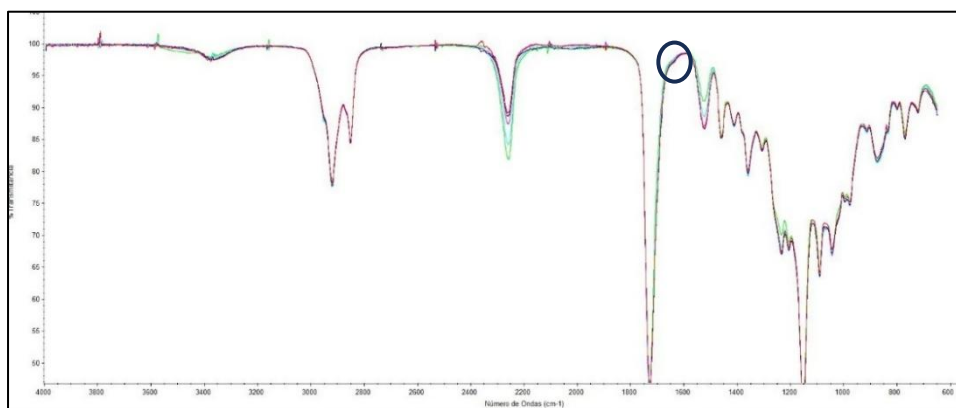


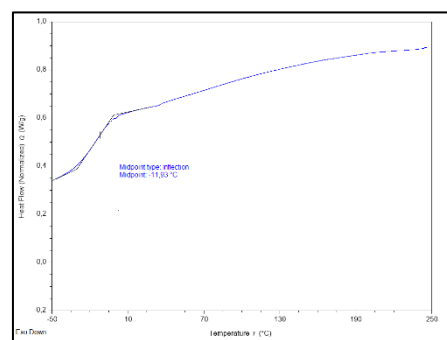
Figura 45: FTIR seguint formació del prepolímer de la prova 12.

Durant l'emulsió es va observar com apareixien petites partícules en suspensió (*Fig.46*), un indicatiu que anés a precipitar, no obstant en finalitzar l'emulsió aquestes van desaparèixer, obtenint correctament el producte.



Figura 46: Partícules en suspensió formades durant l'emulsió de la prova 11.

Es van dur a terme les proves de caracterització tot i l'elevat % de reticulació, excepte la de viscositat que, no hi havia suficient producte per dur-la a terme.



Gràfic 6: DSC resultant de la prova 11.

Dels resultats, cal destacar una duresa molt baixa, amb un valor de 19, i, per altra banda, una temperatura de transició vítria de -12°C (*Gràfic 6*), molt superior i allunyada de la del producte derivat del petroli, indicant que el polioli no presenta propietats iguals a les del de referència.

Tot i obtenir tants impediments i resultats desfavorables, es va continuar intentant optimitzar el producte amb aquest polioli, baixant el % de reticulació.

5.6.2 Prova 12:

En aquesta prova es va intentar reduir el percentatge de reticulació respecte a la prova anterior. Per aconseguir-ho es van mantenir els mateixos paràmetres, però es va eliminar el catalitzador i s'incrementà la temperatura del bany a 110°C durant la formació del prepolímer.

Tot i aquests ajustos, es van repetir els mateixos inconvenients observats en la prova anterior, i durant el seguiment de la reacció per FTIR també es va detectar la banda característica de la urea a 1707cm^{-1} . Tot i això, en arribar a estabilitat de les bandes es va prosseguir, tritant i obtenint un % de reticulació del 28%, menor a la prova anterior, però continuant sent elevat.

Durant el procés l'emulsió, es van tornar a observar les petites partícules en suspensió (*Fig.46*), i de manera semblant a la prova anterior van desaparèixer, obtenint la dispersió adequadament.

En aquest cas també es van fer les proves de caracterització, amb l'excepció de les proves de duresa i d'elongació, ja que el film resultant estava fortament adherit al vidre i en intentar desenganxar-lo aquest es deformava, perdent la forma (*Fig.47*).

A causa de l'elevat grau de reticulació i de la presència d'aigua durant la reacció, els resultats d'aquesta prova no es van considerar vàlids per a la continuació de l'optimització d'aquest polioli.



Figura 47: Film prova 12.

5.6.3 Prova 13:

En aquesta prova es va intentar reduir la rigidesa del polioli inicial, partint dels paràmetres de la prova anterior, però introduint un 30% d'un altre polioli. També es va fer un assecament més eficient, pujant la temperatura a 120°C durant 1h i 30 min, així evitant la presència d'aigua durant la reacció.

En aquesta ocasió, durant el seguiment de la reacció mitjançant FTIR, no es va detectar en cap moment la presència d'urea, gràcies a l'eficient secat. No obstant, en el primer IR enregistrat es va observar una banda molt intensa a 1.555cm^{-1} , corresponent al grup uretà. Aquest fet indica una alta velocitat de reacció, per reduir-la es va baixar la temperatura a 80°C.

En aquesta prova es va sumar un altre problema, el qual va ser que no es va poder titrar en arribar a estabilitat de les bandes, ja que no quedava la solució d'amina. A causa d'aquest fet no es va saber si realment estava per sota del % d'NCO teòric, per assegurar-nos es va deixar més temps de l'habitual per observar que les bandes no canviaven. Passat el temps, es va prosseguir amb la reacció.

La síntesi es va completar sense més inconvenients, però en descarregar el producte del reactor es va observar que no s'havia emulsionat correctament i que el producte presentava grumolls (*Fig.48*). Això indica que hi va haver una precipitació parcial i que no es va aconseguir una dispersió estable i homogènia.

Aquest problema pot ser degut a una mala cohesió entre els dos poliols utilitzats, la qual cosa pot provocar una separació de fases durant la síntesi. La diferència en la polaritat, la compatibilitat química o la naturalesa molecular dels poliols pot dificultar la formació d'una xarxa polimèrica uniforme, i per tant, afectar la qualitat de la dispersió final. Per

això, seria necessari revisar i ajustar els càlculs i les proporcions utilitzades per aquests poliols o provar amb altres combinacions que assegurin una millor compatibilitat i una emulsió més estable.



Figura 48: Producte prova 13.

5.7 Discussió poliols 3:

Aquest poliols va ser descartat per l'optimització del BIOELYSAN W, pels molts inconvenients. Era molt rígid cosa que comportava una dificultat molt gran alhora de la manipulació. El film resultant costava molt d'assecar i no es desenganxava fàcilment. I també cal destacar la gran diferència de T_g entre el poliols 3 i el de referència, fet que indica que les propietats finals també seran diferents.

6 Conclusions:

Versió en català:

En conclusió, la recerca d'aquest treball ens ha permès observar la possible producció d'una dispersió de base aquosa d'origen natural, obtenint productes amb propietats comparables a les dels productes convencionals d'origen petroquímic.

Al llarg de les diferents proves realitzades s'ha observat que no tots els poliols naturals són adequats i presenten bones propietats per l'optimització d'aquet producte. En aquest aspecte s'ha descartant el polioli 3. Per contra, els millors resultats han estat obtingut en les proves Prova 5, del polioli 1, i Prova 10, del polioli 2. Tot i que els dos productes presenten resultats satisfactoris, el polioli 1, presenta propietats més semblants al de referència, i, a diferència del polioli 2, és completament d'origen natural.

Tot i els avanços assolits, l'optimització del producte no ha estat completa. Encara falten aspectes a polir, com la necessitat de disminuir l'elasticitat del producte final, i també faltaria estudiar el comportament d'aquest a una major escala.

Versió en anglès:

In conclusion, the research carried out in this work has demonstrated the potential for producing a water-based dispersion from natural sources, yielding products with properties comparable to those of conventional petrochemical-based materials.

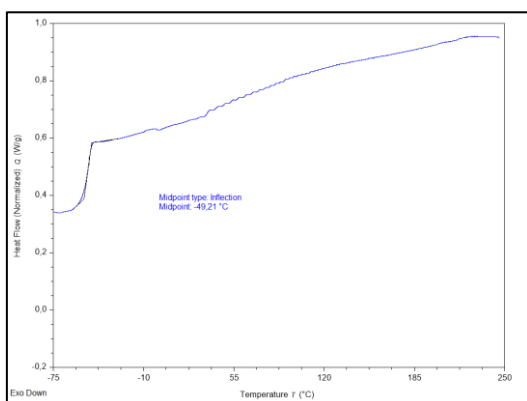
Throughout the various tests performed, it was observed that not all bio-based polyols are suitable or provide optimal properties for the development of this product. In this regard, polyol 3 was discarded due to its limitations. On the other hand, the most promising results were obtained in Test 5, using polyol 1, and Test 10, using polyol 2. Although both formulations yielded satisfactory outcomes, polyol 1 showed properties more closely aligned with the reference product and, unlike polyol 2, is entirely derived from natural sources.

Despite the progress made, the product's optimization is not yet complete. Further work is needed to reduce the final product's elasticity and to evaluate its performance on a larger production scale.

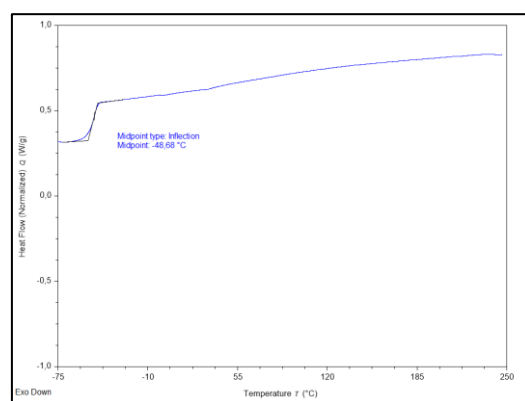
7 Bibliografía:

- (1) NESGEBE AYĞE DOĞAN, by. *SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of NOVEL WATERBORNE POLYURETHANE DISPERSIONS*; 2014.
- (2) Li, Y.; Luo, X.; Hu, S. *SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE GREEN CHEMISTRY FOR SUSTAINABILITY Bio-Based Polyols and Polyurethanes*. <http://www.springer.com/series/10045>.
- (3) Santamaria-Echart, A.; Fernandes, I.; Barreiro, F.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Advances in Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Urea Dispersions and Their Eco-Friendly Derivatives: A Review. *Polymers*. MDPI AG January 1, 2021, pp 1–32. <https://doi.org/10.3390/polym13030409>.
- (4) May Hernández, L. H.; Lira Maas, J. dolores; Reyes-Márquez Hernández, R. Efecto de La Morfología En La Degradación Hidrolítica de Películas de Poliuretano-Urea Segmentados. *Ingeniería Investigación y Tecnología* **2019**, 20 (2), 1–6. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2019.20n2.019>.
- (5) Prisacariu, C. *Chemistry of Polyurethane Elastomers*; Springer, Vienna, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0514-6>.
- (6) Vanderhoff, J. W. LATEX FILM FORMATION. *Polymer News* **1977**, 3 (4), 194–203. [https://doi.org/10.1016/s1359-0294\(97\)80026-x](https://doi.org/10.1016/s1359-0294(97)80026-x).
- (7) Felton, L. A. Mechanisms of Polymeric Film Formation. *International Journal of Pharmaceutics*. Elsevier B.V. 2013, pp 423–427. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.12.027>.
- (8) Morales-Cerrada, R.; Tavernier, R.; Caillol, S. Fully Bio-Based Thermosetting Polyurethanes from Bio-Based Polyols and Isocyanates. *Polymers (Basel)* **2021**, 13 (8). <https://doi.org/10.3390/polym13081255>.
- (9) Yin, L.; Zhang, B.; Tian, M.; Ning, N.; Wang, W. Synthesis and Applications of Bio-Based Waterborne Polyurethane, a Review. *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V. January 1, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108095>.
- (10) Falke, S.; Betzel, C. Dynamic Light Scattering (DLS); 2019; pp 173–193. https://doi.org/10.1007/978-3-030-28247-9_6.
- (11) Montenegro, R. *Crystallization, Biomimetics and Semiconducting Polymers in Confined Systems. (German Title: Kristallisation, Biomimetik Und Halbleitende Polymere in Räumlich Begrenzten Systemen)*. <https://www.researchgate.net/publication/241537477>.
- (12) Sardon, H.; Mecerreyes, D.; Basterretxea, A.; Avérous, L.; Jehanno, C. From Lab to Market: Current Strategies for the Production of Biobased Polyols. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. American Chemical Society August 16, 2021, pp 10664–10677. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02361>.
- (13) Coreño-Alonso, J.; Teresa Méndez-Bautista, M. *Relación Estructura-Propiedades de Polímeros*.

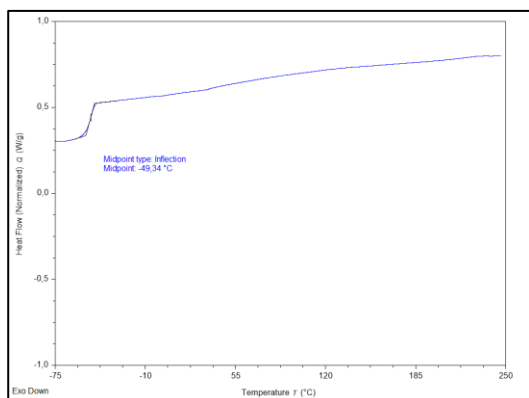
8 Annexos:



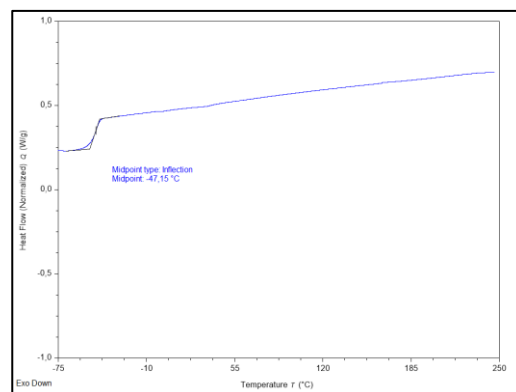
Gràfic S1: DSC Prova 2.



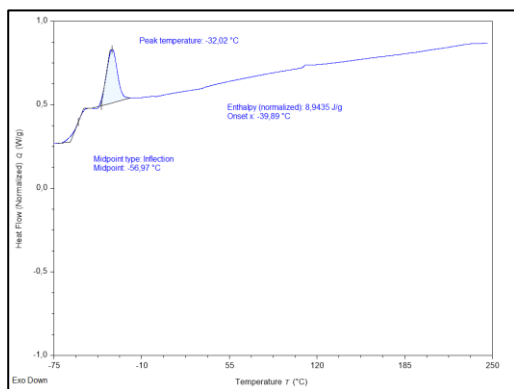
Gràfic S1: DSC Prova 3.



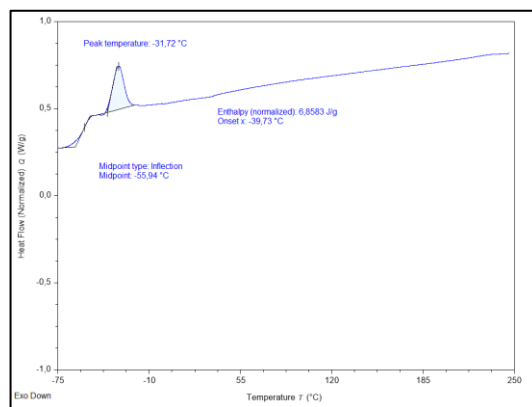
Gràfic S3: DSC Prova 4.



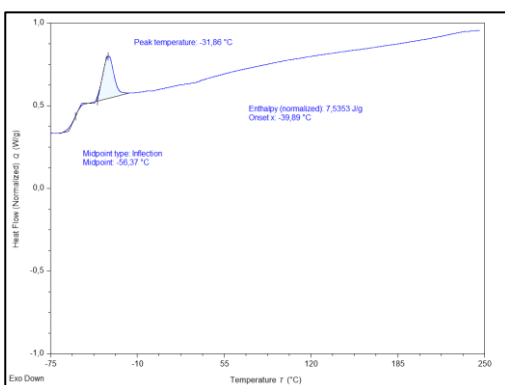
Gràfic S4: DSC Prova 5.



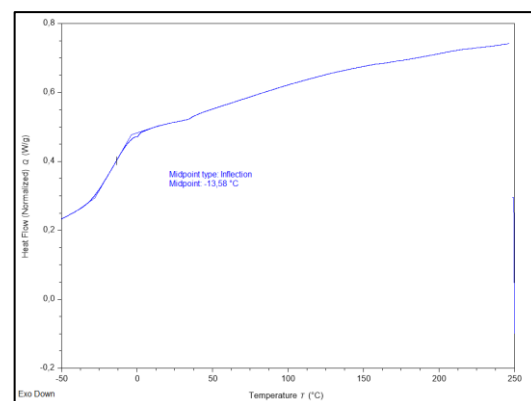
Gràfic S5: DSC Prova 8.



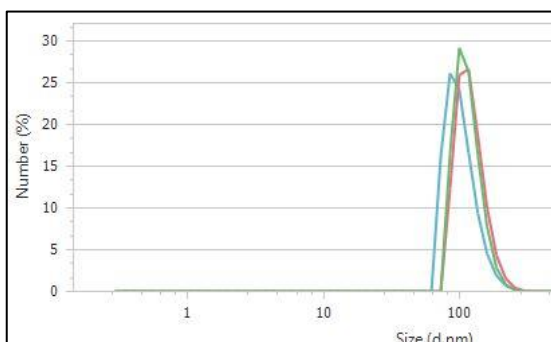
Gràfic S2: DSC Prova 9.



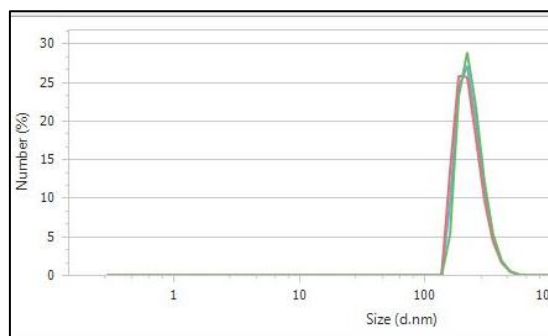
Gràfic S7: DSC Prova 10



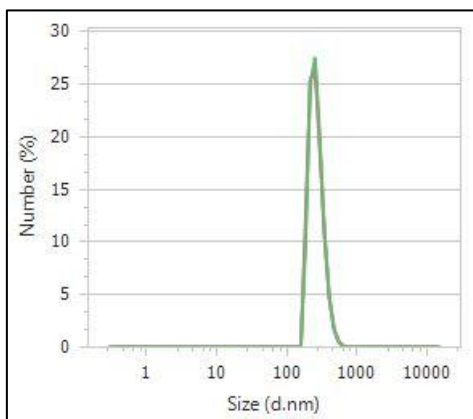
Gràfic S3: DSC Prova 12



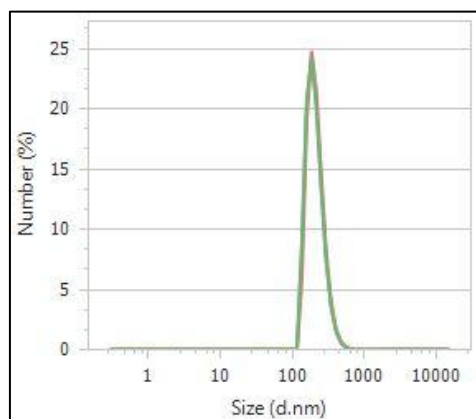
Gràfic S9: DLS Prova 3.



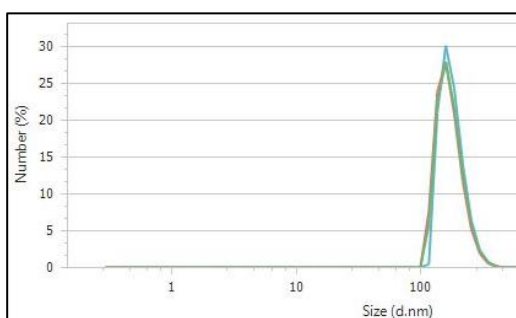
Gràfic S4: DLS Prova 4.



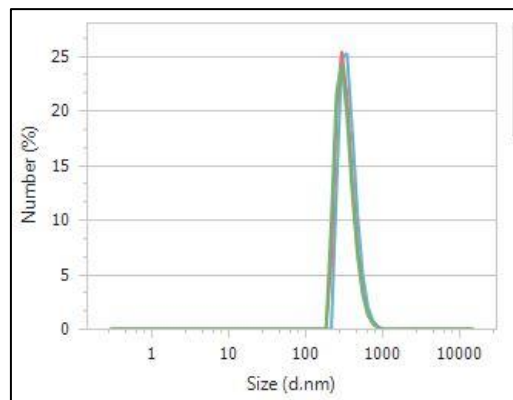
Gràfic S11: DLS Prova 5.



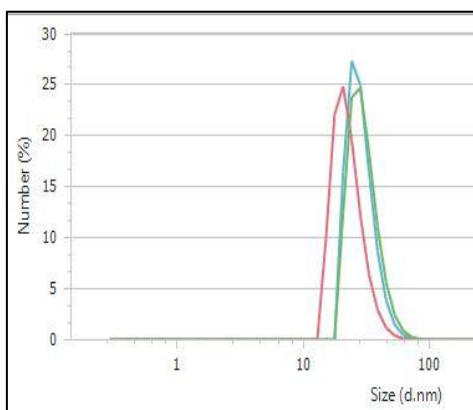
Gràfic S12: DLS Prova 6.



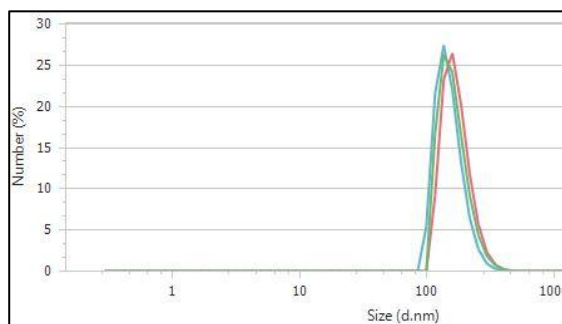
Gràfic S13: DLS Prova 7.



Gràfic S54: DLS Prova 10.



Gràfic S15: DLS Prova 11.



Gràfic S16: DLS Prova 12