

## Optimización de las condiciones de epoxidación y curado de resinas basadas en aceite de semilla de algodón.

A. Carbonell-Verdu, N. Montanes, V. Fombuena, L. Sánchez-Nacher,  
R. Balart

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)  
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (España)*

### RESUMEN

En esta investigación se propone una metodología para obtener una resina termoestable a partir de aceite de semilla de algodón (ASA) mediante el proceso de epoxidación. La influencia del ratio de peróxido y tiempo de epoxidación, han sido seguidos mediante el índice de yodo y oxígeno. Se ha conseguido un rendimiento de más del 83%, frente a los valores teóricos, durante la epoxidación llevada a cabo con el mayor ratio de peróxido. El proceso de reticulación, de la mezcla en estado líquido del aceite epoxidado con mezclas de dos endurecedores (DDSA : MNA), ha sido seguido mediante el tiempo de gel y reometría oscilatoria para las temperaturas de 110 y 120°C.

### INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación por los problemas relacionados con el agotamiento de petróleo, han propiciado la aparición de materiales poliméricos derivados de recursos renovables. En el campo de las resinas termoestables, los avances importantes se han obtenido mediante el uso de aceites vegetales que se pueden transformar en las resinas, utilizando diferentes métodos de epoxidación [1]. En la última década, los diferentes procesos de epoxidación se han utilizado con éxito para obtener aceites vegetales epoxidados (EVOs), siendo el aceite de soja (SBO) y el aceite de linaza (LO) los más utilizados. También se ha experimentado con aceite de girasol [2], aceite de ricino [3] e incluso con el aceite de pescado [4]. Los aceites vegetales epoxidados se pueden reticular con diferentes compuestos. En este trabajo se han propuesto como agentes de curado "Dodecenylsuccinic anhydride" (DDSA) y "methyl nadic anhydride" (MNA). La rigidez definitiva de una resina curada no sólo depende de la rigidez de la molécula del agente de entrecruzamiento, sino también del número de grupos epóxidos del aceite. El objetivo principal de este trabajo es presentar los resultados obtenidos durante la epoxidación del ASA con peróxido de hidrógeno. En una segunda parte se ha estudiado el proceso de reticulación del ASA epoxidado con mezclas de ambos endurecedores (DDSA:MNA) en estado líquido, con el fin de encontrar los tiempos y temperaturas óptimos de curado.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### Materiales

El perfil lipídico realizado al aceite de semilla de algodón indica un alto contenido de ácidos grasos, entre los cuales un 75% corresponde a ácidos grasos insaturados (oleico y linoleico) y un 25% a saturados (palmítico y esteárico).

El curado del ASAE fue llevado a cabo con dos endurecedores diferentes: por una parte, un anhídrido flexible, "Dodecenylsuccinic anhydride" (DDSA) con un peso equivalente de 268,39 g equiv<sup>-1</sup> y por otro lado un anhídrido rígido, "methyl nadic anhydride" (MNA) con un peso equivalente de 178,2 g equiv<sup>-1</sup>, ambos suministrados por Sigma Aldrich. El iniciador utilizado ha sido glicerol y como acelerador de la reacción 1 methyl imidazole.

### Epoxidación

La epoxidación se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con una manta calefactora. Un termómetro se conectó a una primera boca para asegurar una temperatura constante durante la reacción. En el segundo cuello se conectó un condensador de reflujo y la restante se utilizó para introducir reactivos y garantizar una atmósfera inerte. El proceso de epoxidación ha sido llevado a cabo con peróxido de hidrógeno, ácido acético y ácido sulfúrico, a una temperatura constante de 70 °C durante 8 horas a diferentes ratios molares entre el peróxido y el aceite de semilla de algodón.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Optimización de las condiciones de epoxidación

Inicialmente la epoxidación de aceite de semilla de algodón se llevó a cabo con diferentes ratios molares entre el peróxido y el aceite de semilla de algodón con el fin de optimizar la formulación para la epoxidación. La tabla 1 muestra los resultados para ratios 1,5 peróxido : 1 aceite y 3 peróxido : 1 aceite, observándose como al incrementar el ratio (peróxido : aceite) a 3 : 1 se obtienen valores más altos de oxígeno oxirano que con una relación molar de 1,5 : 1.

**Tabla 1.** Influencia del ratio peróxido: aceite en el índice de oxígeno oxirano e índice de yodo durante la epoxidación del aceite de semilla de algodón.

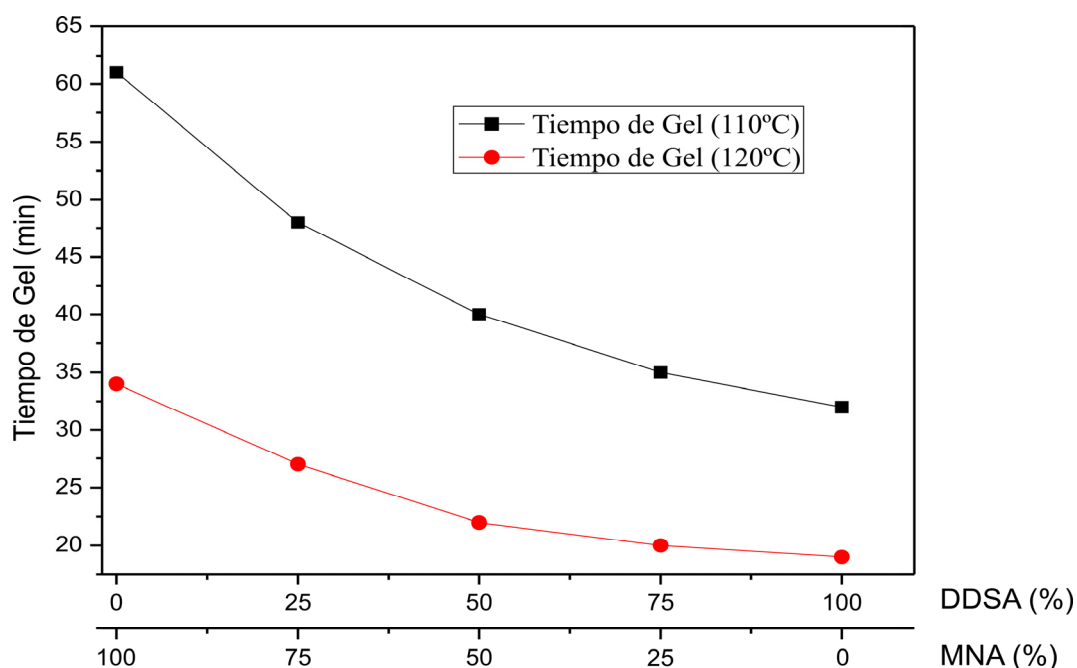
| Tiempo Epoxidación<br>(horas) | Índice Oxígeno Oxirano (%) |             | Índice de Yodo (g I <sub>2</sub> /100g) |             |
|-------------------------------|----------------------------|-------------|---|-------------|
|                               | Ratio (1,5:1)              | Ratio (3:1) | Ratio (1,5:1)                           | Ratio (3:1) |
| 0                             | 0                          | 0           | 107                                     | 107         |
| 2                             | 2,98                       | 4,47        | 22,5                                    | 10,2        |
| 4                             | 3,24                       | 5,10        | 12,3                                    | 3,32        |
| 6                             | 3,56                       | 5,14        | 7,3                                     | 1,89        |
| 8                             | 4,15                       | 5,32        | 6,8                                     | 1,79        |

El índice teórico de oxígeno oxirano, calculado a partir de los valores medios de contenido de ácidos grasos en el ASA es de 6,4%. Como podemos ver en la Tabla 1, el oxígeno oxirano alcanza valores de 5,32 % tras 8 horas de epoxidación, con un ratio (peróxido : aceite) de 3 : 1, que representa un 83% de rendimiento de la reacción, teniendo en cuenta el criterio de oxígeno oxirano. Sin embargo, el índice de yodo inicial (107) se reduce hasta valores de 1,79 después de 8 h de tiempo de reacción, indicando una conversión del 98,3% de dobles enlaces en grupos epóxidos. Es importante tener en cuenta algunas reacciones paralelas que no contribuyen a un aumento del valor de oxígeno oxirano, pero sí a la reducción de los dobles enlaces; este hecho es el que conduce a la disparidad en los valores de conversión considerando diferentes criterios. La reacción se produce rápidamente en las primeras

dos horas, debido a la alta disponibilidad de dobles enlaces y prácticamente no existen cambios durante las 6 horas restantes.

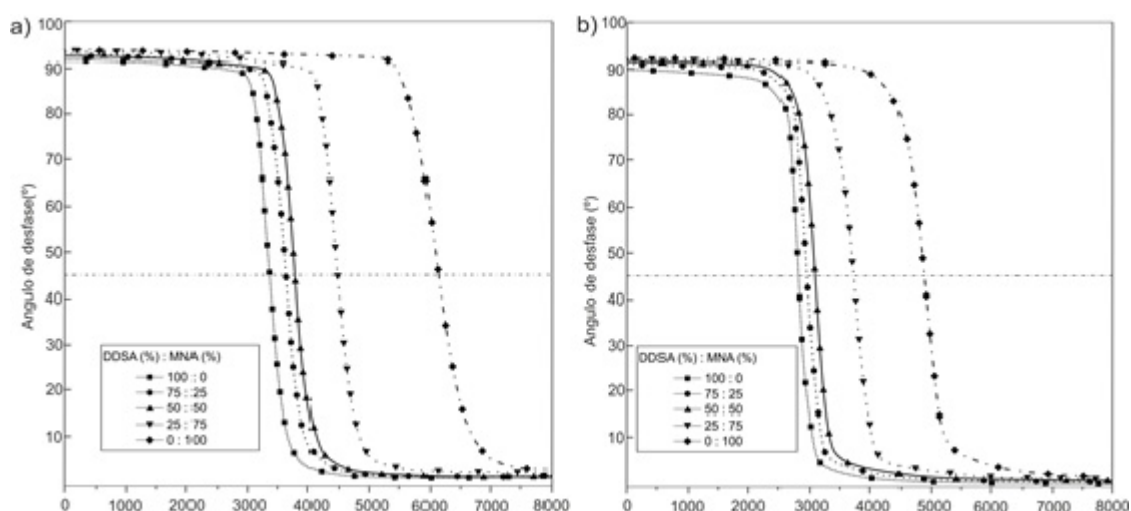
### Curado de aceite de semilla de algodón epoxidado con anhídridos

Mediante la combinación de los dos anhídridos propuestos, es posible conseguir un material con las propiedades deseadas, ya que MNA confiere rigidez y DDSA flexibilidad. Por esta razón, mezclas DDSA : MNA han sido probadas como sistemas de reticulación para el ASAE. El uso de los endurecedores utilizados necesita altas temperaturas de curado a fin de iniciar la reacción de curado. La Figura 1 muestra los valores de tiempo de gel para los procesos de curado isotérmicos con diferentes mezclas DDSA:MNA. Observando como al aumentar el % de DDSA el tiempo de gel disminuye y, como es lógico, a una temperatura mayor del ensayo (120°C), los tiempos de gel se reducen para todas las mezclas planteadas.



**Figura 1.** Tiempo de gel durante la reticulación de ASAE con diferentes mezclas DDSA:MNA.

La estimación del tiempo de curado del ASAE con las diferentes mezclas de los endurecedores DDSA:MNA se consiguió mediante reometría oscilatoria. Inicialmente, el ángulo de desfase está próximo a 90°, que corresponde a un comportamiento newtoniano líquido. Con la disminución del ángulo de desfase, la reacción de reticulación se produce, hasta alcanzar valores próximos a 0°, que son representativos del comportamiento típico de sólidos. Como podemos ver en la figura 2 para dos condiciones de curado isotérmicas diferentes (110°C y 120°C), el curado con DDSA empieza antes, si se compara con el endurecimiento con MNA. Esto está de acuerdo con los valores de tiempo de gel mostrados antes. La estructura química de MNA y DDSA juegan un papel clave en la velocidad de reacción de curado; la estructura del DDSA es más accesible para entrecruzar con los grupos epóxidos del ASAE que la del MNA. En cuanto al tiempo, para ambas temperaturas ensayadas, con 8000 segundos el ángulo de desfase es prácticamente nulo y con lo cual la resina se considera curada.



**Figura 2.** Comparativa de la evolución del ángulo de desfase ( $\gamma$ ) en el curado del ASAE con mezclas de DDSA:MNA, obtenido por reometría a una temp. constante a) 110°C y b) 120°C.

## CONCLUSIONES

Las resinas resultantes de la epoxidación del ASA pueden ofrecer alternativas atractivas sobre algunas resinas epoxi derivadas del petróleo. El rendimiento de la epoxidación del ASA con peróxido de hidrógeno aumenta con un ratio peróxido : aceite de 3 : 1, con un valor de oxígeno oxirano final de 5,32%.

Tanto los valores del tiempo de gel como del reómetro oscilante nos indican que el curado con DDSA es más rápido, debido a la propia estructura de este endurecedor, el cual proporciona un aumento más rápido de la reticulación. El tiempo y temperatura de curado óptimo, para las diferentes mezclas planteadas es de 3 horas y 110 °C.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Conselleria d'Educació, Cultura i Esport (Generalitat Valenciana) Ref: GV / 2014/008.

## REFERENCIAS

- [1] Espinoza-Perez, J. D., Nerenz, B. A., Haagenson, D. M., Chen, Z., Ulven, C. A., Wiesenborn, D. P., Comparison of Curing Agents for Epoxidized Vegetable Oils Applied to Composites. *Polymer Composites*, 32, 1806-1816 (2011).
- [2] Benaniba, M. T., Belhaneche-Bensemra, N., Gelbard, G., Epoxidation of sunflower oil with peroxyacetic acid in presence of ion exchange resin by various processes. *Energy Education Science and Technology*, 21, 71-82 (2008).
- [3] Sinadinovic-Fiser, S., Jankovic, M., Borota, O., Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chemical Engineering and Processing*, 62, 106-113 (2012).
- [4] Marks, D. W., Larock, R. C., The conjugation and epoxidation of fish oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79, 65-68 (2002).