

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO

M. A. Caula⁽¹⁾, S. Vaillard⁽²⁾, V. V. Nicolau^(1,2), D. A. Estenoz⁽²⁾

⁽¹⁾UTN Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.

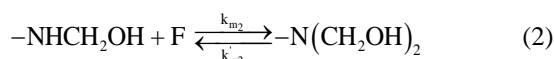
⁽²⁾INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina.

E-mail: vnicolau@santafe-conicet.gov.ar

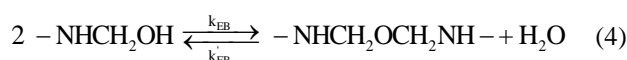
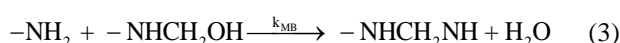
INTRODUCCIÓN

Las resinas base de urea-formaldehído (U-F) se obtienen por reacción entre la urea (U) y el formaldehído (F) y se emplean principalmente como adhesivos en la fabricación de paneles de madera conglomerada.

Desde el punto de vista cinético la reacción entre la U y el F consiste en una hidroximetilación-condensación. Sin embargo, el sistema es más complejo ya que el F sufre hidratación/dehidratación y polimerización, y reacciona además con el metanol presente en la solución (agregado como estabilizante a fin de evitar la precipitación de los polímeros del F) formando hemiformales. Durante la etapa de hidroximetilación, el F (CH₂O) reacciona con las aminas primarias y secundarias para generar aminas mono- y dihidroximetiladas; respectivamente (De Jong J. I. y De Jonge, 1952):



Las reacciones de condensación involucran las siguientes ecuaciones (De Jong J. I. y De Jonge, 1953):



donde (–HNCH₂NH–) y (–HNCH₂OCH₂NH–) representan los puentes metileno y éter no sustituidos, respectivamente. Además, los puentes metileno pueden ser monosustituidos (–HNCH₂NR–), o disustituidos (–RNCH₂NR–). Del mismo modo, los puentes éter.

En este trabajo se estudia la hidroximetilación-condensación de la U a T = 38 y 48 °C. La caracterización incluye el uso de técnicas volumétricas, cromatográficas (cromatografía de exclusión molecular - SEC) y espectroscópicas (resonancia magnética nuclear - RMN ¹H y ¹³C).

TRABAJO EXPERIMENTAL

Reactivos: urea (PASA, Argentina), formol 37% p/p con 5,8% p/p de metanol (Alto Paraná, Argentina) y paraformaldehído 91% p/p (Fydsa S.A., España).

El trabajo experimental consistió en la síntesis de 4 resinas de U-F con una relación molar inicial de reactivos F°/U° ≅ 2, pH=9,0 y temperaturas de 38 °C y 48 °C con [H₂O]° ≅ 54 mol/L. Se empleó una solución de formol 37% p/p comercial y una solución de formol (libre de metanol) obtenida por depolimerización de paraformaldehído a pH=10 y T=70 °C. Ambas soluciones se analizaron por RMN. Como era de esperar, en los espectros de la solución de formol comercial se observaron las señales características correspondientes al metanol a 3,21 ppm y 48,9 ppm en RMN ¹H y RMN ¹³C, respectivamente. Sin embargo, estos picos no se evidenciaron en la solución de formol obtenida a partir de paraformaldehído lo que demostró ausencia de impurezas. Las recetas y condiciones de reacción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Experimentos 1-4: Recetas y condiciones de reacción. F°/U° ≅ 2, [H₂O]° ≅ 54 mol/L y pH = 9.0 ± 0.5.

	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4
T, °C	38	48	38	48
[F]°, mol/L	0,412	0,411	0,402	0,403
[U]°, mol/L	0,200	0,201	0,203	0,203
[CH ₃ OH]°, mol/L	0,0668	0,0668	–	–

A lo largo de la reacción se midió el F total [F_T] mediante el método del sulfito (Walker, 1964) [Fig. 1], las distribuciones de pesos moleculares por SEC [Fig. 2], y los grupos amino sin sustituir (–NH₂), mono- y disustituidos (–NH– y –N=), metileno (–CH₂–), y metiloles (–CH₂OH) por RMN [Tabla 4]. Para los ensayos cromatográficos y espectroscópicos las muestras se secaron en estufa de vacío a 40 °C.

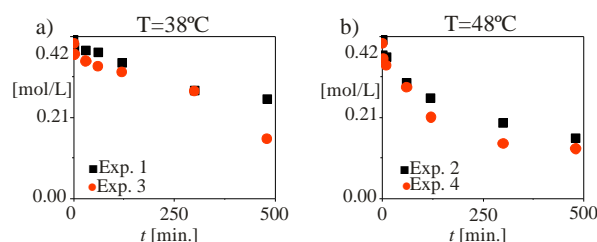


Fig. 1. Exps. 1-4: Evoluciones de F_T.

En la Fig 1 se observa que la velocidad de consumo del F_T aumenta con la temperatura pero disminuye con la concentración de metanol.

En las mediciones cromatográficas se empleó una columna Shodex KD 305.5 y dimetilformamida como solvente. En todos los Exps. se observó condensación al final de las reacciones. En la Fig. 2 se muestran los cromatogramas correspondientes a los Exp. 2 y Exp. 4. En la Fig. 2b se observa que a bajas conversiones la muestra exhibe un único pico que representa a las especies monoméricas. Las muestras finales de la Fig. 2 exhiben un segundo pico correspondiente a dímeros y posibles oligómeros. Nótese que el grado de condensación es mayor en el Exp. 4.

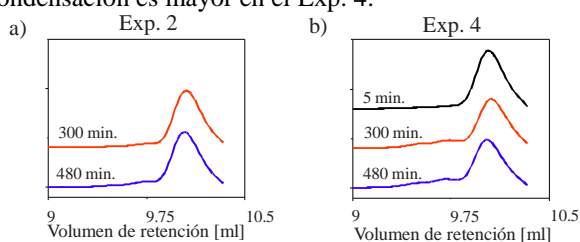


Fig. 2. Cromatogramas obtenidos por SEC.

Para el análisis espectroscópico, las muestras se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO). Los espectros de RMN 1H y ^{13}C se adquirieron en un Espectrómetro Bruker Avance II 300 MHz provisto de sonda multinuclear de gradiente. Las asignaciones de los picos se muestran en las Tablas 2 y 3 (Minopoulou et al., 2003).

Tabla 2. RMN 1H : Asignación de estructuras en DMSO.

Estructura	Rango señal	Área
$[-NH-]$	7,4 - 6,5	d
$[-NH_2]$	6,5 - 5,6	c
$[-CH_2OH]$	5,6 - 5,25	b
$[-CH_2-]$	5,25 - 4,1	a

Tabla 3. RMN ^{13}C : Asignación de estructuras en DMSO.

Estructura	Rango señal
$[-NHCH_2OH]$	63,5 - 64,5
$[-N(CH_2OH)_2]$	69 - 70
$[-NHCH_2OCH_2NH-]$	67,5 - 68,5

En ninguno de los Exps. se evidenció la presencia de puentes metileno (ausencia de señal a 45,5-48,8 ppm en RMN ^{13}C) pero siempre estuvo presente la señal correspondiente a puentes éter. A partir de los espectros de RMN 1H se obtuvieron las áreas bajo los picos [Tabla 2] y se calcularon las fracciones molares de $(-NH_2)$, $(-NH-)$, y $(-N=)$; y la relación molar $r = [-CH_2OH]/[-CH_2-]$ de la Tabla 4. Nótese que $(-NH-)$ representa a los grupos monohidroximetilos y los puentes no sustituidos y monosustituidos, mientras que $(-N=)$ representa a los grupos dihidroximetilos y puentes mono- y disustituidos.

Tabla 4. RMN 1H : Cuantificación relativa para muestras extraídas a 480 min. (Minopoulou et al., 2003)

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
$R = ([F]^0 - [F]_T) / [U]^0$	0,77	1,27	1,22	1,35
$(-NH_2)\% = 100 \times (R/a) \times (c/2)$	7	10	20	10
$(-NH-)\% = 100 \times (R/a) \times d$	27	61	54	58
$(-N=)\% = 100 \times \left[1 - \frac{R}{a} \left(\frac{c}{2} + d \right) \right]$	66	29	26	31
$r = [CH_2OH] / [-CH_2-] = b/a$	0,96	0,93	0,78	0,82

En la Tabla 4 se observa $r < 1$ en todos los Exps. debido a la presencia de condensación. Los $(-CH_2-)$ representan a los grupos hidroximetilos $(-CH_2OH)$ y también a los puentes.

Si comparamos los Exps. 1 y 3, y Exps. 2 y 4 (realizados a la misma temperatura), cuanto menor es el contenido en metanol menor es el r y mayor el grado de condensación. Estos resultados coinciden con lo observado en SEC.

Por otra parte las 3 fracciones molares son similares para los Exps. 2 y 4; mientras que difieren para los Exps. 1 y 3. En el Exp. 1 se observa elevado contenido en $(-N=)$ y bajo en $(-NH_2)$ como resultado del predominio de la hidroximetilación sobre la condensación ($r \approx 1$) con generación de grupos dihidroximetilos. El Exp. 3 presenta el menor r y un elevado contenido en $(-NH-)$ debido a la presencia de puentes no sustituidos y monosustituidos.

CONCLUSIONES

La espectroscopía RMN y la cromatografía SEC demostraron ser poderosas herramientas para la caracterización de resinas ureicas y la evaluación de su reactividad durante el proceso de síntesis.

Para la cuantificación de las fracciones molares de grupos funcionales se empleó RMN 1H en combinación con las mediciones volumétricas. Se observó presencia de puentes éter, ausencia de puentes metileno y un efecto desactivante del metanol durante la reacción de hidroximetilación-condensación de la U para las condiciones de síntesis estudiadas.

En futuros trabajos, se desarrollará un modelo matemático de la hidroximetilación-condensación y se ajustará a partir de las mediciones.

REFERENCIAS

- De Jong J. I. and J. De Jonge, "The reaction of urea with formaldehyde", *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 643-660 (1952).
- De Jong J. I. and J. De Jonge, "Kinetics of the formation of methylene linkages in solutions of urea and formaldehyde", *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 139-155 (1953).
- Minopoulou, E.; Dessipri, E. Chryssikos, G.; Gionis, V.; Paipetis, A. and C. Panayiotou, "Use of HIR for structural characterization of urea-formaldehyde resins", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **23**, 473-484 (2003).
- Walker, J. F.; "Formaldehyde" 3rd edition, ACS Monograph Series, Reinhold, New York (1964).