

***Nota:*** Esta primera página se utilizará como portada del trabajo y ella deberá incluir el Tópico, el Título, los Autores y las Afiliaciones.

**Tópico: S12. Materiales poliméricos.**

## **Resinas de urea-formaldehído: síntesis, caracterización y modelado matemático**

***M. A. Caula<sup>a</sup>, S. Vaillard<sup>b</sup>, V. V. Nicolau<sup>a,b,\*</sup>, D. A. Estenoz<sup>b</sup>***

<sup>a</sup>UTN Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina

<sup>b</sup>INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina.

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

---

***Preferencia de presentación (oral o póster): póster***

**Tópico: S12. Materiales poliméricos.****Resinas de urea-formaldehído: síntesis, caracterización y modelado matemático****M. A. Caula<sup>a</sup>, S. Vaillard<sup>b</sup>, V. V. Nicolau<sup>a,b\*</sup>, D. A. Estenoz<sup>b</sup>**<sup>a</sup>UTN Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.<sup>b</sup>INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina.

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

**ABSTRACT**

The hydroxymethylation of urea at pH=9 and 48 °C for homogeneous dilute systems in the presence of methanol was theoretical and experimentally studied. The reaction was monitored by volumetric and spectroscopic techniques. A mathematical model that simulates the (primary and secondary) hydroxymethylation of urea was developed considering the following secondary reactions of formaldehyde: hydration/dehydration and formation of poli(oximethylenglycol) and hemiformals from methanol (used as a stabilizer of the formaldehyde solution). The model was fitted and validated from measurements. The theoretical results showed a good agreement with measurements. A slight inactivating effect of methanol under the conditions studied was observed.

*Keywords: Urea-Formaldehyde resin, Hydroxymethylation, Kinetics, Mathematical Model*

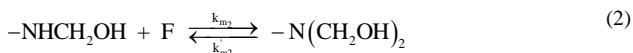
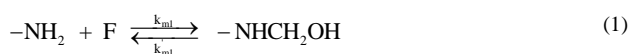
**RESUMEN**

Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación de la urea a pH=9 y temperatura 48 °C para sistemas diluidos homogéneos en presencia de metanol. Para el seguimiento de la reacción se usaron técnicas volumétricas y espectroscópicas. Se desarrolló un modelo matemático que permite simular la hidroximetilación (primaria y secundaria) de la urea considerando las siguientes reacciones secundarias del formaldehído: hidratación/deshidratación y formación de poli(oximetilenglicol) y hemiformales a partir del metanol (empleado como estabilizante de la solución de formaldehído). El modelo fue ajustado y validado a partir de las mediciones. Los resultados teóricos mostraron muy buena concordancia con las mediciones. Se observó un leve efecto desactivante del metanol en las condiciones estudiadas.

*Palabras Clave: Resina de Urea-Formaldehído, Hidroximetilación, Cinética, Modelo Matemático*

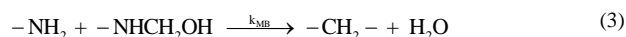
**1. Introducción**

Las resinas base de urea-formaldehído (U-F) se obtienen por hidroximetilación/condensación de 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, el sistema es complejo. La hidroximetilación es rápida y reversible mientras que la condensación es casi despreciable por debajo de los 60 °C. Durante la etapa de hidroximetilación, el F (CH<sub>2</sub>O) reacciona con las aminas primarias y secundarias para producir las correspondientes mono- y di-hidroximetilaminas según [1]:

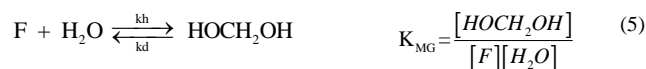


donde  $k_{m1}$  y  $k_{m2}$ ,  $k'_{m1}$  y  $k'_{m2}$  corresponden a las constantes de metilolación/demetilolación primarias y secundarias. Las síntesis con diversas relaciones molares iniciales F/U permitieron aislar e identificar mediante el uso de resonancia magnética nuclear (RMN) a la mono-hidroximetilurea, dos isómeros de la di-hidroximetilurea, y la tri-hidroximetilurea. Sin embargo, no existe en la literatura evidencia de la generación de la tetra-hidroximetilurea [2 y 3].

Las reacciones de condensación involucran la formación de puentes metileno (–CH<sub>2</sub>–) y metilén éter (–CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>–) [4]:

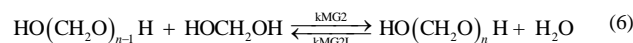


Sin embargo, el sistema es más complejo ya que el F sufre hidratación/deshidratación y se encuentra principalmente como metilenglicol (HOCH<sub>2</sub>OH) [5]:

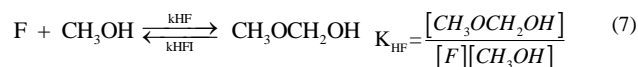


donde  $K_{MG}$  es la constante de equilibrio de hidratación/deshidratación del F [6].

El metilenglicol parcialmente polimeriza como poli(oximetilenglicol) y su solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular precipitando como “paraformaldehído” [5]:



Además, el F reacciona con el metanol presente en la solución (agregado como estabilizante a fin de evitar la precipitación de los polímeros del F) formando hemiformales.



Las soluciones de formol comercial usualmente contienen entre 5% y 15% de metanol como estabilizante, para generar hemiformales solubles en agua que aumentan la depolimerización y la solubilidad del poli(oximetilenglicol) evitando su precipitación [5].

En este trabajo se desarrolló un modelo global de la hidroximetilación de la U a  $T=48$  °C y  $pH=9$  para sistemas diluidos homogéneos y en presencia de metanol que tiene en cuenta las reacciones secundarias del F. El modelo se ajustó y validó a partir de mediciones volumétricas y espectroscópicas.

## 2. 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 (Fydasa S.A., España). A partir del paraformaldehído se preparó una solución de F 21% p/p por depolimerización a  $pH=10$  y  $T=70$  °C.

En la Fig. 1 se muestran los espectros de RMN  $^{13}C$  para ambas soluciones de F con presencia de metilenglicol y poli(oximetilenglicol). Como era de esperar, en la Fig. 1b) se observan las señales características correspondientes al metanol y a los hemiformales mientras que estas señales están ausentes en el espectro de la Fig. 1a).

Se llevaron a cabo 2 experimentos a  $T=48$  °C y  $pH=9$  cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 1. En el Exp. 1 se empleó la solución de F libre de metanol [Fig. 1a)] y en el Exp. 2 la solución de formol comercial [Fig. 1b)].

A lo largo de la reacciones se midió la concentración de F libre total  $[F_T]$  mediante el método del sulfito [5] [Fig. 2a) y 3a)]. Además, para el Exp. 1 las muestras se secaron a  $T=40$  °C en estufa de vacío y se midió la relación molar de grupos mono-hidroximetilamino/amino sin sustituir por resonancia magnética nuclear de protones (RMN  $^1H$ ) [Fig. 2b)].

Nótese que el método del sulfito mide  $[F_T]$  y para las condiciones estudiadas resulta:

$$[F_T] = [F] + [HOCH_2OH] + [CH_3OCH_2OH] + [HO(CH_2O)_nH] + [CH_3O(CH_2O)_nH] \quad (9)$$

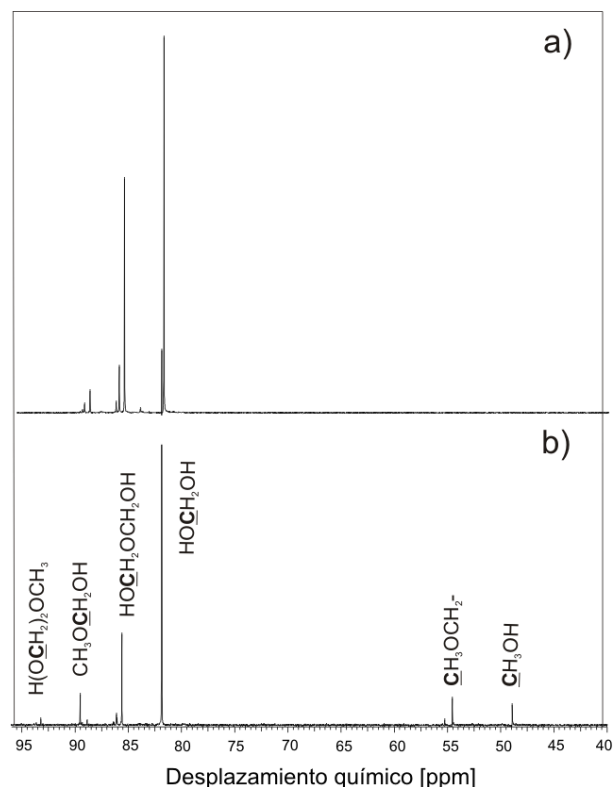


Figura 1 – Espectros RMN  $^{13}C$  para soluciones de F: (a) 21% p/p (a partir de paraformaldehído); y (b) 37% p/p (comercial).

Tabla 1 – Condiciones experimentales.  $[F]^0/[U]^0 = 2$ ,  $[H_2O]^0 = 54$  mol/L,  $pH = 9.0 \pm 0.5$  y  $T=48$  °C.

	Exp. 1	Exp. 2
$[U]^0$ , mol/L	0.203	0.201
$[F_T]^0$ , mol/L	0.403 <sup>a</sup>	0.411 <sup>b</sup>
$[CH_3OH]^0$ , mol/L	–	0.0601
$[HOCH_2OH]^0$ , mol/L	0.387 <sup>c</sup>	0.3772 <sup>c</sup>
$[HOCH_2OCH_2OH]^0$ , mol/L	0.016 <sup>c</sup>	0.015 <sup>c</sup>
$[CH_3OCH_2OH]^0$ , mol/L	–	0.012 <sup>c</sup>
$[CH_3O(CH_2O)_2H]^0$ , mol/L	–	0.000338 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> solución de F 21% p/p; <sup>b</sup> solución de F 37% p/p; <sup>c</sup> calculadas a partir de las expresiones de equilibrio asociadas a las ecs. (5)-(8) y la ec. (9).

Para el análisis espectroscópico, las muestras se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO). Los espectros de RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  y de correlaciones nucleares  $^{13}C - ^1H$  (HSQC y HMBC) 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 [2 y 7].

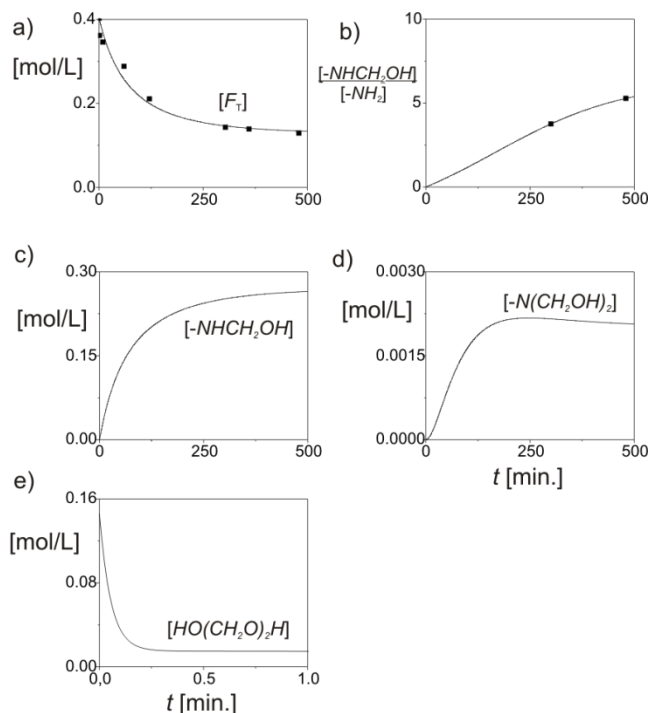


Figura 2 - Exp. 1- Evoluciones de: a)  $F_T$ ; b) Relación de grupos mono-hidroximetilamino/amino sin sustituir; c) grupos mono-hidroximetilamino; d) grupos di-hidroximetilamino; y e) poli(oximetilenglicol). Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las predicciones del modelo.

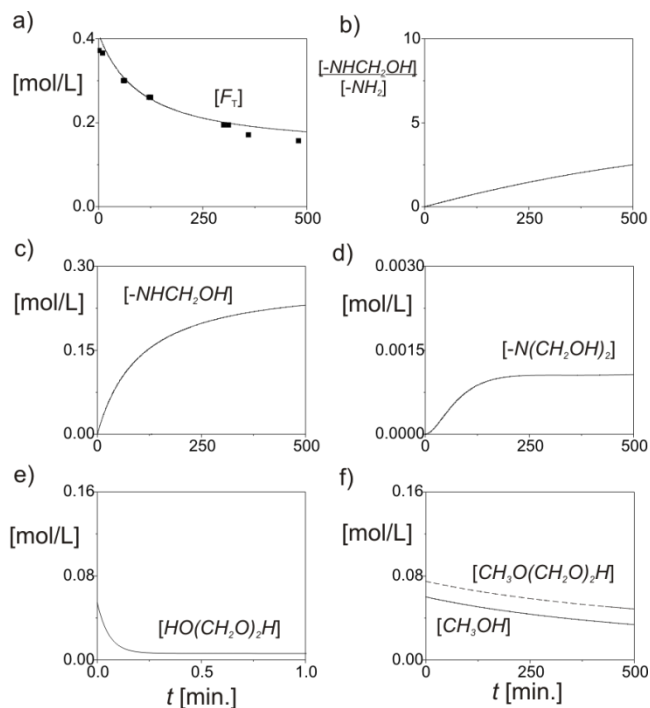


Figura 3 - Exp. 2- Evoluciones de: a)  $F_T$ ; b) Relación de grupos mono-hidroximetilamino /amino sin sustituir; c) grupos mono-hidroximetilamino; d) grupos di-hidroximetilamino; e) poli(oximetilenglicol); y f) hemiformales superiores y metanol. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las predicciones del modelo.

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

Estructura	$\delta$ (ppm)	Observaciones
$-NHCH_2-OH$	6.5 – 7.4	Sin correlación en HSQC
$-NH_2$	5.6 – 6.5	
$-NHCH_2-OH$ , $-N(CH_2-OH)_2$	5.25 – 5.6	
$-NHCH_2-OH$ , $-N(CH_2-OH)_2$	4.1 – 5.25	Correlación con carbonos a 63.84 – 64.55, 67.94 – 68.55, 81.86 y 85.61 ppm en HSQC

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

Estructura:	$\delta$ (ppm)
$-NH-CH_2-OH$	63.84 – 64.55
$-N(CH_2-OH)_2$	67.94 – 68.55
$O=C-$	160.63 – 161.06
	159.11 – 159.55
	157.82 – 158.50
$HO-CH_2-OH$	81.86
$HOCH_2OCH_2OH$	85.61

En los 2 experimentos se evidenció ausencia de las señales correspondientes a puentes metileno y éter en RMN  $^{13}C$  (47 y 70 ppm, respectivamente) [7].

A partir de las áreas bajo los picos de los espectros de RMN  $^1H$ , se calculó la siguiente relación entre grupos (Fig. 2b):

$$R = \frac{[-NHCH_2OH]}{[-NH_2]} \quad (10)$$

### 3. Modelado matemático

Se desarrolló un modelo de la hidroximetilación de la U para sistemas diluidos homogéneos a  $T=48$  °C y  $pH=9$  en presencia de metanol basado en la cinética de las ecs. (1)-(2) y (5)-(9). Se consideraron las siguientes hipótesis: i) volumen de reacción constante; ii) la U posee 3 (de 4) H reactivos [2 y 3]; iii) equilibrio instantáneo en la hidratación/deshidratación del F [ec. (5)] y de la formación del hemiformal [ec. (7)]; y iv) longitud de cadena  $n=2$  del poli(oximetilenglicol) y hemiformales superiores [ecs. (6) y (8)]. En relación a la hipótesis ii) resulta:

$$[-NH_2] = 1.5[U] \quad (11)$$

El modelo matemático resultante consiste en los siguientes balances de masa:

$$\frac{d[F]}{dt} = k_{m1}'[-NHCH_2OH] - k_{m1}[F][-NH_2] + \quad (12)$$

$$+ k_{m2}'[-N(CH_2OH)_2] - k_{m2}[F][-NHCH_2OH]$$

$$\frac{d[U]}{dt} = \frac{1}{1.5} (k_m'[-NHCH_2OH] - k_m[-NH_2][F]) \quad (13)$$

$$\frac{d[-NHCH_2OH]}{dt} = k_{m1}'[-NH_2][F] - k_{m1}'[-NHCH_2OH] + \quad (14)$$

$$+ k_{m2}'[N(CH_2OH)_2] - k_{m2}[-NHCH_2OH][F]$$

$$\frac{d[-N(CH_2OH)_2]}{dt} = k_{m2}'[-NHCH_2OH][F] - k_{m2}'[-N(CH_2OH)_2] \quad (15)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_{MG2}[HOCH_2OH]^2 - k_{MG2}'[HOCH_2OCH_2OH][H_2O] \quad (16)$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = k_{HFN}[CH_3OCH_2OH]^2 - \quad (17)$$

$$k_{HFNI}[CH_3O(OCH_2)_2H][CH_3OH]$$

$$\frac{d[CH_3O(CH_2O)_2H]}{dt} = k_{HFNI}[CH_3OCH_2OH]^2 - \quad (18)$$

$$- k_{HFNI}[CH_3O(OCH_2)_2H][CH_3OH]$$

$$\frac{d[HOCH_2OCH_2OH]}{dt} = k_{MG2}[HOCH_2OH]^2 - \quad (19)$$

$$- k_{MG2I}[HOCH_2OCH_2OH][H_2O]$$

Los parámetros del modelo se muestran en la Tabla 4. Las constantes de hidroximetilación se ajustaron en forma iterativa, empleando los datos experimentales del Exp. 1 [Fig. 2a) y b)]. El resto de los parámetros fueron tomados directamente de la literatura.

El programa de computación fue escrito en Matlab R2011a y el sistema de ecuaciones (5), (7), (9), (11)-(19) se resolvió mediante rutinas para sistemas no lineales (ode45). Los resultados de simulación se muestran en las Figs 1 y 2.

**Tabla 4 – Parámetros del modelo.**

	Valores a 48°C	Ref.
$K_{MG}$ , L/mol	301.7	[6]
$K_{HF}$ , L/mol	8424	[8]
$k_{MG2}$ , L/mol s <sup>-1</sup>	$2.96 \times 10^{-2}$	[8]
$k_{MG2I}$ , L/mol s <sup>-1</sup>	$5.09 \times 10^{-3}$	[8]
$k_{HF2}$ , L/mol s <sup>-1</sup>	$4.75 \times 10^{-5}$	[8]
$k_{HF2I}$ , L/mol s <sup>-1</sup>	$1.13 \times 10^{-2}$	[8]
$k_{m1}$ , L/mol s <sup>-1</sup>	10.072	Este trabajo
$k_{m1}'$ , s <sup>-1</sup>	$9.23 \cdot 10^{-6}$	Este trabajo
$k_{m2}$ , L/mol s <sup>-1</sup>	0.2918	Este trabajo
$k_{m2}'$ , s <sup>-1</sup>	0.0003	Este trabajo

A pH = 9.0 y T = 48 °C,  $k_h = 1289 \text{ L mol}^{-1}$  [ec. (5)] y  $k_{HF} = 94.87 \text{ L mol}^{-1}$  [ec. (7)] [9]. Estos valores son considerablemente mayores a  $k_d = 4.27 \text{ s}^{-1}$  y  $k_{HFI} = 0.0113 \text{ s}^{-1}$  [10], respectivamente; y mayores a  $k_{MG2}$ ,  $k_{HF2}$ ,  $k_{m1}$ , y  $k_{m2}$  (Tabla 4). Esto justifica el equilibrio instantáneo de las ecs. (5) y (7).

## 5. Discusión de los resultados

Se observa una muy buena concordancia entre las simulaciones y las mediciones empleadas para ajustar el modelo [Figs. 2 a) y b)] y las correspondientes al Exp. 2 empleadas para su validación [Fig. 3a].

En la Fig 2a) y Fig. 3a) se observa que la velocidad de consumo del F<sub>T</sub> disminuye con la concentración de metanol. Por lo tanto los incrementos de la relación de grupos mono-hidroximetilamino/amino sin sustituir, grupos mono-hidroximetilamino, y di-hidroximetilamino del Exp. 1 [Figs. 2b), c) y d)] son mayores a los correspondientes al Exp. 2 [Figs. 3b), c) y d)]. Las concentraciones de grupos mono-hidroximetilamino son aproximadamente 100 veces mayor a las correspondientes a grupos di-hidroximetilamino.

Con relación a los polímeros del F, el poli(oximetilenglicol) y los hemiformales superiores sufren depolimerización con lo cual disminuye el contenido de metanol [Figs. 3e) y f)]. Nótese que la depolimerización del poli(oximetilenglicol) [Figs. 2e) y 3e)] es mucho más rápida que la correspondiente a los hemiformales superiores [Fig. 3f)].

## 5. Conclusión

Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación de la U para sistemas diluidos homogéneos en presencia de metanol a pH=9 y T=48 °C. Se desarrolló un nuevo modelo matemático que permite predecir el efecto del metanol sobre la hidroximetilación. Las predicciones teóricas muestran una aceptable concordancia con las mediciones volumétricas y espectroscópicas. Para las condiciones estudiadas, se observó un leve efecto desactivante del metanol sobre la hidroximetilación de la U que podría incrementarse con la concentración de los reactivos. En futuros trabajos, se estimarán las expresiones de Arrhenius para la hidroximetilación y se investigará el efecto del metanol sobre la hidroximetilación/condensación.

## Agradecimientos

A U.T.N, CONICET, U.N.L., y SeCYT, por el financiamiento.

## REFERENCIAS

- [1] J. I. De Jong, J. De Jonge, Rec. Trav. Chim. **71** (1952) 643.
- [2] E. Minopoulo, E. Dessipri, G. Chryssikos, V. Gionis, A. Paipetis, C. Panayioti, International Journal of Adhesion & Adhesives **23** (2003) 473.
- [3] O. Steinhof, E. J. Kibrik, G. Scherr, H. Hasse, Magn. Reson. Chem. **52** (2014) 138.
- [4] J. I. De Jong, J. De Jonge, Rec. Trav. Chim. **72** (1953) 139.
- [5] J. F. Walker, *Formaldehyde* (3rd edition). New York : Reinhold (1964).
- [6] M. I. Siling & B. Akselrod, *russ. J. Phys. Chem.* **42** (1968) 1479.
- [7] P. Christjanson, T. Pehk, K. Siimer, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. **55** (2006) 212.
- [8] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C. G. Kreiter, G. Maurer, Ind. Eng. Chem. Res. **34** (1995) 440.
- [9] A. V. Rudnev, E. P. Kalyazin, K. Kalugin S. & G. V. Kovalev, J. Russ. Phys. Chem. **51** (1977) 1519.
- [10] H. G. Schecker, G. Z. Schulz, Phys. Chem. NF **65** (1969) 221.