

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^a, S. Vaillard^b, V. V. Nicolau^{a,b*}, D. A. Estenoz^b

^aUTN Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina

^bINTEC (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^a, S. Vaillard^b, V. V. Nicolau^{a,b*}, D. A. Estenoz^b**^aUTN Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.^bINTEC (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

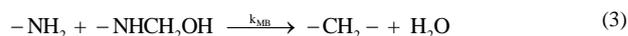
1. Introducción

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 (CH₂O) 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 (–CH₂–) y metilén éter (–CH₂OCH₂–) [4]:

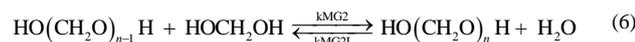


Sin embargo, el sistema es más complejo ya que el F sufre hidratación/deshidratación y se encuentra principalmente como metilenglicol (HOCH₂OH) [5]:



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:

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

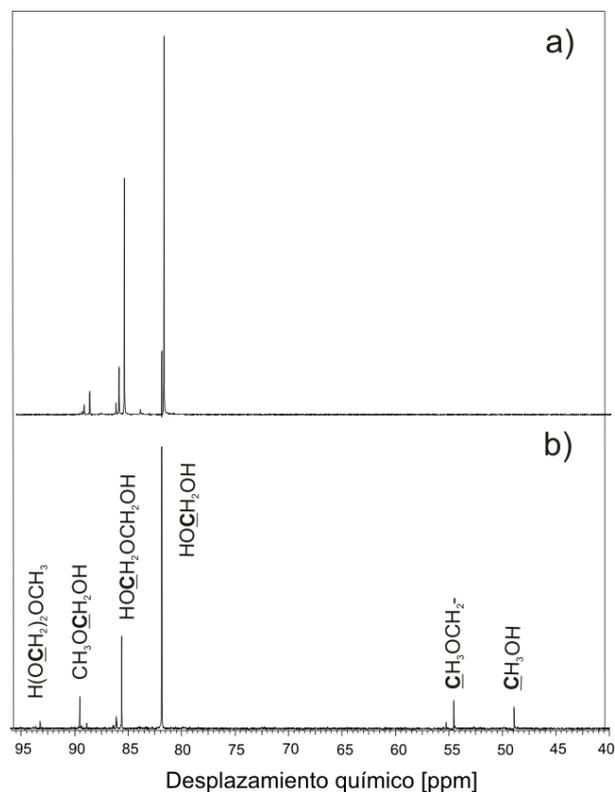


Figura 1 – Espectros RMN ^{13}C para soluciones de F: (a) 21% p/p (a partir de paraformaldehído); y (b) 37% p/p (comercial).

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 ^a	0.411 ^b
$[CH_3OH]^0$, mol/L	–	0.0601
$[HOCH_2OH]^0$, mol/L	0.387 ^c	0.3772 ^c
$[HOCH_2OCH_2OH]^0$, mol/L	0.016 ^c	0.015 ^c
$[CH_3OCH_2OH]^0$, mol/L	–	0.012 ^c
$[CH_3O(CH_2O)_2H]^0$, mol/L	–	0.000338 ^c

^a solución de F 21% p/p; ^b solución de F 37% p/p; ^c 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].

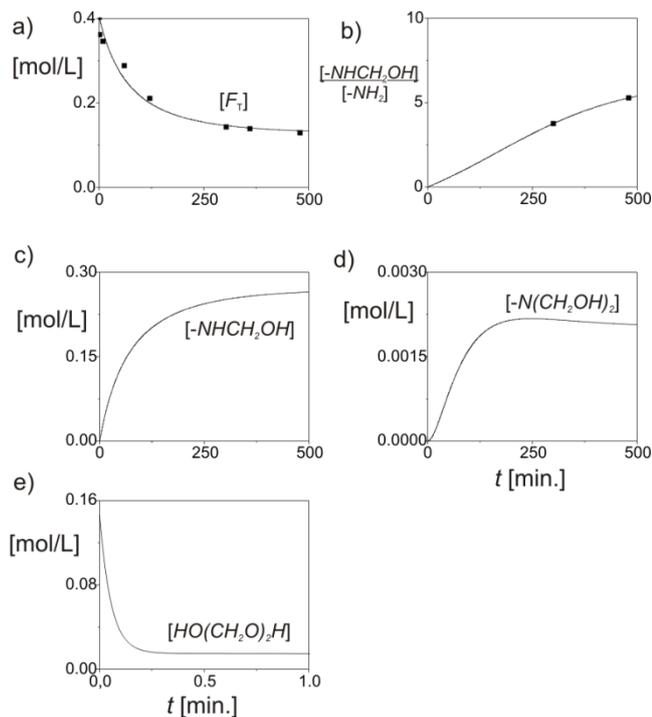


Figura 2 - Exp. 1- Evoluciones de: a) F_T ; b) Relación de grupos mono-hidroximetilamino/amino sin sustituir; c) grupos mono-hidroximetilamino; (d) grupos di-hidroximetilamino; y e) poli(oximetilenglicol). Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las predicciones del modelo.

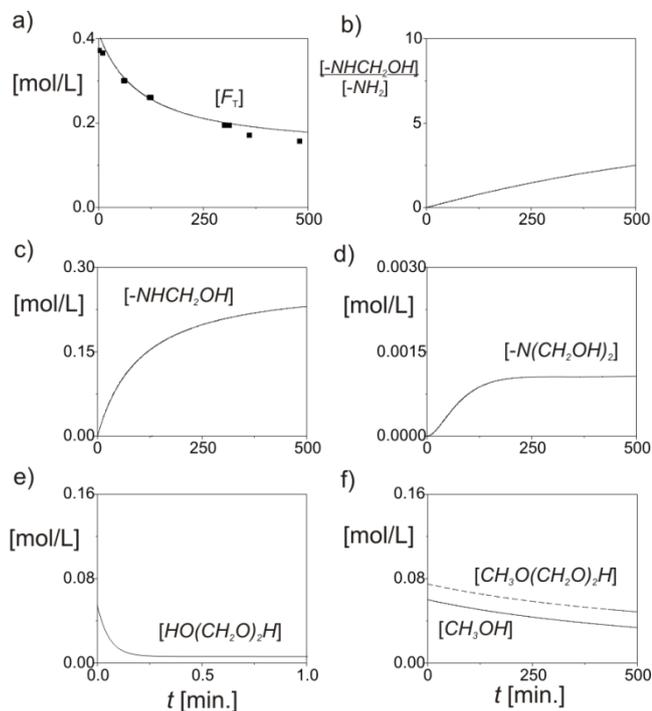


Figura 3 - Exp. 2- Evoluciones de: a) F_T ; b) Relación de grupos mono-hidroximetilamino /amino sin sustituir; c) grupos mono-hidroximetilamino; (d) grupos di-hidroximetilamino; e) poli(oximetilenglicol); y f) hemiformales superiores y metanol. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a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

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

Estructura	δ (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 ¹³C: Asignación de estructuras en DMSO.

Estructura:	δ (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 ₂ OCH ₂ OH	85.61

En los 2 experimentos se evidenció ausencia de las señales correspondientes a puentes metileno y éter en RMN ¹³C (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):

$$R = \frac{[-NHCH_2OH]}{[-NH_2]} \tag{10}$$

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:

$$[-NH_2] = 1.5[U] \tag{11}$$

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 ⁻¹	2.96×10^{-2}	[8]
k_{MG2I} , L/mol s ⁻¹	5.09×10^{-3}	[8]
k_{HF2} , L/mol s ⁻¹	4.75×10^{-5}	[8]
k_{HF2I} , L/mol s ⁻¹	1.13×10^{-2}	[8]
k_{m1} , L/mol s ⁻¹	10.072	Este trabajo
k_{m1}' , s ⁻¹	$9.23 \cdot 10^{-6}$	Este trabajo
k_{m2} , L/mol s ⁻¹	0.2918	Este trabajo
k_{m2}' , s ⁻¹	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_T 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.