

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE RESINA DE UREA-FORMALDEHÍDO

M. A. Caula ^{1*}, D. A. Estenoz ², V. V. Nicolau ¹

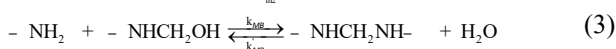
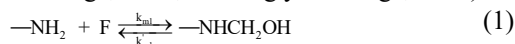
⁽¹⁾ GPOL-Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, U.T.N, San Francisco 2400, Córdoba, Argentina

⁽²⁾ INTEC (CONICET and U.N.L), Güemes 3450, Santa Fe 3000, Argentina

* autor de contacto: andrea_caula@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

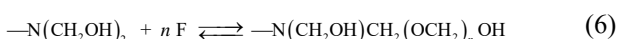
Las resinas base de urea formaldehído (U-F) se obtienen por reacción entre la urea (U) y el formaldehído (F) y se utilizan principalmente como adhesivos en la fabricación de paneles de madera. El mecanismo de reacción consiste en una hidroximetilación-condensación (De Jong y De Jonge, 1952, De Jong y De Jonge, 1953):



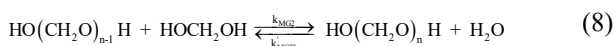
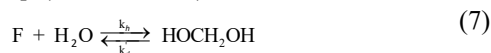
De modo similar a las reacciones de formación de uniones metileno y uniones éter sin sustituir [(—NHCH₂NH— y —NHCH₂OCH₂NH—, Ecs. (3) y (4)], se pueden generar uniones metileno y éter del tipo monosustituido (—NRCH₂NH— y —NRCH₂OCH₂NH—) y disustituido (—NRCH₂NR— y —NRCH₂OCH₂NR—).

Además, se generan uniones éter cíclicas con formación de urones (Steinhof *et al.*, 2014).

Por otra parte, los grupos monohidroximetilamino (—NHCH₂OH) y dihidroximetilamino [—N(CH₂OH)₂] [Ecs. (1) y (2)] reaccionan con el F para generar hemiformales de grupo mono y dihidroximetilamino (Steinhof *et al.*, 2014):



El sistema es complejo y el F sufre hidratación/deshidratación y polimerización con generación de metilenglicol (HOCH₂OH) y oligómeros [HO(CH₂)_nOH] (Walker, 1964):



En este trabajo se caracterizaron los productos de reacción generados durante la síntesis de resinas de U-F en condiciones ácidas y alcalinas en un rango de temperatura

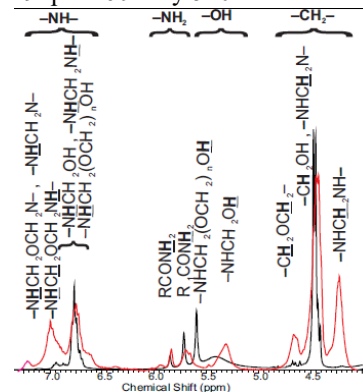
entre 38 y 90 °C. Para la caracterización se empleó resonancia magnética nuclear de protones y carbono [¹H y ¹³C) RMN] y estudios de correlación nuclear (¹H-¹³C gHSQC).

MÉTODOS

Se llevaron a cabo 7 experimentos con relaciones molares iniciales F/U ≅ 2 a partir de una solución de F (17% p/p) libre de metanol. Cinco de los experimentos se llevaron a cabo a pH = 9 y temperaturas de 38 °C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C, y dos experimentos a pH = 4 y temperaturas de 48 °C y 60 °C. Para el ajuste de pH se emplearon soluciones de NaOH y HCl 0.1N. Se tomaron muestras a lo largo de las reacciones y se secaron a T = 40 °C en estufa de vacío. Para el análisis espectroscópico, las muestras se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆). Los espectros de (¹H y ¹³C) RMN y de correlaciones nucleares ¹H-¹³C gHSQC se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance II 300 MHz provisto de sonda multinuclear de gradiente.

RESULTADOS

En la Fig. 1 se muestran los espectros de ¹H RMN a pH = 4 y pH = 9 para 60 °C y 510 min. de reacción.



R:—CH₂—, —CH₂OCH₂—; R₁: —NH₂, —NHCH₂OH, —NHCH₂(OCH₂)_nOH.

Fig. 1. Exp. a 60 °C y 510 min.: ¹H RMN a pH = 4 (—) y pH = 9 (—).

Las asignaciones de los picos se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. ^1H RMN: Asignación de estructuras en DMSO- d_6 .

Grupo amino	Estructura	δ (ppm)	Observaciones
monosustituido	$-\text{NHCH}_2\text{N}-$	7.0-7.4	
	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{N}-$	7.0-7.4	
Grupo amino sin sustituir	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$	6.8-7.0	
	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	6.5-6.8	Sin correlación en gHSQC
	$-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$	6.5-6.8	
	$-\text{NHCH}_2\text{NH}-$	5.7-6.5	
	$-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	5.7-6.5	
Grupo hidroxilo	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CONH}_2$	5.6-5.7	
	NH_2CONH_2	5.6-5.7	
	$\text{OHCH}_2\text{NHCONH}_2$	5.6-5.7	
	$\text{HO}(\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{NHCONH}_2$	5.6-5.7	
Grupo metileno	$-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$	5.4-5.6	
	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	5.25-5.4	
Grupo metileno	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$	4.55-4.9	Correlación con carbonos a
	OHCH_2OH	4.55-4.9	63.84-64.55,
	$\text{OHCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	4.55-4.9	67.94-68.55,
	$-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$	4.4-4.55	54, 59, 69, 74,
	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	4.4-4.55	77, 82.3 y 86
	$-\text{NHCH}_2\text{N}-$	4.1-4.4	ppm en eHSQC
	$-\text{HNCH}_2\text{NH}-$	4.1-4.4	

Tabla 2. ^{13}C RMN: Asignación de estructuras en DMSO- d_6 .

Grupo	Estructura:	δ (ppm)
Grupo carbonilo	NH_2CONH_2	160.63 - 161.06
	$\text{NH}_2\text{CONH}-$	159.11 - 159.55
	$-\text{NHCONH}-$	157.82 - 158.50
	$-\text{NHCON}=\text{O}$	157.82 - 158.50
Grupo monohidroximetilamino	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	63.84 - 64.55
Hemiformales de grupo monohidroximetilamino	$-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$	67.94 - 68.55
Uniones metileno	$-\text{NHCH}_2\text{NH}-$	46
	$-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{NH}-$	54
	$-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$	59
Uniones éter	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$	69
	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$	74
	$-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$	77
Metilenglicol y derivados	HOCH_2OH	82.3
	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	86
	$-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$	86

En la Fig. 2 y en la Fig. 3 se muestran los espectros 2D ^1H - ^{13}C gHSQC correspondientes a las muestras obtenidas a 60 °C en condiciones ácidas y alcalinas. En condiciones ácidas (Fig. 2) se favorece la formación de uniones metileno. En condiciones alcalinas (Fig. 3) se generan uniones éter monosustituido y disustituido por rápida reacción de grupos dihidroximetilamino. No se evidenciaron compuestos tales como grupos dihidroximetilamino, hemiformales de grupo dihidroximetilamino ni urones en las condiciones estudiadas.

El detallado análisis de los espectros de (^1H y ^{13}C) RMN y de los espectros 2D de correlaciones nucleares ^1H - ^{13}C gHSQC permitió una mayor diferenciación de señales dentro de los grupos de señales característicos reportados en la literatura (Steinhof et al., 2014).

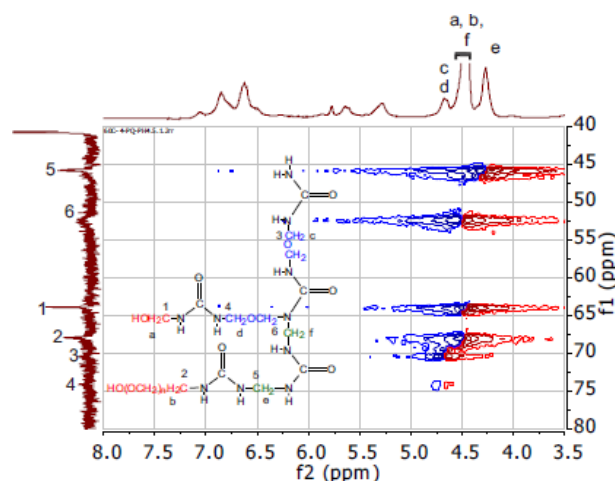


Fig. 2. Exp. a 60 °C y 510 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC a pH = 4.

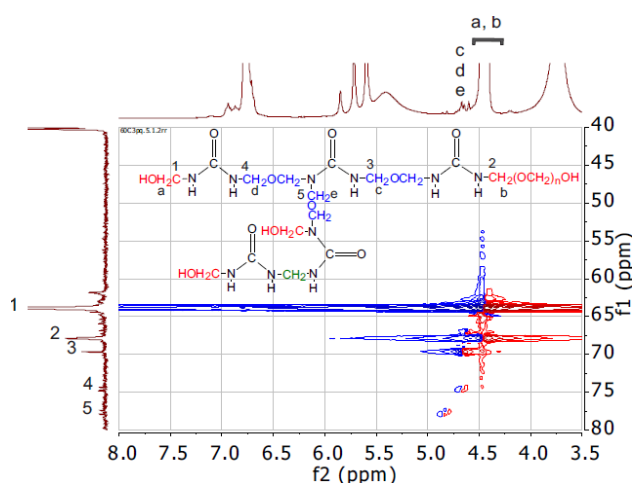


Fig. 3. Exp. a 60 °C y 360 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC a pH = 9.

CONCLUSIONES

Los estudios de correlación nuclear (^1H - ^{13}C gHSQC) resultaron ser una herramienta poderosa en la caracterización de resinas de U-F.

En futuros trabajos se empleará esta herramienta para establecer la relación entre la estructura de las resinas de U-F y las propiedades finales de los materiales obtenidos.

REFERENCIAS

- De Jong J. I.; De Jonge, J., *Rec. Trav. Chim*, **71**, 643-660 (1952).
 De Jong, J. I.; De Jonge, J., *Rec. Trav. Chim*, **72**, 139-156 (1953).
 Steinhof, O.; Kibrik, É.; Scherr, G. and Hasse, H., *Magn. Reson. Chem.*, **52**, 138-163 (2014).
 Walker, J. F.; *Formaldehyde* 3rd edition, ACS Monograph Series, Reinhold, New York (1964).