**Efecto DEL alcohol en la cinética de curado de resinas de   
fenol-formaldehido del tipo resol**

S. Gandino (1), F. B. Hofstetter (1), M. E. Taverna (1),(2), V. V. Nicolau (1)

(1) GPol, Departamento de Ingeniería Química, 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: [santiagogandino@gmail.com](mailto:santiagogandino@gmail.com)

**Resumen**

En el presente trabajo se estudió el efecto del alcohol en la cinética de curado de una resina de fenol-formaldehído del tipo resol industrial destinada a la impregnación de papeles para la producción de laminados decorativos, y la optimización de los tiempos de impregnación y secado a 150 ºC. Para ello, se caracterizaron muestras de resinas tomadas en distintos estadios de la síntesis industrial y se estudió su cinética de curado a 150 ºC. La caracterización involucró la determinación de pH, densidad, sólidos totales, tiempo de elución, propiedades reométricas, grupos funcionales por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (1H RMN) e infrarrojo (FTIR). La cinética de curado se estudió mediante mediciones temporales de la fracción soluble y los pesos moleculares medios por gravimetría y por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), respectivamente.

El alcohol demostró tener un efecto desactivante en la cinética de curado de las resinas de fenol-formaldehído. El tiempo óptimo de impregnación y secado a 150 ºC resultó ser de 6 min. Tiempos superiores a los 15 min. provocarían una gelificación prematura y curado de la resina con la consecuente falta de adhesión de los papeles durante el prensado.

**Palabras Claves:** Resol; alcohol; curado, impregnación de papeles.

**Introducción**

Las resinas de fenol-formaldehído (PF) fueron los primeros polímeros totalmente sintéticos fabricados a principio del siglo XX a partir de fenol (P) y formaldehído (F). El término "resina fenólica” abarca una gran variedad de materiales basados en fenoles y co-monómeros [1]. Su principal aplicación es en la producción de laminados decorativos, adhesivos, recubrimientos, plásticos moldeados, y componentes aeroespaciales, entre otros. Todas las aplicaciones involucran una primera etapa de síntesis de la resina base o prepolímero donde se obtiene un oligómero, y una segunda etapa de procesamiento y obtención de un polímero termoestable de peso molecular infinito. La producción de laminados decorativos involucra 3 etapas básicas: i) síntesis de las resinas base de PF del tipo resol, ii) impregnación y secado de los papeles del laminado; y iii) curado del “sándwich” de papeles impregnados por prensado a alta temperatura.

En la síntesis industrial del resol, el reactor se carga con formalina o formol (solución al 37%m/m) y una solución de P 91%m/m con una relación molar inicial de F/P=1,05. Posteriormente, se ajusta el pH entre 8,5 y 9 con una solución de hidróxido de sodio 34%m/m y se calienta a una velocidad de 4,5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de reflujo (90 °C). La temperatura se mantiene aproximadamente unos 120 minutos. Al finalizar la etapa de reacción parte del agua se separa por destilación al vacío a 55 cmHg y 65 °C. Finalmente, se adiciona alcohol como solvente, se enfría, se ajusta el pH entre 8,5 y 9 y se almacena. En esta etapa, se obtiene una resina líquida base o prepolímero que consta de moléculas multifuncionales.

Durante la síntesis del resol y la etapa de impregnación y secado de papeles, la reacción de polimerización está controlada por la reactividad de los grupos funcionales y la mezcla oligómerica se caracteriza por ser completamente soluble. Durante el prensado, la resina cura con incremento de las masas molares hasta que el sistema gelifica y finalmente vitrifica. La gelificación es una transformación irreversible de líquido viscoso a gel elástico altamente entrecruzado e insoluble. Más allá de la gelificación, existe un incremento del entrecruzamiento y una diminución del material soluble hasta que la movilidad de los centros reactivos está restringida y la reacción comienza a estar controlada por la difusión y se detiene por vitrificación. La etapa de impregnación y secado debe finalizar antes de la gelificación para que la resina cure dentro de la prensa.

Para aplicaciones de impregnación de papeles en la obtención de laminados se requiere un bajo grado de condensación para que la resina fluya en forma homogénea durante la impregnación, pero no excesivamente durante el prensado [2]. El tiempo de gelificación y curado dependen del tipo de resina, y constituyen medidas indirectas del grado de entrecruzamiento. Además son fundamentales para la determinación y el control de los tiempos de impregnación y secado (tiempo que el papel impregnado atraviesa el secadero tipo túnel) y los tiempos de prensado (tiempo dentro de la prensa).

En este trabajo, se estudió el efecto del alcohol en la cinética de curado de resoles industriales y la optimización del tiempo de impregnación y secado. La síntesis del resol se llevó a cabo en un reactor tanque agitado discontinuo de 3000 L perteneciente a la empresa CENTRO S.A (San Francisco, Córdoba).

**Trabajo Experimental**

Se caracterizaron una muestra de resina del tipo resol extraída al final de la etapa de reacción (previo a la destilación parcial de agua y adición de etanol, PFw); y la correspondiente al final del proceso de síntesis, PFa). Además, se estudió el curado de las resinas a 150 ºC mediante el monitoreo de la fracción soluble y los pesos moleculares medios por un período de tiempo de 20 min.

***Caracterización de los prepolímeros (PFw y PFa)***

Las mediciones de pH, densidad, sólidos totales y tiempo de elución en Copa Ford Nº 4 se realizaron acorde a los procedimientos de planta industrial. Además, se midieron propiedades reométricas y se emplearon técnicas espectroscópicas para la determinación de la estructura molecular de las resinas.

*pH:* se determinó mediante pHmetro calibrado marca Testo 206-pH1.

*Densidad:* se determinó mediante el uso de un densímetro (calibrado a 20 ºC) en probeta.

*Sólidos Totales (ST):*el contenido de sólidos se determinó por gravimetría. Se pesaron 5 g de resina base y se secaron a 105 °C durante 2 h

*Tiempo de Elución en Copa Ford Nº 4:* es una medición empírica de la viscosidad donde se mide el tiempo que demora en vaciarse una copa calibrada de 100 ml a una temperatura de 25 ºC.

*Propiedades Reométricas:* el comportamiento reométrico *de la resina* se midió en un viscosímetro cono/plato Brookfield (DV3TRV), usando la configuración CP-51Z en un rango de variación de velocidad de deformación de 34.84-960 s-1, a 25ºC en un intervalo de medición constante de 30 s.

*Espectroscopía de renonancia magnética nuclear (1H* *RMN):* los espectros de 1H RMN fueron adquiridos en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker FT-300, operando a 300,14 MHz en 1H, y empleando dimetilsulfoxido deuterado como solvente. Los desplazamientos químicos (d) se expresan en ppm, relativos al solvente residual de DMSO. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Las señales fueron asignadas de acuerdo a Fisher et al. [3]

*Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR):* los espectros fueron adquiridos en un espectrofotómetro Shimadzu FTIR-8201 PC de transformada de Fourier en la región de frecuencia de 4000-400 cm-1. Para el análisis de los espectros se empleó el software del equipo (Hyper IR). Para la preparación de las muestras se emplearon pastillas de KBr que fueron recubiertas con la resina bajo estudio. Luego se secaron en un desecador de vacío a temperatura ambiente durante 3 días. La asignación de bandas se hizo de acuerdo a Poljansek y Krajnc [4].

***Estudio del curado de las resinas PFw y PFa***

Aproximadamente 500 mg de resina PFw y PFa se colocaron en tubos de ensayo tapados a 150 ºC durante 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 20 minutos. Luego se adicionaron 3 ml de dimetilformamida (DMF) en cada uno de los tubos bajo agitación. Las muestras que presentaron disolución completa (fracción soluble=100%) fueron analizadas por SEC y se determinó la fracción soluble de aquellas muestras con presencia de material insoluble.

*SEC:* para la determinación de pesos moleculares medios en número () y en peso () se empleó un Cromatógrafo Líquido Waters, con bomba modelo binaria 1525 e inyector automático Waters 717plus, acoplado a una única columna Shodex y un detector IR. Se empleó dimetilformamida (DMF) como fase móvil y un caudal de 1 mL/min. La temperatura del sistema fue de 25 °C. El volumen de las muestras disueltas en DMF fue de 0,25 mL con una concentración nominal de 1 mg/mL. Antes de la inyección las muestras fueron filtradas en filtros de 0,22 μm.

Para la calibración universal se emplearon patrones de PEG y PEO SHODEX SM-105 (Lote 90601, certificado por Showa Denko K. K.) de masa molar de pico de 1200, 3070, 7210, 19600, 55100, 275000, 133000 y 666000 g/mol.

|  |  |
| --- | --- |
| Log M = -0,53993x + 8,02084 | (1) |

*Fracción soluble: (FS)* para la determinación de la fracción soluble las muestras se filtraron con papel de filtro Whatman Nº 42 en equipo de filtración al vacío. Luego, el residuo se lavó con agua destilada y acetona. Finalmente, el residuo se llevó a estufa a 70 ºC hasta peso constante. La fracción soluble se determinó a partir de la siguiente expresión:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

donde mf es la masa en gramos del residuo seco, mi es la masa inicial en gramos.

**Resultados y Discusión**

***Caracterización de los prepolímeros (PFw y PFa)***

En la tabla 1 se muestran las propiedades físicas de la resina PFw y PFa.

**Tabla 1.** Caracterización de las resinas PFw y PFa.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **PFw** | **PFa** |
| pH | 7,64 | 8,16 |
| Densidad (g/mL) | 1,18 | 1,05 |
| %ST | 59,20 | 43,66 |
| Tiempo de elución por Copa Ford Nº 4 (s) | 38,33 | 12,95 |
| Viscosidad (Pa.s) | 115 | 9 |

De los valores de sólidos se observa que el volumen de agua eliminado durante la destilación es menor al alcohol adicionado observándose una disminución en la densidad y viscosidad de la resina como resultado de la menor densidad y viscosidad del alcohol en comparación con la del agua. La diferencia observada en el pH es debida al ajuste que se realiza al final de la síntesis industrial..

En la Fig.1 se muestra la variación de la viscosidad en función del esfuerzo de corte. PFw y PFa presentaron un comportamiento newtoniano. La viscosidad de PFa resultó menor a PFw (Fig 1 y Tabla 1) en concordancia con los resultados obtenidos en Copa Ford.



**Fig. 1** Comportamiento reológico de la resina PFw y PFa..

En la Fig. 2 (a) se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de H (1H RMN) de PFa. La región entre 6.00 y 8.00 ppm está asociada a los protones aromáticos de la resina. Los protones de los *o*- y *p*- metiloles están presentes a 4.46 ppm y 4.41 ppm, respectivamente. Los hidrogenes de los grupos metileno se observan a 4.30 y el protón del grupo éter se observa a 4.70 ppm. El resto de las señales a 1,01 y 3,81 ppm corresponden a los protones de etanol y sus impurezas, DMSO y agua.

Por otra parte, en la Fig.2 (b) se muestra el espectro infrarrojo de la resina PFa y en la Tabla 2 la correspondiente identificación de bandas. La relación de intensidades de las señales a 1118 cm1 y 1012 cm-1 correspondientes a puentes éter y hidroxilos alifáticos ([-COC-]/[-OH alifáticos]) fue de 0.44 y la correspondiente a puentes metileno alifáticos ([-CH2-]/[-OH alifáticos]) fue de 1.72. Estos resultados sugieren mayor contenido de puentes metileno en la resina base.

|  |  |
| --- | --- |
| (a)  rmn.tif | (b)  santi2.tif |

**Fig. 2.** Espectros para PFa.:(a) 1H RMN; y (b) FTIR.

**Tabla 2.** Grupos funcionales y número de onda observados para la resina PFa.

| **Número de onda de literatura (cm-1) [4]** | **Número de onda observada en este trabajo (cm-1)** | **Grupo Funcional** |
| --- | --- | --- |
| 3400 | **3365** | OH |
| 2925 | **2953** | Vibración de estiramiento de –CH2- en fase |
| 2850 | **-** | Vibración de estiramiento de –CH2- fuera de fase |
| 1610 | **1601** | C=C anillo aromático |
| 1517 | **-** | C=C anillo aromático |
| 1504 | **1500** | C=C anillo aromático |
| 1480 | **-** | C-H alifático |
| 1460 | **1469** | Vibración de deformación –CH2- |
| 1450 | **-** | C=C anillo bencénico apantallado por grupo metileno |
| 1390 | **-** | OH en plano |
| 1378 | **1358** | OH en plano |
| 1237 | **1242** | Estiramiento asimétrico de C-C-OH fenólico |
| 1153 | **-** | Estiramiento de C-O |
| 1100 | **1118** | Vibración de estiramiento asimétrica de C-O-C éter alifático |
| 1045 | **-** | Vibración de estiramiento de unión simple de C-O de grupo metilol |
| 1000 | **1012** | Hidroxilo alifático |
| 976 | **-** | Anillo bencénico sustituido en 1, 2, 4 |
| 885 | **870** | CH fuera de plano, H aislado |
| 835 | **829** | CH fuera de plano, para sustituido |
| 760 | **752** | CH fuera de plano, orto sustituido |
| 694 | **688** | 5H adyacente |

***Estudio del curado de las resinas PFw y PFa***

La Fig. 3 se muestra el cromatograma obtenido para las muestras PFw y PFa a los 4 min. de curado. Nótese que las distribuciones son muy heterogéneas debido a la posible falta de homogeneidad dentro del reactor. La resina PFa presentó una menor proporción de concentración de especies de bajas masas molares con respecto a la resina PFw.



**Fig. 3.** Cromatograma de PFa y PFw a los 4 minutos de curado.

La Fig. 4 muestra la evolución de la masa molar media en número () antes del punto de gel y la FS después del punto de gel.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

**Fig. 4.** y Fs vs tiempo: (a) PFw y (b) PFa.

La variación temporal de y la fracción másica de PFa resultaron menores que para PFw. con menor crecimiento de las masas molares. Los resultados de fracción soluble sugieren un incremento importante de las masas molares entre los 8 y 12 min. para PFw y curado completo a los 14 min. El curado completo para PFa se alcanzó a los 16 min

**Conclusiones**

El alcohol mejora la impregnación de los papeles y favorece el secado debido a su menor viscosidad y mayor volatilidad en comparación con el agua. Por otra parte, el alcohol tiene un efecto desactivante sobre la cinética de curado de los resoles permitiendo un mayor control de la etapa de impregnación a fin de evitar la gelificación prematura de la resina. El tiempo de impregnación y secado a 150 ºC de la resina estudiada debe ser menor a 15 min. siendo su valor óptimo de 6 min.

En futuros trabajos se pretende ampliar el estudio a las resinas de melamina-formaldehído a fin de elucidar su curado en la obtención de laminados decorativos.

**Agradecimientos**

A CONICET, U.T.N (PID IPAISF0004433TC y PID IPTUNRE0004309),U.N.L., y SeCYT por el financiamiento.

**Bibliografía**

[1] Detlefsen, W. D., 2002. *Chapter 20: Phenolic resins: some chemistry, technology, and history en* Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications, A. V. Pocius (ed), Elsevier Science, Danvers, Estados Unidos.

[2] Zhang, Y., Zhang, Y., He, L., Zhou, Z., 2007. Cure rate of Phenol–Formaldehyde (PF) resol resins catalyzed with MgO. J Adh Sci Technol. 21(9), 833-839.

[3] Fisher, T. H., Chao, P., Upton, C. G., Day, A. J. (1995). One‐and two‐dimensional NMR study of resol phenol—formaldehyde prepolymer resins. *Magnetic resonance in chemistry*, *33*(9), 717-723.

[4] Poljansek, I., Krajnc, M., 2005. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy. *Acta Chimica Slovenica*, *52*(3), 238.