
CARACTERITZACIÓ DE RESINES UREA-FORMALDEHID MITJANÇANT ABES, GPC, DSC I HPLC

Treball de Fi de Grau



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Yasmine Gracia Omedes
Dirigit per: Gerard Lligadas Puig
Grau de Química
07/06/2019

M'agradaria donar les gràcies a la meva tutora, Teresa Camarasa, i a Roser Cervellera per tot el que m'han ensenyat, aconsellat i ajudat en la realització d'aquest treball i el temps que han dedicat en la seva correcció. També per haver-me donat les eines necessàries per a realitzar-lo.

A Patricia Martí, per haver-me ensenyat el funcionament dels equips i per haver estat sempre disposada a resoldre qualsevol dubte o imprevist.

Agrair a tots els altres companys, que amb la seva simpatia m'han fet passar una estada més amena i acollidora.

Per últim, m'agradaria donar les gràcies al departament R+D de la Divisió de Química Intermèdia de Tortosa, per haver-me donat l'oportunitat de realitzar aquest treball en el seu departament.

Contingut

1.	RESUM.....	7
2.	INTRODUCCIÓ.....	8
2.1.	Resines UF.....	9
2.2.	Síntesi resines UF	10
2.2.1.	Curat	13
2.3.	Característiques resines UF.....	13
2.4.	Tècniques instrumentals	15
2.4.1.	ABES.....	15
2.4.2.	DSC.....	16
2.4.3.	GPC/SEC.....	17
2.4.4.	HPLC.....	17
3.	OBJECTIUS	19
4.	PART EXPERIMENTAL.....	20
4.1.	ABES	20
4.2.	DSC.....	21
4.3.	GPC/SEC	24
4.4.	HPLC.....	24
4.4.1.	Optimització del mètode	25
5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	27
5.1.	ABES	28
5.2.	DSC.....	33
5.2.1.	Estudi termodinàmic.....	34
5.2.2.	Estudi cinètic.....	35
5.3.	GPC/SEC	37
5.4.	HPLC.....	41
5.4.1.	Optimització del mètode	41
6.	CONCLUSIONS	45
7.	BIBLIOGRAFIA	47

ABREVIATURES

ABES → Sistema d'Avaluació d'Enllaç Automatitzat

ACN → Acetonitril

CARB → Junta de Recursos de l'Aire de Califòrnia (California Air Resources Board)

Cp → Capacitat calorífica

DMF → Dimetilformamida

DMSO → Dimetilsulfòxid

DSC → Calorimetria Diferencial d'Escombrat

Ea → Energia d'activació

F/U → Relació molar formaldehid/urea

GPC/SEC → Cromatografia de Permeació de Gel o d'Exclusió de Mida

HPLC → Cromatografia líquida d'alta resolució (High Performance Liquid Chromatography)

IARC → Agència Internacional d'Investigació sobre el Càncer

K → Constant cinètica

Mn → Pes molecular mitjà en nombre

Mp → Pes molecular

Mw → Pes molecular mitjà en pes

PDI → índex de polidispersitat

PEG → Polietilenglicol

R → Constant universal dels gasos

RI → Detector d'Índex de Refracció

Ro → Resistència tèrmica

T → Temperatura

Tc → Capacitat tèrmica de la càpsula

$T_{\text{fusió}}$ → Temperatura de fusió

T_g → Temperatura de transició vítria

t_{gel} → Temps de gelificació

$T_{\text{màx}}$ → Temperatura màxima

UF → Urea-formaldehid

$Z (=A)$ → Factor de freqüència o factor preexponencial

ΔH_{curat} → Entalpia de curat

1. RESUM

Les resines urea-formaldehid són les resines més utilitzades en la indústria de la fusta, però des que el formaldehid va estar classificat com a cancerigen el seu ús ha anat disminuint, degut a que la problemàtica més gran d'aquestes resines és l'emissió de formol després del curat. S'han dut a terme molts estudis per tal de disminuir la seva emissió i la reducció d'aquest comporta una disminució de la reactivitat i de les propietats de les resines, és per això que s'està intentant optimitzar la seva síntesi.

En el present treball s'analitzen una nova gamma de resines urea-formaldehid amb molt baixa emissió de formol mitjançant diferents tècniques analítiques (HPLC, DSC, GPC i ABES) per tal de comparar la seva reactivitat. En els resultats es pot observar una gran tendència a obtenir major reactivitat i millors propietats de les resines amb major relació molar formaldehid/urea.

ABSTRACT

Urea-formaldehyde resins are the most used resins in the wood industry, but since formaldehyde was classified as a carcinogen, its use has been decreasing, because the biggest problem of these resins is the emission formaldehyde after curing. Many studies have been carried out in order to reduce its emissions and this reduction entails a diminution of the reactivity and the properties of the resins, reason why its synthesis is being tried to be optimized.

In this final degree project, we analyse a new range of urea-formaldehyde resins with very low formaldehyde emission through different analytical techniques (HPLC, DSC, GPC and ABES) in order to compare their reactivity. In the results a great tendency to obtain greater reactivity and better properties of resins with greater molar ratio of formaldehyde / urea can be observed.

2. INTRODUCCIÓ

Ercros, S.A.¹ és un grup industrial de tradició centenària diversificat en tres àrees d'activitat: Divisió de Derivats del Clor, Divisió de Química Intermèdia i Divisió de Farmàcia. Manté una posició de lideratge en els principals mercats en el que està present, venent a més de 103 països. A Espanya és líder en la venda de sosa i potassa càustica, hipoclorit sòdic, clorat sòdic, formaldehid, pentaeritritol i pols d'emmotllament i el segon agent al mercat de PVC, coles i resines.

En concret, el següent treball s'ha realitzat al centre R+D de la Divisió de Química Intermèdia situat a Tortosa.

La fàbrica de Tortosa és l'única productora espanyola i la quarta del món de pentaeritritol i dipentaeritritol, utilitzats en l'elaboració de pintures i lubricants, i de formaldehid. Aquest últim és el més important de la Divisió de Química Intermèdia i s'utilitza per a la fabricació de coles i resines, entre altres, les quals s'utilitzen principalment en la indústria del moble, per a la fabricació de taulers aglomerats, laminats i contraxapats.

QUÍMICA DEL FORMALDEHÍDO

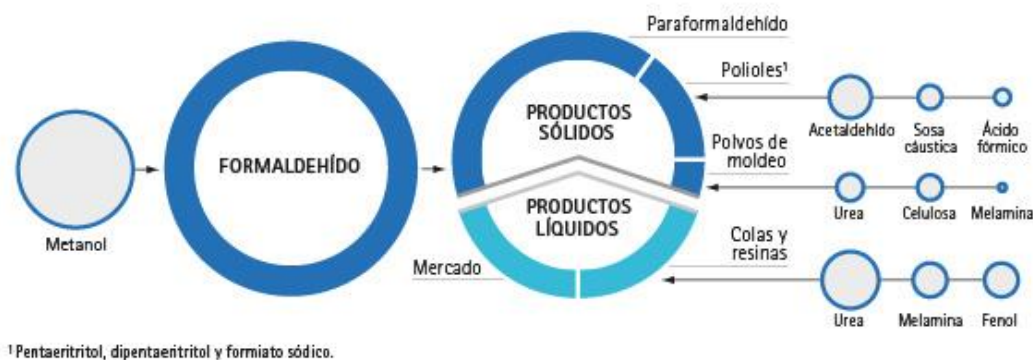


Figura 1. Esquema química del formaldehid

La varietat de resines que produeixen són resines urea-formaldehid, melamina-urea-formaldehid, melamina-formaldehid i fenol-formaldehid. Essent les primeres les més importants en la indústria de la fusta gràcies al seu gran nombre d'avantatges.

La política de sostenibilitat d'Ercros pel que fa al medi ambient, es centra en desenvolupar nous productes i millorar processos productius amb la finalitat d'anar disminuint progressivament les emissions i els residus generats, reduint així l'impacte mediambiental. Per aquesta raó, Ercros

ha anat evolucionant les seves resines, millorant les seves propietats i reduint les emissions entre un 80 i 90% fins arribar a una nova gammes de resines, anomenada ErcrosGreen+.

2.1. Resines UF

La urea-formaldehid (UF), també anomenada urea-formol, és la resina més utilitzada en la indústria de la fusta per a la producció de taulers compostos com per exemple, taulers de fusta contraplacats, taulers de fibra de densitat mitjana, taulers de partícules, etc.⁶

La producció mundial de resines UF va ser d'aproximadament de 14 milions de tones l'any 2008 i el seu consum ha anat augmentant en els últims anys. Més del 95 % de la producció d'aquesta resina s'utilitza en la indústria de la fusta.⁵

Aquestes resines són polímers termoestables amorfs i estan constituïdes per molècules oligomèriques i polimèriques lineals o ramificades i també per certa quantitat de monòmers.⁷ La força d'enllaç dels adhesius termoestables es desenvolupa durant el procés de curat, que es sol efectuar en premses en calent a una pressió i temperatura adient. Durant el curat, les cadenes polimèriques reaccionen entre si i amb l'agent entrecreuant i es formen macromolècules orientades en totes direccions i amb nombrosos enllaços covalents, de forma que es tornen infusibles i insolubles. La xarxa tridimensional formada confereix al material curat unes propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència química molt elevades que les fan aptes per múltiples aplicacions.⁸

A causa de la recent classificació per L'Agència Internacional d'Investigació sobre el Càncer (IARC)² del formaldehid com agent cancerigen de la categoria 1Bⁱ, hi ha resines que també són susceptibles d'estar classificades segons l'establert pel Reglament (CE) 1272/2008.³ Aquesta és la problemàtica més preocupant de les resines urea-formaldehid, ja que els taulers adherits amb aquestes resines emeten formol després del curat. Això ha provocat un augment de l'escrutini dels nivells d'emissió de formol dels productes de construcció que s'utilitzen a les llars per organismes reguladors estatals i nacionals. La normativa Europea EN13986 contempla les

ⁱ Substàncies de les quals es suposa que són carcinògens per a l'home basant-se en l'existència de proves en animals (Des de l'1 de gener de 2016, el formaldehid es troba dins d'aquesta categoria, segons el reglament UE 2015/491)

limitacions per als taulers de fusta per a la construcció i classifica l'emissió de formaldehid en tres classes: E0, E1 i E2, de menor a major emissió respectivament.^{4,5}

Les resines que s'utilitzen en el present treball són una nova generació de resines d'urea-formaldehid (UF) de la gamma ErcrosGreen+, s'han desenvolupat al centre d'R+D de Tortosa i fabricat a Almussafes, València. Aquestes resines no estan classificades com a cancerígenes, ja que tenen una concentració inferior a 0,1% de formaldehid i la seva emissió és molt baixa.ⁱⁱ

Aquesta nova línia de resines ha estat dissenyada per complir amb les normatives més estrictes del sector de la construcció tant a Europa com a Estats Units i Japó.

2.2. Síntesi resines UF

Les resines d'UF són producte d'una condensació polimèrica entre la urea i el formaldehid. La reacció és bastant complexa i encara que es porta estudiant des d'inicis del segle XX encara no es comprèn completament en l'actualitat, ja que en utilitzar diferents condicions de reacció i preparació són possibles una àmplia varietat de reaccions i d'estructures condensades.^{4,7}

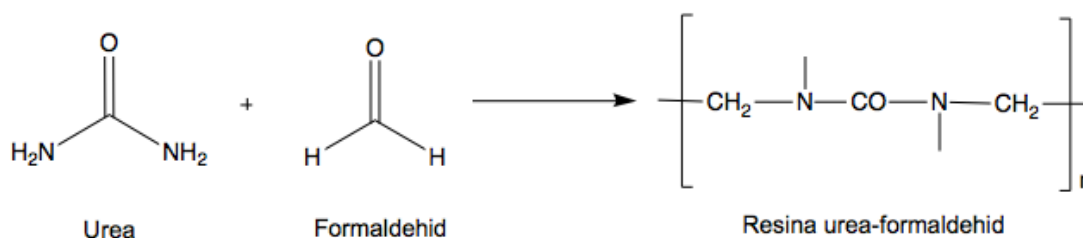


Figura 2. Esquema de reacció de la urea i el formaldehid

La síntesi de la resina UF pel procés àcid-alcalí té lloc en tres etapes:⁹

1. Metilolació sota condicions alcalines: reacció d'addició del formaldehid a la urea en medi bàsic. Es produeix l'addició del formaldehid als grups amino formant-se mono-, di-

ⁱⁱ El Reglament (CE) 1272/2008 estableix que una mescla es classificarà com a carcinogen de categoria 1B quan almenys un component d'aquesta mateixa categoria estigui present en una concentració igual o superior a 0,1%.

i trimetilolurees. Teòricament també es podrien formar tetrametilolurees però no s'observen experimentalment.^{4,10}

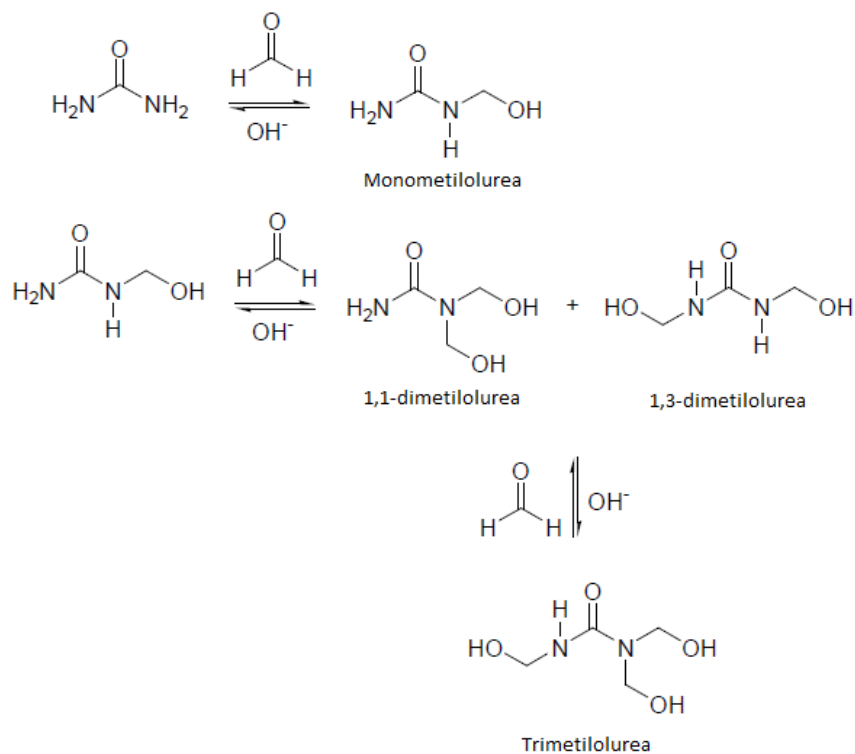


Figura 3. Addició del formaldehid a la urea. Formació de les metilolurees

Aquest procés és reversible pel que és molt poc resistent a l'aigua i a la humitat a altes temperatures. L'optimització d'aquesta etapa es fa mitjançant la modificació del pH i la relació molar formaldehid/urea (F/U). S'ha de controlar acuradament que el pH sigui lleugerament bàsic per tal d'afavorir l'addició, ja que en medi àcid els grups metilol condensen.^{4,11}

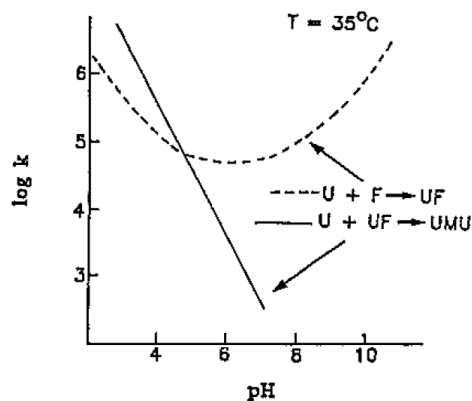


Figura 4. Influència del pH en les reaccions d'addició i condensació de la urea i el formaldehid.

U, urea; F, formaldehid; M, $-\text{CH}_2-$

2. Policondensació sota condicions àcides: Les metilolurees, la urea i el formaldehid lliure es condensen en acidificar el medi per donar molècules lineals i parcialment ramificades amb masses molars mitjanes i superiors i polímers de baix pes molecular. El creixement del polímer s'obté per la formació de diferents enllaços. El tipus d'enllaç que es forma depèn de les condicions utilitzades: baixes temperatures i pH lleugerament àcid afavoreixen la formació de ponts metilenèter ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), mentre que altes temperatures i pH més baixos condueixen a ponts metilè ($-\text{CH}_2-$).^{7,11} Aquest és el pas més crític del procés, ja que s'ha d'afavorir la formació dels enllaços metilè i evitar els èter, que són els responsables de l'emissió del formol.¹²

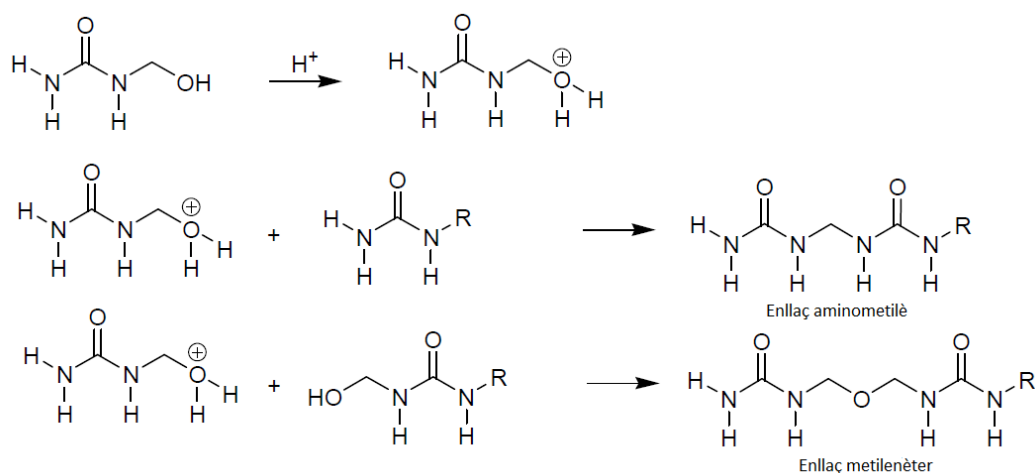


Figura 5. Condensació de les metilolurees. Formació de ponts metilenèter i aminometilè

3. Neutralització i addició de la urea final: Durant la fabricació, el progrés de la reacció de síntesi es segueix mesurant la viscositat. Quan s'arriba a la viscositat desitjada la condensació del polímer s'atura mitjançant neutralització¹⁰ i es realitza una altra addició d'urea. Aquesta, reacciona amb el formol lliure disminuint la relació F/U. Finalment s'elimina l'aigua mitjançant una destil·lació al buit per donar una resina amb un contingut de sòlids desitjat (típicament al voltant de 60-65%). La resina resultant és una barreja complexa de molècules de diferents mides i graus de condensació.^{10,11} Aquest pas és important per obtenir resines amb baixes emissions de formaldehid i bones propietats mecàniques.¹²

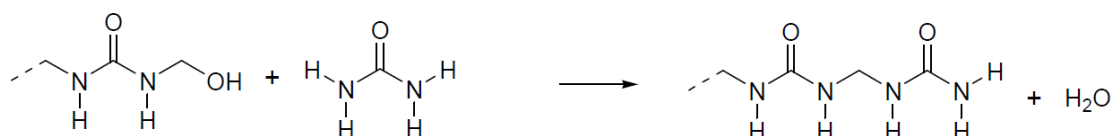


Figura 6. Addició de la urea final

El procés de síntesi ofereix una àmplia gamma de condicions, que li confereixen a l'adhesiu diferents propietats. Les emissions del formol i la durabilitat de la resina curada depenen d'aquestes condicions, pel que es poden controlar i adaptar segons l'ús final de la resina.

2.2.1. Curat

El curat de les resines UF es realitza per catàlisi àcida afegint un enduridor abans d'utilitzar-les com a adhesiu. Els més utilitzats són sals amòniques com el clorur d'amoni i el sulfat d'amoni, encara que n'hi ha molta més varietat. El clorur o sulfat d'amoni reacciona amb el formaldehid lliure en la resina per generar àcid clorhídric o sulfúric respectivament, el que fa que disminueixi el pH. Aquesta baixada de pH i les condicions àcides resultants permeten prosseguir amb la reacció de condensació i finalment la gelificació i l'enduriment de la resina.⁷ Les reaccions que es donen durant el curat són similars a les que es produeixen durant la condensació àcida de les metilolurees. Aquestes reaccions condueixen a què les molècules líquides d'UF amb un baix pes molecular s'entrecreuin i es converteixen en una xarxa tridimensional formant un polímer termoestable.¹³

2.3. Característiques resines UF

Les resines UF continuen sent els adhesius més utilitzats en la indústria de la fusta gràcies al seu gran nombre d'avantatges respecte als altres adhesius:^{4,7,11}

- Baix cost enfront de la resta de resines
- Alta reactivitat
- Solubilitat inicial en aigua, que les fa ideals per a l'ús en la indústria de la fusta
- Bona adhesió en fusta
- Rapidesa en el curat

- Àmplia varietat en les condicions de curat
- Resistència a microorganismes i a l'abradió
- Duresa
- No inflamabilitat
- Bones propietats tèrmiques
- Absència de color un cop curada
- Útil en diferents aplicacions gràcies a l'ampli rang de viscositats i contingut en sòlids que permet

Per altra banda, l'inconvenient més importants és:^{6,7}

- Emissió de formaldehid després del curat a causa de la baixa resistència a condicions d'humitat especialment amb la calor. Aquestes condicions provoquen la hidròlisi dels enllaços generats amb el conseqüent alliberament de formaldehid. Per aquesta raó, aquestes resines es solen utilitzar per a la fabricació de mobles d'interior, evitant així l'exposició a condicions més extremes de calor i humitat que produeixen la reversibilitat de les reaccions i l'emissió de formol.

Durant l'última dècada, l'emissió de formaldehid lliure de les resines ha anat decreixent a causa de la seva classificació com a cancerígen.⁶ La reducció dels nivells d'emissió de formaldehid dels taulers units amb resines UF s'ha aconseguit modificant diferents condicions:⁷

- Disminució de la relació molar F/U utilitzada en la preparació de la resina
- Canvis del pH
- Nombre d'addicions d'urea i temps entre addicions
- Modificació de la resina per copolimerització amb altres resines
- Canvis en la composició i quantitat del catalitzador
- Modificació de la temperatura i temps de premsat
- Afegir materials captadors de formaldehid a la resina
- Tractar els panells després de la fabricació amb captadors de formaldehid o amb recobriments i laminats impermeables
- Substituir la urea per altres components com la melamina

Actualment s'estan duent a terme investigacions per tal d'optimitzar la síntesi d'aquestes resines i aconseguir la menor emissió possible de formaldehid mantenint una bona adhesió i reactivitat, però s'ha observat que quan es redueix el formol en la resina, aquesta es torna menys reactiva, disminueix el grau de curat i s'empitjoren les propietats mecàniques del tauler format.^{6,9} Per aquesta raó, l'objectiu de les investigacions que s'estan duent a terme és disminuir l'emissió de formaldehid lliure del tauler mantenint les seves propietats.

2.4. Tècniques instrumentals

La complexa química i física de les resines UF ha estat objecte de diversos estudis i encara deixa molts aspectes desconeguts pel que fa a la seva estructura, així com la cinètica i els mecanismes de formació. La varietat d'elements estructurals vinculats aleatòriament, tals com els ponts metilè, els ponts èter, els grups metilol i amida, els possibles derivats cíclics, la reversibilitat de les reaccions i les reordenacions estructurals fan que el seu anàlisi sigui un gran repte. A més, aquests sistemes químics altament reactius tenen tendència a canviar durant la preparació per l'anàlisi, o durant el propi anàlisi. La dificultat de trobar dissolvents adequats per a dissoldre aquestes resines és un problema addicional. Afortunadament, la disponibilitat de mètodes espectroscòpics i cromatogràfics moderns ha suposat millores considerables en la caracterització d'aquestes resines.^{10, 14}

Per caracteritzar-les, s'utilitzen diversos tipus de tècniques, incloent-hi la Ressonància Magnètica Nuclear (RMN), Cromatografia de Líquids (HPLC) i d'Exclusió de Mida (GPC/SEC), Transformada de Fourier d'IR proper (FT-NIR), Calorimetria Diferencial d'Escombrat (DSC), Espectroscòpia de Raman, Sistema d'Avaluació d'Enllaç Automatitzat (ABES), Anàlisi termomecànic (TMA), etc. En aquest treball s'utilitzen les tècniques ABES, DSC, GPC/SEC i HPLC.

2.4.1. ABES

El Sistema d'Avaluació d'Enllaç Automatitzat (ABES) mesura la força d'enllaç dels adhesius termoestables que es desenvolupa durant el procés de curat. Aquest procés s'efectua mitjançant premses en calent a una pressió, temperatura i temps de premsat determinat. Aquests paràmetres són difícils de definir, però són crucials per al desenvolupament d'una força

adequada d'enllaç i per al rendiment dels taulers a llarg termini, ja que s'ha d'aconseguir un cert grau de força d'enllaç per suportar les diverses forces internes del tauler generades per la deformació de la fusta i la pressió interna del vapor acumulat durant el procés de premsat. En prolongar el temps de premsat (fins a un límit determinat on els enllaços es comencen a trencar i el polímer comença a degradar-se) es pot aconseguir major grau de curat i major força adhesiva, però això també augmenta els costos d'energia tèrmica que es subministra per al premsat i redueix la capacitat de producció. Per aquest motiu, és important optimitzar les condicions de premsat per proporcionar una força d'enllaç suficient i els mínims costos de producció.¹³

En aquest treball s'utilitza l'ABES per tal de caracteritzar la resposta mecànica de l'adhesiu. S'estudia el desenvolupament de la força d'unió durant el curat de les diferents resines UF, modificant la temperatura i el temps de premsat i determinar la resistència al trencament de l'enllaç fusta-adhesiu.

2.4.2. DSC

La calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) és una tècnica molt utilitzada en la investigació de polímers, ja que proporciona una fàcil avaluació del comportament tèrmic de curat dels polímers termoestables i de la cinètica de la reacció quan una mostra és sotmesa a temperatura.¹⁵ L'anàlisi es pot realitzar mitjançant condicions dinàmiques, variant la temperatura en funció del temps, o isotèrmiques, la temperatura es manté constant durant tota la mesura.

En aquest treball s'utilitza la DSC per caracteritzar la resposta de l'adhesiu a la calor en condicions dinàmiques i realitzar un estudi cinètic. A partir dels termogrames es determinen les variables termodinàmiques: l'entalpia de curat (ΔH_{curat}), la temperatura d'inici (*onset*) i la temperatura màxima ($T_{\text{màx}}$); i les cinètiques: factor preexponencial ($\ln Z$) i energia d'activació (E_a). Posteriorment es compara la seva reactivitat.

També es determina la temperatura de transició vítria (T_g). La T_g és la temperatura a partir del qual els polímers amorfs, com les resines UF, perden l'estat vitri i es comencen a estovar progressivament. La T_g ens dóna informació de la temperatura màxima d'utilització de la resina.

2.4.3. GPC/SEC

La cromatografia de permeació de gel o també anomenada cromatografia d'exclusió de mida (GPC/SEC) és un tipus de cromatografia líquida que separa els polímers polidispersos en funció de la seva mida mitjançant una columna amb cavitats poroses farcida d'un gel amb enllaços entrecreuats. El temps de retenció de les molècules petites és major a causa que aquestes penetren més fàcilment en les partícules de gel mentre que les fraccions de major pes molecular es separen més aviat.⁸

És un dels mètodes més utilitzats en la determinació de pesos moleculars mitjans i distribucions de pesos moleculars dels polímers. Mitjançant un detector sensible al pes molecular, com és el detector d'índex de refracció de llum (RI), es poden obtenir fàcilment les mitjanes del pes molecular. L'aspecte més important a tenir en compte és l'elecció del dissolvent i de la fase mòbil, ja que ha de ser adequada per garantir la solubilitat de la resina. Per tal de dissoldre les fraccions de major massa molecular de les resines amino és necessari utilitzar dimetilsulfòxid (DMSO) o dimetilformamida (DMF) com a dissolvent. Els estàndards de calibratge no es poden representar amb precisió, ja que no hi ha estàndards comercials d'UF per al calibratge del pes molecular i s'utilitzen estàndards de polietilenglicol donant lloc a inexactituds en la distribució mesurada dels pesos moleculars.^{10,14}

La tècnica GPC és útil per a la caracterització de pesos moleculars mitjans i l'índex de polidispersitat, però no proporciona informació completa sobre la composició de les espècies de baix pes molecular. Aquestes es poden determinar mitjançant HPLC.¹⁴

En el present treball s'utilitza GPC per caracteritzar la constitució química de l'adhesiu. Es determina el pes molecular mitja en nombre (M_n), el pes molecular mitja en pes (M_w) i l'índex de polidispersitat (PDI) de les diferents resines.

2.4.4. HPLC

La cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) és una tècnica de separació analítica que separa els analits en funció de les seves interaccions amb la fase mòbil i la fase estacionària per la seva polaritat. La més utilitzada és la cromatografia de fase reversa, que consisteix en una fase estacionària apolar i una fase mòbil polar. En aquest tipus de columnes el temps de retenció és

major per les molècules de naturalesa apolar, mentre que els analits polars s'elueixen més ràpidament. Aquesta és la raó per la qual la HPLC és útil per analitzar els components de baix pes molecular de les resines UF i no pels components d'alt pes molecular.

En aquest treball s'utilitza HPLC per caracteritzar els components de baix pes molecular de les resines UF. Es determina qualitativament si hi ha formol i urea lliure i les metilolurees que s'han format.

3. OBJECTIUS

L'objectiu d'aquest treball és caracteritzar les noves resines d'urea-formaldehid de la gamma ErcrosGreen⁺ mitjançant diferents tècniques per tal de comparar les seves propietats finals. Les tècniques que s'utilitzaran són:

- Anàlisi per cromatografia de permeació de gel (GPC) per definir els rangs de pesos moleculars en el que es troben les diferents resines.
- Anàlisi per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) per determinar els components de baix pes molecular.
- Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) per tal d'estudiar el curat i la cinètica de reacció.
- Estudi de l'adhesivitat mitjançant un sistema d'avaluació d'unió automàtica (ABES) modificant el temps de curat.

4. PART EXPERIMENTAL

Les resines UF que s'han analitzat s'han produït a la fàbrica d'Almussafes, València. Cada resina s'ha sintetitzat amb diferent relació molar formaldehid/urea i condicions de reacció per tal de disminuir el formol lliure millorant les seves propietats. Les resines que s'han utilitzat no estan classificades, ja que la seva concentració de formol lliure és inferior a 0.1% i estan classificades com a CARB i E1 en funció del formol que emeten un cop format el tauler.

Les característiques de les resines que s'han utilitzat es poden veure a la taula 3.

4.1. ABES

Es va utilitzar un instrument ABES d'Adhesive Evaluation Systems, Inc. per avaluar la resistència màxima d'unió fusta-adhesiu en diferents condicions de temps i temperatura de premsat.

Les mostres de resina es van preparar afegint 0,8 % en pes de sulfat amònic 30 % sobre el contingut de sòlids totals de la resina. Les làmines de fusta es van tallar en una mida de 120 mm x 20 mm mitjançant un dispositiu de tall pneumàtic ABES. Es va aplicar manualment 17 mg de la mescla en una superfície de 5 mm x 20 mm a un extrem de la làmina i es van adherir mitjançant l'ABES un parell de làmines amb una superfície superposada de 5 mm x 20 mm i una pressió de 4,3 Psi.

Les làmines de fusta es van pressionar a diferents temperatures: 100°C, 120°C, 140°C i 160°C; i temps de premsat: 40s, 60s, 80s, 100s, 120s, 140s, 160s, 180s i 200s.

Passades 24 hores del temps de premsat es va provar la resistència d'enllaç en mode cisallament. Es van estirar les làmines pels extrems i es va calcular la força necessària per trencar la unió. Els resultats s'obtenen en Newtons (N).

A la figura 7 es pot veure un esquema del sistema ABES.

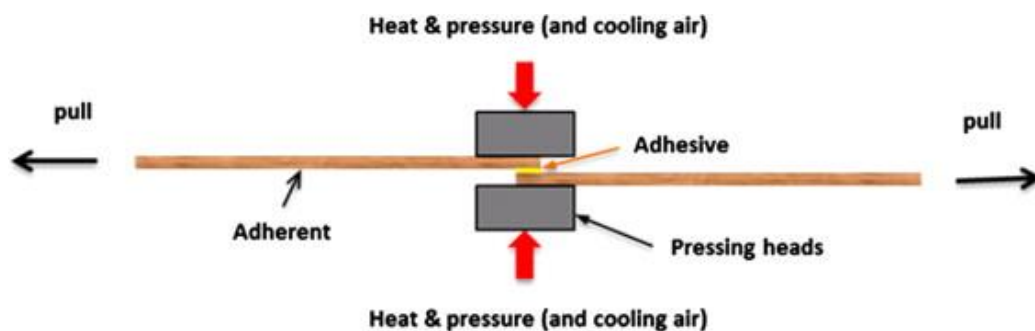


Figura 7. Representació esquemàtica del sistema ABES

4.2. DSC

Els anàlisis tèrmics DSC es van realitzar utilitzant un calorímetre diferencial d'escombrat DSC6000, PerkinElmer. La rampa de temperatura que es va utilitzar va ser de 30°C a 200°C amb una velocitat de 10°C/min. L'equip es va calibrar amb indi, $T_{\text{fusió}} = 156,60^{\circ}\text{C}$ i $\Delta H^{\circ} = 28,45 \text{ J/g}$, i amb zinc, $T_{\text{fusió}} = 419,47^{\circ}\text{C}$ i $\Delta H^{\circ} = 108,37 \text{ J/g}$, a la mateixa velocitat. El forn tenia dues plataformes, una per la càpsula de referència i l'altra per la mostra. L'equip també estava equipat amb un sistema de refrigeració i control programat per rampes d'escalfament i refredament.

Les mostres es van preparar afegint un 2.5 % en pes d'enduridor, clorur d'amoni 20 %, sobre el contingut de sòlids totals de la resina.

La mescla es va pesar a una microbalança AD 6 AutobalanceController, PerkinElmer. La mida de la mostra de resina analitzada va ser d'entre 5-7 mg. Es van utilitzar càpsules hermètiques d'alta pressió (24 bar) d'acer inoxidable de 50 μL , tancades amb un disc de goma i una tapa d'alumini. L'encapsuladora que es va utilitzar va ser la 139005, PerkinElmer. Com a càpsula de referència es va utilitzar el mateix tipus de càpsula d'alta pressió. L'anàlisi es va realitzar sota atmosfera de nitrogen.⁶

El programa de temperatures que es va utilitzar per al curat va ser de 30°C a 200°C a 10°C/min.

Per tal de trobar la temperatura de transició vítria (T_g) es va seguir el programa de temperatures descrit a la taula 1.

Taula 1. Programa de temperatures per determinar la T_g

FASE	PROGRAMA DE TEMPERATURES
ESCALFAMENT, CURAT	30°C a 130°C a 10°C/min
REFREDAMENT	130°C a 30°C a 10°C/min
ISOTÈRMIC	30°C durant 5min
ESCALFAMENT	30°C a 130°C a 10°C/min

Per tal de realitzar l'estudi cinètic, es va haver de determinar la capacitat calorífica (C_p) i la constata de resistència tèrmica (R_0) de les càpsules d'acer inoxidable d'alta pressió, ja que aquestes constants depenen del tipus de càpsula que s'utilitza. Per determinar-les es va pesar una mostra de l'estàndard d'indi al mateix tipus de càpsula en la qual s'estava treballant i es va fer un *scan* per determinar el seu punt de fusió. Amb les dades que es van obtenir del termograma i amb el pes de la càpsula buida, es va calcular la C_p i la R_0 mitjançant les següents fórmules:

$$C_p (\text{càpsula}) = T_c \cdot W_t$$

On:

C_p (càpsula): Capacitat calorífica de la mostra a pressió constant (J/°C)

T_c : Capacitat tèrmica de la càpsula (J/g/°C) = 0.48 J/g 25°C

W_t : Pes de la càpsula buida tancada (g)

$$R_0 = \frac{\Delta T}{\Delta Y}$$

On:

R_0 : Capacitat del material d'oposar-se al flux de calor (°C/mW)

ΔT : Diferencial dels límits de temperatures (°C)

ΔY : Diferencial del flux de calor (mW)

Per determinar-ho es va pesar la càpsula buida i es va fer un *scan* de l'estàndard d'indi per determinar el seu pic de fusió. El termograma que es va obtenir es pot veure a la figura 8.

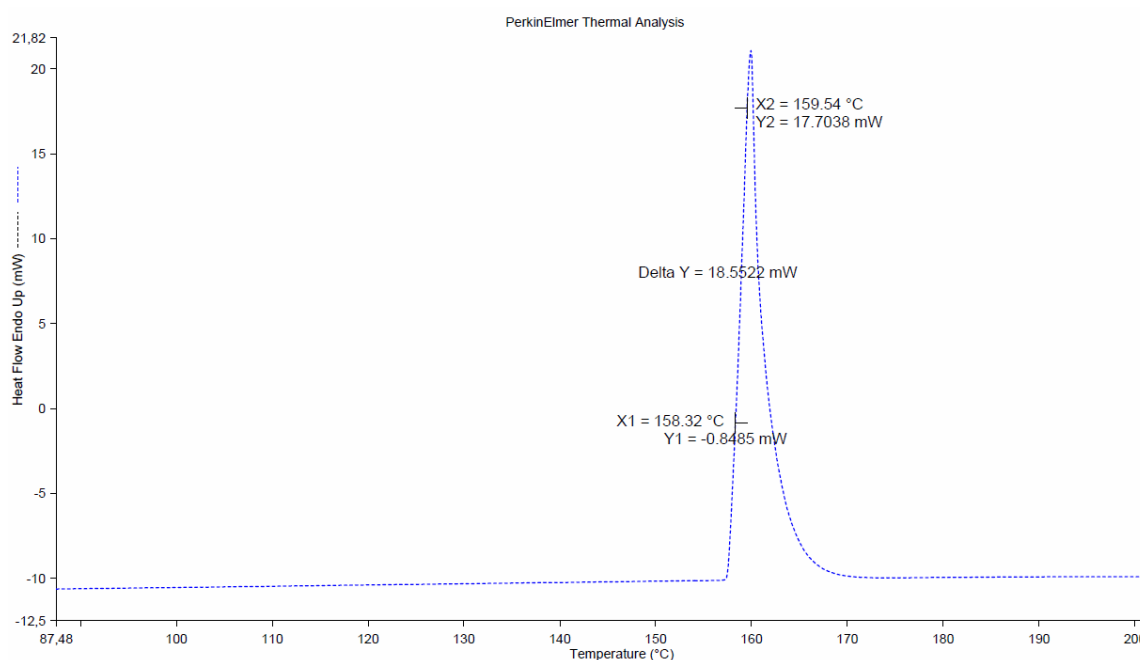


Figura 8. Pic de fusió de l'indi per calcular la constant de resistència tèrmica

Mitjançant les dades del termograma es van calcular la C_p i la R_0 .

$$C_p (\text{càpsula}) 25^\circ\text{C} = T_c \cdot Wt = 0.48 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 0.307 \text{ g} = 0.147 \text{ J}/^\circ\text{C}$$

$$R_0 = \frac{\Delta T}{\Delta Y} = \frac{(159.57 - 158.39)^\circ\text{C}}{18.2234 \text{ mW}} = 0.065 ^\circ\text{C}/\text{mW}$$

Les constants de la càpsula trobades es van aplicar al software del DSC i es van calcular les variables cinètiques a partir de l'equació d'Arrhenius.

4.3. GPC/SEC

Es va utilitzar un sistema HPLC Agilent Technologies equipat amb un detector d'índex de refracció 1100 Series, un desgasificador 1200 Series, una bomba quaternària 1200 Series i un injector automàtic 1200 Series. Es va utilitzar una columna Phenomenex Phenogel 5u 50Å 300mm x 7,8mm x 10,5µm amb un recobriment sòlid entrecreuat d'estirè divinilbenzè. Com a fase mòbil es va utilitzar DMF. La columna es va condicionar a 60°C utilitzant un forn extern i un flux d'1mL/min. La temperatura del detector va ser de 35°C i es va programar per treballar en polaritat positiva. Es va injectar un volum de 50 µL i el temps d'anàlisi va ser de 13 minuts.

La recta de calibratge es va fer amb patrons de polietilenglicol (PEG) d'Agilent Technologies, amb un pes molecular (Mp) entre 106 – 4100 g/mol. Es van preparar dissolent 0.15 g de patró en 5 mL de DMSO.

Les mostres es van preparar dissolent 100 mg de resina en 3 mL de DMSO, es van agitar vigorosament i es van filtrar amb un filtre de Nylon de 0.45 µm.¹⁰

4.4. HPLC

L'equip que es va utilitzar va ser un sistema HPLC Agilent Technologies equipat amb un detector d'índex de refracció 1100 Series i un detector UV-VIS 1200 Series, un desgasificador 1200 Series, una bomba quaternària 1200 Series i un injector automàtic 1200 Series.

Les columnes amb les quals es va dur a terme la separació cromatogràfica van ser una Trajan Scientific, Protecol C18G de dimensions 250mm x 4,6mm x 5 µm i una Agilent Technologies, Zorbax SB-C8 250mm x 4,6mm x 5 µm.

Com a fase mòbil es van utilitzar una solució tampó fosfat de sodi pH 6.8, acetonitril i aigua Milli-Q. El tampó es va preparar amb aigua Milli-Q i àcid ortofosfòric i es va ajustar el pH amb NaOH 1M. Posteriorment es va filtrar amb un filtre de Nylon de 0.45 µm i es va desgasificar mitjançant ultrasons.

Les mostres es van preparar dissolent 25 mg de resina en 50 mL del mateix dissolvent que s'utilitzava com a fase mòbil, es van agitar vigorosament i es van filtrar amb un filtre de Nylon de 0.45 µm.

Les rectes de calibratge es va fer amb patrons de formol, urea, dimetilolurea i N,N-metilenbis urea de SelectLab. Es van preparar dissolent 25 mg de patró en 50 mL dl dissolvent.

4.4.1. Optimització del mètode

Es va dur a terme una recerca bibliogràfica de diferents metodiques d'anàlisi de resines UF en HPLC. Els estudis publicats d'HPLC d'aquestes resines són molt escassos i es va seleccionar l'única metodica que treballava amb una columna C18 que era la columna del qual disposàvem i amb un detector UV-VIS. Es van reproduir les condicions seleccionades a l'equip HPLC.

Taula 2. Condicions cromatogràfiques de la metodica seleccionada per resines UF

CONDICIONS CROMATOGRÀFIQUES	INICIALS
V_{INJECCIÓ} (μL)	100
FLUX (mL/min)	1
FASE MÒBIL	Gradient tampó fosfat de sodi pH 6,8 / ACN
Tº COLUMNA	Ambient
TEMPS ANÀLISI (min)	12
λ (nm)	195 i 210

Es van reproduir les condicions i els patrons d'urea i formol no es separaven i tenint en compte la versatilitat de les resines UF, ens vam centrar amb els compostos de baix pes molecular (formol, urea, dimetilolurea, etc.) amb naturalesa polar per tal d'optimitzar les condicions d'anàlisi per aconseguir una separació òptima dels analits i pics ben definits.

Fase mòbil

Es van realitzar proves amb tres solvents diferents. Els dissolvents que es van utilitzar van ser:

- Acetonitril
- Tampó fosfat de sodi pH 6,8
- Aigua

Gradient

Es va provar treballar en gradient i en mode isocràtic per tal de modificar la polaritat de la fase mòbil.

Fase estacionaria

Les dues columnes que es van provar són:

- Trajan Scientific, Protecól C18G 250mm x 4,6mm x 5 μ m
- Agilent Technologies, Zorbax SB-C8 250mm x 4,6mm x 5 μ m

Altres paràmetres

També es va provar de variar el flux i el pH de la fase mòbil i el volum d'injecció de la mostra.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la taula 3, es poden veure les característiques de les resines UF que es van utilitzar.

Taula 3. Característiques de les resines UF

RESINA	t_{gel} (s)	VISCOSITAT (25°C) (mPa·s)	CONTINGUT DE SÒLIDS (%)	pH (25°C)	F/U ¹	FORMOL LLIURE (%) ²	CLASIF. TAULERS
42720	88	222	<65.00	7.4	a	<0.1	CARB
42804	90	341	<65.00	7.9	b	<0.1	CARB
43080	70	184	<65.00	7.3	c	<0.1	CARB
43103	60	403	<65.00	7.5	d	<0.1	CARB
43521	46	495	<65.00	7.8	e	<0.1	E1

¹ Relacions molars ordenades de menor a major, essent a el menor valor de F/U i e el major.

² Quan el % de formol lliure és superior a 0,1% classifica com a cancerigen

Per tal de veure la reactivitat de cada resina es comparen els seus temps de gelificació i la relació molar F/U.

La resina 43521, és la que té un t_{gel} menor, per tant és la més reactiva, ja que la seva gelificació es produeix més ràpidament. Això concorda amb el fet que la relació molar F/U d'aquesta és la més gran.

En el cas de la 42720 i la 42804, aquesta última és menys reactiva segons el t_{gel} però la relació molar F/U és major. Aquesta disminució de la reactivitat es pot deure a canvis en les condicions de síntesi, al fet que es formen cadenes polimèriques més llargues o que es formen major nombre de grups metilens, que disminueixen la reactivitat, en comptes de grups metilols o èters que l'augmenten.

La viscositat depèn del temps de condensació, del pH i de la temperatura a les quals es realitza la síntesi. Modificant aquests paràmetres modifiques l'estructura química de la resina.

El contingut de sòlids i el pH és aproximadament el mateix en totes les resines.

Respecte la classificació en l'emissió de formaldehid dels taulers, les quatre primeres resines classifiquem com a CARB i la última, que és la de superior F/U com a E1, sent la que té major emissió de formol en els taulers.

Degut a la diferent naturalesa i relació molar, els resultats obtinguts amb la resina E1 seran diferents respecte als de les resines CARB.

5.1. ABES

L'avaluació del desenvolupament de la força d'enllaç, resistència mecànica, de l'adhesiu durant el premsat en calent mostra que la resistència al cisallament es troba molt afectada per la temperatura i el temps de premsat i normalment sol incrementar ràpidament en augmentar-les. Aquest efecte es mostra en les figures 9-12.

La resistència al cisallament va ser superior a temperatures elevades, ja que la xarxa polimèrica que es crea està més entrecreuada i per tant és més estable. A partir d'una temperatura determinada, les resines no resisteixen la temperatura, els enllaços de la xarxa es comencen a trencar i el polímer es va degradant.

L'ABES de la resina 43080 no es va poder fer, ja que aquestes resines tenen un temps de durabilitat limitat i quan es va voler analitzar la seva viscositat ja no es trobava dintre de l'òptima.

En la resina 42720, figura 9, la resistència de cisallament màxima es va obtenir a 160°C i 60s de premsat. S'observa que en augmentar el temps de premsat la resistència va disminuint gradualment, això es deu al fet que el polímer no resisteix la temperatura i es comença a degradar.

En les resines 42804 i 43103, figura 10-11, s'observa que la força d'enllaç màxima s'obté a 140°C i 160°C a partir dels 60s. No s'observen gaires variacions en la resistència en augmentar el temps de premsat, per tant aquestes resines són més resistents a altes temperatures que l'anterior i necessiten més temperatura per tal de degradar. La força màxima que s'aconsegueix d'enllaç és semblant, sent lleugerament superior la 43103 que és la que té més relació molar F/U de les dues.

En la resina 43521, figura 12, s'observa que a 100°C li costa més curar però a partir de 120°C cura molt ràpidament i s'obté el seu màxim a partir de 40s. La resistència es manté constant en augmentar el temps de premsat, per tant aquesta resina és més resistent a altes temperatures. A 160°C la força d'enllaç supera la capacitat de cisallament de l'equip ABES i no té la suficient força per separar les làmines. És la resina que aconsegueix major força d'enllaç.

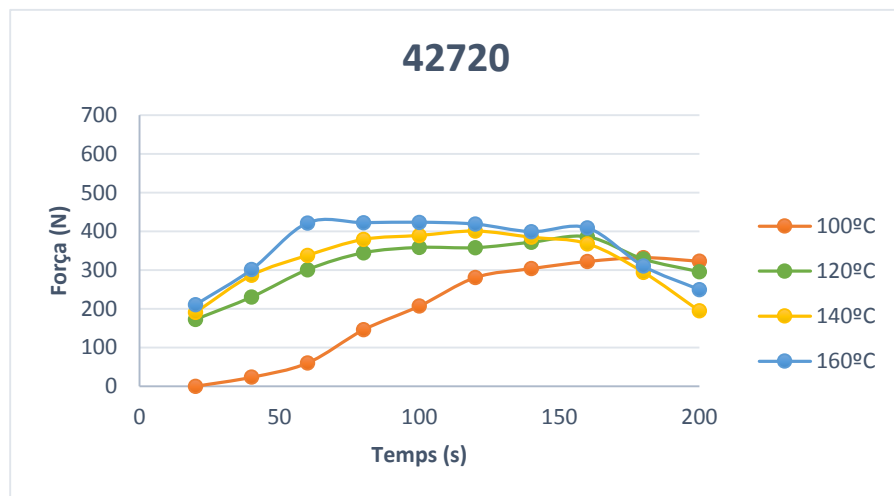


Figura 9. Comparativa de la força de cisallament de la resina 42720 a diferents temperatures

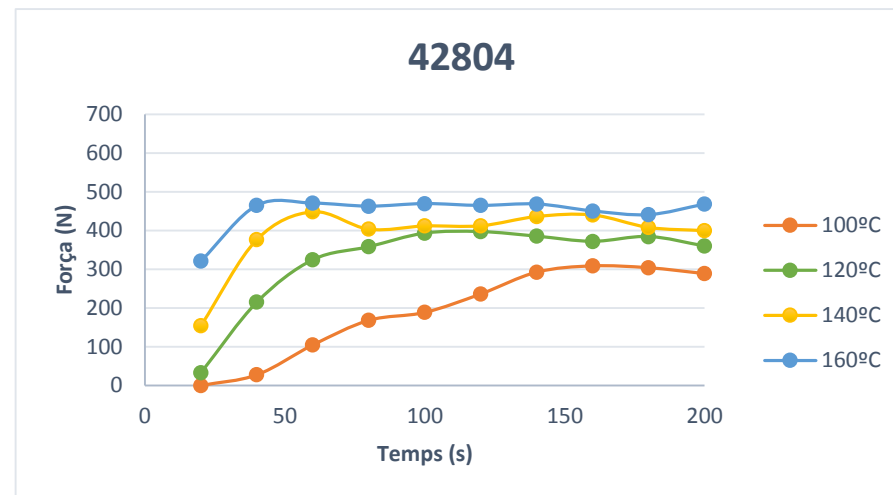


Figura 10. Comparativa de la força de cisallament de la resina 42804 a diferents temperatures

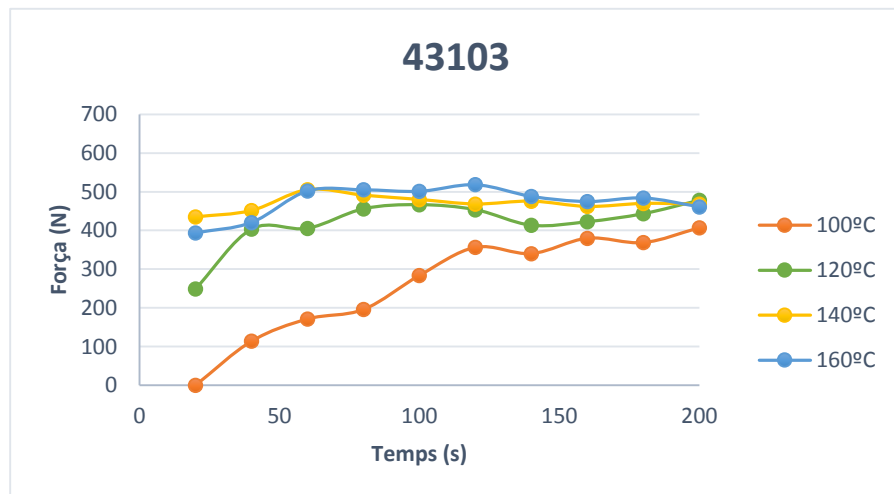


Figura 11. Comparativa de la força de cisallament de la resina 43103 a diferents temperatures

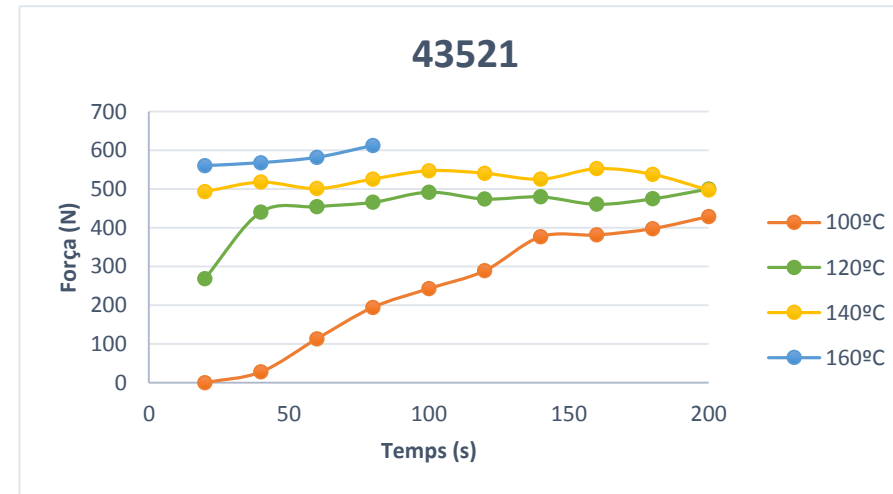


Figura 12. Comparativa de força de cisallament de la resina 43521 a diferents temperatures



La resistència d'enllaç també es troba afectada per les diferències en la síntesi de les resines UF. A les figures 13-16 es compara la resistència d'enllaç a una temperatura determinada en funció de cada resina. Es pot observar que quant major és la relació molar F/U major és l'adhesivitat de la resina.

A 100°C s'observa que a temps de premsat baixos les resines no es curen adequadament i la seva resistència al trencament és molt baixa, a mesura que es va augmentant el temps de premsat la resistència també ho fa.

A partir dels 120°C, 140°C i 160°C, s'observa que a partir dels 60s de premsat la resistència d'enllaç augmenta considerablement fins a un punt que es manté més o menys constant.

En totes les temperatures, la resina amb major resistència d'enllaç és la 43521. La seva xarxa tridimensional formada en curar és més estable i això fa que l'enllaç sigui més resistent, necessitant més força de cisallament per trencar-lo. Això coincideix amb el fet que és la resina amb major relació molar F/U. A mesura que la relació molar F/U disminueix, les propietats mecàniques de les resines també ho fan, disminuint la seva força de cisallament i la resistència a la temperatura. La resina amb menor resistència al cisallament és la 42720. La seva força d'enllaç va disminuint progressivament a mesura que s'incrementa el temps de premsat. Això es deu al fet que al ser la resina amb menor F/U, la xarxa tridimensional formada és menys estable i els enllaços es trenquen més fàcilment fent-la menys resistent a altes temperatures.

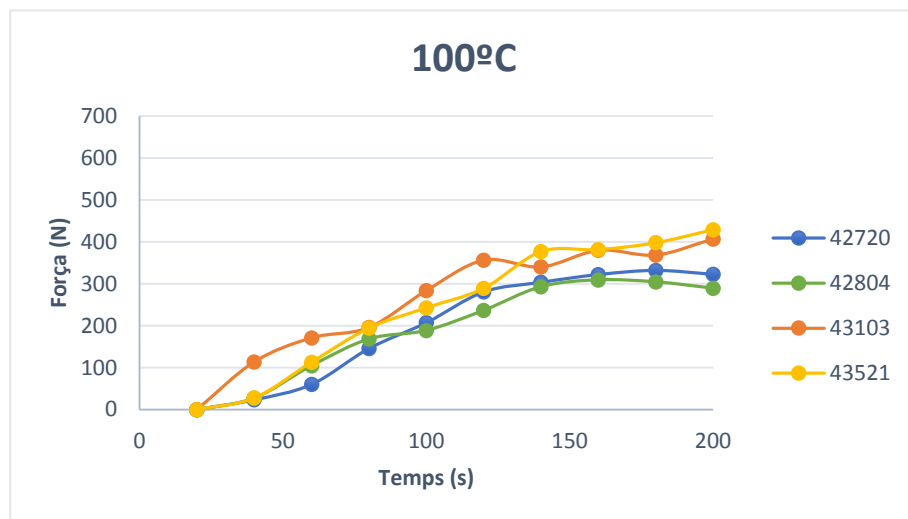


Figura 13. Comparativa de la força d'enllaç de les diferents resines a 100°C

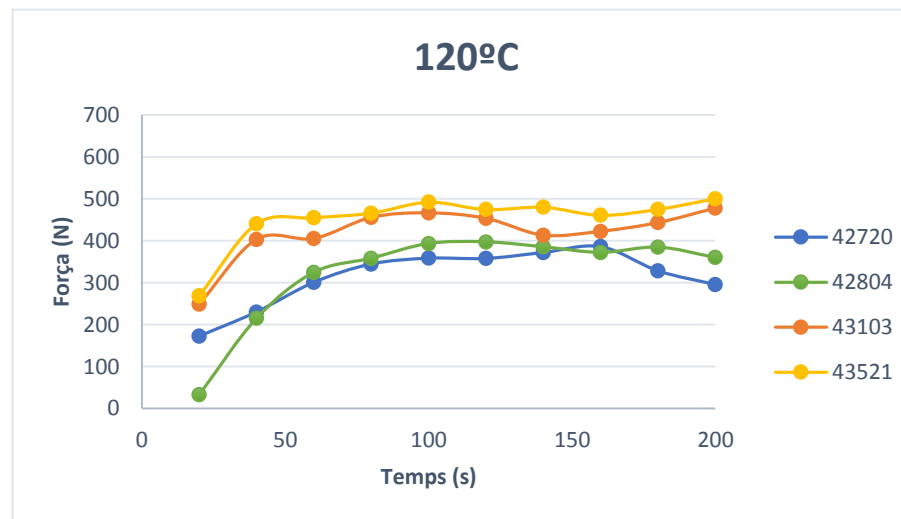


Figura 14. Comparativa de la força d'enllaç de les diferents resines a 120°C

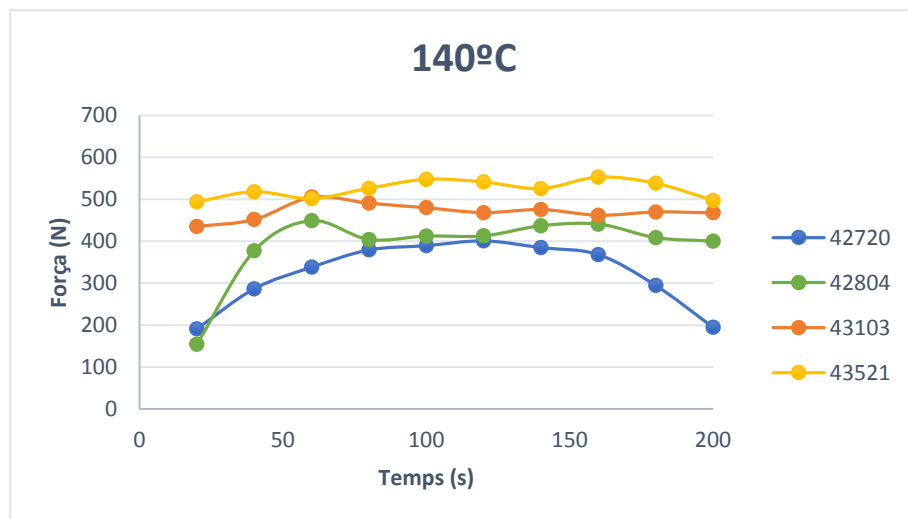


Figura 15. Comparativa de la força d'enllaç de les diferents resines a 140°C

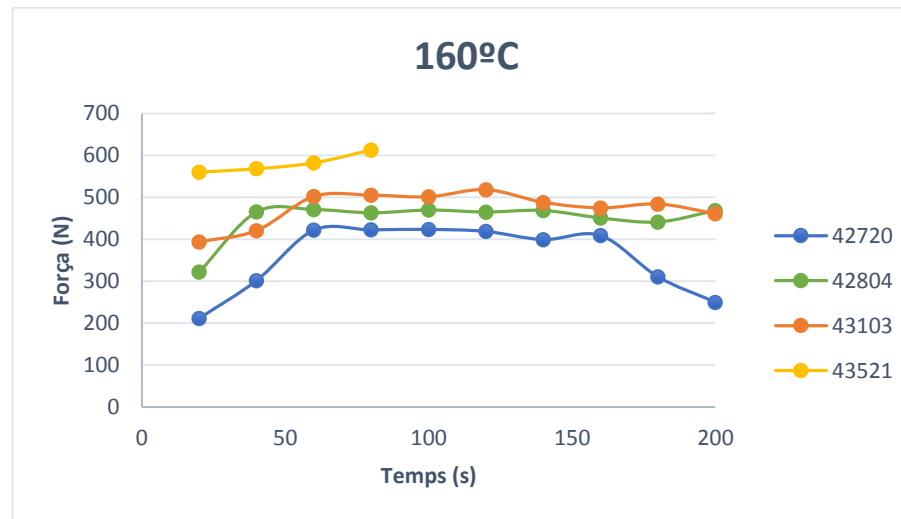


Figura16. Comparativa de la força d'enllaç de les diferents resines a 160°C

5.2. DSC

Els termogrames del DSC de les diferents resines catalitzades amb NH_4Cl es van realitzar a una velocitat d'escalfament de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Es van analitzar i comparar els diferents termogrames.

Els termogrames del curat de les resines es mostren a la figura 17. Com es pot observar, la reacció de curat de les resines UF és exotèrmica.

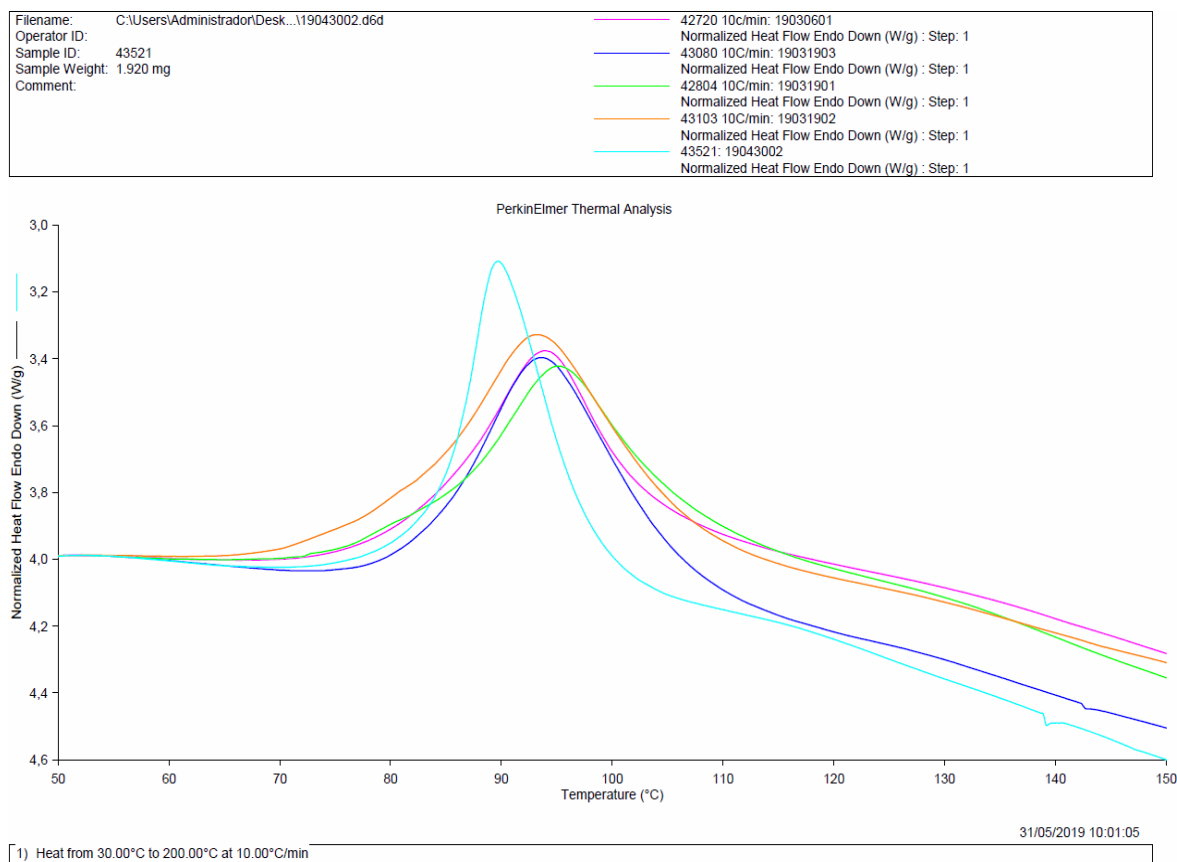


Figura 17. Termograma dels pics del curat

5.2.1. Estudi termodinàmic

A partir de les àrees dels pics del curat, es van calcular mitjançant el software del DSC les dades calorimètriques. Els valors termodinàmics que es van obtenir es poden veure resumits a la Taula 4.

Taula 4. Dades calorimètriques obtingudes per DSC

RESINA	T _{ONSET} (°C)	ΔH° _{CURAT} (J/g)	T _{màx} (°C)
42720	82.4	64.6	93.9
42804	82.9	69.0	95.2
43080	82.5	70.9	93.8
43103	79.8	82.0	93.3
43521	84.3	63.1	89.7

Totes les resines mostren el pic de curat aproximadament a 90°C. Com es pot observar a la figura 17, el pic del curat de la resina 43521 comença abans, és més alt i estret i té la temperatura del màxim abans, per tant la reacció d'aquesta resina es dona més ràpidament. Això es deu al fet que la mostra és més reactiva, ja que té una major relació molar F/U i el curat es dona amb més rapidesa.

La resina 42804 és la que té la temperatura del màxim a major temperatura, per tant és la menys reactiva, ja que el seu curat tarda més en començar. Això coincideix amb el fet que és la segona amb menor relació molar F/U. La 42720 és més reactiva encara que és la de menor F/U, això es pot deure als canvis en les condicions de síntesi, ja que es poden haver format cadenes polimèriques més curtes o amb grups més reactius.

Si es comparen les entalpies de curat, es pot veure que són totes molt semblants, a excepció de la 43103 amb una entalpia lleugerament superior a la resta adquirint un major grau de curat. Això pot ser degut al fet que té la viscositat més baixa i per tant un grau de polimerització inicial més baix o que té més grups reactius.

La temperatura de transició vítria és molt difícil de veure en les resines UF degut a que formen una estructura molt rígida.

Es va intentar determinar la Tg de les resines polimeritzades i només en el cas de la 43521 es va poder apreciar. A la figura 18 es pot veure el termograma de la resina 43521. Es pot apreciar que és una Tg amb relaxació entàlpica.

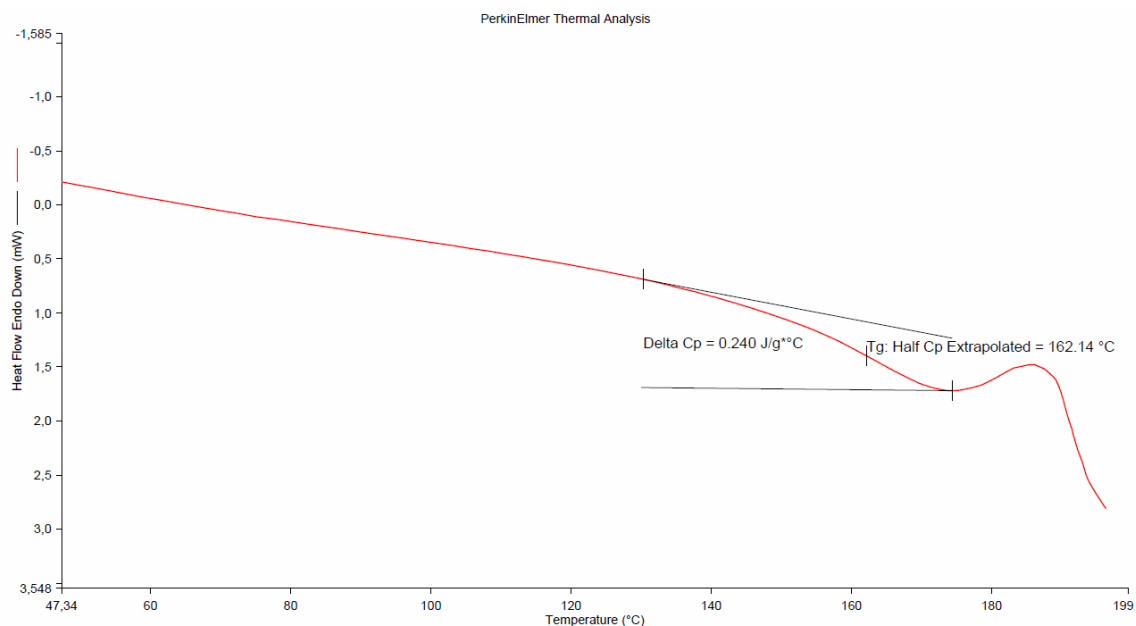


Figura 18. Temperatura de transició vítria de la resina 43521

La Tg de la resina 43521 és 162°C, aquesta és la seva temperatura màxima d'aplicació. A partir d'aquesta temperatura la resina perd el seu estat vítri i adquireix un estat gomós.

Es creu que la temperatura que es va obtenir és molt alta i per tant, no és la Tg. Podria ser l'inici del trencament d'enllaços de la xarxa polimèrica.

5.2.2. Estudi cinètic

Per tal de realitzar l'estudi cinètic de les resines, primer es va calcular la Cp i la R₀ de les càpsules d'acer inoxidable d'alta pressió, ja que aquests paràmetres depenen del tipus de càpsula que s'utilitza per realitzar l'anàlisi. El procediment que es va realitzar per tal de trobar les constants de la càpsula es troben explicats a la part experimental, a l'apartat 4.2. DSC.



A la figura 19 es pot veure un exemple de la gràfica d'Arrhenius, representació del $\ln K$ (y) front $1/T$ (x), que es va obtenir al fer l'estudi cinètic.

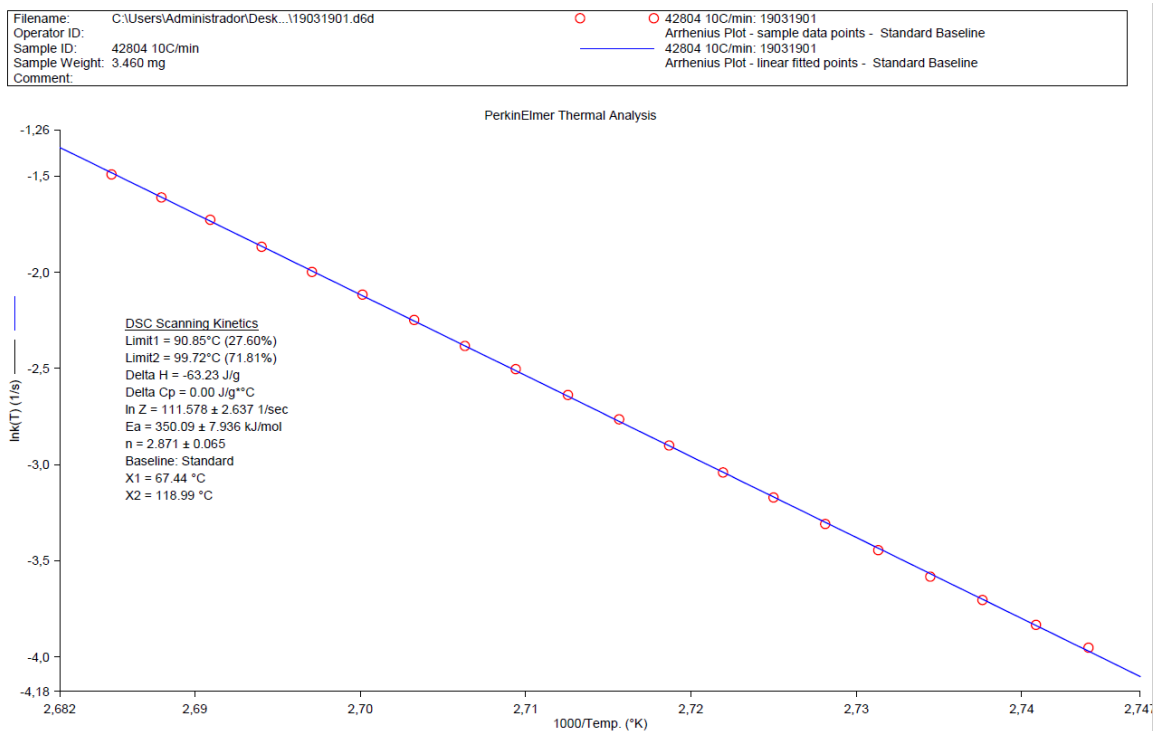


Figura 19. Gràfica d'Arrhenius amb les variables cinètiques de la resina 42804.

A partir del factor preexponencial ($\ln Z$) i l'energia d'activació (E_a) i amb l'equació d'Arrhenius linealitzada, es va determinar la constant de velocitat de la reacció (K). Aquestes constants es poden veure resumides a la taula 5.

$$\ln K = \frac{-E_a}{RT} + \ln Z$$

On:

K: Constant cinètica (s^{-1})

E_a : Energia d'activació (kJ/mol)

R: Constant universal dels gasos = $8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$

T: Temperatura (K)

Z: Factor de freqüència (s^{-1})

Taula 5. Paràmetres cinètics obtinguts per DSC

RESINA	Ea (kJ/mol)	ln Z (s ⁻¹)	K _{90°C} (s ⁻¹)
42720	355.59	113.79	0.018
42804	350.09	111.58	0.012
43080	320.14	101.91	0.015
43103	283.80	90.09	0.019
43521	621.65	203.71	0.103

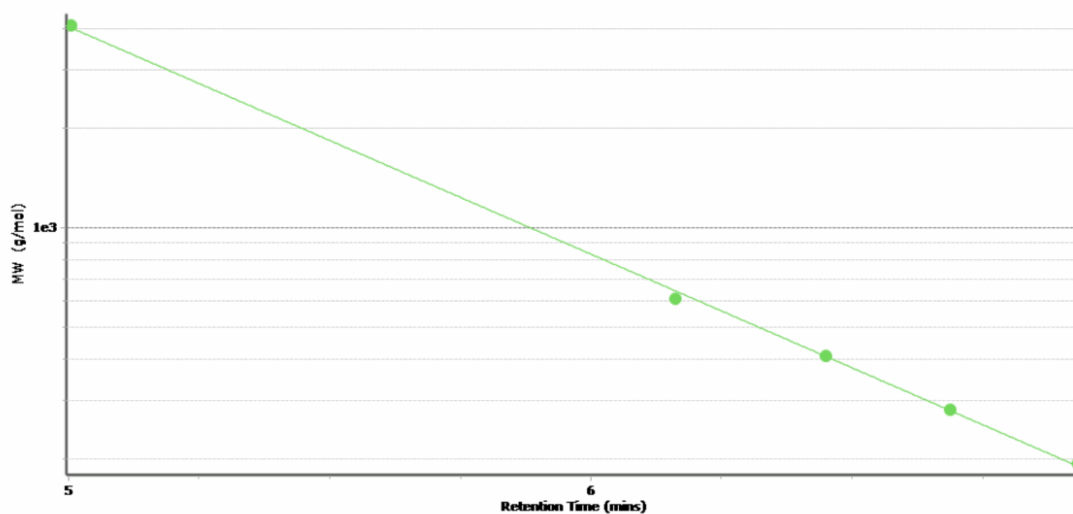
La velocitat de reacció és més ràpida quant major és la K. La reacció que es dona amb més rapidesa és la de la resina 43521 i la que menys la 42804, això coincideix amb el fet que són les resines més i menys reactives respectivament. Es pot observar que a mesura que la relació molar F/U disminueix, la constant de velocitat també ho fa a excepció de la resina 42720.

L'Ea ens dona informació de l'energia necessària perquè es doni la reacció. A mesura que la relació molar F/U augmenta, l'energia perquè es doni la reacció disminueix a excepció de la 43521, que és la que requereix més Ea però un cop comença és la que més ràpidament es dona.

5.3. GPC/SEC

Es va realitzar la recta de calibratge amb els patrons de PEG amb Mp 106-4100 g/mol. Es van escollir aquests patrons, ja que la seva naturalesa era la més semblant a les resines UF. Es va tenir en compte que aquests patrons no són representatius per donar valors absoluts de Mp, però sí per fer comparatives entre resines, ja que són molècules lineals mentre que les resines UF són molècules més complexes ramificades. Altres patrons que s'haguessin pogut utilitzar són poliestirens i polimetilmetacrilats.

Els cromatogrames dels patrons es van importar al software del GPC i es va calcular la recta de calibratge de la figura 25. Es va obtenir un coeficient de determinació de 0,9994.



Calibration Points

Point	Peak Max RT (mins)	MW	Log MW	Point in Use?	Percent Error
1	5.00	4100	3.61	Yes	1.84
2	6.16	610	2.79	Yes	-5.40
3	6.45	410	2.61	Yes	0.58
4	6.69	282	2.45	Yes	0.74
5	6.93	194	2.29	Yes	2.05

Figura 20. Recta de calibratge amb patrons de polietilenglicol

Un cop feta la recta de calibratge amb els patrons es van passar les mostres de resina UF. A la figura 21, es poden veure els cromatogrames de les diferents resines.

Com es pot observar hi ha quatre zones, una és deguda al dissolvent i les altres tres són degudes a molècules de diferents pesos moleculars. Es produeix un error sistemàtic a causa de la proximitat dels pics de la mostra i del pic sistemàtic del dissolvent.

L'elució entre el minut 3 - 4 correspon a les espècies d'alt pes molecular, la zona entre el minut 4 - 6 correspon a les de pes molecular mitjà, entre 6 - 7.5 correspon a les espècies de baix pes molecular com la urea sense reaccionar, la mono-, di- i trimetilolurea i altres espècies, i a partir del minut 7.5 correspon al pic sistemàtic del DMSO. Com es pot apreciar el pic sistemàtic del DMSO interfereix en el senyal de les molècules de menor pes molecular donant un cert error pel solapament.

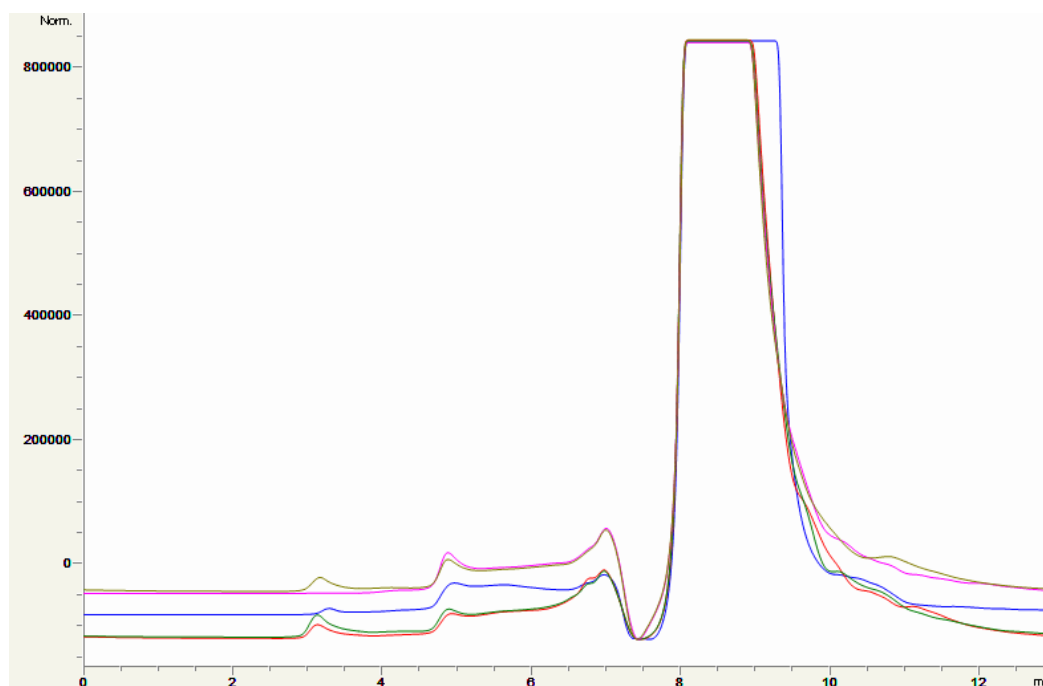


Figura 21. Cromatogrames GPC

Els cromatogrames de les resines es van importar al programa del GPC i aplicant la recta de calibratge obtinguda es van calcular les distribucions de pesos moleculars. Com es pot apreciar a la figura 22 les mostres donaven part del senyal en un temps de retenció fora del rang de la recta de calibratge, aquest fet donava lloc a una inexactitud en els pesos moleculars mitjans.

Chromatogram

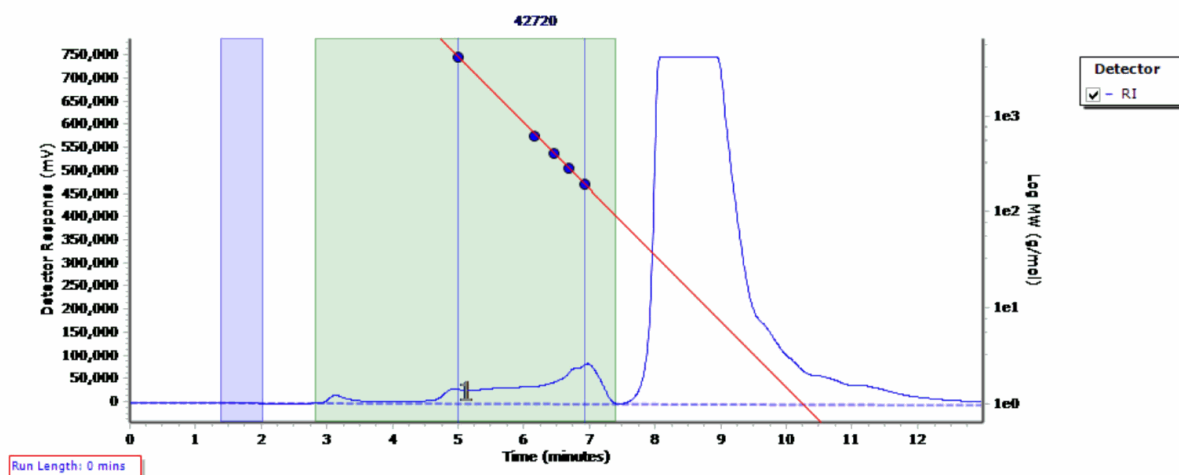


Figura 22. Cromatograma de la resina 42720

A la figura 23 es pot veure reflectit que les resines es caracteritzen per tenir una distribució de cadenes de diferents pesos moleculars. A partir d'aquest gràfic es pot calcular el percentatge de molècules que tenen un M_w determinat.

Distribution Plot

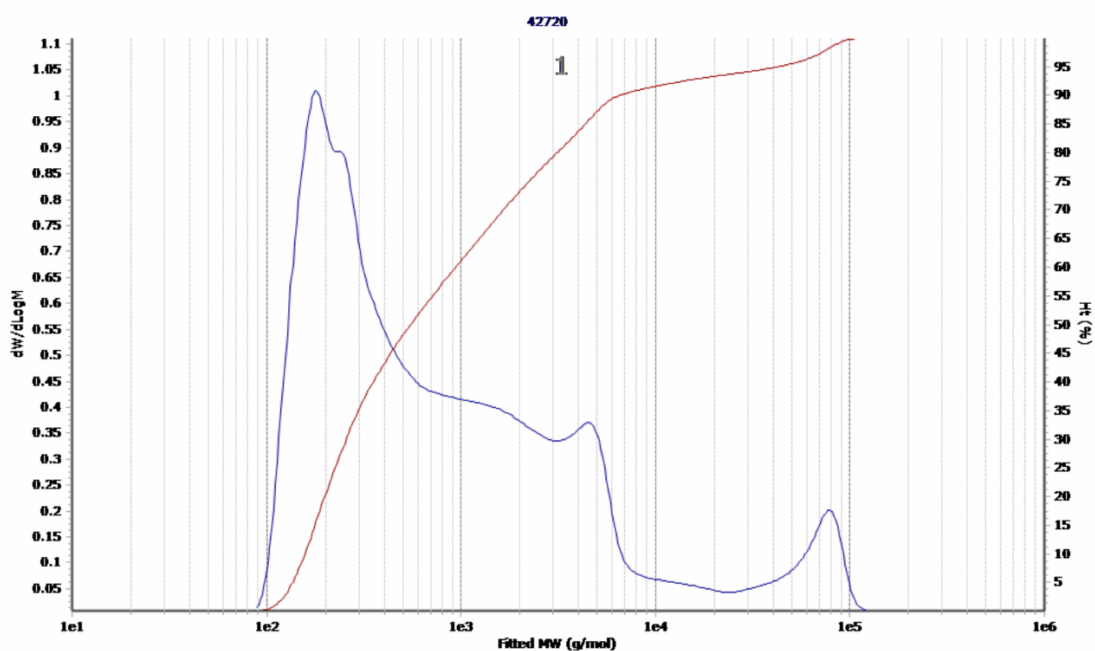


Figura 23. Distribució de pesos moleculars de la resina 42720

A la taula 6 es mostren els valors del M_n , el M_w i l'PDI de les diferents mostres de resina.

Taula 6. Valors del pes molecular mitja en nombre (M_n), pes molecular mitja en pes (M_w) i l'índex de polidispersitat (PDI) de les diferents resines.

RESINA	M_n	M_w	PDI (M_w/M_n)
42720	380	5442	14.32
42804	419	8334	19.89
43080	413	2000	4.843
43103	434	6315	14.55
43521	518	3759	7.257

Com més ampla és la distribució de pesos moleculars més polidispers és el polímer. La resina amb major l'índex de polidispersitat és la 42804.

La quantitat d'espècies de baix pes molecular disminueix a mesura que avança la condensació de la resina. Això suggereix que durant la condensació les espècies de baix pes molecular es converteixen en molècules de major pes a mesura que avança la reacció. La resina menys condensada és la 43080, la seva viscositat és menor i per això la seva M_w és més petita que la de la resta que tenen viscositats semblants. El seu índex de polidispersitat és el més petit, per tant la seva versatilitat en cadenes és més semblant.

Es va observar que normalment quant menor és el PDI, major és la reactivitat, pel fet que les cadenes són més curtes. La resina amb major polidispersitat és la 42804, sent la menys reactiva, i la de menor PDI la 43080 seguidament de la 43521.

5.4. HPLC

5.4.1. Optimització del mètode

Es va començar a treballar amb la columna C18. Degut a que no s'aconseguia una bona resolució entre els patrons es van haver d'optimitzar els paràmetres cromatogràfics. Sols es van poder passar patrons d'urea, formaldehid en dissolució (metilenglicol), dimetilolurea i N,N-metilenbisurea, ja que van ser els únics que es van poder aconseguir perquè aquestes espècies són molt difícils de separar i altament inestables.

A la taula 7, es poden veure els temps de retenció dels patrons amb les condicions de la taula 2.

Taula 7. Temps de retenció dels patrons amb les condicions inicials

PATRÓ	T_R
FORMOL	2.7550
UREA	2.8950
DIMETILOLUREA	3.6167
N,N-METILENBISUREA	3.8483

El pic de la urea i el formol i el pic de la dimetilolurea i la N,N-metilenbisurea tenien temps de retenció molt semblants i es solapaven. Degut a la seva naturalesa polar, no es retenien suficientment per poder-los separar. Es van variar alguns paràmetres per tal d'aconseguir pics

més estrets i definits i augmentar el seu temps de retenció. Els paràmetres que es van canviar es poden veure a la taula 8.

Taula 8. Optimització dels paràmetres cromatogràfics

CONDICIONS CROMATOGRÀFIQUES	INICIALS	FINALS	JUSTIFICACIÓ
V_{INJECCIÓ} (μL)	100	50	Reduir l'amplada i la distorsió dels pics
FLUX (mL/min)	1	1	No es va modificar, ja que si s'augmentava els pics sortien més solapats i si es disminuïa sortien molt amples i es distorsionaven, per tant es va mantenir
FASE ESTACIONARIA	C18	C18	-
FASE MÒBIL	Gradient tampó fosfat pH 6,8 - ACN	100% tampó fosfat pH 6,8	Augmentar el temps de retenció disminuint el poder d'elució
Tº COLUMNA	Ambient	Ambient	No es va modificar, ja que si s'augmentava la temperatura, es reduiria el temps de retenció
TEMPS ANÀLISI	12	12	-
DETECTOR	UV ($\lambda = 195 \text{ cm}^{-1}$)	RI	Reducció de soroll en el cromatograma
Tº DETECTOR	-	35	-

A la figura 24 es poden veure els cromatogrames solapats dels patrons. Es va aconseguir augmentar un poc els temps de retenció dels diferents patrons però la urea i el formol i la dimetilolurea i la N,N-metilenbis urea es continuaven solapant.

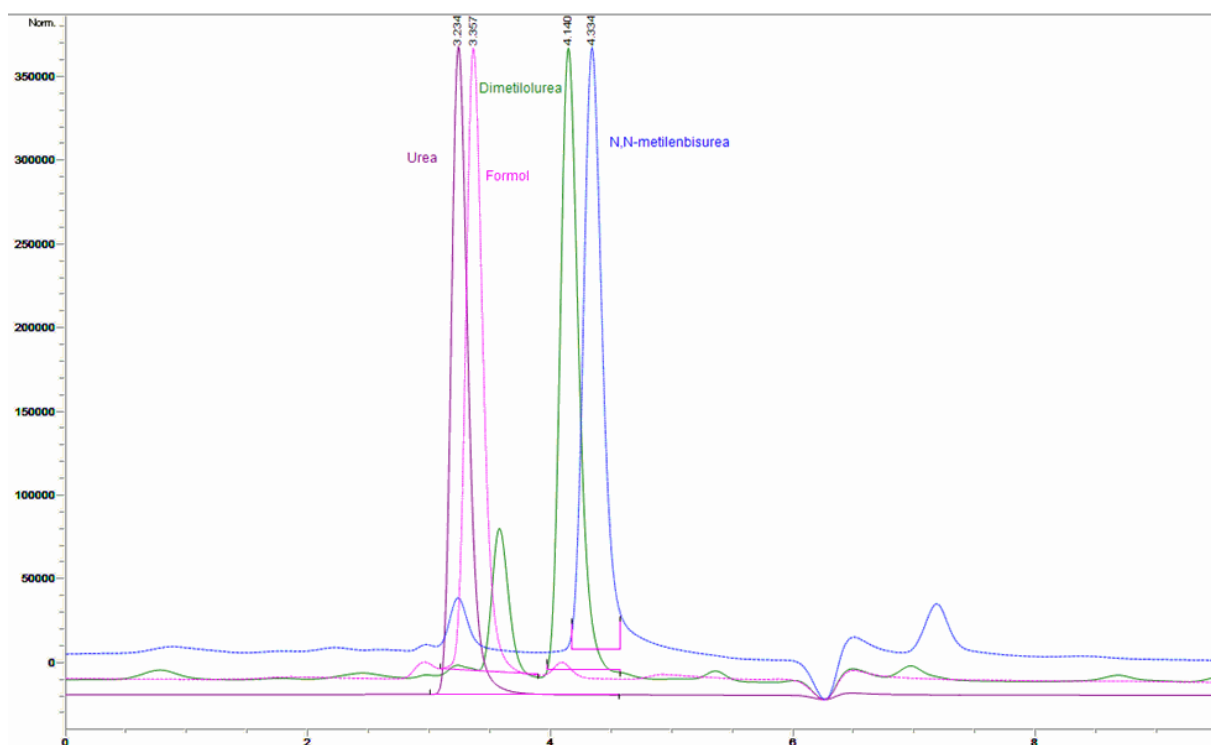


Figura 24. Temps de retenció dels patrons amb RID

A la taula 9 es poden veure els temps de retenció amb les noves condicions. Els T_R eren molt propers i els pics seguien sortint solapats.

Taula 9. Temps de retenció dels patrons amb les condicions de la taula 8

PATRÓ	T_R
FORMOL	3.234
UREA	3.357
DIMETILOLUREA	4.140
N,N-METILENBISUREA	4.334

Altres canvis que es van intentar fer van ser canviar la fase mòbil a aigua o variar el pH sense veure resultats.

La resolució dels pics no es va aconseguir millorar amb la columna C18. Aquesta columna és de naturalesa apolar i a causa de la polaritat dels analits no quedàvem retinguts. Es va decidir comprar una columna de fase reversa amb una fase estacionària més polar.

Es van reproduir les condicions de la taula 8 amb la nova columna C8 i els pics es continuaven solapant.

No es va aconseguir millorar la resolució dels cromatogrames, ja que els pics de les espècies de baix pes molecular: formol, urea, dimetilolurea i N,N-metilenbisurea es solapaven.

Per tal d'augmentar la retenció d'aquests analits de naturalesa polar s'hauria de canviar a treballar en fase normal o en HILIC. Degut a la falta de temps, no es va poder posar en pràctica.

6. CONCLUSIONS

Les diferents resines es van caracteritzar mitjançant ABES, DSC, GPC i HPLC per determinar les seves propietats.

- Els resultats obtinguts en les diferents tècniques mostren que la reactivitat de les resines és major en augmentar la relació molar F/U. La resina 43521 i la resina 42804 són la més i menys reactiva respectivament.
- En l'estudi d'adhesivitat mitjançant ABES es va confirmar que quant major és la relació molar F/U, majors són les propietats mecàniques de l'adhesiu. També que la resistència al cisallament augmenta en incrementar la temperatura i el temps de premsat fins a una temperatura determinada on es comencen a trencar els enllaços de la xarxa formada i el polímer es va degradant.
- En DSC es va estudiar el pic del curat i la cinètica de reacció de les diferents resines. En els termogrames es va observar que el curat de la resina 43521 es donava més ràpidament, ja que el pic era més alt i estret, i tenia la temperatura del màxim abans. Mitjançant l'estudi cinètic es van obtenir les constants de velocitat i es va observar que quant major era la K, major era la velocitat de reacció i per tant, el curat es donava més ràpidament.
- Encara que amb GPC no es van poder obtenir valors absoluts de pesos moleculars, degut a que no hi ha patrons de resines UF i es van utilitzar patrons de polietilenglicol, es va poder utilitzar per realitzar comparacions de la polidispersitat de les diferents resines. Es va observar la tendència que en disminuir el PDI augmentava la reactivitat.
- Després de realitzar diversos canvis en la metodologia inicial d'HPLC no es va aconseguir millorar la resolució dels cromatogrames. Utilitzant fase reversa els patrons no quedaven retinguts degut a la seva naturalesa polar i els seus pics es solapaven. No va donar temps de posar en pràctica treballar en fase normal o HILIC.

CONCLUSIONS

Different UF resins were characterized by ABES, DSC, GPC AND HPLC to determine their properties.

- The results obtained in the different techniques show that the reactivity of resins is greater when increasing the molar ratio F/U. Resin 43521 and 42804 are the most and the less reactive respectively.
- The adhesiveness study using ABES confirmed that the greater the molar ratio F/U, the greater the mechanical properties of the adhesive. Moreover, shearing resistance increases by increasing the temperature and pressing time until a determined temperature, when the bonds of the formed network begin to break and the polymer is degrading.
- DSC permitted studying curing and reaction kinetics of resins. In thermograms it was observed that the curing of resin 43521 occurred faster, since the peak was taller and narrower, and had the maximum temperature before. Speed constants were determined through kinetic study and the tendency was observed that when increasing the K, the reaction rate was greater and therefore the curing occurred more rapidly.
- With GPC no absolute values of molecular weights could be obtained, since there are no UF resins patterns available. Polyethylene glycol patterns were used to make comparisons of the polydispersity of the different resins even though an error was committed. The tendency was observed that when diminishing the PDI increased the reactivity.
- After making several changes in the initial method of HPLC, the increase of the resolution of chromatograms was not achieved. Using reverse phase, the patterns were not retained due to their polar nature and their peaks overlapped. Unfortunately, there was not enough time to put into practice working in the normal phase or HILIC.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Ercros, S.A. <http://www.ercros.es/> (accedit 26 Mar, 2019).
- (2) IARC. *Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol*. IARC Monog. Eval. Carcinog. Risk Chem. Hum; **2006**, pp 401–436.
- (3) REGLAMENTO (CE) 1272/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008. Clasificación, Etiquetado y Envasado de Sustancias y Mezclas (CLP). **2008**, 1, 1389.
- (4) Conner, A. ; Service, U.; In *Polymeric Materials Encyclopedia*. *Choice Rev. Online* **2013**, 34 (10).
- (5) Carvalho, L.; Magalhães, F.; João, F. Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives. In *Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role In Polymerization*; 2012.
- (6) Gao, Z.; Wang, X.; Wan, H.; Liu, Z. DSC Characterisation of Urea-formaldehyde (UF) Resin Curing. *Pigment Resin Technol.* **2009**, 38 (1), pp 3–9.
- (7) Dunky, M. Urea–formaldehyde (UF) Adhesive Resins for Wood. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1998**, 18 (2), pp 95–107.
- (8) B. Seymour, R.; E. Carraher, C. Introducción a La Química de Los Polímeros / R.B. Seymour, C.E. Carraher.; 1995, pp 98.
- (9) Mena, P.; Martins, J.; Magalhães, F.; Ferra, J.; Mendes, A.; Costa, M.; Carvalho, L. Optimization of the Synthesis of Urea-Formaldehyde Resins Using Response Surface Methodology. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2010**, 24 (8–10), pp 1454–1471.
- (10) Ferra, J. Optimization of Urea-Formaldehyde Resins for the Manufacture of Wood-Based Panels. Tesi doctoral. Facultat d'Enginyeria, Universitat d'Oporto, **2010**.
- (11) Pizzi, A. Urea–Formaldehyde Adhesives. *Handbook of Adhesive Technology*, 2003; pp 635–652.

- (12) Estévez, P. Desarrollo, Caracterización y Optimización de Resinas Base Urea-Formol (UF), Como Adhesivos Para Tableros Aglomerados Con Baja Emisión de Formaldehído. Tesis doctoral. Universitat de Burgos, **2012**.
- (13) Kariz, M.; Jost, M.; Sernek, M. Curing of Phenol-Formaldehyde Adhesive in Boards of Different Thicknesses. *Wood Res.* **2009**, 54 (2), pp 41–48.
- (14) Ferra, J. ; Mendes, A. ; Costa, M. Characterization of Urea- Formaldehyde Resins by GPC / SEC and HPLC Techniques : Effect of Ageing. *J. Adhes. Sci. Thechnol.* **2012**, No. May 2013, pp 1535–1551.
- (15) Mamaghani, M.; Mahmoodi, N. O.; Mohammadi Zeydi, M.; Dorieh, A.; Pizzi, A. Effect of Different Acids during the Synthesis of Urea-formaldehyde Adhesives and the Mechanical Properties of Medium-density Fiberboards Bonded with Them. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 47256.