

## ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΡΗΤΙΝΩΝ ΟΥΡΙΑΣ-ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ

**Ε. Μινοπούλου, Κ. Παναγιώτου**

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, 54124 Θεσσαλονίκη

**Ε. Δεσύπρη**

A.C.M. Wood Chemicals plc, c/o Adhesives Research Institute (A.R.I.) Ε.Π.Ε, Σοφούλη 88, Καλαμαριά,  
55131 Θεσσαλονίκη

**Α. Παϊπέτης, Β. Γκιώνης, Γ.Α. Χρυσικός**

Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας, Εργαστήριο Φασματοσκοπικών  
Εφαρμογών, Βασ. Κωνσταντίνου 48, 11635 Αθήνα

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στη δομή ρητινών ουρίας-φορμαλδεύδης (UF). Πραγματοποιείται σύνθεση ρητινών UF σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και pH και τα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων διερευνώνται με τη βοήθεια αναλυτικών τεχνικών. Η μελέτη επικεντρώνεται στις δυνατότητες που παρέχει η φασματοσκοπία FT-NIR για την παρακολούθηση συνθέσεων αμινοπλαστικών ρητινών on-line με σκοπό τον χαρακτηρισμό του αντιδρώντος μίγματος σε κάθε στάδιο της σύνθεσης.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ρητίνες ουρίας-φορμαλδεύδης UF είναι οι πιο διαδεδομένες συγκολλητικές ουσίες για την παραγωγή σύνθετων προϊόντων ξύλου. Η βιομηχανική παραγωγή τους για την παραπάνω χρήση ξεκίνησε πριν το 1950 και σήμερα μόνο στην Ευρώπη φτάνει τα 4.000.000 τόνους ετησίως. Παρόλα αυτά η τεχνογνωσία παραγωγής τους βασίζεται κυρίως σε εμπειρικές παρατηρήσεις και ακόμα και σήμερα δεν είναι σαφής η επίδραση της παραγωγικής διαδικασίας στη δομή της κόλλας ή στην τελική απόδοσή της. Εμπόδια στη μελέτη των συστημάτων αυτών αποτελούν η δυσκολία απομόνωσης και ανάλυσης των ενδιάμεσων προϊόντων λόγω της δραστηρότητας τους αλλά και η έλλειψη επαναληψιμότητας πολλών συνθέσεων λόγω της πολυπλοκότητας των αντιδράσεων και της μεγάλης επίδρασης του pH και της θερμοκρασίας στην πορεία τους. Η σύνθεση πρότυπων ενώσεων και η παρασκευή ρητινών UF σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και pH αποσκοπεί στην απομόνωση των παραμέτρων αυτών και στη μελέτη της επίδρασής τους στη δομή του τελικού προϊόντος.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

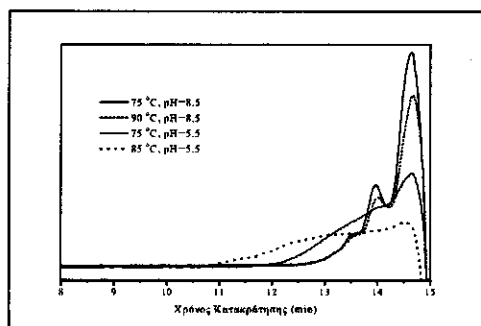
Παρασκευάστηκαν πρότυπες ενώσεις ουρίας-φορμαλδεύδης, δηλαδή προϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους της αντίδρασης προσθήκης ή συμπύκνωσης της ουρίας με τη φορμαλδεύδη, και συγκεκριμένα μονομεθυλοουρία, διμεθυλοουρία, μεθυλενδιουρία και διμεθυλολμεθυλενδιουρία [1]. Η σύνθεση ρητινών ουρίας/φορμαλδεύδης πραγματοποιήθηκε κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (75, 85 ή 90 °C) και pH (5,5, 6,5, 7,5 ή 8,5) με μοριακό λόγο φορμαλδεύδης προς ουρία F/U=2 καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης πραγματοποιείτο συνεχώς συλλογή φασμάτων FT-NIR μέσα από το

μίγμα αντίδρασης, η οποία επέτρεπε την παρακολούθηση της αντίδρασης (on-line) σε πραγματικό χρόνο χωρίς καμία επέμβαση στο δείγμα. Τα μέσα μοριακά βάρη των τελικών προϊόντων προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία μέσω πηκτής (GPC), ενώ με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού  $^1\text{H}$ - και  $^{13}\text{C}$ -NMR ταυτοποιήθηκαν οι δεσμοί που αναπτύσσονται στο μόριο της ρητίνης και υπολογίστηκαν ποσοστά % χαρακτηριστικών ομάδων (όπως  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$  κ.α.). Τέλος, με φασματοσκοπία FT-Raman διερευνήθηκε η παρουσία και το είδος τόσο χαρακτηριστικών δεσμών όσο και μορίων μικρού μοριακού βάρους στις τελικές ρητίνες.

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ανάλυση της δομής των πρότυπων ενώσεων τόσο με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία NMR και Raman στα τελικά προϊόντα όσο και η παρακολούθηση της σύνθεσής τους με NIR αποτελεί τη βάση για την αποτίμηση των φασμάτων και την παραπέρα μελέτη της δομής των ρητινών UF.

Ο προσδιορισμός της κατανομής μοριακών βαρών των ρητινών με GPC [2] αποδεικνύει την παρουσία μορίων υψηλού μοριακού βάρους μόνο στις ρητίνες που παρασκευάστηκαν σε όξινο pH η οποία γίνεται πιο έντονη με αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης (σχήμα 1). Αντίθετα, ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους είναι περισσότερο εμφανείς σε συνθήκες αλκαλικού ή ουδέτερου pH και ο σχηματισμός τους δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία (75-90 °C).



Σχήμα 1. GPC χρωματογραφήματα ρητινών UF.

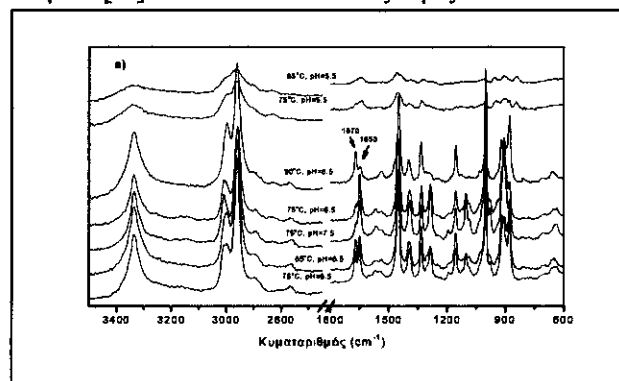
Πίνακας 1. % συγκέντρωση χαρακτηριστικών ομάδων σε ρητίνες UF.

Χαρακτηριστικές ομάδες	75 °C, pH=8,5	75 °C, pH=7,5	75 °C, pH=6,5	75 °C, pH=5,5	85 °C, pH=5,5	85 °C, pH=8,5	90 °C, pH=8,5
% $-\text{NH}_2$	5	1	5	6	7	6	11
% $-\text{NH}-$	85	86	62	57	51	79	68
% $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	10	13	33	37	42	15	21
% $-\text{CH}_2\text{OH}$	57	67	58	22	17	44	27

Η ταυτοποίηση των δομικών μονάδων στα μόρια των ρητινών με τη μέθοδο  $^{13}\text{C}$ -NMR [3-4] σε συνδυασμό με τον ποσοτικό χαρακτηρισμό αμιδικών και υδροξυμεθυλομάδων τους μέσω της  $^1\text{H}$ - NMR [5-6] (πίνακας 1) δηλώνει υψηλή συγκέντρωση σε  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ομάδες με άλλα λόγια μικρό βαθμό συμπύκνωσης σε ρητίνες που παρασκευάστηκαν σε ελαφρώς αλκαλικό ή όξινο pH (7,5 και 6,5). Οι ουσίες αυτές αποτελούνται κατά κύριο λόγο από διμεθυλοουρία και προϊόντα συμπύκνωσης δύο μορίων αυτής μέσω αιθερικών και μεθυλενικών γεφυρών, αντίστοιχα. Σε αλκαλικό pH (8,5) παρατηρείται από τα φάσματα  $^1\text{H}$ - NMR μείωση των

τελικών  $-CH_2OH$  ομάδων χωρίς αντίστοιχη αύξηση των μοριακών βαρών (αποτελέσματα GPC). Αυτό σε συνδυασμό με την εμφάνιση νέων κορυφών στα φάσματα  $^1H$ -NMR και  $^{13}C$ -NMR αποδίδεται σε κυκλοποίηση. Αντίθετα, σε όξινο pH η μείωση των  $-CH_2OH$  ομάδων συνοδεύεται από αύξηση των μοριακών βαρών.

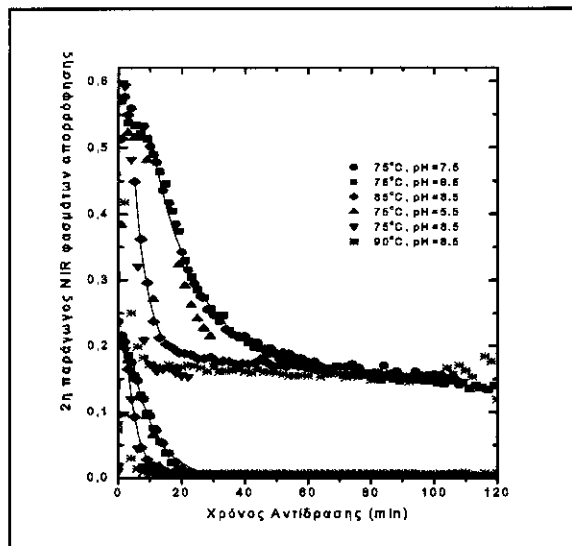
Η σύνθεση άμορφων πολυμερών μόνο σε όξινο pH αποδεικνύεται και από τα φάσματα Raman των τελικών προϊόντων. Με βάση την αποτίμηση των αντίστοιχων φασμάτων των πρότυπων ενώσεων [7], είναι εμφανής ο άμορφος χαρακτήρας των ρητινών που παρασκευάστηκαν σε όξινο pH (5,5) λόγω των ευρείων, αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών. Οι ρητίνες που παρασκευάστηκαν σε υψηλότερες τιμές pH αντίθετα, διακρίνονται από οξείες κορυφές χαρακτηριστικές της παρουσίας κρυσταλλικών ενώσεων. Πράγματι στις ρητίνες αυτές η παρουσία της διμέθυλοουρίας ταυτοποιείται μέσω των χαρακτηριστικών κορυφών στα  $1653$ -,  $1565$ -,  $1455$ -,  $1393$ -,  $1283$ -,  $1101$ -,  $1000$ - και  $908$ -  $cm^{-1}$ , ενώ επιπλέον είναι εμφανής και η ύπαρξη δεύτερης κρυσταλλικής ένωσης με χαρακτηριστικές κορυφές σκέδασης στα  $1670$ -,  $1530$ -,  $1450$ -,  $1397$ -,  $1335$ -,  $1157$ - και  $879$ -  $cm^{-1}$  [8-9]. Στο σχήμα 2 η ύπαρξη των δύο ενώσεων φαίνεται χαρακτηριστικά από την κορυφή της καρβονυλικής ομάδας στα  $1670$  και  $1653$   $cm^{-1}$ . Η δεύτερη κρυσταλλική ένωση ευνοείται σε  $pH=8,5$ , εμφανίζει μέγιστη συγκέντρωση στους  $90$  °C και με βάση τόσο τα συμπεράσματα από την ανάλυση  $^{13}C$ -NMR και τα βιβλιογραφικά δεδομένα [10] αποδίδεται σε κυκλικές δομές.



Σχήμα 2. Φάσματα Raman ρητινών UF.

Από την εξέταση των τελικών προϊόντων με τις παραπάνω αναλυτικές μεθόδους είναι εμφανής η έντονη επίδραση της θερμοκρασίας και του pH σύνθεσης στη δομή των ρητινών. Για τη διερεύνηση του μηχανισμού επίδρασης των παραμέτρων αυτών κατά τη διάρκεια της σύνθεσης εισάγεται η τεχνική FT-NIR, η οποία επιτρέπει την παρακολούθηση της αντίδρασης μέσω χαρακτηριστικών απορροφήσεων των ρητινών. Συγκεκριμένα, επιλέγονται δύο χαρακτηριστικές περιοχές συχνοτήτων που αποδίδονται σε  $-NH_2$  ομάδες και συγκεκριμένα οι  $4645$ - και  $5087$   $cm^{-1}$  που οφείλονται σε  $-NH_2$  ομάδες των μορίων της ουρίας και  $-NH_2$  συνολικές τελικές ομάδες, αντίστοιχα. Η αποτίμηση αυτή είναι αποτέλεσμα της σύγκρισης φασμάτων FT-NIR κατά τη σύνθεση ρητινών με φάσματα διαλυμάτων ουρίας, στα οποία εμφανίζονται και τα δύο είδη κορυφών. Με την πρόοδο της αντίδρασης η ένταση της απορρόφησης στα  $4645$   $cm^{-1}$  μειώνεται γρήγορα, με ρυθμό που περιγράφεται από απλή εκθετική συνάρτηση της μορφής  $0,32\exp(-x/t)$ , όπου  $t=7,5\pm 0,5$  min και πρακτικά εξαφανίζεται 30-40 min μετά την έναρξη της σύνθεσης. Η κορυφή στα  $5087$ -  $cm^{-1}$  εμφανίζει αρχικά σταθερή ένταση στο χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη διάλυση της ουρίας και στη συνέχεια ελαττώνεται με το χρόνο με ρυθμό που περιγράφεται με δύο τουλάχιστον εκθετικές συναρτήσεις,  $0,70\exp(-x/t_1)+0,18\exp(-x/t_2)$  από τις οποίες η πρώτη έχει  $t_1=13,7\pm 0,7$  min,

δηλαδή δύο φορές μικρότερη χρονική σταθερά από την αντίστοιχη στα  $4645\text{-cm}^{-1}$  και η δεύτερη  $t_2=600\pm 200\text{ min}$ . Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση των  $\text{-NH}_2$  συνολικών τελικών ομάδων που περιγράφονται από την κορυφή αυτή κυμαίνεται σε σημαντικό ποσοστό  $\sim 20\%$ . Η μεταβολή των εντάσεων των δύο αυτών κορυφών με το χρόνο για τις υπό μελέτη ρητίνες παρατίθεται στο σχήμα 3. Και στους δύο δείκτες παρατηρείται παρόμοια χρονική συμπεριφορά για τις ρητίνες στους  $75\text{ }^\circ\text{C}$  και pH από 5,5 έως 7,5. Η πιο έντονη μείωση στη συγκέντρωση συμβαίνει σε υψηλή θερμοκρασία ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) και αλκαλικό pH (8,5), συνθήκες οι οποίες ευνοούν κινητικά το σχηματισμό και την καταβύθιση ενώσεων με κυκλικούς δακτυλίους.



Σχήμα 3. Χρονική μεταβολή των εντάσεων των κορυφών στα  $4645\text{-}$  και  $5087\text{-cm}^{-1}$  στα NIR φάσματα ρητινών UF.

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την υποστήριξη της έρευνας στα πλαίσια του προγράμματος ΥΠΕΡ 459.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ludlam PR. *Analyst* 98:107 (1973)
- [2] Ludlam PR, King JG. *Journal of Applied Polymer Science* 29:3863 (1984)
- [3] Ebdon JR., Heaton P. *Polymer* 18:971 (1977)
- [4] Chuang IS, Maciel GE. *Macromolecules* 25(12):3204 (1992)
- [5] Chiavarini M, Del Fanti N, Bigatto R. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 46:151 (1975)
- [6] Duclairoir C, Brial JC. *Journal of Applied Polymer Science* 20:1371 (1976)
- [7] Becher HJ. *Chemische Berichte* 89:1951 (1956)
- [8] Keuleers R, Desseyn HO, Rousseau B, Van Alsenoy C. *Journal of Physical Chemistry Part A* 103:4630 (1999)
- [9] Jose CI. *Spectrochimica Acta* 25A:111 (1969)
- [10] Su Y, Quanyin R, Weizhong W, Xinwei M. *Thermochimica Acta* 253:307 (1995)