

RESINAS TERMOESTABLES DE FENOL-FORMALDEHÍDO

Héctor E. Covarrubias Velázquez^{*}, Aidé Sáenz Galindo, Adali O. Castañeda Facio

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Investigación y Tecnología en Materiales. Blvd. Venustiano Carranza e Ing. José Cárdenas s/n Colonia República. Saltillo, Coahuila C.P. 25000. Correo electrónico: hectorcovarrubiasvelaz@uadec.edu.mx

Recibido: Abril 2016; Aceptado: Julio 2016

RESUMEN

Las resinas termoestables son importantes y ampliamente utilizadas en materiales. Son líquidas a temperatura ambiente y deben curar para alcanzar el estado sólido. El curado es un proceso en el cual ocurren, a nivel molecular transformaciones químicas y estructurales: se forman estructuras entrecruzadas o reticuladas, lo cual puede realizarse por distintos métodos siendo los más empleados; medios químicos a temperatura ambiente, calentamiento a temperaturas elevadas o radiaciones UV. Después del curado las resinas termoestables contienen una red molecular de enlaces altamente cruzados, por lo tanto no se pueden volver a fundir sin degradarse. Los plásticos termoestables más importantes son las resinas fenólicas, las cuales se forman por policondensación de fenol o análogos de este como cresoles o resorcina con formaldehído. Otras resinas importantes son las de urea, melamina, epoxídicas, poliésteres insaturados y poliuretano. Además de tendencias nuevas como la inclusión a la síntesis de diferentes residuos de biorrefinería de la agricultura. En la presente revisión bibliográfica se presenta las características y propiedades más importantes de las resinas termoestables.

Palabras claves: Fenol, formaldehído, adhesivo, lignina

ABSTRACT

Thermosetting resins are important and widely used materials. They are liquid at room temperature and must be cured to reach the solid state. Curing is a process in which they occur, at the molecular level, chemical and structural transformations: crosslinked structures, which can be done by various methods being the most commonly used form; chemical means to atmosphere, heating at elevated temperatures or UV temperature. After curing thermosetting resins contain a molecular highly crosslinked network therefore they can not be remelted without being degraded. Thermostable plastic important are phenolic resins which are formed by polycondensation of phenol or analogues or resorcinol this as cresols with formaldehyde. Other important resins are urea, melamine, epoxy, unsaturated polyesters and polyurethane. In addition to the inclusion new synthesis of different waste biorefinery agriculture trends. In this literature review the most important characteristics and properties of thermostable resins are presented.

Keywords: Phenol, Formaldehyde, Adhesive, Lignin

INTRODUCCIÓN

Las resinas fenólicas son de uso comercial desde hace más tiempo que cualquier otro polímero sintético, exceptuando el nitrato de celulosa. Sus aplicaciones industriales se basan en las excelentes propiedades adhesivas y resistencia de unión de los fenólicos. Entre ellas se incluyen la producción de forros para frenos, ruedas abrasivas, papel lija, moldes de fundición, barnices, aislamientos térmicos y otros revestimientos protectores, en la mayor parte de la producción de madera laminada se utilizan adhesivos termoestables basados en resinas fenólicas. Los adhesivos fenólicos son resistentes a los disolventes orgánicos, con buena resistencia al agua tanto fría como hirviendo, así como, a los ácidos y álcalis débiles. Son estas características la que hacen que el uso

de resinas fenol–formaldehído sea aún más prometedor [1].

El objetivo del presente documento es mostrar la importancia, obtención y aplicaciones de las resinas fenol–formaldehído además de la inclusión de nuevos método de síntesis por la incorporación de compuestos obtenidos por energía verde para la síntesis de resinas fenólicas, Lignina–fenol–formaldehído.

El proceso de condensación consiste en la reacción entre moléculas de monómeros polifuncionales iguales o diferentes que reaccionan entre si y liberando, al mismo tiempo productos secundarios de reacción. Este tipo de procesos de polimerización permite un fácil control de las dimensiones (peso molecular 300–1.500 g·mol⁻¹) del polímero, al poder interrumpir el proceso de polimerización en alguna fase para después continuarlo. Por otro lado la eliminación de los subproductos de reacción supone una complicación (dependiendo de la resina que se desea obtener los productos secundarios de reacción pueden ser ácido clorhídrico o agua productos que solo pueden ser eliminados mediante calor; directamente en la reacción o por un tratamiento térmico posterior a la polimerización) [2].

Cuando los polímero de cadena larga están entrelazadas en una organización tridimensional, obtienen una estructura con fuertes enlaces covalentes. Estos polímeros se conocen como *polímeros termoestables*, después de la polimerización la forma de la pieza se conserva de manera permanente. Esta reacción de curado (entrecruzamiento), a diferencia de los termoplásticos es irreversible. Los polímeros termoestables no poseen una temperatura de transición vítrea definida. Dada la naturaleza de los enlaces, la resistencia y la dureza de un termoestable no se ven, a diferencia de los termoplásticos, afectados por la temperatura, ni por la velocidad de deformación. Si se incrementa de forma importante la temperatura, el polímero termoestable empezará más bien a quemarse, degradarse y carbonizarse [3].

Los plásticos termoestables, en general poseen mejores propiedades mecánicas, térmicas, químicas y mayor resistencia eléctrica y estabilidad dimensional que los termoplásticos. Un termoestable típico es el fenólico, que es un producto de reacción entre el fenol y el formaldehído. Algunos productos comunes que se fabrican con este polímero son las manijas y perillas de las cacerolas y sartenes, así como componentes de interruptores de luz, y adhesivos [3].

La obtención de la resina fenólica, con densidad aproximada de 1,25 kg/dm³, se lleva a cabo mediante la polimerización entre el fenol y el formaldehído; esta polimerización puede realizarse a cabo empleando también análogos del fenol como: cresoles o resorcina, entre otros. La resina pura, completamente endurecida, es dura, frágil, de color amarillo o pardo claro, insoluble e infusible y difícilmente inflamable [4–5]. La Figura 1 muestra las imágenes del aspecto de una resina fenólica.



Figura 1. Imagen del aspecto de una resina fenólica [22].

Las resinas fenólicas, tienen un olor característico que se intensifica al calentarlas. Los productos de resinas fenólicas se oscurecen con el tiempo sobre todo expuestas a la luz solar, la radiación ultravioleta es la parte de la radiación solar principal responsable de la iniciación de procesos de degradación de polímeros (la capacidad de absorción del material es determinante, pues sólo será dañado por las radiaciones que absorbe, y si la energía de estas radiaciones es suficiente para romper enlaces se producirán efectos degradativos), dentro de las radiaciones UV se ha comprobado que las de longitud de onda larga, son las responsables de las reacciones de fotooxidación, mientras que las de onda más corta producen la escisión directa de las cadenas poliméricas, las resinas fenólicas a las que se les interrumpe el proceso de endurecimiento se comercializan líquidas como adhesivos [4 – 5].

La baquelita, fue el primer polímero sintético. Esta resina de fenol–formaldehído fue sintetizada por *Baekeland*, a quien en 1909 se adjudicó la patente estadounidense 942.699 por el proceso [6]. La Figura 2 muestra las imágenes de la morfología de la baquelita.



Figura 2. Imagen del primero polímero sintético “Baquelita” [23 – 24].

Otros polímeros de condensación. Existen otros tipos de polímeros de condensación importantes para la industria de los materiales. *Los policarbonatos* son considerados polímeros duros, “translucidos como el vidrio”, que tienen la resistencia suficiente para usarse como ventanas

a pruebas de bala; también se usan para fabricar cascos protectores. Este plástico transparente de extraordinaria tenacidad se encuentra disponible con el nombre comercial de *Lexan*, en la Figura 3, se muestra la estructura química de la unidad repetitiva del *Lexan*.

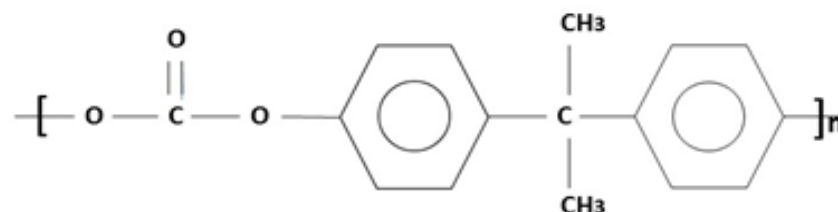
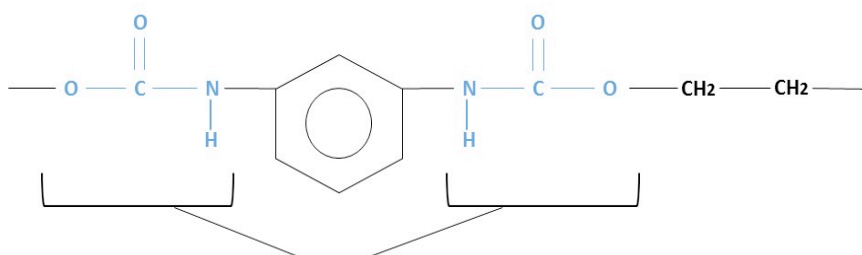


Figura 3. Estructura química de la unidad repetitiva de un policarbonato.

Los *poliuretanos* son elastómeros de estructura similar a la de nylon, se usan especialmente como espuma de relleno, para cojines, colchones y muebles. En la Figura 4, se muestra la estructura química de la unidad repetitiva del poliuretano.



Enlaces uretano en un poliuretano

Figura 4. Estructura química de la unidad repetitiva de un poliuretano.

Las *resinas epóxicas* constituyen excelentes recubrimientos de superficie y son poderosos adhesivos. En la Figura 5, se muestra la estructura química de la unidad repetitiva de resinas epoxídicas.

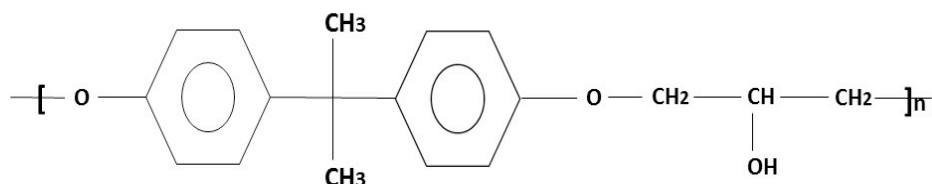


Figura 5. Estructura química de la unidad repetitiva de resinas epoxídicas.

Los adhesivos epoxídicos tienen dos componentes que se mezclan antes de usarse. Se forman enlaces cruzados entre las cadenas de polímero, y de esta manera la unión es más fuerte [4 – 6].

Síntesis de resinas fenol-formaldehído. El fenol, condensa fácilmente con los aldehídos alifáticos y aromáticos, dando productos iniciales que se pueden considerar originados por una adición tipo aldólica de la molécula de fenol, por sus posiciones reactivas orto y para al grupo carbonilo del aldehído, lo que supone que el primer paso de la reacción es la formación de compuestos de adición conocidos como derivados de metilol, o lo que es igual las resinas fenol-formaldehído se forman desprendiendo moléculas de agua, cuyos átomos de hidrogeno provienen del anillo de benceno y cuyos átomos de oxígeno provienen del aldehído, la reacción se lleva a cabo por etapas; el formaldehído se adiciona en primer término a las posiciones 2 y 4 de la molécula de fenol (orto y para), las moléculas sustituidas reaccionan a continuación con el desprendimiento de agua, el enlazamiento de las moléculas continúa hasta formar una red extensa.

En la figura 6 se muestra la reacción entre fenol y formaldehído

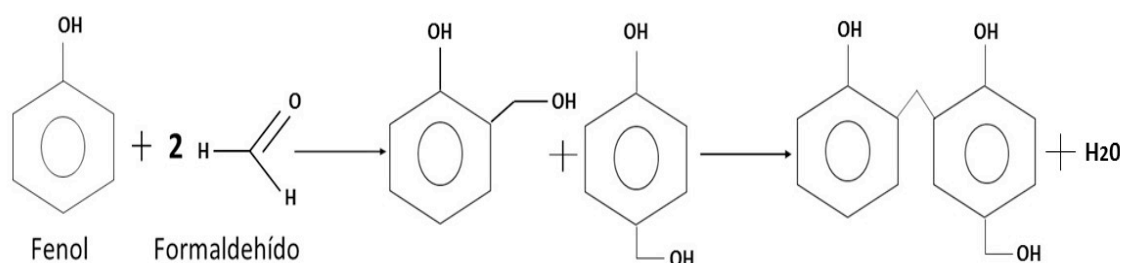


Figura 6. Reacción general de metilolación, entre fenol y fomaldehído (Hill–Kolb 1999).

El calor produce el desprendimiento del agua conforme fragua el polímero. La estructura del polímero es extremadamente compleja; es una red tridimensional parecida a la estructura de una red interpenetrada. Se observa que los anillos fenólicos están ligados por unidades CH_2 del formaldehído estas resinas no se pueden fundir ni moldear de nuevo; son termofijas [6 – 8].

En la Figura 7, se muestra la estructura química general de una resina fenólica.

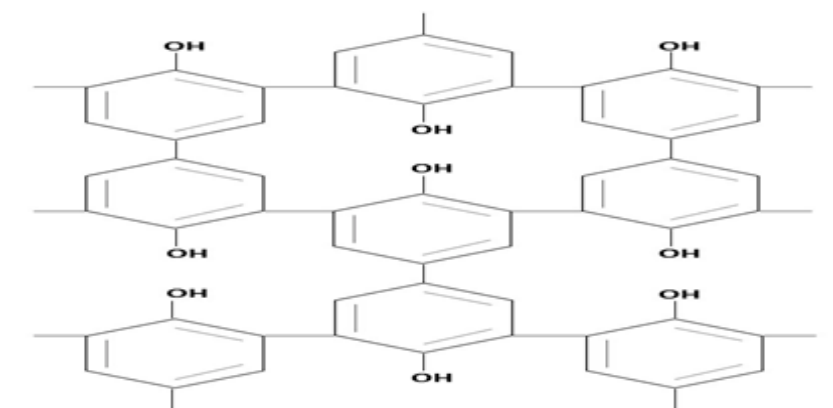
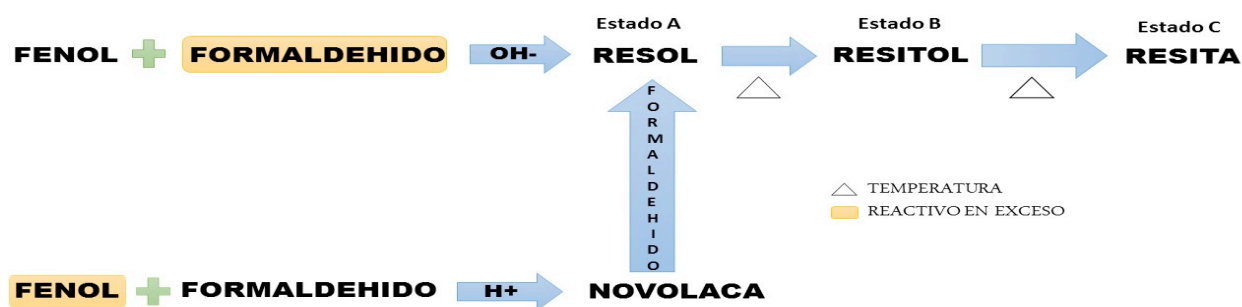


Figura 7. Estructura química de la resina de fenol-formaldehído (Hill–Kolb 1999).

Resoles y novolacas. Existen dos tipos básicos de resinas fenólicas: Los resoles y las

Novolacas. Si la reacción entre fenol y el formaldehído se realiza con exceso de este último, en presencia de un álcali fuerte, tal como el hidróxido de sodio o el de amoníaco, al producto formado se le llama resol y se dice que la resina está en el estado A. Cuando la reacción se realiza con exceso de fenol en presencia de un ácido fuerte, como el ácido sulfúrico, oxálico, etc., el producto formado se llama Novolaca. En condiciones alcalinas se puede transformar en Novolaca, en un resol mediante reacción con formaldehído adicional. El resol o resina en estado A, por calentamiento se hace gomosa en lugar de fundirse, es el estado B o el resitol; si continua el calentamiento se llega al estado C o resita, en el que la resina se hace insoluble e infusible, es por tanto, termoestable [9].

En el esquema 1, se muestran las formas de reacción entre el fenol y el formaldehído y la obtención de resinas en sus diferentes estados.



Esquema 1. Obtención de resinas fenólicas, Resoles y Novolacas.

Independientemente de que el resol se obtenga por reacción directa o bien por transformación de Novolacas podemos clasificar las resinas fenólicas en función de si el proceso de curado es, en caliente o en frío. Los adhesivos de curado en caliente, se emplean principalmente para madera contrachapada en soluciones alcalinas acuosas y en menor proporción como adhesivos en forma de película. Otra aplicación es la unión de metales como una disolución en etanol o acetona, sin embargo, para obtener buenas prestaciones de la unión se prefieren adhesivos epoxi/fenólicos que se pueden mejorar con la adición de acetato polivinilo para reducir la fragilidad [9].

Los adhesivos de curado en frío tienen menor aplicación que los de curado en caliente principalmente en montajes de madera. El proceso se realiza por adición de ácidos fuertes, que actúan como endurecedores y, por tanto, el adhesivo se presenta en dos partes, una de resina y una de endurecedor. Al igual que en las resinas urea formaldehído, en las fenólicas también se emplean cargas y extensores para mejorar las cualidades del adhesivo, tales como, reducir la adsorción y penetración en la unión de sustratos porosos, facilitar el extendido, abaratar el costo. La cantidad máxima que se puede adicionarse de estos productos, depende de la resistencia que se desee obtener, para las condiciones de trabajo de la unión, y de la durabilidad, por lo que es difícil

definirla [10 – 11].

CONDICIONES DE REACCIÓN

Condensación con catalizadores ácidos de fenol-formaldehído (Novolacas). La reacción para este proceso es exotérmica con un desprendimiento de calor; 23 kcal/mol. Las Novolacas son resinas solubles que dependiendo del peso molecular, el cual varía de 600–1.500, funden entre 100–140°C. La reacción de policondensación se realiza, en general, en disolución acuosa en la que se gotea una disolución al 30% de formaldehído a 80–100°C lentamente sobre la disolución fenólica acidificada, o bien mezclando los componentes a temperatura ambiente y después calentándolos. Para evitar un entrecruzamiento prematuro se deja reaccionar a continuación hasta que desaparezca el olor a formaldehído, separando la capa acuosa y lavando con agua caliente con objeto de separar, a ser posible totalmente el ácido añadido, luego se elimina a vacío a altas temperaturas los restos de agua y de fenol que no ha reaccionado. Para la elección del ácido hay que tener en cuenta que sea fácil la separación de la resina obtenida. Son muy utilizados el ácido clorhídrico, oxálico o una mezcla de ambos. El agente entrecruzante más utilizado es la hidroximetilén tetramina que se obtiene por mezcla de los componentes y tras un corto periodo de tiempo de calentamiento a 150–220°C [10].

Condensación fenol-formaldehído catalizada con bases (Resoles). La condensación de fenoles con exceso de formaldehído en medio básico conduce a resinas fenólicas con un peso molecular de 300–700, la diferencia entre resoles y Novolacas es que estos últimos no contienen grupos hidroximetilenos, por ello, estos compuestos son buenos para reacciones como esterificaciones y eterificaciones posteriores a la síntesis. La obtención de los resoles tiene lugar al calentar una disolución acuosa de fenol con 1,1–1,5 veces de exceso de formaldehído en medio alcalino son apropiados como catalizadores el amoníaco y así como aminas primarias y secundarias, la temperatura de reacción debe, a ser posible, por debajo de 70°C, ya que así disminuye la solubilidad en agua del resol formado. Los tiempos de reacción alcanzan en general 2–5 horas [10–12].

Propiedades de las resinas fenólicas. Las resinas fenólicas presentan diferentes propiedades donde se destacan:

- Excelentes características eléctricas,
- Buena resistencia a temperaturas elevadas,
- Muy buena resistencia al fuego,
- Resistencia al choque,
- Resistencia a la abrasión,
- Buena resistencia al ataque químico, de forma general, a los disolventes orgánicos,
- Excelente adhesión a otras resinas, y
- Estabilidad dimensional [13].

Química verde como vía para la obtención de productos de valor añadido. Dadas sus características como adhesivo las resinas fenólicas se utilizan ampliamente debido a su excelente resistencia, estabilidad térmica y resistencia a la humedad. Sin embargo, estas resinas pueden ser productos muy caros a causa del precio volátil de fenol derivado del petróleo. Con el fin de desarrollar resinas fenol-formaldehído económicas y ecológicas, gran cantidad de estudios se han llevado a cabo; la sustitución del fenol mediante biomasa en los últimos años es uno de los campos prometedores en la producción de resinas[14].

La lignina, uno de los biomateriales más conocidos, muestra una estructura similar con fenol. De este modo, las ligninas, han sido objeto de estudios como la materia prima para la sustitución parcial del fenol en las resinas de resoles y Novolacas[15].

Sin embargo, las ligninas son generalmente menos reactivas que el fenol, ya que tienden a tener un promedio de dos o menos posiciones disponibles para la polimerización, mientras que tres posiciones están disponibles en fenol [15].

La competencia de la lignina y el fenol en la polimerización hace que la reacción entre la lignina y formaldehído sea difícil. Para superar estos inconvenientes, se han desarrollado algunos métodos de pretratamiento con el fin de mejorar la reactividad de lignina, tales como metilación, desmetilación y sulfonación. Estos métodos de modificación podrían aumentar el número de posibles sitios reactivos de lignina y aumentar su tasa de sustitución para la preparación de resina a base de sustratos verdes [16].

Incorporación de compuestos obtenidos por energía verde para la síntesis de resinas fenólicas, (lignina-fenol-formaldehído). Debido al rápido aumento del precio del petróleo y la crisis energética, la bioenergía y bioproductos químicos derivados del maíz y el almidón de los alimentos ha sido ampliamente desarrollado para sustituir el petróleo y petroquímicos. La alianza global de combustibles renovables por sus siglas en inglés (GRFA) informa que en todo el mundo la producción de bioetanol golpea los 88,7 mil millones de litros en 2011 [17].

Sin embargo, estos avances compiten por la tierra con los cultivos destinados al consumo humano o animal, lo que resulta en alza la presión sobre los precios de los alimentos y la aceleración de la degradación ambiental. Por esta razón, cada vez más atención tiene la energía de segunda generación y productos químicos de biorrefinería, procesos basados en la biomasa agrícolas como el maíz y paja de trigo. Las resinas fenólicas se han producido industrialmente como el primer polímero sintético desde 1911. Después de más de un centenar de años de industrialización, su producción mundial promedio alcanza los $6 \cdot 10^6$ de toneladas anuales; aunado a su creciente demanda y a la disminución de hidrocarburos los reactivos utilizados para la producción de estos compuestos están clasificados como tóxicos. Sobre todo, el formaldehído es

altamente volátil y clasificadas como CMR (Cancerígeno mutagénico neurotóxico) por la ECHA (Agencia Europea de Sustancias Químicas). Con el agotamiento de materias primas fósiles y restringiendo cada vez más regulaciones de salud y seguridad, la sustitución de formaldehído se convierte en una preocupación importante para la industria de la resina fenólica. Los precursores de aldehído aromático; 4-hidroxibenzaldehído, vainillina y siringaldehído pueden ser obtenidos de forma verde de ligninas las cuales son procesos baratos y con materia abundante. Por otra parte, los compuestos de base biológica no son tóxicos y su aromaticidad es beneficioso para la síntesis de polímeros con densidades altas tales como resinas fenólicas [18 – 19].

En la Figura 8 se muestran los posibles precursores de aldehído para la síntesis de resinas fenólicas.

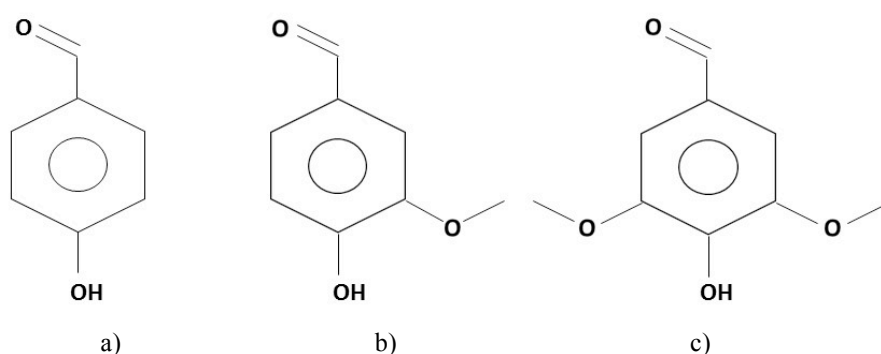


Figura 8. Estructura química de: a) 4-hidroxibenzaldehído, b) vainillina, y c) Siringaldehído (Gabriel Foyer 2016).

Sin embargo, los grupos hidroxilo de los compuestos derivados de la lignina son más ácidos que el fenol, por lo tanto, durante la síntesis de resol, el catalizador alcalino desprotona preferentemente la función hidróxi de los precursores de aldehído en lugar del fenol, al desprotonar los grupos hidróxi de las moléculas muestran un fuerte efecto donador de electrones, lo que reduce por la deslocalización electrónica la reactividad de las funciones aldehído en posición para. Como resultado, esos precursores de aldehído basada en lignina no son reactivos y, por consiguiente no es adecuado para la síntesis de resoles libres de formaldehído. La Figura 9, muestra lo antes mencionado.

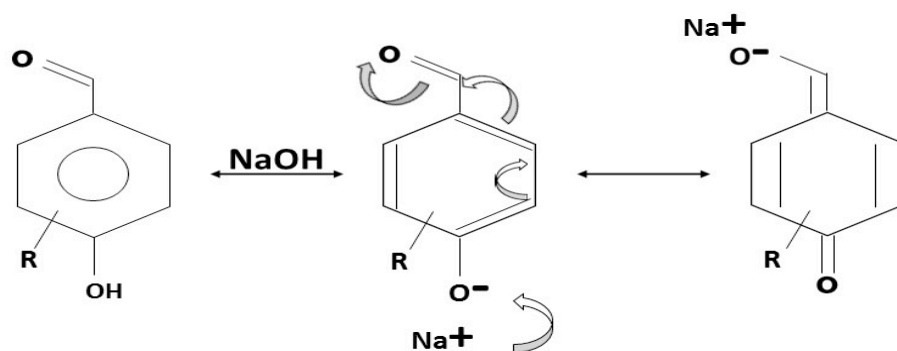


Figura 9. Reacción de desprotonación de grupo hidroxilo en derivados de lignina (Gabriel Foyer 2016).

Varios métodos han sido ya descritos en la literatura para funcionalizar los grupos aldehído alifático, en compuestos derivados de la lignina especialmente, un método conveniente consiste en la funcionalización del grupo hidróxilo con un grupo acetal mediante una reacción de *Williamson*. Sin embargo, los estudios en este campo aun dejan mucho que desear, los estudios continúan ya que al funcionalizar los grupos aldehído alifáticos en compuestos derivados de la agricultura se estarían abriendo grandes ventanas de oportunidades para la producción de resinas a menor costo, con sustratos renovables, y con procesos de reacción verdes [20 – 21].

CONCLUSIONES

Aunque las resinas fenol–formaldehído tienen una gran cantidad de excelentes propiedades, el alto precio de fenol es la principal razón para restringir sus amplias aplicaciones. Los plásticos termoeestables, en general poseen mejores propiedades mecánicas, térmicas, químicas y mayor resistencia eléctrica y estabilidad dimensional que los termoplásticos. El contemplar estas características hacen que las resinas fenólicas tengan un campo de aplicación amplio y aun en crecimiento. Por lo tanto la reducción del coste y la sustitución de materias primas a base de petróleo son la dirección más importante de desarrollo de esto adhesivos.

La lignina, la cual posee la mayor cantidad de polifenoles de la naturaleza, ha sido incorporada en adhesivos para madera debido a su estructura similar a las resinas fenol–formaldehído. La resina lignina–fenol–formaldehído para su uso como adhesivo se ha reportado en muchos artículos, sin embargo, hay poco éxito en el uso de estas resinas en la industria. Se puede atribuir a dos principales factores: razones económicas y técnicas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Katime I, Katime O, Katime D “Introducción a la Ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización”, Servicio Editorial de la UPV/EHU, Bilbao, España 2010
- [2] Matteini M, Moles A “*La química en la restauración*”. Editorial Narea S.A. San Sebastián, España 2003
- [3] Kalpakjian S, Schmid S “*Manufactura, ingeniería y tecnología*”. Editorial Prentice – Hall inc. 4ª Edición, México, 2002
- [4] Netsch W “*Tecnología de la madera y del mueble*”. Editorial Reverte, S.A. España, 2005
- [5] González Prolongo M “*Propiedades químicas y físicas de los polímeros*”. Universidad Politécnica de Madrid, 2013
- [6] Hill K “*Química para el nuevo milenio*”. 8ª edición. Ed: Prentice Hall, Mexico 1999
- [7] Fieser–Fieser “*Química orgánica fundamental*”. Editorial Reverte S.A. Barcelona 1985
- [8] Billmeyer FW “*Ciencia de los polímeros*”. Editorial Reverte.S.A. Barcelona–España. 2004
- [9] Liesa F, Bilurbina L “*Adhesivos industriales*”. Editorial Marcombo S.S. Barcelona España
- [10] Braun D, Cherdron H, et al. “*Prácticas de química macromolecular*”. Editorial Instituto de Plásticos y Caucho. Patronato de investigación científica y técnica, Madrid 1969
- [11] Feng S, Xu CH “*Adhesives formulated from bark bio–crude and phenol formaldehyde resoles*”. Industrial crops and products, 2015
- [12] Beyer–Walter “*Manual de química orgánica*” Editorial Reverte S.A., 1987
- [13] Miravete A “*Los nuevos materiales en la construcción*”. 2ª edición. Editorial Reverte, Barcelona 2002

- [14] Wei Q et al. "Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin", *J. Industrial & Engineering Chemistry*, **25**, 1417 (2015)
- [15] Mingzhu Z et al. "Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives", *Intern. J. Adhesion & Adhesives*, **64**, 163 (2016)
- [16] Wei Z et al. *Lignocellulosic ethanol residue-based lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive*", *Intern. J. Adhesion & Adhesives*, **40**, J11 (2013)
- [17] Foyer B, Chanfi B, Boutevin S, Caillol, David G "New method for the synthesis of formaldehyde-free phenolic resins from lignin-based aldehyde precursors", *Eur. Polymer J.*, 2015
- [18] Wei Z, Yufeng M, Chunpeng W, Shouhai L, Mingming Z "Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass". *Industrial Crops and Products*, 2013
- [19] Mingcun W "Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine Lignins", *Eur. Polymer J.*, 2009
- [20] Kaledkowski B "Synthesis of phenol-formaldehyde resole resins in the presence of Tetraalkylammonium hydroxides as catalysts", *Polymer*, 2000
- [21] Albertina A "Rheokinetic investigations on the thermal cure of phenol-formaldehyde novolac resins", *Materials Science and Engineering C*, 2010