

Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire des Polycondensats Urée-Formol

CHRISTIAN DUCLAIROIR et JEAN-CLAUDE BRIAL, *Laboratoire de Recherches Colles Synthétiques Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann, Usine de 60470, Villers-Saint-Paul, France*

Synopsis

The oligomer reaction products between urea and formaldehyde were preliminarily studied by 60-MHz NMR spectroscopy. This analytical method was extended to urea-formaldehyde copolymers and provided means to attempt to determine their molecular structure. Prior to NMR analysis, dilution water was removed by freeze drying in order to avoid degradation and advancement of the resin. Lithium chloride was found to enhance polycondensate solubility in deuterated dimethylsulfoxide and to improve resolution of the spectra by reducing overlapping of the signals. It was then possible to proceed to a qualitative and quantitative analysis of urea-formaldehyde copolymer structure. Structural differences appeared between one-step synthesized resins and those involving a second urea addition; in the latter case, the percentage of unreacted urea was calculated. The shape of the unresolved broad signal assigned to the various methylene groups yielded further information on the resins. A particular shoulder on the methylene signal gives evidence for polyoxymethylene sequences occurring in polycondensates synthesized from concentrated aqueous formaldehyde solutions.

INTRODUCTION

Les résines aminoplastes préparées en solutions aqueuses^{1,2} sont habituellement utilisées dans l'industrie du collage, de l'imprégnation et du moulage. En faisant varier les différents paramètres de synthèse (proportion des réactants, conditions de pH, nombre de stades réactionnels), les qualités de ces résines à l'application (stabilité, réactivité, pouvoir adhésif) ont pu être constamment améliorées. Cependant, une meilleure connaissance de la structure moléculaire des résines est souhaitable pour approcher la relation: processus de synthèse—schéma structural—propriétés d'application, permettant ainsi de procéder moins empiriquement dans la recherche de nouvelles qualités.

Un bon nombre de travaux a été publié sur les produits de la réaction urée-formol.³⁻⁷ L'identification et la séparation de certains de leurs composants ont été abordées par des techniques chromatographiques.^{8,9} Des indications sur la structure des résines ont déjà été obtenues par Staudinger^{10,11} et surtout Zigeuner¹²⁻¹⁴ par des méthodes dégradatives, puis par Bécher¹⁵⁻¹⁷ au moyen de la spectroscopie infrarouge. Jusqu'ici la résonance magnétique nucléaire (RMN) a été difficile à mettre en oeuvre pour ce genre de produits, pour des raisons de solubilité et de teneur en eau. C'est pourquoi les études

TABLEAU I
Déplacements Chimiques δ (en ppm) de certains Oligomères^a

	NH	NH ₂	OH	CH ₂	HOH
MMU	6,80 ± 0,05 (<i>t</i>)	5,75 ± 0,05 (<i>d</i>)	5,4 ± 0,1 (<i>t</i>)	4,50 ± 0,01 (<i>t</i>)	3,7 ± 0,1 (<i>s</i>)
DMU	6,75 ± 0,05 (<i>t</i>)	—	5,3 ± 0,1 (<i>t</i>)	4,50 ± 0,01 (<i>t</i>)	3,5 ± 0,1 (<i>s</i>)
MDU	6,65 ± 0,05 (<i>t</i>)	5,80 ± 0,05 (<i>s</i>)	—	4,25 ± 0,01 (<i>t</i>)	3,6 ± 0,1 (<i>s</i>)

^a Référence interne, TMS; *s* = singulet; *d* = doublet; *t* = triplet.

RMN existantes intéressent plutôt les premiers termes de condensation avec le formol de composés voisins de l'urée (mélamine, acétoguanamine)¹⁸ ou des résines urée-formol faiblement condensées, modifiées par blocage des groupements hydroxyle.¹⁹

Le présent travail est consacré à la mise au point d'une méthode d'analyse directe par RMN des résines aminoplastes aqueuses. Le problème majeur de l'élimination de l'eau a été résolu en faisant appel à la technique de cryodessiccation qui s'inspire des méthodes de lyophilisation industrielles. L'adjonction de chlorure de lithium aux échantillons étudiés par spectrographie a permis une amélioration à la fois de leur solubilité et de la résolution des signaux de résonance des protons des différents groupements structuraux (CH₂, NH, NH₂, OH).

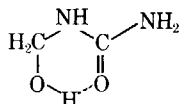
L'identification de ces signaux a été réalisée à partir de molécules modèles et de résines synthétisées au laboratoire. La mesure de leur intensité constitue un moyen d'accès à la détermination de l'état structural et du degré de condensation.

SPECTROGRAPHIE DES OLIGOMERES

Nous avons synthétisé la monométhylolurée (MMU), la diméthylolurée (DMU), la méthylène diurée (MDU) et enregistré leurs spectres de RMN en solution à 20% (poids/volume) dans l'hexadéutériodiméthylsulfoxyde (DMSO, D6), de façon à identifier les différents massifs de résonance (Tableau I; Fig. 1).

Le DMSO présente l'avantage de dissoudre à la fois les oligomères et les produits de degré de polymérisation élevé. L'attribution des divers signaux de résonance aux différents types de protons ne pose pas de problème.

Dans le cas des mono- et diméthylolurée les protons HOH et CH₂OH ne résonnent pas à la même fréquence (attesté par addition de D₂O à l'échantillon); ce phénomène est dû à la présence dans la MMU et la DMU de fortes interactions hydrogène intramoléculaires; l'étude infrarouge¹⁶ conduit ainsi à admettre pour la MMU la structure cyclique:



La dissymétrie de la molécule et la restriction de rotation autour des liaisons C—N des groupes amide²⁰ due à un certain taux de mésomérie

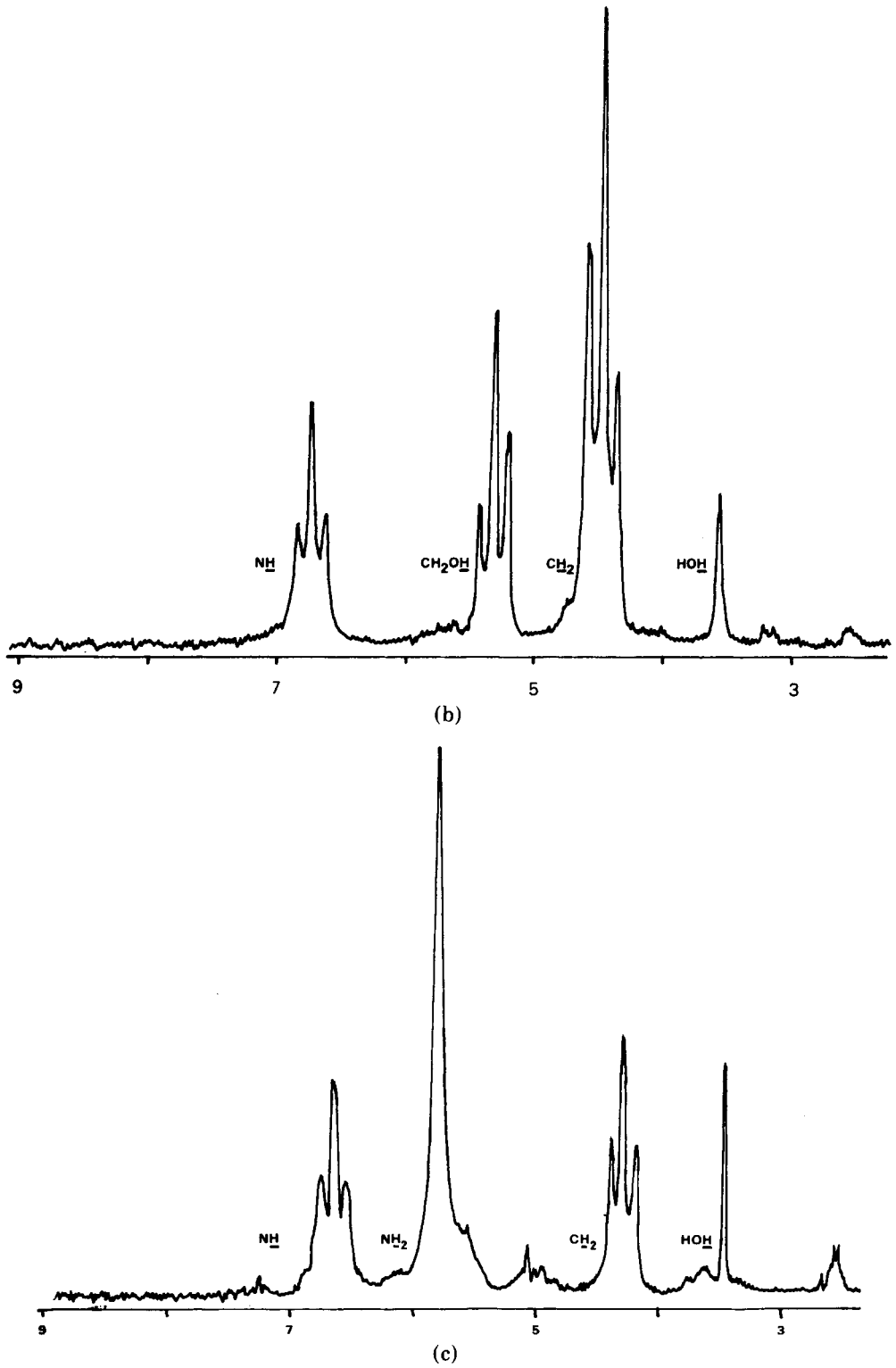


Fig. 1. (a) Monométhylolurée. (b) Diméthylolurée. (c) Méthylène diurée.

TABLEAU II
Déplacements Chimiques δ (en ppm) des Protons de la Monométhylolurée en présence ou non de Chlorure de Lithium^a

	NH	NH ₂	CH ₂ OH	CH ₂	HOH
MMU avec LiCl	7,00 ± 0,05	5,85 ± 0,05	5,50 ± 0,05	4,50 ± 0,01	3,9 ± 0,1
MMU sans LiCl	6,80 ± 0,05	5,75 ± 0,05	5,40 ± 0,05	4,50 ± 0,01	3,7 ± 0,1

^a Référence interne, TMS.

chimique des protons mobiles (Tableau II) et permet une meilleure résolution des massifs de résonance, en particulier, par élimination des recouvrements partiels des signaux NH₂ et CH₂OH (Fig. 2).

Une étude d'optimisation de la concentration en LiCl a montré que l'effet du sel de lithium a déjà atteint son maximum à la concentration de 5%. Sans faire d'hypothèses sur la formation éventuelle d'un "complexe" entre le chlorure de lithium et les premiers termes de condensation urée-formol, il est possible de dire que le sel, tout en modifiant la constante diélectrique du milieu, agit au niveau des liaisons H intermoléculaires, ce qui se manifeste par le glissement des déplacements chimiques des protons concernés vers les champs faibles.

APPLICATION AUX CONDENSATS UREE-FORMOL

Les polycondensats cryodesséchés et étudiés en RMN ont été synthétisés au laboratoire. Leurs caractéristiques sont consignées dans le Tableau III et leurs spectres représentés sur la Figure 8.

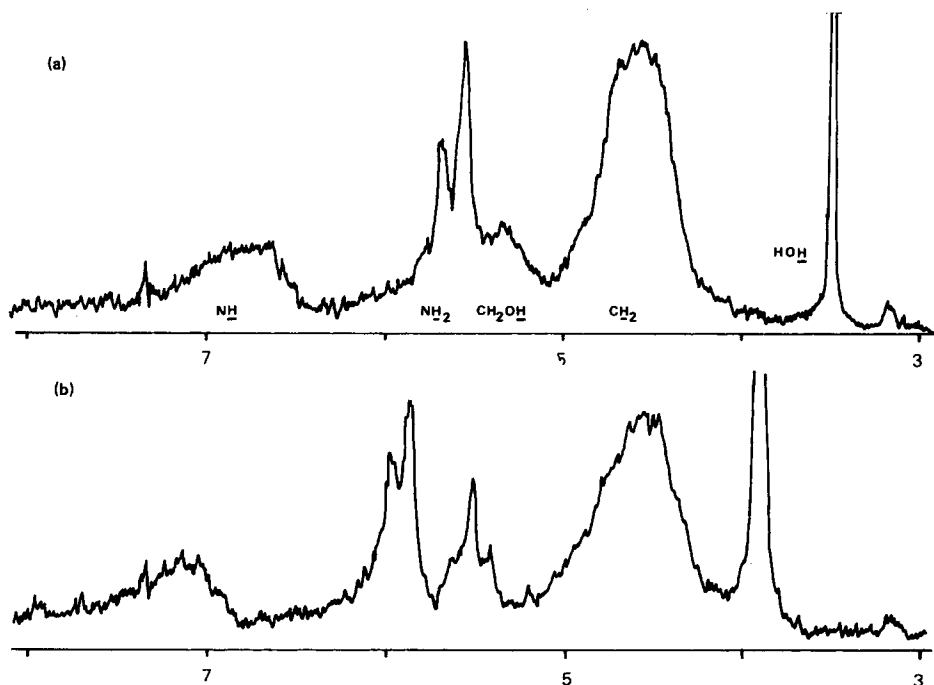


Fig. 2. Influence du chlorure de lithium sur le spectre de RMN d'une résine urée-formol. (a) À 20% dans le DMSO D6. (b) À 20% dans la solution de DMSO D6 à 5% de LiCl.

TABLEAU III
Caractéristiques des Résines Aqueuses Étudiées

Résine n°	Type de formol	Âge (j)	R à la conden- sation		R final analy- sé	Visco- sité à 20°, P	Extrait sec, %
1	F 55	20	1,92	—	1,92	10,1	60,0
2	F 55	1,5	2,10	—	2,07	11,7	65,5
3	F 55	0,5	2,10	seconde addition d'urée à tempéra- ture ambiante	1,59	7,2	66,0
4	F 55	1,5	1,92	seconde addition d'urée à tempéra- ture ambiante	1,55	11,4	65,1
5	F 44	0,5	2,12	seconde addition d'urée à tempéra- ture ambiante	1,60	7,0	65,1
6	F 30	1	2,00	concentration sous vide	1,76	31,5	65,1
7	F 30	1	2,00	concentration sous vide	1,77	10,0	60,2

TABLEAU IV
Domaines de Résonance des Différents Types de Protons d'un Condensat Urée-formol^a

(réf. int. TMS)	NH	NH ₂	CH ₂ OH	CH ₂	HOH
δ (ppm)	6,75–9,00	5,75–6,75	5,25–5,75	3,95–5,25	3,80–3,90

^aRéférence interne, TMS.

L'effet du chlorure de lithium sur le déplacement chimique des protons est illustré par la figure 2.

Pour tous les types de résine en solution à 20% (poids/volume) dans le DMSO D6 à 5% de LiCl, les massifs de résonance se situent dans les zones de fréquences montrées par le Tableau IV.

EXPLOITATION QUALITATIVE DES SPECTRES DE RMN

Les principaux paramètres connus susceptibles de conduire à des types de résine urée-formol différents²⁷⁻²⁹ sont: les réactifs engagés (type de formol); le rapport molaire formol/urée (R) à la condensation; le pH et la température de condensation; et l'introduction d'urée en une ou plusieurs étapes.

Nous avons synthétisé les résines pour cette étude RMN à partir d'urée technique (46% N) et de formols de concentrations différentes (30%, 44%, 55% stabilisés à l'urée). Les rapports R sont compris entre 1,9 et 2,2, les pH et températures de condensation respectivement entre 5 et 5,5, 85° et 105°C. L'introduction d'urée se fait en une ou deux étapes: la seconde addition d'urée—destinée entre autres à améliorer la stabilité de la résine et ses propriétés²⁹—a été effectuée après condensation et neutralisation, soit immédiatement à une température de l'ordre de 80°C, soit après refroidissement à température ambiante.

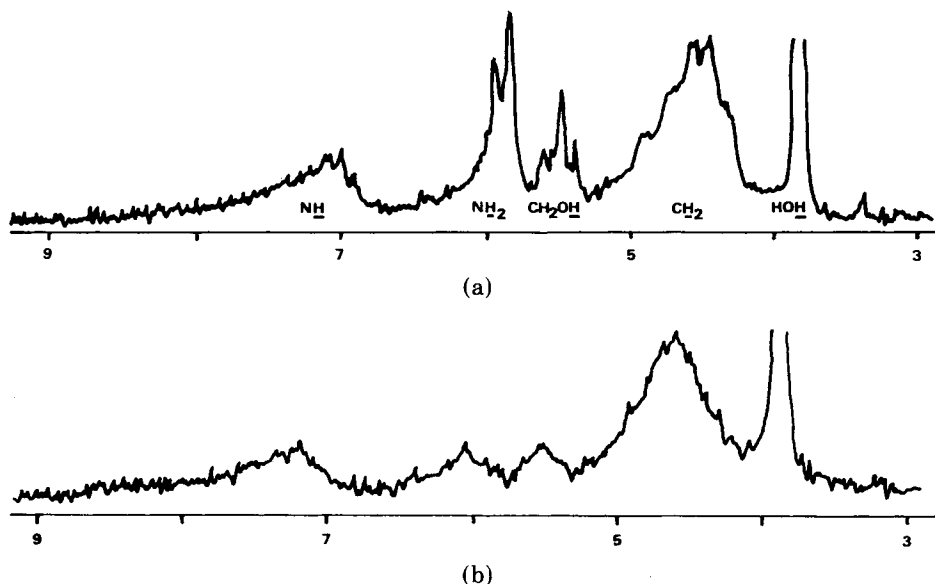


Fig. 3. Influence de la seconde addition d'urée sur le spectre de RMN d'une résine urée-formol. (a) Condensat avec seconde addition récente d'urée à température ambiante. (b) Autres types de condensats.

On différencie facilement les spectres de RMN des polycondensats modifiés par post-addition d'urée à température ambiante, des résines obtenues en une seule étape:

La post-addition à température ambiante entraîne, en effet, une augmentation sensible de l'intensité des signaux NH_2 et CH_2OH (Fig. 3a) qui apparaissent dans les spectres avec une multiplicité comparable à celle observée pour les oligomères . . . L'augmentation assez paradoxale de l'intensité du signal $-CH_2OH$ s'explique logiquement par la combinaison rapide de l'urée introduite avec le formol libéré issu du formol labile (méthylol et hémiformal); l'addition d'urée, détruisant l'équilibre polycondensat-urée-formol libre,^{1,5,6} engendre une libération progressive de formol à partir des groupes hémiformal, suivie, après combinaison, de la formation de nouveaux groupes méthylol.

Lorsque la deuxième addition a eu lieu à chaud ou depuis plus de quinze jours, l'urée complémentaire est combinée de façon telle avec le polycondensat qu'elle ne peut être facilement distinguée par RMN: pour ces résines, comme pour celles réalisées en une seule étape, les signaux NH_2 et CH_2OH restent sous l'aspect de massifs peu résolus (Fig. 3b).

En observant le massif de résonance des protons CH_2 , nous avons pu constater que celui-ci, suivant les types de condensats, a une allure différente. Rappelons que dans ce domaine de fréquences résonnent par ordre de déplacement chimique croissant les protons des groupes méthylène $N-CH_2-N$ ($\delta = 4,25$ ppm pour la MDU), méthylèneoxy $N-CH_2-O$ ($\delta = 4,50$ ppm pour la MMU et la DMU), puis de par l'effet des deux atomes d'oxygène adjacents, les protons des groupes polyoxyméthylène $-O(CH_2-O)_n$ ($\delta \sim 4,95$ ppm) (Figs. 4 et 5).

Généralement, les signaux relatifs à ces différents protons apparaissent

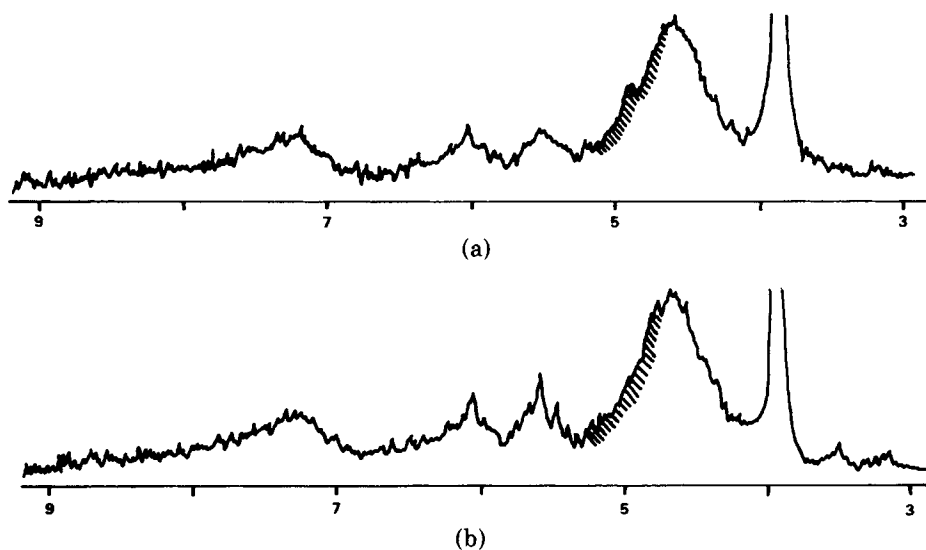


Fig. 4. Influence du type de formol sur le spectre de RMN d'une résine. (a) Formol 55%. (b) Formol 30 ou 44%.

sous forme d'un massif unique,* toutefois, nous avons noté, pour toutes les résines réalisées à partir de formol concentré riche en groupements polyoxyméthylène, une dissymétrie du massif des CH_2 , qui présente un épaulement vers 4,90–4,95 ppm (Fig. 4). Cet épaulement permet d'identifier les résines préparées à partir de paraformaldéhyde ou de formol concentré; il est dû à la présence d'un nombre suffisant de protons appartenant aux séquences polyoxyméthylène présentes dans ce type de polycondensat.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé un précondensat à partir de paraformaldéhyde et d'urée, de même rapport R que le formol concentré stabilisé à l'urée, riche en chaînons polyoxyméthylène; les spectres des deux produits sont comparables (Fig. 5). Le paraformaldéhyde étant composé de chaînes polyoxyméthylène,³⁰ il ne subsiste donc aucun doute quant à l'attribution aux protons de ces groupes méthylèneoxy, du massif à $\sim 4,9$ ppm, apparaissant dans les spectres du formol concentré stabilisé à l'urée et des résines synthétisées à partir de ce formol concentré.

EXPLOITATION QUANTITATIVE DES SPECTRES

La mesure des hauteurs d'intégration relatives aux surfaces de chaque signal de résonance nous a permis de calculer le taux de substitution des atomes d'azote du réseau moléculaire, de doser la proportion de groupements terminaux par rapport au formol engagé et d'estimer le degré de combinaison avec le polycondensat, de l'urée ajoutée à température ambiante après condensation.

* Nous avons entrepris une étude de RMN à haute résolution (100 MHz et 225 MHz) pour différencier et identifier les signaux afférents aux différentes sortes de groupements méthylène entrant dans la constitution du polycondensat.

**Calculs des Pourcentages Relatifs des Groupes Amide Primaire
(—NH₂), Secondaire (—NH—) et Tertiaire (—N<)**

Ce calcul nécessite la connaissance du rapport molaire formol/urée = R , déterminé au préalable par analyse chimique.

Soit le spectre d'un polycondensat urée-formol dont les intensités relatives des signaux (déterminées par planimétrie) sont les suivantes:

$$I_{[>NH]} = d, I_{[-NH_2]} = c, I_{[-CH_2OH]} = b, I_{[-CH_2-]} = a$$

a protons CH₂ équivalent à $a/2$ moles de formol. On a donc

$$\frac{a}{2} \cdot \frac{1}{R} \text{ moles d'urée, soit } \frac{a}{R} \text{ atomes d'azote.}$$

Si l'on retranche du nombre total d'atomes d'azote, les $c/2$ atomes d'azote des groupes primaires et les d atomes d'azote des groupes secondaires, il reste

$$\frac{a}{R} - \frac{c}{2} - d \text{ atomes d'azote tertiaire}$$

d'où, après division des trois expressions par le nombre total a/R d'atomes d'azote, la proportion des différents groupes amide, en %:

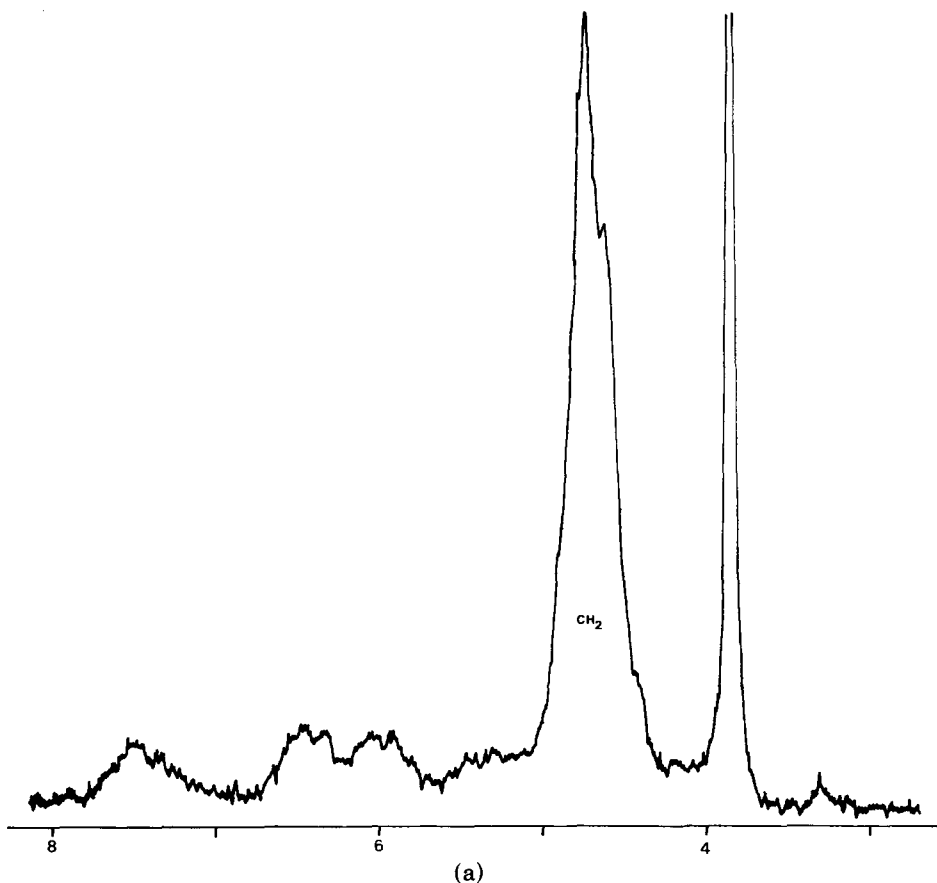


Fig. 5 (continued)

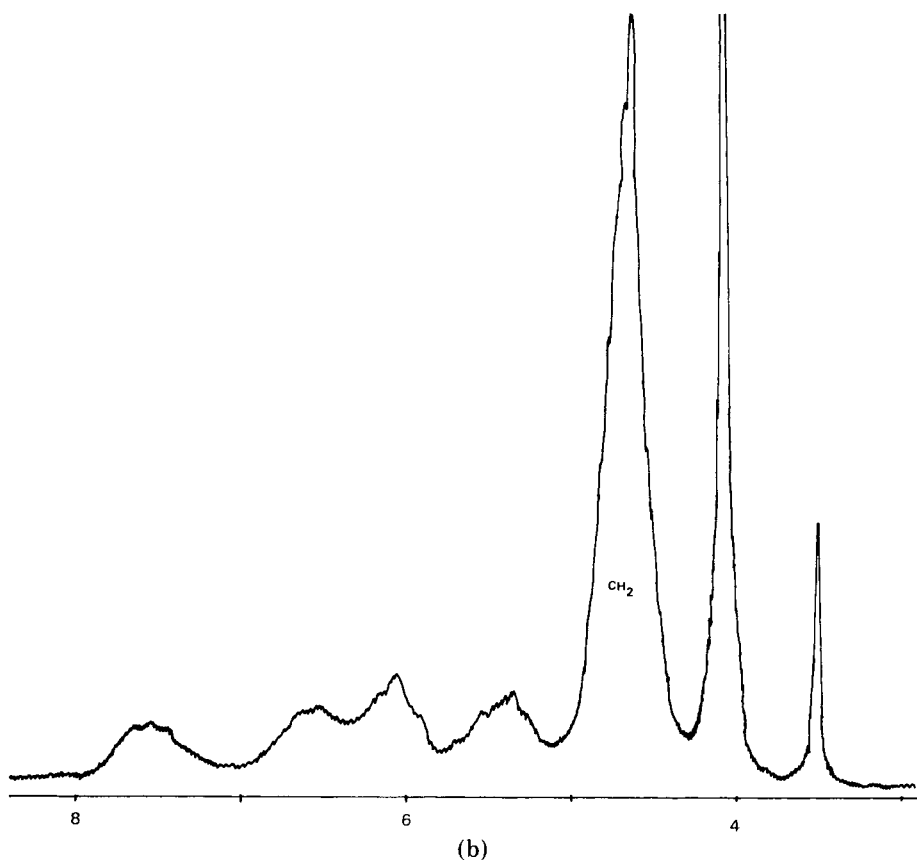


Fig. 5. (a) Formol concentré stabilisé à l'urée. (b) Précondensat paraformaldéhyde-urée.

$$\begin{aligned} \text{—NH}_2 &: 100 \frac{R}{a} \cdot \frac{c}{2} \\ \text{—NH—} &: 100 \frac{R}{a} \cdot d \\ \text{—}\overset{|}{\text{N}}\text{—} &: 100 \left[1 - \frac{R}{a} \left(\frac{c}{2} + d \right) \right]. \end{aligned}$$

Exemple Numérique (Fig. 6) (résine n° 1 du tableau III):

$$a = 74 \quad b = 12 \quad c = 13 \quad d = 29 \quad R = 1,92$$

On a après calcul

$$\text{—NH}_2\text{—} : 17\% \quad \text{>NH—} : 75\% \quad \text{—}\overset{|}{\text{N}}\text{—} : 8\%$$

Cette indication sur le degré de substitution des atomes d'azote est en rapport avec le taux de polycondensat tridimensionnel.

Il est à noter que la valeur du rapport R doit être de préférence déterminée sur l'échantillon cryodesséché lui-même; la cryodessiccation sous vide en-

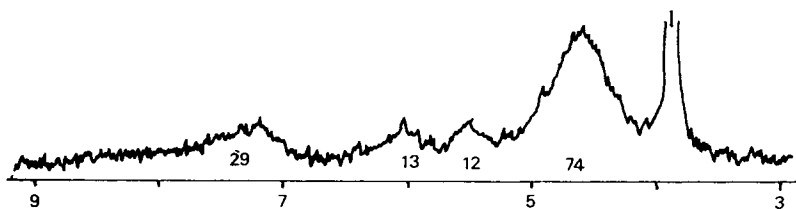
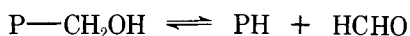


Fig. 6. Exemple d'exploitation d'un spectre de RMN d'une résine urée-formol.

traîne, en effet, une perte de formol favorisée par le déplacement de l'équilibre^{5,6}:



où P représente le reste du polycondensat.

Calcul du Rapport CH_2OH/CH_2 Totaux

Ce rapport, lié au degré de condensation, peut être interprété comme un indice de réactivité, puisqu'il mesure la proportion de groupes terminaux méthylol par rapport à la totalité du formol engagé dans la constitution de la résine

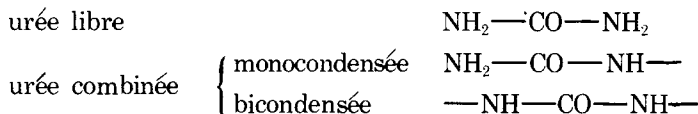
$$\frac{CH_2OH}{CH_2 \text{ totaux}} = 2 \cdot \frac{b}{a}$$

Calcul de l'Urée Post-ajoutée Combinée dans une Résine

Nous avons vu plus haut les différences existant au niveau des spectres entre un polycondensat fabriqué en un seul stade et une résine modifiée par une addition d'urée à température ambiante. Si l'on dispose du spectre de RMN de la résine avant et après addition d'urée, on peut déterminer la quantité d'urée et son degré de combinaison avec le polymère.

Considérons le cas de deux spectres pour lesquels les intensités d'intégration normalisées par rapport aux protons des CH_2 sont indiquées dans le tableau V.

La réactivité relative des deux hydrogènes du groupement amide primaire^{2,5} permet d'admettre que l'urée post-ajoutée, à température ambiante, après combinaison avec le polycondensat, n'est au maximum que disubstituée; elle peut donc se présenter sous trois formes:



Dans ces conditions, l'augmentation d'intensité des signaux NH_2 et NH correspond intégralement au nombre de moles d'urée post-ajoutées; en raisonnant en groupements, on peut écrire

$$\begin{aligned} &\text{augmentation de } d' - d \text{ groupements } NH \\ &\text{et } \frac{c' - c}{2} \text{ groupements } NH_2 \end{aligned}$$

TABLEAU V
 Intensités Relatives des Différents Signaux de Résonance avant
 et après Seconde Addition d'Urée

	NH	NH ₂	OH	CH ₂
Avant addition d'urée	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i> (<i>a</i> = 100)
Après addition d'urée	<i>d'</i>	<i>c'</i>	<i>b'</i>	<i>a'</i> (<i>a'</i> = <i>a</i> = 100)

et si l'on appelle respectivement *x* et *y* les écarts $d' - d$ et $(c' - c)/2$, le nombre de moles d'urées ajoutées est représenté par l'expression $(x + y)/2$.

Si $y > 2x$, c'est-à-dire si l'augmentation en groupements NH₂ est supérieure au double de l'augmentation en groupements NH, une partie de l'urée post-ajoutée doit subsister à l'état libre. Si l'on suppose, en première approximation, qu'on n'est en présence que d'urée libre et d'urée monocondensée, on aura au plus *x* moles de cette dernière et la quantité minimum d'urée libre sera

$$\frac{y - x}{2}.$$

Sur $(x + y)/2$ moles d'urée ajoutées on aura donc au moins $(y - x)/2$ moles d'urée libre, d'où la proportion d'urée libre par rapport à l'urée ajoutée au deuxième stade:

$$100 \frac{y - x}{y + x}.$$

Exemple Numérique: (résines 2 et 3; tableau III, Fig. 8)

$$\text{résine 2: } d = 33,1 \quad c = 17,2 \quad b = 14,3 \quad a = 100$$

$$\text{résine 3: } d' = 43,8 \quad c' = 62,5 \quad b' = 22,7 \quad a' = 100$$

il vient: $x = 10,7$ $y = 22,6$; on a bien $y > 2x$, on trouve: $(y - x)/2 = 5,97$ moles d'urée libre sur un total de $(x + y)/2 = 16,6$ moles d'urée ajoutées, soit en pourcentage par rapport à l'urée ajoutée: 36% d'urée libre.

Des études sont actuellement en cours sur la cinétique de la combinaison de l'urée post-ajoutée à température ambiante avec le polymère. Nous avons pu montrer par exemple que, lorsqu'on ajoute à température ambiante une quantité d'urée, égale au quart de l'urée mise en oeuvre au premier stade, il subsiste de l'urée à l'état libre dans le polymère 10 jours encore après la post-addition, ceci étant confirmé par dosage au xanthidrol.³³

CONCLUSIONS

L'étude de RMN des premiers termes de la réaction urée-formol (mono et diméthylolurée, méthylène diurée) a permis d'identifier les massifs de résonance des spectres des résines plus condensées. On a établi que l'adjonction de chlorure de lithium aux solutions dans le diméthylsulfoxyde permet de résoudre les signaux des protons NH₂ et CH₂OH, rendant possible une exploitation quantitative des spectres.

Il a été mis en évidence une différence structurale (présence de groupements polyoxyméthylène) selon le type de formol engagé dans la synthèse de

la résine: les résines synthétisées à partir d'un formol concentré présentent en effet une dissymétrie du massif d'absorption des CH_2 imputable à la présence de groupements polyoxyméthylène.

L'allure du spectre, et plus particulièrement, des signaux de résonance des protons mobiles, permet de distinguer les résines préparées en une seule étape, des résines où est intervenue une seconde addition d'urée à température ambiante Cette urée ajoutée après condensation, n'est pas complètement combinée avec le polymère au bout de plusieurs jours. Il est possible de déterminer le pourcentage d'urée libre restant dans la résine.

L'interprétation des spectres permet d'envisager un calcul des teneurs respectives en atomes d'azote primaire, secondaire et tertiaire, ainsi que de déterminer le taux de groupements $-CH_2OH$ terminaux par rapport à la totalité des groupements méthylène apportés par le formol, offrant ainsi un moyen d'apprécier le degré de condensation et la réactivité de la résine.

Ces résultats constituent une approche de la connaissance de la structure du polycondensat urée-formol, en relation avec ses propriétés finales. Toutefois, l'identification des signaux de résonance des différents groupes méthylène possibles, ainsi que le dosage des ponts méthylène et polyoxyméthylène contenus dans le réseau ne pourront être obtenus, avec une résolution suffisante, qu'en faisant appel à la RMN 100 ou 225 MHz.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

Les mesures spectrographiques ont été effectuées sur spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire 60 MHz, Hitachi-Perkin-Elmer R 20 A.

Mesures Physico-chimiques

1. Les points de fusion des différents composés synthétisés ont été pris au bloc Maquenne et ne sont pas corrigés.

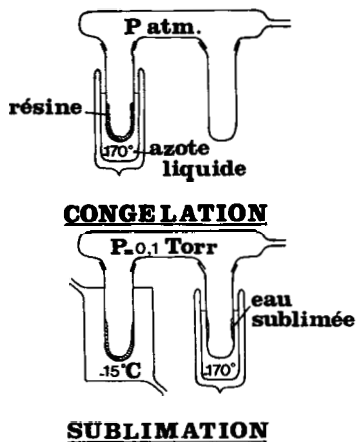


Fig. 7. Appareil à cryodessiccation.

2. Les viscosités absolues des solutions aqueuses de résines ont été mesurées au viscosimètre Brookfield, muni du mobile n° 3, à des vitesses de 60, 30, 12 ou 6 tours/min suivant les cas.

3. Détermination du rapport molaire formol/urée: Le dosage du formol est réalisé après hydrolyse de la résine à l'acide phosphorique, par la méthode au sulfite de sodium³⁰; l'urée est déterminée par dosage de l'azote selon la méthode de Kjeldahl.³¹

Préparation des Echantillons

Synthèse des Premiers Termes

Monométhylolurée (MMU). D'après le mode opératoire d'Einhorn,³² 60 g d'urée sont dissous dans 60 ml de H₂O et mis en réaction avec 1,8 g de baryte hydratée. On ajoute, pendant 1 h 30 à 2 h, 100 g de formol 30%, à 3°C. En fin d'addition le milieu réactionnel est limpide, après 45 min on neutralise rapidement avec CO₂ gazeux en contrôlant le pH final au pH mètre. On filtre et distille alors le filtrat sous vide entre 30° et 40°C jusqu'à apparition d'un trouble blanc dans le ballon; la monométhylolurée précipite alors; il ne reste plus qu'à sécher sous vide; $F = 112-113^{\circ}\text{C}$ ($F = 111^{\circ}\text{C}^{32}$).

Diméthylolurée (DMU)³². On dissout 24 g de Ba (OH)₂, 8 H₂O dans 169 g de formol 36% et en l'espace de 10 min, on ajoute 60 g d'urée, en maintenant la température vers 25°C. Après 45 min, on neutralise rapidement avec CO₂ gazeux. Sans filtrer, on concentre alors le milieu réactionnel par évaporation sous vide. Un produit blanc précipite, qu'on reprend par 250 ml de MeOH bouillant. La recristallisation intervient rapidement au réfrigérateur; $F = 127-128^{\circ}\text{C}$ ($F = 126^{\circ}\text{C}^{32}$).

Méthylène-diurée (MDU). En s'inspirant de la méthode de Kadowaki (DRP 504 863, 1928, Pollopas Ltd) on a mis à réagir 240 g d'urée et 50 g de formol 30%; on doit ajouter 150 ml d'eau pour arriver à dissolution complète de l'urée à 125°C; on acidifie alors à pH 3,5 par de l'acide chlorhydrique et on laisse reposer 48 heures. Le produit cristallisé est alors recueilli, recristallisé dans l'eau, puis filtré et séché sous vide à température ambiante, $F = 220-221^{\circ}\text{C}$ ($F = 218^{\circ}\text{C}$).

Synthèse des Résines en Solutions Aqueuses

Les condensats étudiés en RMN (Fig. 8) ont été synthétisés en laboratoire. Leurs caractéristiques principales sont consignées dans le tableau III, où nous avons fait figurer:

1. Le matériau de départ pour la synthèse: F 30 et F 44 respectivement les solutions aqueuses de formol à 30% et 44%; F 55: formol 55% stabilisé à l'urée.

2. L'âge de la résine est le laps de temps écoulé depuis la fabrication jusqu'à l'opération de dessiccation.

3. Les différents rapports molaires formol/urée (R): A côté du rapport R à la condensation, nous avons fait figurer dans le tableau le R final, différent du R de condensation, soit en raison d'une post-addition d'urée (Tableau III, résines 3, 4, 5), soit par perte de formol à la concentration sous vide (résines 6 et 7).

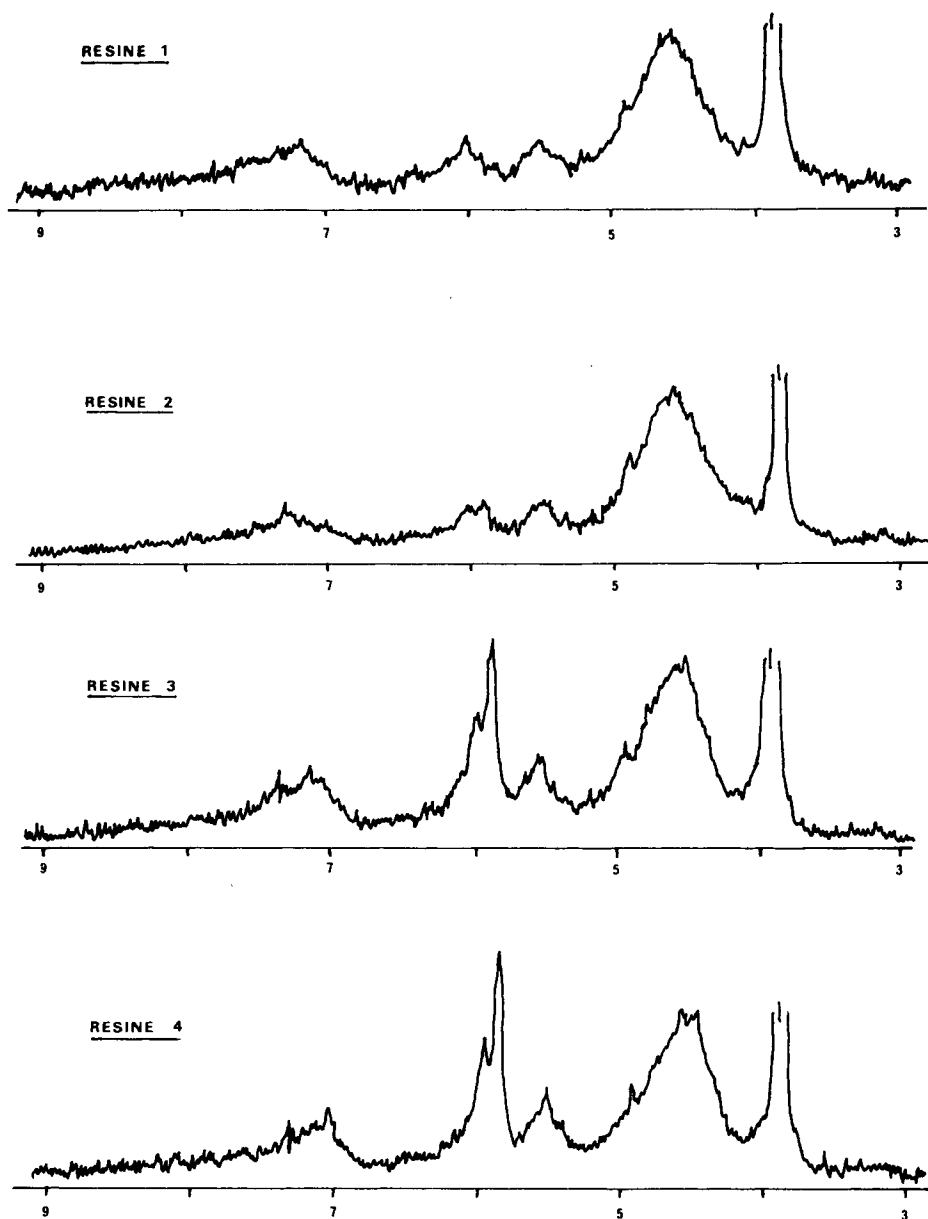


Fig. 8 (continued)

4. La viscosité, en poises à 20°C.

5. L'extrait sec (ES) ou taux de matières sèches de la résine, après 3 h à 120°C.

Synthèse d'une Résine Aqueuse au Formol 44% (résine 5). On met à réagir 21,2 moles de formol 44%, qu'on neutralise à pH 7,8–8,0 par de la soude, et 10 moles d'urée. On commence la phase de condensation à reflux à pH 5,0–5,2. Quand le mélange de 3 volumes de résine et de 6,9 volumes d'eau se trouble à 10°C, on neutralise aussitôt et refroidit à 50–55°C. On concentre

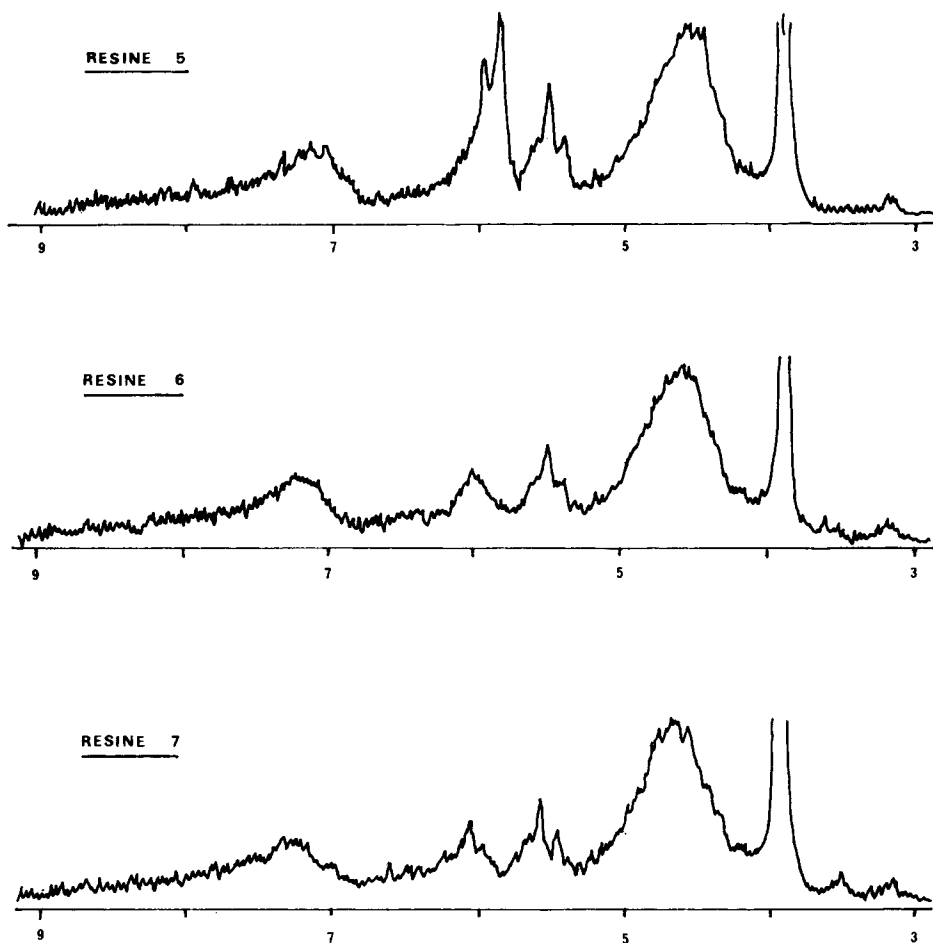


Fig. 8. Spectres de RMN des différentes résines étudiées.

alors sous vide à 50°C jusqu'à élimination de 22,8 moles d'eau pour atteindre un taux de matière sèche de l'ordre de 60–65%. La viscosité est de 11 poises à 20°C. On procède alors à la post-addition à température ambiante de 3,7 moles d'urée. La viscosité finale est de 7 poises, l'extrait sec (séché 3 h à 120°C) de 65,1%.

N.B.: Le fait de partir de formol concentré stabilisé à l'urée évite le plus souvent la phase de concentration.

Cryodessiccation

Cette opération, destinée à éliminer l'eau des résines sans les faire évoluer en condensation, repose sur le principe suivant: On congèle l'échantillon dans un premier temps, puis on le soumet à un vide poussé; l'eau congelée peut alors venir se sublimer sur une paroi froide.

Pratiquement, nous avons réalisé le montage représenté à la Figure 7, l'échantillon (1 g de résine brute dispersé dans 10 ml d'eau) est gelé dans le tube

à dessiccation par de l'azote liquide (la congélation doit être rapide et totale). Il est ensuite maintenu à une température de -15°C environ, située au-dessous du point de solidification commençante de l'échantillon (-7° , -10°C) . . . Le tube à sublimation est alors à son tour plongé dans l'azote liquide et un vide de 10^{-1} torr réalisé dans l'appareil: la glace se sublime et vient se déposer sur les parois du tube à sublimation.

On ne peut espérer enlever par cette méthode la totalité de l'eau d'association des résines, mais on peut obtenir un produit plus divisé, de teneur en eau inférieure à 5%, susceptible, après séchage complémentaire en présence de CaCl_2 et sous vide, d'être recueilli, broyé, solubilisé dans le DMSO D6, puis analysé par RMN.

La durée de l'opération, qui dépend de la nature de la résine utilisée—les condensats de rapport R élevé conduisent à des poudres blanches, les autres à des verres transparents—est en moyenne de 3 heures.

Conditions de Passage Des Spectres. On réalise au préalable une solution à 5% de chlorure de lithium dans l'hexadéutériodiméthylsulfoxyde.

Les échantillons cryodesséchés sont dissous à une concentration de 20% (poids/volume) dans cette solution, puis spectrographiés à 34°C .

Bibliographie

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H. F. Mark et N. G. Gaylord, Eds., Vol. 2, Wiley, New York, 1965, p. 1.
2. C. P. Vale et W. G. K. Taylor, *Aminoplastics*, Iliffe Books Ltd, London, 1964.
3. C. S. Marvel, J. R. Elliot, F. E. Boettner, et H. Yuska, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1681 (1946).
4. J. I. de Jong et J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 1027 (1953).
5. J. I. de Jong et J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 643 (1952).
6. J. I. de Jong et J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 661 (1952).
7. J. I. de Jong et J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 139 (1953).
8. W. Y. Lee, *Anal. Chem.*, **44**, 1284 (1972).
9. L. Path, *Adhäsion*, **5**, 174 (1970).
10. H. Staudinger et K. Wagner, *Makromol. Chem.*, **12**, 168 (1954).
11. H. Staudinger et K. Wagner, *Makromol. Chem.*, **15**, 75 (1955).
12. G. Zigeuner, *Fette Seifen*, **56**, 973 (1954).
13. G. Zigeuner, *Fette Seifen*, **57**, 14 (1955).
14. G. Zigeuner, *Fette Seifen*, **57**, 100 (1955).
15. H. J. Becher, *Ber.*, **89**, 1593 (1956).
16. H. J. Becher, *Ber.*, **89**, 1951 (1956).
17. H. J. Becher et F. Griffel, *Ber.*, **91**, 2026 (1958).
18. T. Uragamı et M. Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 2426 (1969).
19. S. M. Kambanis et R. C. Vasisht, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1911 (1971).
20. P. Lancelin, J. Champy, et G. Albert, *Méthodes Physiques d'Analyse*, (édité par le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Physiques d'Analyse GAMS) **7** (2), 170 (1971).
21. J. R. Dyer, *Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., p. 96.
22. H. Staudinger et K. Wagner, *Makromol. Chem.*, **11**, 79 (1953).
23. G. Champetier, *Chimie Macromoléculaire*, Vol. I, Hermann, Paris, 1970, p. 22.
24. J. W. Aldersley, V. M. R. Bertram, G. R. Harper, et B. P. Stark, *Brit. Polym. J.*, **1**, 101 (1969).
25. L. Forwood Beste et C. W. Stephens (to E. I. du Pont de Nemours) Ger. Patent, 1,107,399, (Feb. 28, 1958).
26. L. Forwood Beste et C. W. Stephens (to E. I. du Pont de Nemours and Co) U.S. Patent, 3,068,188, (Mar 27, 1957).

27. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H. F. Mark et N. G. Gaylord, Eds., Vol. 2, Wiley, New York, 1965, p. 55.
28. J. F. Blais, *Amino Resins*, Reinhold, New York, 1959, p. 37.
29. P. R. Steiner, *Forest Prod. J.*, **23**, 32 (1973).
30. J. F. Walker, *Formaldehyde*, Reinhold, New York, 1964, p 146 et 486.
31. A. I. Vogel, *Elementary Practical Organic Chemistry*, Part 3, Longmans Green, London, 1958, p. 652.
32. A. Einhorn et A. Hamburger, *Ber.*, **41**, 24 (1908).
33. A. I. Vogel, *Elementary Practical Organic Chemistry*, Part 3, Longmans Green, London, 1958, p. 835.

Received May 27, 1975

Revised July 2, 1975