EMULSIONES DE ESTIRENO CON ESTERES DE ACIDO METACRILICO COMO ENCOLANTES DE PAPELES

*Catalán Saravia, Rosa E., *Farías Navarrete, Sandra A.,
** Melo Sanhueza, Roberto.

RESUMEN

Formulaciones acrílicas emulsionadas son sistemas poliméricos de amplio uso como protectores de papeles, de textiles y adhesivos. Estos sistemas pueden estar formados por dos o más componentes acrílicos, de los cuales el estireno es un monómero insoluble en agua.

Látex carboxilados de estireno y ésteres acrílicos son de interés industrial, de variada composición y características.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron diferentes emulsiones copoliméricas formadas por estireno y el ácido metacrílico y el estireno con ésteres acrílicos de este ácido. La reacción de polimerización por emulsión se efectuó a 70°C usando una mezcla equimolar de los componentes, 1% en moles del emulsificante, 30 ml de agua destilada y 0,12% en moles de fosfato monohidrogeno de sodio. Como iniciador se empleó peroxodisulfato de potasio en concentraciones de 0.02, 0.064 y 0,15% en moles.

Los mejores rendimientos se obtuvieron a la concentración de 0.06% en moles de iniciador, con conversiones de 65% para el ácido y sobre 85% para los ésteres del ácido metacrílico. El tamaño de las partículas es uniforme y adecuado para una formulación emulsificante del copolímero.

Estas emulsiones se aplicaron sobre hojas de papel elaboradas con pulpa blanqueada y se evaluaron parámetros como: propiedades físico-mecánicas, estabilidad térmica y permeabilidad a gases.

* Departamento de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 3-C, Correo 3, Concepción CHILE.
**Laboratorio de Productos Forestales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Casilla 53-C, Concepción, CHILE.

INTRODUCCION

Emulsiones macromoleculares de monómeros acrílicos y el estireno son sistemas poliméricos utilizados como protectores de papeles, como adhesivos o ligantes para otorgar determinadas características al material celulósico (1-3). En la actualidad, sistemas de tres componentes acrílicos, de los cuales uno es soluble en agua, están siendo investigados (4).

Este trabajo se origina a partir de la necesidad de conocer el proceso de polimerización por emulsión, sistema de obtención de estos látex, de gran interés industrial y tecnológico. Para ello, se estudió la polimerización de sistemas copoliméricos formados por estireno y el ácido metacrílico o el estireno y un éster del mismo ácido, los cuales se diferencian en el largo de la cadena. Las formulaciones acrílicas de mejores propiedades se usaron como agentes encolantes de papeles, pulpa blanqueada kraft, y se evaluaron algunas propiedades como: propiedades físico-mecánicas, permeabilidad a gases, estabilidad térmica, uniformidad de distribución y blancura.

PARTE EXPERIMENTAL

1.- Copolimerizaciones por Emulsión y Proceso de Encolado.

Copolimerizaciones:

Los monómeros ácido metacrílico (AMA), metilmetacrilato (MMA), etilmetacrilato (EMA), butilmetacrilato (BMA) y estireno (E) fueron purificados y destilados a presión reducida, previo a la reacción de polimerización. Las reacciones se efectuaron a 70°C, usando: concentraciones de iniciador, $K_2S_2O_8$ entre $2x10^{-2}$ a $15x10^{-2}$ % en moles, a partir de una relación monomérica 1:1, diferentes concentraciones de emulsificante, laurilsulfato de sodio, 0.12% en moles de fosfato monohidrógeno de sodio, 30 ml de agua destilada y agitación constante durante diferentes tiempos de reacción (5,6). En la polimerización por emulsión se dispersa el monómero en un emulsificante y la polimerización se inicia con iniciadores solubles en agua. Se utilizó pulpa kraft blanqueada de eucaliptus globulus y pinus radiata para obtener suspensiones de pulpas (0.3% de consistencia). Se midió el pH de la suspensión, luego se adiciona la emulsión acrílica a la pulpa b.p.s., se agitó durante 10 minutos y se midió nuevamente el pH. Se fabricaron hojas con un gramaje aproximado de 60[g/m^2], en una formadora de laboratorio ZBTF con secado rápido de 3 minutos a 100°C para luego ser sometidas a un proceso de climatización y secado (23°C y 50% humedad relativa).

2.- Mediciones

* Pesos Moleculares (PM). Los pesos moleculares de los copolímeros y de la celulosa se determinaron mediante viscosimetría (7) usando diferentes solventes y temperaturas, dependiendo del copolímero.

* Termogravimetría: El comportamiento térmico de las resinas acrílicas y de los papeles encolados, se estudió en una termobalanza TGA-7, Perkin Elmer, en flujo de $N_2(g)$ entre 25 a 550°C, calentando las muestras a 10°C/min.

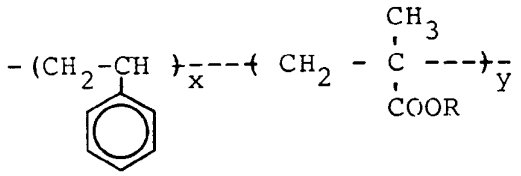
* Microscopía electrónica de barrido (SEM): Las fotomicrografías electrónicas de las emulsiones y de las resinas acrílicas se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido, AUTOSCAN U-1, previo metalizado de las muestras, con una película de oro, espesor 470A°.

* Propiedades físico-mecánicas y ópticas: La formación de las hojas y los ensayos físico-mecánicos se evaluaron según norma Tappi. La determinación de blancura se efectuó en un fotómetro fotoeléctrico de reflectancia, ELREPHO, ZEISS.

RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Emulsiones y Caracterización.

Las emulsiones acrílicas están formadas por dos unidades monoméricas: el estireno y el ácido metacrílico o un éster del ácido, las cuales presentan diferentes propiedades físicas y químicas dependiendo de la composición y peso molecular. Una representación general de estas emulsiones, atendiendo a su estructura es:



en que R puede ser:

R= H (AMA), CH_3 (MMA), CH_2CH_3 (EMA), $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (BMA).

Los sistemas E-co-MMA y E-co-EMA fueron los que presentaron las mejores propiedades como emulsiones en cuanto a rendimiento, contenido de sólido y tamaño de partículas. Para el sistema E-co-AMA se determinó que la cantidad de AMA que se incorpora a la resina formada es muy importante, ya que para una emulsión de relación 1,1:0,9 entre E y AMA se presentó un pH 3,5 que es muy ácido, por lo que deben tener una fracción menor de AMA.

Para caracterizar los copolímeros se precipitaron en solventes adecuados, se determinó rendimientos, se hizo análisis elemental, una evaluación de pesos moleculares y un estudio espectroscópico para los distintos sistemas estudiados. La tabla 1 muestra los rendimientos logrados a diferentes concentraciones de iniciador y

los pesos moleculares para los copolímeros obtenidos a $6.4x10^{-2}$% moles $K_2S_2O_8$.

Tabla 1. Rendimiento de los copolímeros a diferentes concentraciones de iniciador y peso molecular.

Sistema	Concentración de Iniciador[%mol] $2x10^{-2}$	$6.4x10^{-2}$	$1.5x10^{-2}$	$PMx10^{-4}$
E-co-AMA	52	65	66	50
E-co-MMA	89	98	80	180
E-co-EMA	97	79	91	26
E-co-BMA	18	68	76	190

En Fig. 1 se muestran los espectros infrarrojos de los copolímeros E-co-MMA, E-co-EMA y E-co-BMA, los cuales presentan las bandas características para los enlaces ésteres, la banda del -C=O a 1725-1700 cm^{-1}, enlaces C=C aromáticos en las regiones de 1625 cm a 1575 cm^{-1} y 1465-1440 cm^{-1} junto a vibraciones de tensión para enlaces CH_3, $-OCH_3$ y$(CH_2)_4$ en las zonas de 2975-2950 cm^{-1}, 2900-2880 cm^{-1} y 750-720 cm^{-1} respectivamente.

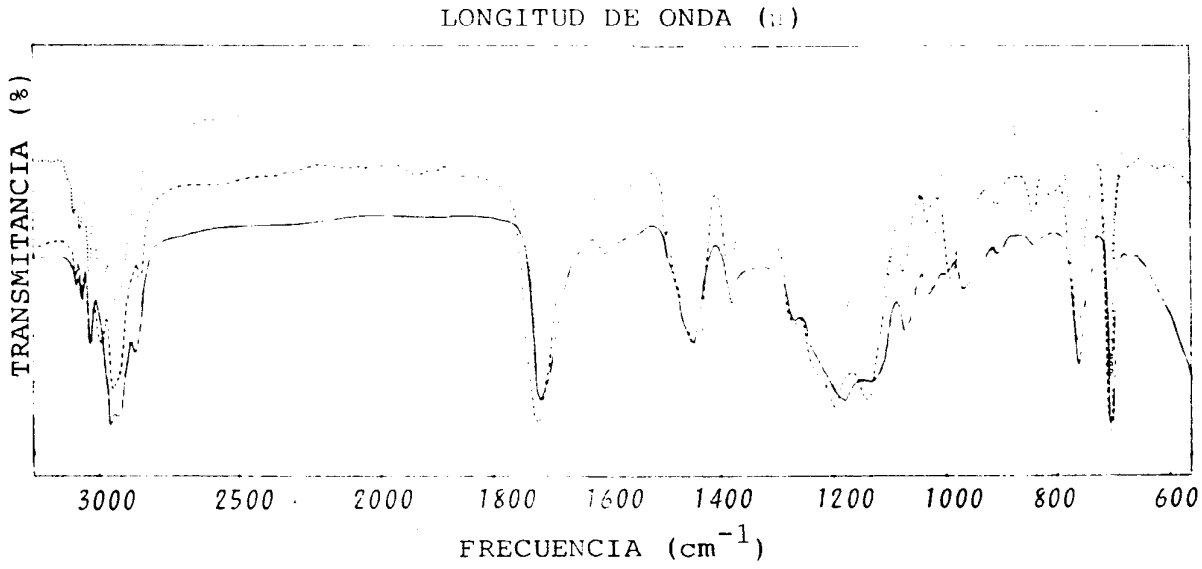


Fig.1 Espectro IR de copolímeros obtenidos por polimerización por Emulsión.
--- E-co-MMA .....E-co-EMA ———E-co-BMA

2.- Estudio Morfológico de las resinas.

Mediante microscopía electrónica de barrido se determinó que en todos los procesos de polimerización por emulsión se formaron microesferas (Fig. 2) característica de formulaciones de látex acrílicos. En algunos sistemas se observaron agrupaciones de partículas originando morfologías distintas a las regulares (Fig. 2a). Para el sistema E-co-MMA se determinó un tamaño de partícula de 0.14μ a los 10 minutos de reacción y las partículas del sistema E-co-EMA tenían el mismo diámetro a los 100 minutos.

En emulsiones de E-co-BMA se presentó una distribución bimodal de la población de las partículas, cuyos promedios fueron 17.6 nm y 35,3nm en una muestra tomada a los 100 minutos de reacción (Fig. 2d). Además el tamaño de las partículas es función de la concentración del iniciador de la reacción de polimerización, el cual se incrementó desde 0.20 a 0.70μ al aumentar la cantidad de $K_2S_2O_8$, para un mismo tiempo de reacción.

Emulsiones de E-co-MMA son de interés tecnológico en la industria de pinturas y papelería (8-9) motivo por el cual se estudió este sistema a diferentes tiempos de polimerización, entre 5 a 100 minutos, determinándose que el tamaño de las partículas aumenta con el tiempo de polimerización hasta un determinado diámetro, a la vez que se ve un incremento en la población de las partículas. Sin embargo, es importante destacar que para tiempos prolongados de reacción, se producen resinas acrílicas de mayor peso molecular que no se comportan como emulsiones con características para encolar o recubrir superficies (10). En otros casos, como E-co-BMA la naturaleza misma de los constituyentes lleva a productos poco adecuados para el fin propuesto.

3.- Comportamiento Térmico.

Se estudió el comportamiento térmico de los copolímeros formados por E y los ésteres del ácido metacrílico entre 25 a 550°C, obteniéndose curvas de pirólisis como las mostradas en Fig. 3, en la cual se observan las pérdidas de masa del producto a diferentes temperaturas, presentándose la mayor velocidad de degradación a los 420°C aproximadamente.

La curva de degradación del copolímero formado por E y AMA, mostró dos procesos degradativos uno a los 205°C y el otro a los 430°C comportándose como un copolímero en bloque, comportamiento semejante se ha reportado para estos sistemas entre E y AMA (11,12).

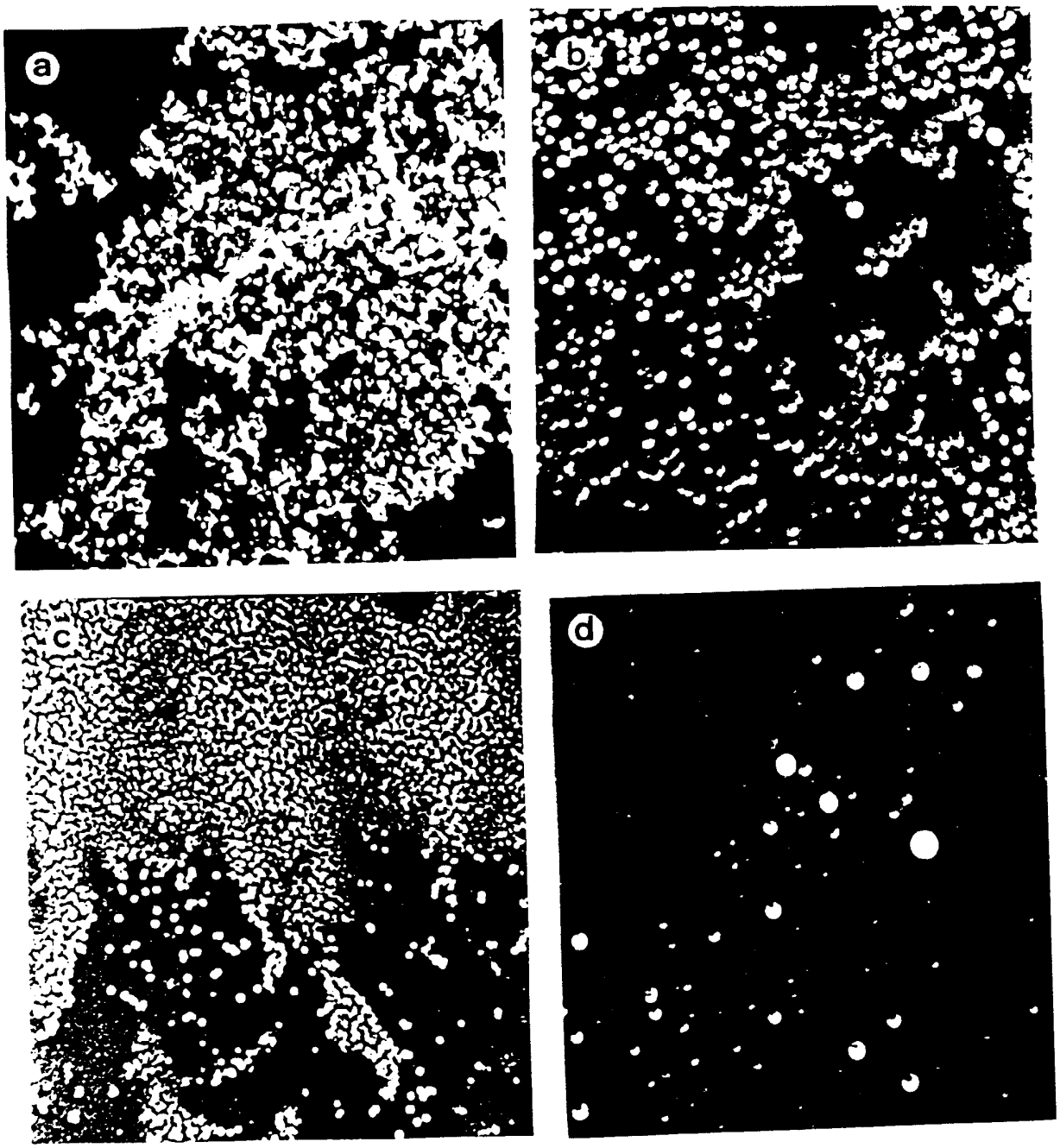


Fig. 2 Microesferas de Emulsiones de Estireno co-ésteres de ácido metacrílico.
a) E-co-AMA (10000x) b) E-co-MMA (15000x)
c) E-co-EMA (10000x) d) E-co-BMA (5000x)

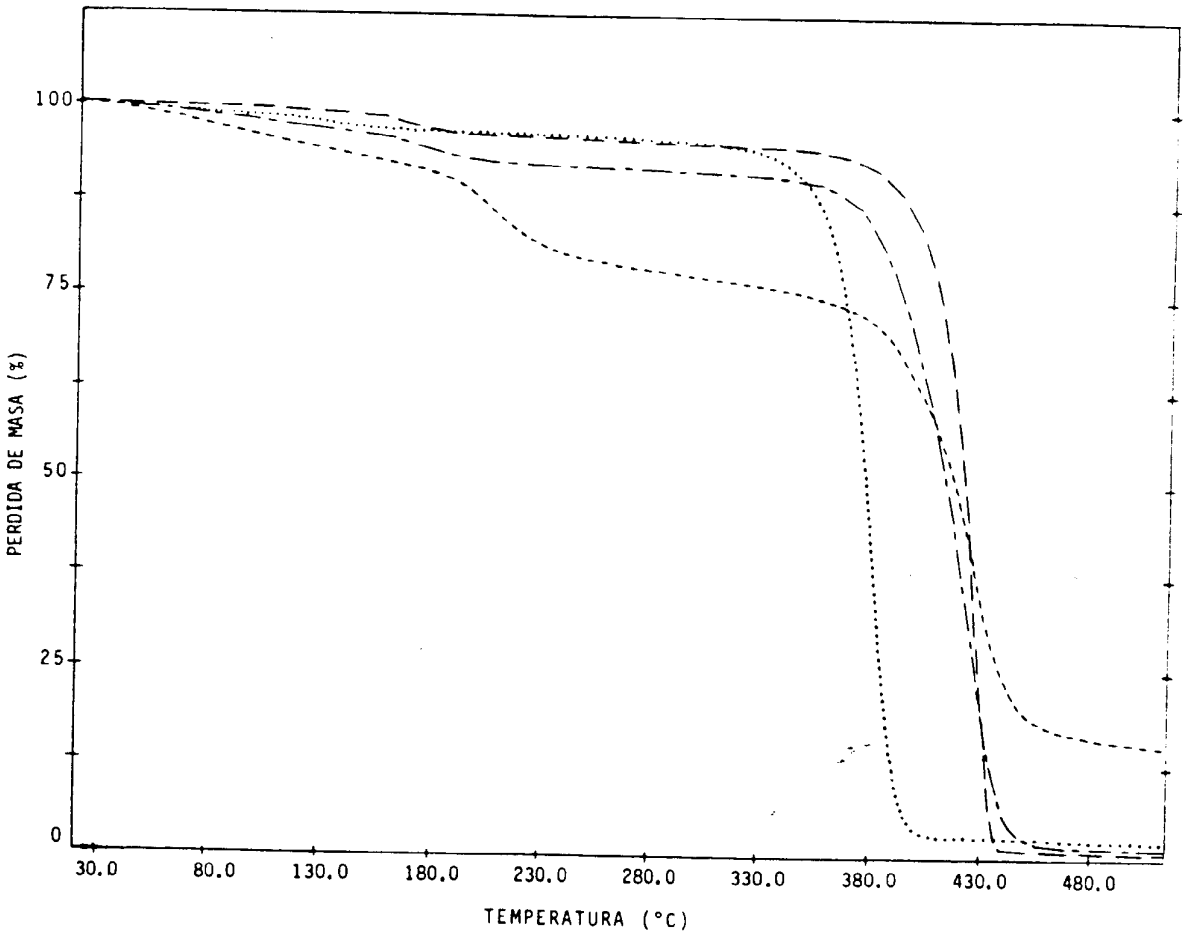


Fig.3.- Termogramas de Copolímeros Acrílicos

----- E-co-AMA ..... E-co-MMA
——— E-co-EMA .—.—. E-co-BMA

4.- Propiedades de Papeles Encolados con Emulsiones.

El encolado en masa de papeles se estudió empleando dos emulsiones: una formada por E y AMA en relación 1:2.3, con un 12% sólidos, pH 3,5 y diámetro de partícula 0.14μ (PM=30.000). La otra emulsión está constituida por E y MMA en proporción 1:1.9, 25% sólidos, pH 5.5 y partículas de 0.25μ (PM=940.000).

Se empleó pulpas blanqueadas de pinus radiata y eucaliptus globulus y una mezcla de pulpas, las cuales fueron tratadas con un 5, 10 y 20% del encolante, a temperatura ambiente. Para estudiar el efecto del encolante sobre el papel se evaluaron propiedades como: propiedades físico-mecánicas, permeabilidad a gases, blancura y comportamiento térmico. Las PFM se incrementaron en porcentajes variables, siendo el índice de rasgado, la porosidad y la densidad, las propiedades más afectadas por la presencia del polímero sintético (Tabla 2). Al tratar los papeles con E-co-AMA se presentó una caída en el índice de tensión, al tener la hoja una estructura menos compacta. La emulsión E-co-MMA se comportó mejor sobre el papel, siendo mayor el

Tabla 2: Propiedades Físico-Mecánicas, Permeabilidad a gases y Blancura de Papeles Encolados en masa con Emulsiones.

Muestra →	Pinus Radiata			Eucaliptus Globulus		
↓Propiedad	0	E-co-AMA 10%	E-co-MMA 10%	0	E-co-AMA 10%	E-co-MMA 10%
Gramaje [g/m^2]	0.1	64	65	63	63	66
Espesor [$mmx10^2$]	13.8	13.8	13.6	13.2	13.5	12.7
Densidad [g/cm^3]	0.44	0.46	0.48	0.48	0.47	0.53
Volumen Específico [cm^3/g]	2.30	2.20	2.10	2.10	2.15	1.90
Indice de Explosión [$KPam^2/g$]	1.30	1.70	2.0	1.60	1.10	1.70
Indice de Rasgado [mNm^2/g]	8.60	11.2	16.5	7.0	14.0	17
Indice de Tensión [Nm/g]	11.8	11.0	8.40	11.1	8.0	17.5
Porosidad [seg/100cc]	0.3	0.4	0.3	0.80	0.90	0.8
Tersura [seg/50cc]	1.5	5	8.	2.50	4	9
Blancura [%]	76	83	75	72	82	76

Tabla 3: Ensayos físico-mecánicos y Permeabilidad a gases de Papeles formados por mezclas de Pulpas Blanqueadas y encolados con E-co-MMA.

	Pinus	Eucaliptus	Mezcla* 70P:15PR:15ER	5% E-co-MMA (b.p.s.) Pinus	Eucaliptus	Mezcla
Gramaje [g/m^2]	61	63	62	64	63	62
Espesor [$mmx10^2$]	13.8	13.2	11.6	13	13.5	11.4
Densidad [g/cm^3]	0.44	0.48	0.53	0.49	0.47	0.55
Volumen Específico [cm^3/g]	2.30	2.10	1.9	2.03	2.13	1.82
Indice de Tensión [Nm/g]	11.8	11.1	31	12.2	7.8	34
Indice de Explosión [$KPam^2/g$]	1.3	1.60	3.2	1.80	1.1	3.5
Indice de Rasgado [mNm^2/g]	8.6	7.0	12.8	10.2	14	16
Porosidad [seg/100cc]	0.3	0.80	1.30	0.40	0.90	1.20
Tersura [seg/50cc]	1.5	2.50	7	6.4	4	8

* 70% sin refinar, 15% Refinado (30°SR)

efecto en pulpas de eucaliptus y en mezclas de pulpas blanqueadas (Tabla 3), observándose además una mejoría en las propiedades estructurales de la hoja y en la resistencia al agua, aunque los valores de Cobb son bajos.

También se estudió el efecto de soluciones de la resina acrílica formada por E-AMA y E-MMA con las PFM de papeles blanqueados, detectándose que a través de este proceso los acrílicos se distribuyen en forma más uniforme sobre la superficie del papel y además influyen en las PFM, permeabilidad a gases y blancura (13).

Al estudiar el comportamiento térmico de los papeles encolados y de la interpretación de las curvas de pirólisis se determinó un incremento de la estabilidad térmica del papel frente al de referencia. Así, un papel de pinus radiata encolado con 10% de E-co-MMA presentó una degradación del 75% a los 550°C, menor combustibilidad, con una energía de activación para la pirólisis de 42Kcal/mol frente a 33 Kcal/mol en papeles sin tratamiento. Con respecto, a papeles de eucaliptus globulus encolados con un 40% de E-co-AMA se obtuvo una degradación de 65% y una energía de activación de 46 Kcal/mol.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó la estructura y textura del papel con encolante. Las fibras están recubiertas con una película acrílica (Fig. 4) la cual se degrada por exposición al haz electrónico sobre 45 segundos y a resoluciones del orden de 8000x, cuando el encolante fue E-co-MMA

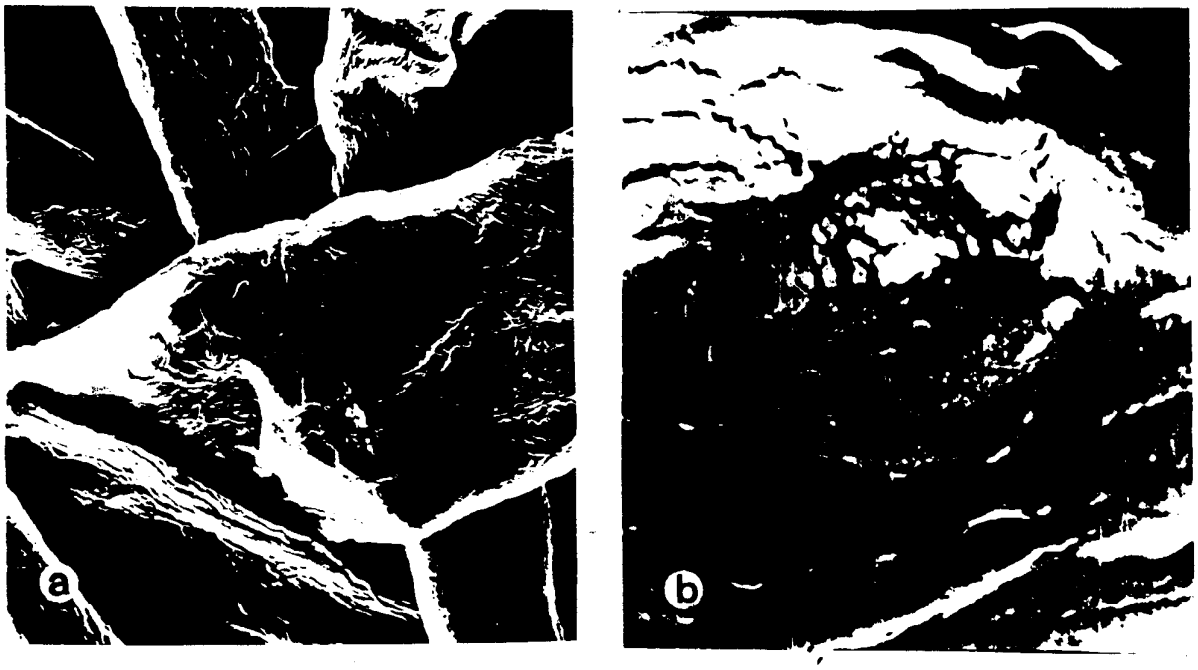


Fig. 4: Fotomicrografías electrónicas (SEM) de Papeles.
a) Superficie de fibra de pino, 10% E-co-MMA (800x)
b) Degradación de la película (8000x)

Comportamientos semejantes se han informado para otros polímeros (14,15).

Basándose en los resultados de esta investigación, puede afirmarse que los sistemas de emulsiones copoliméricas son formulaciones adecuadas para ser utilizadas como encolantes. Pero deben tener ciertas propiedades como: determinada composición, pH, tamaño de partícula, contenido de sólidos, densidad, peso molecular y otros componentes que faciliten la fijación a la matriz celulósica y otorgar las propiedades y características deseadas para el material celulósico, producto de las interacciones físicas y químicas de los sistemas macromoleculares en contacto.

Agradecimientos:

Se agradece a la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo (Proyecto N°20.13.83).

Bibliografía

1. Chung, F.H.: J. Appl.Polym.Sci. Vol.42, 1319 (1991).
2. Dabroski, W.: Tappi Journal Vol. 97(8), 95 (1990).
3. Wen, Shao, Yin Xiaonan and Stevenson, William: J.Appl.Plym. Sci. 42, 1399 (1991).
4. Kim, J.H., Chainey, M., EL.Aasser, M.S. and Vanderhoff, J.W.: J.Appl.Polym.Sci. Part A Polym.Chem. 30, 171 (1992).
5. Braun, D., Cherdron, J., Kern, W.: Techniques of Polymer Syntheses and Characterization. Ed. Wiley.Interscience, New York (1971).
6. Collins, E.A., Bares J. and Billmeyer, F.W., Experiments in Polymer Science. Wiley-Interscience Publication (1973).
7. Brandrup J. and Immergut, E.H.: Polymer Handbook. 3rd.ed. John Wiley and Sons (1989).
8. Zou, D., Sun. L., Aklonis, J.J. and Salovey, R.: J.Appl. Polym.Sci. Part A: Polym.Chem. 30, 1463 (1992).
9. Marcel, S.M.m Tennenbaum, M. and Gottlieb, H.E.: J. Polym. Sci. Part A Polym.Chem. Vol.30, 1499 (1992).
10. Ping-Lin Kuo and Ta-Cheng Chang: J. Appl.Polym.Sci.Vol.44, 869 (1992).
11. Ramireddy, C., Tuzar, Z., Procházka, K., Webber, S.E. and Munk, P.: Macromolecules 25, 2541 (1992).
12. Cheng, C.M., Vanderhoff, J.W. and EL-Aasser, M.S.: J. Polym. Sci. Part A, Polym.Chem. Vol.30, 245 (1992).
13. Catalán, R., Melo, R., Angne, U.: Efecto de Copolímeros de Acido Metacrílico y estireno sobre Pulpas Blanqueadas. XIX Jornadas Chilenas de Química, 25-29 Noviembre 1991. Libro de Resúmenes pág. 122
14. Catalán, R., Melo, R. and Farías, S: Bol.Soc.Chil.Quím. Vol. 37, 219 (1992).
15. Catalán S., Rosa., Melo, S., Roberto, Angne, Ursula: Emulsion Copolymerization Studies of Styrene with methacrylic acid and methylmethacrylate as paper coatings. V International Mwcromolecular Colloquium, Gramado, Brazil, September 20-24 (1992) Libro de Resúmenes pág. 100-101.