Estudio de Poli(4-Vinilpiridina-co-Estireno) como Impregnante de Papeles.

*Catalán Saravia, Rosa E., **Melo Sanhueza, Roberto

Combinaciones de resinas aniónicas y catiónicas se usan como agentes de resistencia en seco y húmedo, durante el proceso de fabricación del papel.

En este trabajo se estudió el copolímero formado por un monómero básico, 4-vinilpiridina y el estireno como agente encolan te de papeles elaborados con pulpas blanqueadas de pinus radia ta y eucaliptus globulus, proceso kraft. Se confeccionaron ho jas de papel y se las trató con una solución del polímero en diferentes solventes, a temperatura ambiente, en un sistema cerrado durante 30 minutos.

Se estudiaron las propiedades físico-mecánicas, permeabilidad a gases, blancura, estabilidad térmica y retención del polímero, Poli(4-Vinilpiridina-co-estireno), PVPS de las hojas de papel.

Las propiedades mecánicas más afectadas fueron la tensión, el rasgado y la porosidad de los papeles, dependiendo del solvente del polímero. En cuanto a la estabilidad térmica, ésta no es afectada por la presencia del polímero sintético, aunque cambian las propiedades superficiales del papel.

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

Universidad de Concepción, Casilla 53-C, Concepción.

INTRODUCCION

La utilización de agentes químicos en el proceso de elaboración del papel involucra una serie compleja de fenómenos físicos y químicos (1-3) que están influenciados por una variedad de factores.

La aplicación superficial tiene por objeto proteger el papel con una película fina que permita darle una suavidad tal que al escribir se deslice suavemente la pluma sin tomar fibra. Además, comunica una serie de propiedades superficiales, tales como: lisura, impermeabilización, impresión y erosión.

En este trabajo se ensayó como agente impregnante de papeles una resina sintética, la poli(4-vinilpiridina-co-estireno). Para evaluar su efecto se estudiaron las propiedades como: retención del polímero, propiedades físico-mecánicas, estabilidad térmica y permeabilidad a gases de los papeles.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y Proceso de Adhesión.

* Poli(4-vinilpiridina-co-estirneo), (PVPS), comercial (Aldrich), 10% estireno, 5,2% de nitrógeno (método Kjeldahl, de peso molecular 6x10⁴ a 1,2x10⁵ se empleó como aditivo superficial de hojas de papel confeccionadas con pulpa kraft blanqueada de pinus radiata y eucaliptus globulus. Se prepararon soluciones de PVPS al 0.2% en peso en diferentes solventes. metanol, etanol y cloroformo y se les agregaron las hojas de papel durante 30 minutos, a temperatura ambiente y en cámara cerrada. Después de un proceso de secado y climatización se determinó la masa y el contenido de nitrógeno de los papeles.

Mediciones.

* La confección de hojas de papel (consistencia 0.3%) y la medición de las propiedades físico-mecánicas (PFM) se efectuaron según Normas Tappi.

La determinación de blancura se efectuó en un fotómetro fotoeléctrico de reflectancia, ELREPHO, ZEISS.

- * El estudio termogravimétrico se realizó en una termobalanza TGA-7, Perkin Elmer, entre 25 y 550°C, en atmósfera de nitrógeno gaseoso, calentando las muestras a 10°C/min.
- * Fotomicrografías electrónicas se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo AUTOSCAN U-1, previo metalizado de las muestras para tener películas de un espesor 470A°.

RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Retención de PVPS por celulosa.

La resina sintética poli(4-vinilpiridina-co-estireno), PVPS presenta en su estructura molecular dos monómeros que individualmente como homopolímeros se han utilizado como aditivos en los procesos de elaboración del capel (4-6).

$$(CH_2 - CH -)_{\overline{x}} - (CH_2 - CH)_{\overline{y}}$$

La fijación y retención de polímeros por superficies es un proceso complejo y en el que participan diversos tipos de enlaces, fuerzas de enlace, atendiendo a la naturaleza y estructura química de las matrices poliméricas. En este caso, la celulosa retiene una monocapa de PVPS alcanzándose la saturación del polímero natural a diferentes dosis del polímero sintético, dependiendo de las características del solvente, temperatura y tipo de pulpa. La mayor retención fue de 2,5% para la pulpa blanquea da de pinus al emplear como solvente al cloroformo, solvente de menor constante dieléctrica que el etanol y metanol. Los papeles de pulpa de eucaliptus mostraron un 0.8% de retención, aproximadamente en ambos solventes.

El tiempo de contacto fibra natural-agente debe ser tal que se alcance el equilibrio de adsorción entre el polímero y la célulosa. En general, tiempos de contacto superiores a 15 minutos aseguran que se alcanza el equilibrio de adsorción. (6).

2.- Propiedades Físico-mecánicas, Permeabilidad a gases y blan-

Las PFM estudiadas fueron densidad, índice de tensión, índice de explosión e índice de rasgado (Tabla 1). La densidad de los papeles tratados con PVPS no fue influenciada en forma notoria, aunque se produce una compactación de la hoja al depositarse el polímero. Las propiedades mecánicas de índices de tensión, explosión y rasgado aumentaron en porcentajes variables, siendo la tensión y el rasgado las propiedades más modificadas en relación a las muestras sin tratamiento. La explicación para el reforzamiento de estas características de la hoja estaría en una mayor ordenación de las fibras celulósicas y en interacciones físicoquímicas de ambos polímeros, como también por el efecto del solvente, puesto que los mayores incrementos se presentaron al emplear alcohol etílico y metanol, solventes que poseen una mayor constante dieléctrica que el cloroformo.

La porosidad y tersura son propiedades que se relacionan con las características estructurales del papel, presentándose las hojas de mayor lisura al fijar PVPS desde cloroformo. Aunque, se debe señalar que cuando la distribución no es homogénea, la hoja pierde tersura y se hace más rugosa.

Con respecto a la blancura ésta se modifica en porcentajes bajos en ambos tipos de papeles, y responden a la impresión con tinta mejor que el papel de referencia.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudió la morfología del PVPS, el cual es un polímero que se presenta como esfera (Fig.1) de alta resistencia a la acción del haz electrónico. Además, se detecta que PVPS se deposita sobre las fibras celulósicas formando una película o entre las fibras, observándose en algunos casos una especie de red. Además, se puede detectar la distribución del polímero sintético sobre los diversos tipos de fibra, atendiendo a la dosificación del PVPS y al solvente usado (Fig.2).

3.- Estudio Termogravimétrico.

El comportamiento térmico de PVPS y de papeles se estudió calentando las muestras entre 25 y $500\,^{\circ}$ C en atmósfera de $N_2(g)$, registrándose las pérdidas de masa a las diferentes temperaturas, según muestran los termogramas (Fig. 3).

La máxima velocidad de degradación de PVPS se alcanza a los 394°C, obteniéndose una degradación total a los 430°C. Estos valores se modifican dependiendo del contenido de estireno, peso molecular y humedad del polímero. En cuanto a la estabilidad térmica de los papeles: el papel de referencia presenta la máxima degradación a 330°C, alcanzando un remanente de 10% a los 550°C. El papel tratado con PVPS en etanol logró la máxima degradación a 335°C, con FVPS en metanol a 375°C y con PVPS en cloroformo a 333°C para muestras de papel blanqueado, fibra kraft de pinus radiata. Todas las muestras tratadas se descomponen hasta un remanente carbonado del orden del 15% con respecto a la muestra seca.

Similar comportamiento fue detectado mediante microscopía electrónica de barrido, ya que el papel impregnado con PVPS en metanol presentó una mayor estabilidad o resistencia (Fig.1-d) al haz electrónico. La pirólisis de las muestras de papel fue análoga a la reportada para materiales celulósicos en bibliografía (7,8).

Por el trabajo realizado, se desprende que la PVPS influye sobre las propiedades del papel al interactuar con la celulosa, pero se requieren otros ensayos para dilucidar mejor el efecto.

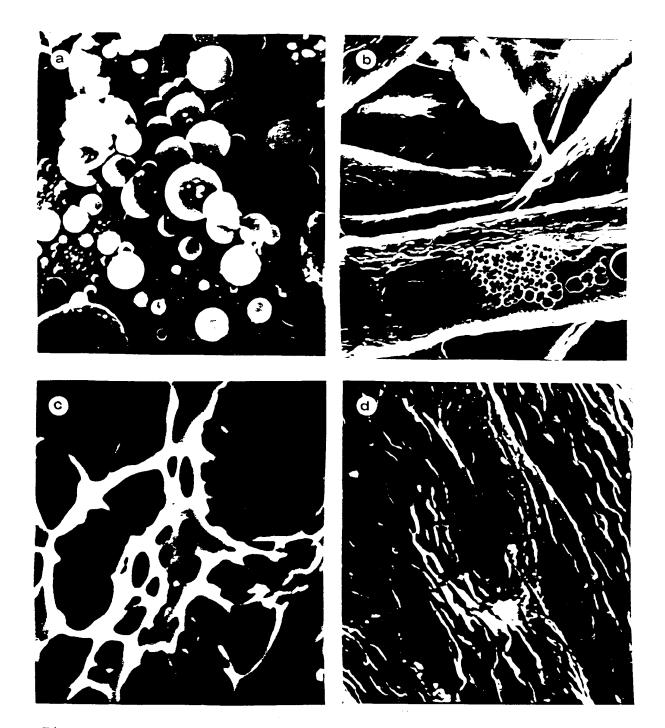


Fig. 1. Fotomicrografías Electrónicas (SEM) del polímero Poli(4-Vinilpiridina-co-Estireno). (PVPS).

- a) Morfología típica del polímero sólido (2200x) b) Depósito del polímero sobre fibra larga (1200x)

- c) Red de PVPS entre fibras (6000x) d) Degradación de una fibra tratada con PVPS en Metanol (4000x)



Fig. 2. Fotomicrografías Electrónicas de Papeles tratados con PVPS.

- a) fibra de pinus, 0.5% retención en etanol (2000x) b) fibra de pinus, 2.5% retención en cloroformo (1200x) c) fibra de eucaliptus, 0.9% retención en etanol (1200x) d) fibra de eucaliptus, 0.7% retención en cloroformo (1200x)

Propiedades físico-mecánicas, permeabilidad a gases y Blancura de Papeles impregnado con soluciones de PVPS. Tabla 1.

Muestra		Pinus Radiata	liata	Eucal	Eucaliptus Globulus	ulus
ropiedaes	0	etanol	cloroformo	0	etanol	cloroformo
$Gramaje [g/m^2]$	61.0	57.0	58.0	0.09	0.69	67.0
Espesor $[\max_{10}^{-2}]$	13.8	11.2	14.5	12.2	13.9	13.3
Volumen Específico[cm ³ /g]	2.2	1.96	2.40	2.03	2.01	1.99
Indice de Tensión [Nm/g]	11.5	20.6	15.4	8.6	21.4	14.1
Indice de Explosión [KPam ² /g]	1.4	5.0	4.0	1.6	4.0	3.5
Indice de Rasgado [mNm ² /g]	9.8	14.0	13.0	18.0	23.0	14.0
Porosidad [seg/100c]	0.4	9.0	0.8	6.0	1.2	0.8
Tersura [seg/50cc]	5.8	6.9	9.5	3.6	3.9	5.4
Blancura[8]	81.0	86.0	85.0	7.5	80.0	78.0
% Retención	I	0.5	2.5	ı	6.0	0.7

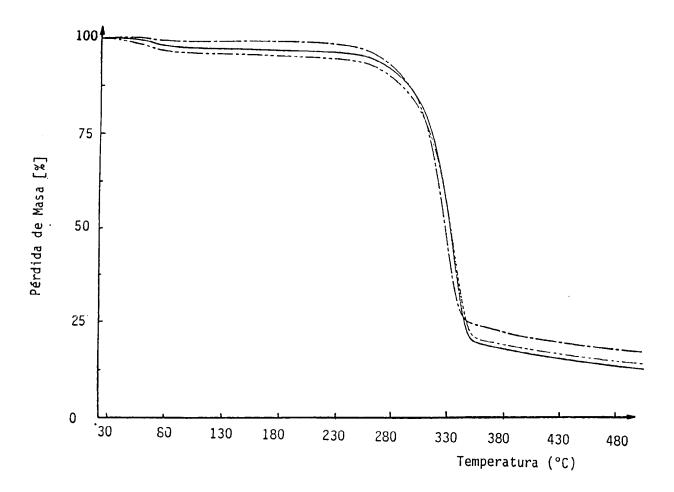


Fig. 3.- Termogramas de Papeles.

---- Papel sin tratamiento.

Papel, 0.5% retención en etanol.

Papel, 2.5% retención en cloroformo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al apoyo de la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción. (Proyecto P.I. 93.24.03-1).

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chung, F.: J. Appl. Polym. Sci. 42, 1319 (1991).
- 2.- Abril González, A., Hernández Castro, A.. Inv. y Téc. del Papel 84, 269 (1985).
- 3.- Mckenzie, A.W.: Appita, 37 (7), 580 (1984).
- 4.- Wagberg, L., Lindström, T.: Nordic Pulp and Paper Research Journal 4, 152 (1987).
- 5.- Grant, J.: Manual sobre la fabricación de Pulpa y Papel. Editorial Continental, México (1971).
- 6.- Catalán, R., Melo, R., Rivas, B.L., and Angne, U.:
 "Acrylic Polymers as Paper Adhesive". V Polymer Seminar
 Brasil-Chile, Procceding, 272 (1986).
- 7.- Bertran, M.S., Dale, B.C.: J. Appl. Polym. Sci. <u>32</u>, 4241 (1986).
- 8.- Catalán, R., Melo, R., Farías, S.: Bol. Soc. Chil. Quím. 37, 219 (1992).