

EFFECTO DE EMULSIONES ACRILICAS EN PAPELES

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

RESUMEN

Resinas macromoleculares de muy variada composición y origen se utilizan en los procesos de encolado de papeles, para lograr determinadas propiedades o mejorar otras características del material celulósico.

Se sintetizaron y caracterizaron resinas acrílicas mediante una polimerización por emulsión, con el propósito de obtener una formulación de la resina, sistema emulsificante acuoso, de aplicación más apropiada a la superficie de los papeles.

Con pulpas kraft blanqueadas provenientes del proceso industrial, de pinus radiata y eucaliptus globulus se hicieron hojas de papel a las cuales se les agregó emulsiones acrílicas de 5 y 10% (b.p.s) en base a peso de pulpa seca. Luego, se evaluaron propiedades físico-mecánicas, permeabilidad a gases y blancura

Por los resultados obtenidos se determinó que la incorporación de la resina acrílica incrementa las propiedades físico-mecánicas, afecta las propiedades estructurales y superficiales del papel, como también la estabilidad térmica y combustibilidad del papel.

* Polímeros, Depto. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Concepción, Casilla 3-C, Concepción.

**Laboratorio de Productos Forestales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Casilla 53-C, Concepción.

INTRODUCCION

Aditivos macromoleculares de variada constitución, composición y propiedades físicas y químicas se han utilizado en el encolado de papeles y como adhesivos oligantes (1-3) con el objeto de lograr determinadas propiedades o beneficios para el papel. En general, estas macromoléculas se emplean para reforzar enlaces interfibrilares o para unir las fibras con elementos que sirven para retener las cargas minerales sobre la superficie del papel (4,5).

En este trabajo, se sintetizaron copolímeros mediante polimerización por emulsión para obtener formulaciones poliméricas de más fácil aplicación al material celulósico. Previo, a la formación de la hoja de papel se adicionó la emulsión acrílica en un proceso de encolado en masa. Para evaluar el efecto sobre el papel se determinaron algunas propiedades como: ensayos físico-mecánicos, comportamiento térmico, blancura, etc..

Materiales y Proceso de Encolado.

Copolímeros acrílicos entre estireno-metilmetacrilato (E-MMA) y estireno-ácido metacrílico (E-AMA) fueron sintetizados mediante polimerización por emulsión (6,7), con el propósito de obtener emulsiones acrílicas. En la polimerización por emulsión se dispersa el monómero o los monómeros con un emulsificante (lauril sulfato sódico) en la fase acuosa y la polimerización se inicia con iniciadores (persulfato de potasio) solubles en agua. La mezcla inicial de reacción se formó en una proporción 2:1 entre comonómeros y el estireno.

Previamente, los copolímeros se prepararon vía polimerización radical (8), usando azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador a 60°C, luego se emplearon como agentes macromoleculares impregnantes de papeles, disueltos en solventes apropiados.

Se utilizó pulpa kraft blanqueada de eucaliptus globulus y pinus radiata sin refinar para obtener suspensiones de pulpas (0.3% de consistencia). Se midió el pH de la suspensión, luego se adicionó la emulsión acrílica a la pulpa, 5 y 10% b.p.s., se agitó durante 10 minutos y se midió nuevamente el pH. Se fabricaron hojas con un gramaje aproximado de 65 [g/m²], en una formadora de laboratorio ZBTF con secado rápido durante 5 minutos a 100°C para luego ser sometidos a un proceso de climatización (23°C y 50% de humedad relativa).

Mediciones

Evaluación de las propiedades físico mecánicas de las hojas (PFM), según Normas Tappi.

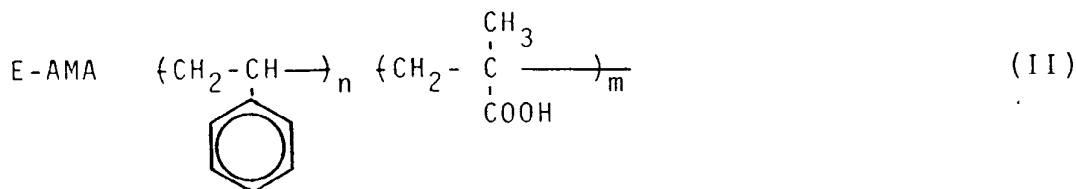
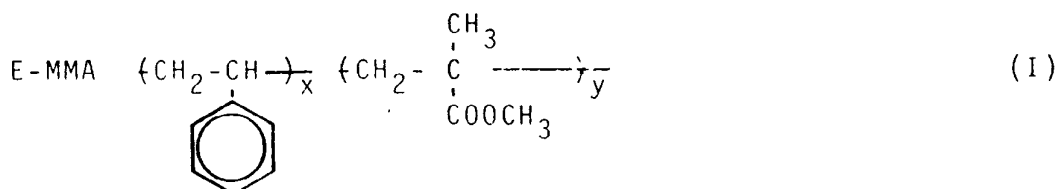
- * Pesos Moleculares de la pulpa blanqueada se determinaron por el método viscosimétrico a 25°C usando CuEN como solvente de celulosa y para los copolímeros acrílicos se emplearon metil-etilcetona (25°C) y acetona (20°C).
- * La determinación de la blancura se efectuó en un fotómetro fotoeléctrico de reflectancia ELRE PHO, ZEISS.
- * El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza TGS-1, Perkin Elmer, en atmósfera de N₂(g) a diferentes velocidades de calentamiento.
- * Las micrografías electrónicas se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido, AUTOSCAN U-1, previo sombreado con una película de oro, de espesor aproximado de 470A°.

RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Obtención de Emulsiones Acrílicas.

La síntesis de productos poliméricos vía polimerización por emulsión es de interés industrial por varias razones, entre las que destacan facilidad de aplicación, incorporación de colorantes, re_utentores y estabilizadores, costo.

Las emulsiones acrílicas empleadas están formadas por dos unidades monoméricas: estireno-metilmetacrilato (I) y estireno-ácido metacrílico (II) las cuales presentan diferentes propiedades físicas y químicas dependiendo de la composición y peso molecular, cuya estructura general es



En la tabla 1 se muestran la composición comonomérica de los copolímeros obtenidos a partir de datos de análisis obtenidos a partir de datos de análisis elemental, el peso molecular, la densidad de la emulsión y el contenido de sólidos.

Tabla 1. Relación monomérica, pesos moleculares, pH, densidad y contenido de sólidos de los copolímeros.

Muestra	Composición	P.Molecular $\times 10^{-4}$	densidad g/cm	pH	% sólidos
E ₁	E-MMA 1:1	94	1.03	5,5	24
E ₂	E-AMA 1.1:0.9	30	1.10	3,5	12

Al agregar la emulsión acrílica E₁ a la pulpa acuosa de pinus radiata (PM=1.5x10⁵) ésta cambió su pH de 5,5 a 4,5 y la de eucaliptus (PM=2x10⁵) varió de pH 5,5 a 4,5 en suspensiones acuosas de 0.3% de consistencia.

2.- Propiedades físico mecánicas, permeabilidad a gases y ópticas.

Las PFM estudiadas fueron densidad, volumen específico, índice de tensión, rasgado e índice de explosión (Tabla 2). La densidad de los papeles con emulsión de estireno-metilmetacrilato aumentaron en relación a los papeles sin tratamiento en porcentajes del orden de 10% para pinus y 50% para eucaliptus en hojas de gramaje semejante a consecuencia de la incorporación del copolímero sintético, produciéndose un engrosamiento de las fibras celulósicas. Este reforzamiento fue mayor en papeles de eucaliptus que en los de pinus, ambas obtenidas mediante pulpage kraft.

En general las propiedades mecánicas de índices de explosión, rasgado y tensión fueron incrementadas moderadamente al incorporar el polímero, siendo el rasgado y la tensión las propiedades más afectadas en ambos tipos de papeles teniendo un gramaje semejante. En papeles confeccionados con pinus radiata y al tratarlos con un 10% de E-MMA con respecto a pulpa seca (b.p.s.) se observó una caída en el índice de tensión, al tener la hoja una estructura menos compacta. En papeles de eucaliptus de gramaje 65±2 [g/m²] se presentó un mayor incremento en los índices de tensión y rasgado, observándose además una mejoría en las propiedades estructurales de la hoja.

Tabla 2.- Propiedades Físico-Mecánicas, Permeabilidad a gases y Blancura de Papeles con Emulsiones Acrílicas.

Muestra	Papeles de Pinus			Papeles de Eucaliptus		
	0.0	5%E ₁	10%E ₁	0.0	5%E ₁	10%E ₁
gramaje [g/m ²]	61	64	65	63	97	66,7
espesor [mmx10 ⁺²]	13,8	13,0	13,65	13,2	14,87	12,67
densidad [g/cm ³]	0,440	0,493	0,480	0,475	0,652	0,530
Volumen específico [cm ³ /g]	2,27	2,03	2,10	2,10	1,54	1,90
Indice de Explosión [kPam ² /g]	1,3	1,8	2,0	1,60	0,9	1,7
Indice de Rasgado [mNm ² /g]	8,6	10,2	16,4	3,10	8,5	17,1
Indice de Tensión [Nm/g]	11,8	12,2	8,40	11,1	8,4	17,5
Porosidad [seg/100cm ³]	0,25	0,40	0,3	0,35	0,90	0,70
Tersura [seg/50cc]	1,50	6,4	7,3	2,50	10,3	9,0
Blancura [%]	76,1	74,8	75,4	71,20	73,2	76,0

La porosidad de los papeles encolados fue más baja coincidiendo con el aumento de la densidad de los papeles.

Con respecto a la blancura, ésta fue mejorada sólo en papeles con feccionados con eucaliptus.

El incremento de las propiedades físico-mecánicas se debería a un incremento en el grado de orden de las fibras en el plano al fijarse el acrílico, lo cual contribuye a la formación de una hoja de buena estabilidad dimensional y de mayor compactación entre las fibras.

Es importante destacar que resultados semejantes se han reportado en papeles impregnados con polímeros acrílicos disueltos en solventes orgánicos (8) y de otros productos en medio acuoso (9).

3.- Comportamiento Térmico.

La pirólisis de los papeles se estudió mediante termogravimetría, en atmósfera de $N_2(g)$ a diferentes velocidades de calentamiento. Las pérdidas de masa de las muestras en el rango de $100^\circ C$ hasta $500^\circ C$, al ser calentadas a $10^\circ C/min$ están registradas en Tabla 3.

Tabla 3. Comportamiento Térmico de Papeles con resina acrílica.

Muestra	% Masa Descompuesta				
	$100^\circ C$	$200^\circ C$	$300^\circ C$	$400^\circ C$	$500^\circ C$
Papel Pinus	1	1.5	7.5	79	89
Papel Eucaliptus	1	2	10	85	91
Papel E + 5% E ₁	1	2	7	73	76
Papel P + 5 % E ₁	2	3	9	72	79

Inicialmente, la descomposición térmica es muy lenta, luego el proceso aumenta la velocidad de degradación con eliminación de una serie de productos volátiles entre los 300 a 400°C. Al final se obtiene un remanente carbonizado del orden del 10% en las muestras sin tratamiento. A los papeles que se le incorporó la emulsión presentaron una mayor estabilidad térmica, menor combustibilidad, lográndose a los 500°C una pérdida de masa del orden de 77%.

En relación a las energías de activación de papeles sin aditivo, éstas fueron de 32kcal/mol y de 42 kcal/mol para papeles con encolante de estireno-metilmetacrilato de peso molecular $9,4 \times 10^5$.

4.- Morfología y textura de la hoja.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó que las fibras están cargadas y a la vez enlazadas, (Fig. 1a.) reforzando los enlaces interfibrilares, lo cual produce una mayor compactación y afecta las características estructurales del papel como tersura y porosidad. Este efecto fue mayor en los papeles encolados de pulpa blanqueada de eucaliptus, que en los de pulpa de pinus radiata. El papel con E-MMA empieza a descomponerse (Fig. 1b) a exposiciones de 45 segundos y resoluciones de 4000x.

Además, durante el proceso de secado de las hojas confeccionadas en pulpa blanqueada de pinus, se observó un desfibrado al quedar fibra larga enlazada a la superficie del papel de diario (Fig. 1c), empleado para proteger la hoja recién formada, lo cual demuestra la interacción entre superficies cargadas, como también, la diferencia de comportamiento de fibras de pulpas de eucaliptus y pinus frente a los agentes encolantes (9).

Como conclusión preliminar, puede afirmarse que el uso de emulsiones acrílicas como agentes de encolado en masa de papeles influye en las propiedades físico-mecánicas, estructurales, ópticas y térmicas del papel al quedar el polímero acrílico retenido sobre la matriz celulósica del papel. Es importante destacar que factores como: dosificación, composición y peso molecular de los acrílicos, uso de retentores, control de pH, tipo de pulpas, etc, deberán ser considerados en futuros estudios.



Fig. 1.- Micrografías electrónicas de Papeles.

- a) Superficie de papel cargado con E-MMA (800x)
- b) Ruptura de la carga acrílica sobre el papel (4000x)
- c) Fibra larga cargada y enlazada al papel de diario (800x)

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)

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Navarro Sagristá, Joaquín: "Temas de la fabricación del Papel", Editorial Marfil S.A., España (1970).
- 2.- McKenzie A.W.: Appita, Vol. 37 (7), 580 (1984).
- 3.- Schuffeneger, R., Melo, R.: "Utilización de Carboximetilalmidón de Sodio (CMA) en Papeles de Impresión OFF-SET", Universidad de Concepción, Chile (1986).
- 4.- Burton J.T., Campbell, L.L. and Donnini, G.P. Pulp and Paper Canadá Vol. 88(6), 144 (1987).
- 5.- Dabroski, Winifred: Tappi Journal Vol. 97 (8), 95 (1990).
- 6.- Braun D., Cherdron, H., Kern, W.: Techniques of Polymer Syntheses and Characterization. Ed. Wiley Interscience, New York, (1971).
- 7.- Wang, L.F., Pearce, Eli, M. and Kwei, T.K.: J. Polym, Sci. Part C: Polymer Letters, Vol. 28, 317 (1990).
- 8.- Catalán R., Melo, R., Rivas B., Díaz P., Angne, U.: "Influencia de Copolímeros Acrílicos en las Propiedades del Papel". V Congreso Latinoamericano de la Celulosa y el Papel., Santiago, Chile (1989) pág. 721-728. Libro de Resúmenes.
- 9.- Catalán, R., Melo, R., Angne, U.: "Propiedades de Papeles Impregnados con Polietileno Lineal y Ramificada" XIX Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, Argentina (1990). P609 Libro de Resúmenes.