Celul. Pap. Vol. 2 N° 2, 10-15 (1986)

ISSN 0716-2308

EFECTOS DE ACIDOS POLIACRILICOS SOBRE PAPEL

R. Catalán *, R. Melo **
B. Rivas, U. Angne.
* Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Concepción.
** Laboratorio de Productos Forestales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

RESUMEN

En el proceso industrial de elaboración del papel se han ido añadiendo una serie de materiales poliméricos, naturales y sintéticos, denominados aditivos, los cuales afectan las propiedades de la fibra celulósica.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron ácidos poliacrílicos (APA) y ácidos polimetacrílicos (APMA) para investigar la acción de estos pilielectrolitos sobre las propiedades físico-mecánicas de papeles, elaborados con pulpa cruda y blanqueada provenientes del proceso industrial.

Por los resultados logrados, se determinó que estos poliacidos mejoran las propiedades de los papeles sin tratamiento, en porcentajes superiores al 50%, dependiendo del peso molecular, concentración y solvente del aditivo sintético.

INTRODUCCION

En la actualidad con la incorporación del sistema de impresión off-set se ha exigido al papel ciertas características superficiales, que antes no le eran requeridas. Además, como consecuencia del creciente avance tecnológico entre otros factores, la industria del papel ha tenido que afrontar y resolver problemas para mejorar las propiedades del papel (1).

Hay una serie de propiedades que requiere el papel y que no son inherentes a las fibras celulósicas liberadas de la lignina, durante la operación de fabricación de la pulpa. Estas propiedades son suministradas principalmente agregando aditivos químicos a la pulpa o papel terminado (2-4), dependiendo de los efectos deseados en el papel. Los aditivos son materiales poliméricos, naturales o sintéticos que mejoran o modifican las propiedades del papel.

El uso de aditivos químicos involucra un conjunto de fenómenos físico-químicos (5-6), de los cuales algunos están dilucidados y otros requieren de nuevas investigaciones.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron ácidos poliacrílicos para investigar la acción de estos polielectrolitos sobre las propiedades de papeles, elaborados con pulpa cruda y blanqueada provenientes del proceso industrial.

PARTE EXPERIMENTAL

1.- **Síntesis de Acidos Poliacrílicos.** El ácido acrílico (7) recién destilado se polimerizó vía radical, en solución de tolueno e isopropanol, empleando como iniciador peróxido de benzoilo a diferentes concentraciones.
La obtención de ácido polimetacrílico se efectuó por polimerización radical en sustancia (sin solvente).

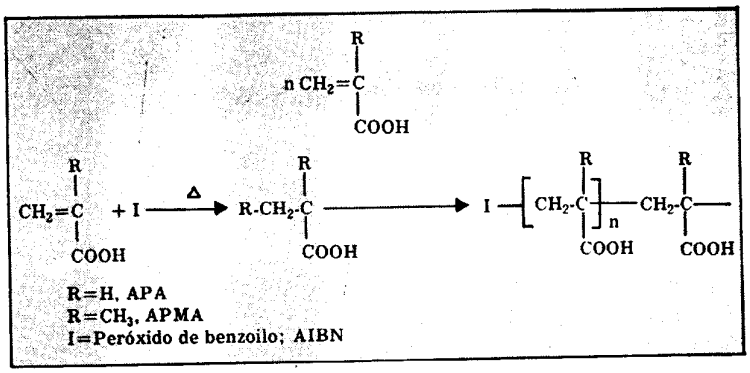
2.- **Pesos Moleculares (PM):** Mediante viscosimetría se determinó el peso molecular de los polímeros, usando como solvente 1,4-dioxano (30°C) para el Acido Poliacrílico (APA) y metanol (26°C) para el Acido Polimetacrílico (APMA).

3.- **Confección de hojas de Papel y ensayos físico-mecánicos.** Con pulpa cruda y blanqueada se confeccionaron hojas de papel, y se les midió las propiedades físico-mecánicas (PFM), según NORMAS TAPPI. Posteriormente se impregnaron con soluciones de concentración creciente del polímero en un solvente, en cámara cerrada, a temperatura ambiente y a un determinado tiempo de contacto fibra natural-polímero sintético. Previo secado y climatización de las hojas, se procedió a medir las propiedades físico-mecánicas de las hojas tratadas con el aditivo.

4.- **Morfología y textura de las hojas del Papel.** Estudios de la superficie de las hojas de papel se efectuaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), sombreando las muestras con oro.

RESULTADOS Y DISCUSION

1.- **Obtención y caracterización de los ácidos poliacrílicos.** El proceso de polimerización de los ácidos poliacrílicos (APA) y acidos polimetacrílicos (APMA) se ilustra en el esquema siguiente: ►



Los poliácidos se caracterizaron mediante análisis elemental ($C=50.01$ $C_{exp}=50.60$; $H_{teor}=5.56$ $H_{exp}=6.10$, para el APA), espectroscopía IR, espectroscopía, 1H-RMN y viscosimetría. En el espectro IR se observa la banda de Absorción $\nu_{C=O}$ a 1710 cm^{-1} y la desaparición de la banda de absorción de C_{sp}^2 del monómero. En el espectro 1H RMN se observan señales a 1.8ppm y 2.5ppm, correspondiente a protones metilénicos y metínicos, respectivamente, sin la presencia de la señal de protones vinílicos.

En la Fig. 1 se presenta la relación entre viscosidad reducida a ($\eta_{sp/c}$) y la concentración (C) para dos muestras del ácido poliacrílico, cuyos pesos moleculares resultaron ser $6.5x10^4$ y $4.8x10^4$, respectivamente.

2.- **Propiedades físico-mecánicas de Papeles.**

a) **Efecto del Acido Poliacrílico (APA).**

En la Tabla I se muestran los valores de las propiedades físico-mecánicas y permeabilidad a gases de papeles elaborados con pulpa cruda y blanqueada provenientes del proceso industrial, que fueron sometidos a la acción del APA, de peso molecular $9x10^3$, empleado como aditivo en soluciones acuosas durante 15 minutos. Además, se incluyen los valores de PFM de papeles tratados con APA ($PM=5x10^3$) disuelto en metanol y agua, respectivamente.

Por los resultados obtenidos se puede concluir que el uso de APA como aditivo de papeles no mejora las PFM de papeles, al emplear como solvente agua, pero en metanol se incrementan. Cuando se usa como disolvente el agua, se obtienen medios del inmersión o impregnantes de pH del orden de 4.3, produciéndose un aflojamiento de la estructura de la hoja hasta disgregación total.

i) **Efecto del peso molecular:** Al disminuir el peso molecular de APA a $5x10^3$ se obtienen resultados análogos a los obtenidos con APA de PM $9x10^3$, observándose un descenso de los valores de la PFM.

ii) **Efecto solvente:** A igualdad de concentración, peso molecular del APA y tiempo de inmersión, se determinó experimentalmente que al tratar el papel con poliácido disuelto en metanol se logran aumentar las propiedades de longitud de ruptura, factor de explosión, factor de rasgado y aumentar la porosidad. Este incremento es próximo al 20% para un APA de PM $5x10^3$. Al comparar los solventes metanol ($\epsilon=32,63$, 25°C) y agua ($\epsilon=78,54$,25°C) se detectó que el solvente menos polar favorece la acción del aditivo (ver Fig. 9) produciéndose un efecto diferente de cargas eléctricas en la superficie de las fibras.

iii) **Efecto del incremento del Peso Molecular y Concentración del Poliácido en metanol:**

Al aumentar la concentración y peso molecular del APA en metanol en un factor de 10, se incrementaron los valores de las PFM de papeles sin tratamiento en porcentajes superiores al 50% (ver Figs. 2 y 3) para un tiempo de saturación de 60 minutos. De esto, se deduce la importancia de una correlación entre el PM y concentración del aditivo.

Tabla I Propiedades Físico-mecánicas de papeles con APA.

% p/v APA	Densidad g/cm³	Longitud Ruptura km	Factor Explosión	Factor Rasgado	Porosidad sec/100cc
1)					
0.000	0.480	1.56	83	15.1	0.58
0.015	0.384	0.77	59	13.2	0.27
0.030	0.382	0.83	70	14.3	0.25
0.060	0.373	0.93	69	15.0	0.24
2)					
0.000	0.440	1.44	88	13.2	0.60
0.015	0.372	0.85	48	12.4	0.25
0.030	0.363	0.94	56	13.3	0.30
0.060	0.377	1.08	59	13.5	0.30
0.015MeOH*	0.420	1.72	106	14.5	0.40
0.015H_2O	0.380	1.02	52	11.9	0.25

1) Pulpa Cruda 2) Pulpa Blanqueada *APA, PM = $5x10^3$

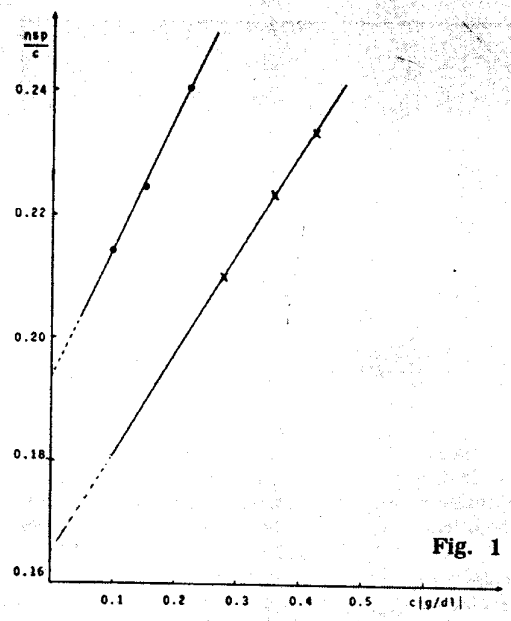


Fig. 1

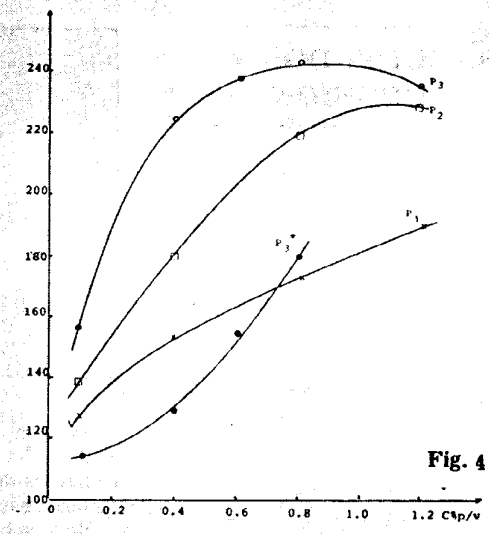


Fig. 4

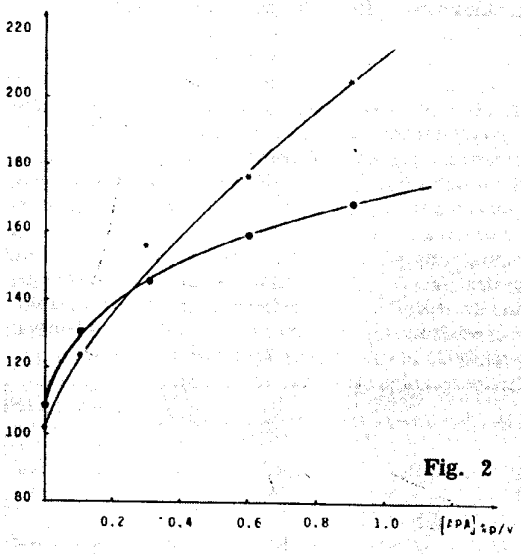


Fig. 2

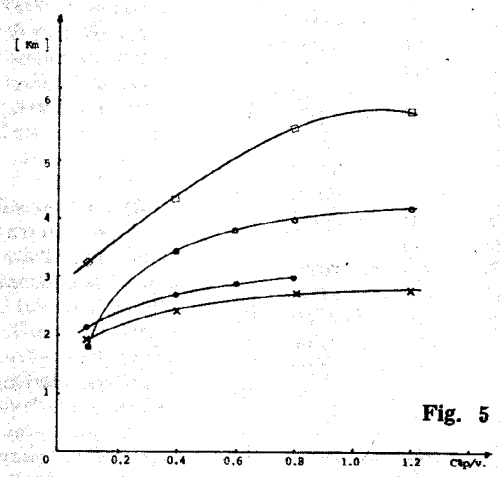


Fig. 5

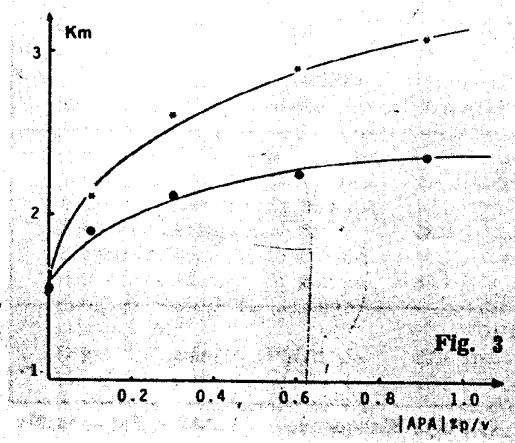


Fig. 3

Fig. 1 Viscosidad reducida de soluciones de APA de diferentes pesos moleculares.
• APA PM= 6.5×10^4
X APA PM= 4.8×10^4

Fig. 2 Factor de Rasgado de papeles con APA
• Pulpa cruda
• Pulpa Blanqueada

Fig. 3 Longitud de Ruptura de Papeles con APA en metanol PM=$8,10^4$, 60 minutos.

Fig. 4 FACTOR DE RASGADO DE PAPEL IMPREGNADO CON APMA A DIFERENTES CONCENTRACIONES

O : APMA, PM=21.500, tiempo de impregnación: 15 minutos en CH_3OH.
□ : APMA, PM=26.500, tiempo de impregnación: 60 minutos en CH_3OH.
X : APMA, PM=116.500, tiempo de impregnación : 90 minutos en CH_3OH.
• : APMA, PM=21.500, tiempo de impregnación : 15 minutos en H_2O.

Fig. 5 Longitud de Ruptura de Papeles con APMA.
P_1, PM=1×10^5, metanol, 90 minutos
P_2, PM=$2,7 \times 10^4$, metanol, 60 minutos
P_3, PM=2×10^4, metanol, 15 minutos
P_3*, PM=2×10^4, agua, 15 minutos

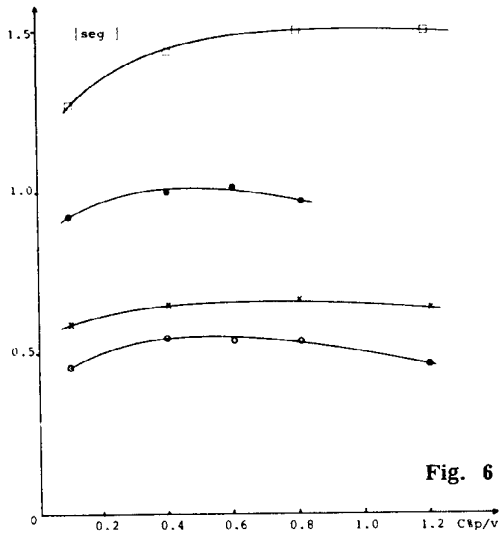
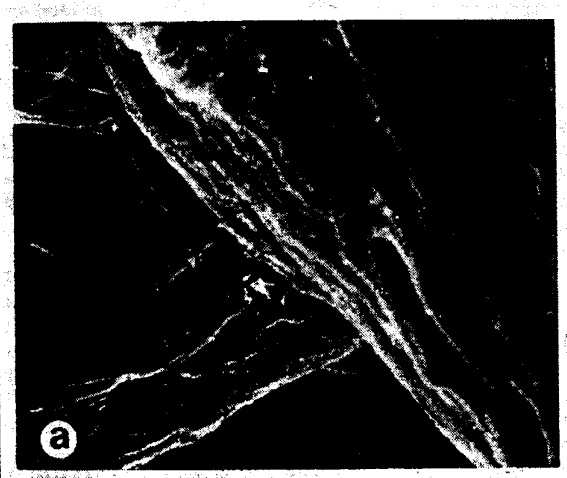


Fig. 6

Fig. 6 Porosidad de Papeles con APMA.
P_1,PM=1x10^5, metanol, 90 minutos
P_2, PM=2, 7x10^4, metanol, 60 minutos
P_3, PM=2x10^4, metanol, 15 minutos
P_3*, PM=2x10^4, agua, 15 minutos

Fig. 7 Fibras de Papeles tratados con Acido Poliacrílico
a) Fibra Natural
b) fibra con APA en agua, 0.1% fibra con APA en metanol
c) 0.10%
d) 0.3%.



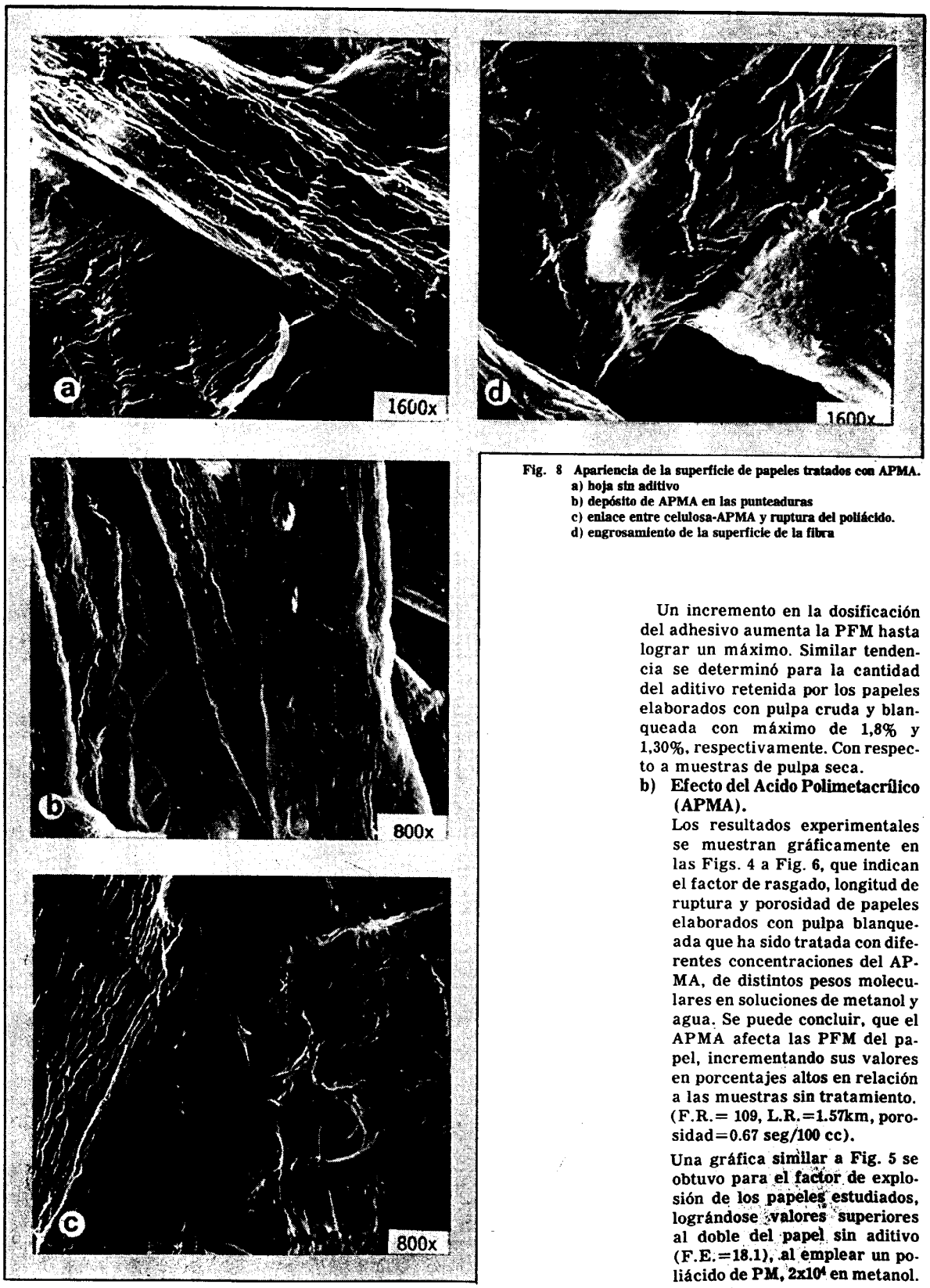


Fig. 8 Apariencia de la superficie de papeles tratados con APMA.
a) hoja sin aditivo
b) depósito de APMA en las punteaduras
c) enlace entre celulosa-APMA y ruptura del poliácido.
d) engrosamiento de la superficie de la fibra

Un incremento en la dosificación del adhesivo aumenta la PFM hasta lograr un máximo. Similar tendencia se determinó para la cantidad del aditivo retenida por los papeles elaborados con pulpa cruda y blanqueada con máximo de 1,8% y 1,30%, respectivamente. Con respecto a muestras de pulpa seca.

b) Efecto del Acido Polimetacrílico (APMA).

Los resultados experimentales se muestran gráficamente en las Figs. 4 a Fig. 6, que indican el factor de rasgado, longitud de ruptura y porosidad de papeles elaborados con pulpa blanqueada que ha sido tratada con diferentes concentraciones del APMA, de distintos pesos moleculares en soluciones de metanol y agua. Se puede concluir, que el APMA afecta las PFM del papel, incrementando sus valores en porcentajes altos en relación a las muestras sin tratamiento. (F.R.= 109, L.R.=1.57km, porosidad=0.67 seg/100 cc).

Una gráfica similar a Fig. 5 se obtuvo para el factor de explosión de los papeles estudiados, lográndose valores superiores al doble del papel sin aditivo (F.E.=18.1), al emplear un poliácido de PM, $2x10^4$ en metanol.

Además, se corrobora que el peso molecular del aditivo sintético juega un papel importante en el efecto sobre las PFM. De los APMA utilizados aquel de PM $2{,}7x10^4$ dio los mejores resultados en términos de longitud de ruptura, coincidiendo con una porosidad más baja (ver Fig. 5-6). Se observa también (ver Fig. 4-6) que el polímero de PM $2x10^4$ da una mayor porosidad y un rasgado más altos a los papeles.

Por otro lado, el tiempo de contacto polímero natural-polímero sintético debe ser tal que se logre un equilibrio de adsorción. Al comparar los efectos de ambos poliácidos: APA y APMA, se determinó que el APMA tiene mayor y mejor efecto sobre las PFM del papel. El APMA es un ácido más débil que el APA debido al efecto inductivo del grupo metilo, que aporta electrones bajando la acidez del poliácido.

c) **Morfología y textura de la hoja.** Mediante Microscopía electrónica de barrido se observaron los centros de los enlaces entre ambos polímeros (ver Fig. 7 a Fig. 9). El aditivo se deposita sobre las microfibrilas de la matriz celulósica y en las punteaduras. Además, las hojas de papel muestran una gran cantidad de polímero engrosando la superficie de las fibras del polímero natural.

Al relacionar los aspectos morfológicos de las hojas de papel tratadas con APA en metanol y agua (Fig. 9) se pueden explicar las propiedades de permeabilidad a gases, por ejemplo la porosidad, la cual aumenta cuando el solvente es metanol en relación a las muestras sin aditivo.

La matriz celulósica es reforzada al introducirse una matriz complementaria del polímero sintético, en este caso los poliácidos. La explicación para el reforzamiento de los enlaces interfibrilares debido a los enlaces adicionales creados por los polielectrolitos. De todas maneras, la estructura de la hoja permanece abierta, aumentando la porosidad con el incremento de la carga-aditivo.

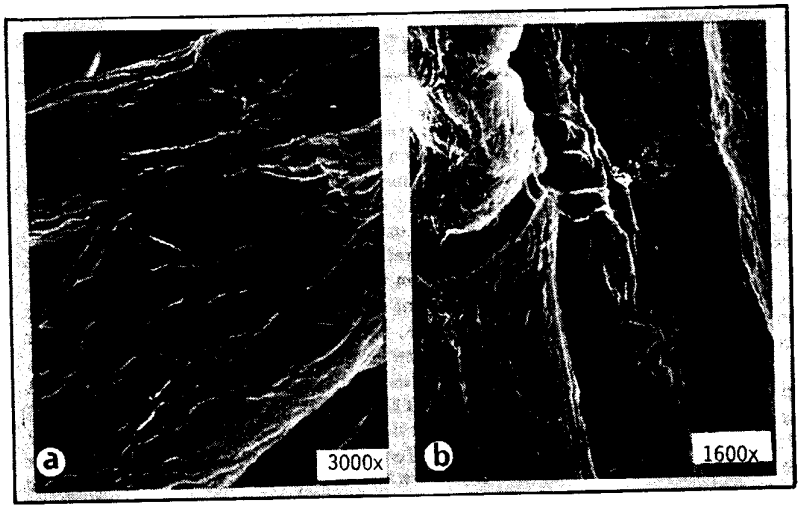


Fig. 9 Morfología de la superficie de la hoja del papel.
a) papel con APA en agua (0.015%)
b) papel con APA en metano (0.015%)

CONCLUSIONES

Los poliácidos usados como aditivos en el papel para mejorar la resistencia de enlaces entre fibras, originan varios beneficios; entre ellos:

1.-. Mejorar las propiedades físico-mecánicas del papel, tales como: factor de explosión, longitud de ruptura, factor de rasgado; incrementando sus valores en porcentajes superiores al 50%, dependiendo del peso molecular, dosificación y solvente del poliácido.

El aditivo se deposita sobre la superficie de las fibras del polímero natural y en las punteaduras, produciéndose un reforzamiento de la matriz celulósica; al introducirse una matriz de poliácidos, los cuales aumentan los contactos interfibrilares y los enlaces fuente hidrógeno, mejorando así la resistencia de las uniones entre fibras.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Dirección de Investigación, Universidad de Concepción, Proyecto N° 20.13.38, por el financiamiento otorgado.

BIBLIOGRAFIA

1 J. Bello, R. Melo: "Agentes de Resistencia interna aplicados a papeles para impresión de periódicos". Universidad de Concepción, Concepción, Chile (1984).

2 Kirk Othmer: Encyclopedia of Chemical Technolgy. Vol. 16, pág. 804 (1981) 3° Edición.

3 J. Rodríguez: "Los controles en la fabricación del papel". Ed. Blume, Madrid (1970).

4 A.W. Mekensie. Apidia. Vol. 37 (7), 580 (1984).

5 J. Wanson: Tappi. 44 (1) 142-181 (A) (1968).

6 S.J. Kuang, C.A. Ferguson, A. Rezanovich and P. Lepoutre: Tappi. Vol. 67 (8), 86 (1984).

7 A. Rayve. J. Polym. Sci. Part C-1. Vol. 4, 2889 (1968).