

## PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LAMINADOS BASADOS EN RESINAS DE FENOL-FORMALDEHÍDO MODIFICADAS CON LIGNINA DEL TIPO KRAFT

M. E. TAVERNA<sup>1,2</sup>, V.V. NICOLAU<sup>1,2</sup>, M. E. SPONTON<sup>2</sup>, C. GRANDINI<sup>3</sup>, D.A. ESTENOZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UTN. FRSFco, Av. De la Universidad 504 (2400) Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450 (3000) Santa Fe, Argentina

<sup>3</sup>UNESP. Departamento de Física, Baurú, Brasil.

[metaverna@santafe-conicet.gov.ar](mailto:metaverna@santafe-conicet.gov.ar); [vnicolau@santafe-conicet.gov.ar](mailto:vnicolau@santafe-conicet.gov.ar); [mssponton@santafe-conicet.gov.ar](mailto:mssponton@santafe-conicet.gov.ar); [betog@fc.unesp.br](mailto:betog@fc.unesp.br); [destenoz@santafe-conicet.gov.ar](mailto:destenoz@santafe-conicet.gov.ar)

**Resumen.** Las resinas de fenol-formaldehído son ampliamente utilizadas en la obtención de laminados decorativos. El alto costo y la toxicidad del fenol empleado en la formulación de resinas fenólicas incentiva la búsqueda de nuevas alternativas para su reemplazo. En este sentido, las ligninas (polímeros naturales y económicos) constituyen un potencial sustituto del fenol debido a su similitud estructural con las resinas fenólicas. Las propiedades finales de los laminados son afectadas por diferentes variables como la reactividad de la resina, la carga de resina y el contenido de volátiles de los papeles impregnados, y las condiciones de curado. El análisis dinámico-mecánico (DMTA) es una técnica poderosa que permite estudiar la influencia de la estructura molecular y morfológica de los materiales poliméricos sobre sus propiedades termo-mecánicas. En este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron resoles tradicionales y modificados con ligninas, se impregnaron papeles del tipo Kraft y se obtuvieron laminados por prensado de los papeles impregnados a temperaturas de 120 y 150 °C y presiones específicas de 35 y 70 Kg/cm<sup>2</sup> durante 15 minutos. Las mejores propiedades viscoelásticas de los laminados se obtuvieron a 150°C, 70 Kg/cm<sup>2</sup> y en la dirección longitudinal de las fibras. La densidad de entrecruzamiento resultó menor en los laminados modificados con ligninas en comparación con los laminados tradicionales y disminuyó con el espesor. Los laminados tradicionales presentaron la mayor temperatura de transición vítrea ( $T_g \cong 190$  °C).

**Palabras clave.** Laminado – Lignina – DMTA – Resoles

### INTRODUCCIÓN

Un laminado decorativo está formado por una superficie decorativa y un sustrato. La superficie decorativa consiste en un papel de  $\alpha$ -celulosa impregnado con resina de melamina-formaldehído (decorado); y el sustrato consiste en un conjunto de papeles del tipo Kraft impregnados con resina de fenol-formaldehído del tipo resol.

En la actualidad, las industrias nacionales de resinas fenólicas están realizando esfuerzos importantes para sustituir al menos parcialmente el fenol (derivado del petróleo, tóxico, costoso, y no producido en el país) por recursos naturales renovables. En este sentido, las ligninas y sus derivados constituyen una posible alternativa de reemplazo por presentar una estructura química similar a las resinas fenólicas (Forss y Fuhrman, 1979).

El proceso de manufactura de laminados decorativos consiste básicamente de tres etapas (Fig. 1): i) síntesis de la(s) resina(s) base; ii) impregnación de los papeles con la resina y secado y iii) curado de las hojas o “sándwich” de papeles impregnados empleando presión y temperaturas elevadas.



**Figura 1.** Representación esquemática del proceso de obtención de laminados decorativos.

Las resinas base de fenol-formaldehído del tipo resol son una mezcla líquida de monómeros, dímeros y trímeros metilolados obtenidos por reacción entre el fenol y el formaldehído en medio alcalino. La etapa de impregnación y secado consiste en impregnar los papeles con la resina base y secarlos en un horno tipo túnel para

eliminar los volátiles, tales como agua y formol. En la última etapa, se genera el laminado decorativo por prensado y calor. El polímero se entrecruza o “cura”, generándose una red tridimensional de peso molecular infinito. En esta instancia el polímero alcanza sus óptimas propiedades mecánicas como termorrígido o termoestable.

La bibliografía referida al estudio de la síntesis de resoles modificados con ligninas y su aplicación en la obtención de laminados decorativos es escasa (Seidl *et al.*, 1944; Sibalis y Raymond, 1980; Seidel y Fuller, 1984).

En Taverna *et al.* (2014) se midieron las propiedades mecánicas finales (tales como flexión en 3 puntos, tracción, impacto de dardo y fractura interlaminar) de laminados tradicionales y modificados con 10 y 20% m/m de lignina Kraft. Las propiedades de los laminados modificados resultaron similares a los tradicionales.

La interrelación entre la estructura molecular del conjunto resina-papel y las propiedades finales de los materiales se puede estudiar mediante análisis dinámico (DMTA). El DMTA es una técnica muy poderosa capaz de detectar relajaciones moleculares de los materiales mediante la aplicación de esfuerzos oscilantes.

En este trabajo se evaluó el efecto de la presión y temperatura de curado sobre las propiedades viscoelásticas de laminados tradicionales y modificados (por reemplazo parcial de fenol con 10 y 30% m/m de lignina Kraft) mediante DMTA. La síntesis y caracterización de resoles, la impregnación industrial de los papeles, y su prensado a escala laboratorio se llevaron a cabo en la empresa Centro S.A. (San Francisco, Córdoba, Argentina).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de los experimentos se emplearon los siguientes materiales: formol 37% m/m (Alto Paraná, Argentina), fenol (Dalgas S.A., distribuidor en Argentina), lignina del tipo Kraft (Suzano, Brasil) y papel del tipo Kraft de 180 g/m<sup>2</sup> (Stora Enso).

### Síntesis de resina base, impregnación y curado

Las síntesis de 1 resol tradicional y de 2 resoles modificados por reemplazo de un 10% m/m y 30% m/m de fenol por lignina Kraft se llevaron a cabo en un reactor tanque agitado discontinuo de 3000 L.

El resol tradicional se obtuvo por reacción entre una solución de fenol 91% m/m y una solución de formaldehído 37 % m/m (formol o formalina) con una relación molar formaldehído/fenol = 1,07 a pH = 9 y T = 90 °C. La síntesis de los resoles modificados involucró dos etapas. En una primera etapa se incrementó la reactividad de la lignina por hidroximetilación con formaldehído a pH = 12 empleando una temperatura de 50 °C durante 60 min. En una segunda etapa se condensó la lignina hidroximetilada con fenol a T = 90 °C y pH = 9.

La impregnación se llevó a cabo de acuerdo a los procedimientos de planta industrial en una impregnadora

GORDON de 3 cuerpos (batea de impregnación, secadero tipo túnel y guillotina). Se impregnaron papeles del tipo Kraft de 180 g/m<sup>2</sup> con un 38% m/m (base húmeda) de resoles tradicionales y modificados, respectivamente. El contenido de volátiles para todos los papeles impregnados estuvo comprendido entre el 4 y 6% m/m.

Luego se prensaron los papeles impregnados en una prensa hidráulica de laboratorio calefaccionada con vapor de agua. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de prensado y la composición de los laminados. Para analizar el efecto del espesor sobre las propiedades viscoelásticas de los laminados se emplearon 3 y 10 papeles impregnados que corresponden a laminados de 0,8 y 2 mm de espesor nominal, respectivamente. Nótese, que los laminados se obtuvieron sin superficie decorativa a fin de evaluar las condiciones de curado sobre el comportamiento viscoelástico del sustrato fenólico. En todos los ensayos se tuvo en cuenta la orientación de las fibras de papel.

**Tabla 1.** Sistemas de laminados. Tiempo de curado: 15 min.

	Nombre	P	LK
T = 150 °C			
Pe = 35 Kg/cm <sup>2</sup>	A	100%	—
Espesor ≅ 0,8 mm			
T = 120 °C			
Pe = 70 Kg/cm <sup>2</sup>	A'	100%	—
Espesor ≅ 0,8 mm			
T = 150 °C	a'	100%	—
Pe = 70 Kg/cm <sup>2</sup>	b'	90%	10%
Espesor ≅ 0,8 mm			
	c'	70%	30%
T = 150 °C			
Pe = 70 Kg/cm <sup>2</sup>	a''	100%	—
	b''	90%	10%
Espesor ≅ 2 mm			
	c''	70%	30%

P = fenol, LK = lignina Kraft, Los % de P y LK son sobre el 100% de P.

### Caracterización

#### Lignina

La caracterización de la lignina involucró la determinación de los contenidos en: sustancia seca (Zakis, 1994); cenizas (Zakis, 1994); azúcares, ácidos y polisacáridos (William *et al.*, 1991); y OH fenólicos por espectroscopía UV-VIS (Zakis, 1994). Además, se empleó un analizador termogravimétrico dinámico marca Mettler Toledo TGA/SDTA851e/ LF/1100 para la determinación de la estabilidad térmica. Se usaron aproximadamente 10 mg de muestra húmeda empleando N<sub>2</sub> y aire como gas de purga y una velocidad de barrido de 10 °C/min en un intervalo de temperatura entre 20 y 600 °C.

#### Resinas Base

Para la caracterización de los resoles se midieron el formaldehído libre total (F<sub>T</sub>), la viscosidad, los sólidos, y la densidad.

La medición del F<sub>T</sub> se realizó de acuerdo al método

volumétrico del clorhidrato de hidroxilamina (ISO 11402:2004). El contenido de  $F_T$  se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$F_T (\%m/m) = \frac{3 \times N \times v}{m} \quad (1)$$

donde  $N$  es la normalidad del NaOH,  $v$  el volumen de NaOH en ml, y  $m$  es la masa de la resina en g.

Para determinar viscosidad se empleó el método de la Copa Ford con orificio N° 4 que consistió en llenar y enrasar la copa (100 ml) con la resina a  $T = 30^\circ\text{C}$  y cronometrar el tiempo de vaciado por gravitación a través del orificio.

El contenido de sólidos se determinó gravimétricamente por diferencia de peso a  $105^\circ\text{C}$  durante 120 min a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Sólidos} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

donde  $m_f$  y  $m_i$  son la masa final e inicial de la resina (en g); respectivamente.

Por último se midió la densidad de las resinas empleando un densímetro de vidrio.

#### Laminados

Los laminados se caracterizaron por DMTA y microscopía electrónica de barrido (SEM).

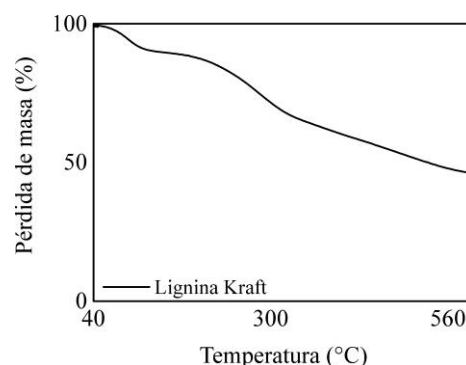
Para las mediciones por DMTA se empleó un equipo para ensayos dinamo-mecánicos marca 25150 MetraVIB 01dB con una velocidad de calentamiento de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  en un intervalo de temperatura de  $40$  a  $300^\circ\text{C}$ , a 1, 5 y 10 Hz a fin de evaluar la mejor condición oscilatoria en el análisis. Se emplearon muestras de 4 mm de largo  $\times$  0,8 mm de ancho cortadas con disco de diamante.

Las mediciones por SEM se llevaron a cabo en un microscopio de barrido perteneciente al Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, de la UNESP-Bauru-SP. Las muestras de los materiales se recubrieron superficialmente con oro en una cámara al vacío y fueron observadas transversalmente en el equipo.

## RESULTADOS

La composición de la lignina del tipo Kraft fue: 4,48% m/m de humedad, 21,67% m/m de cenizas, 5,16% m/m de azúcares, y 3,69% m/m de OH fenólicos totales. En la Fig. 2 se muestra el termograma obtenido por TGA de la lignina. Se pueden observar 3 procesos diferenciados de pérdida de masa. El primer proceso se inicia desde  $40^\circ\text{C}$  hasta  $80^\circ\text{C}$  aproximadamente, con una pérdida de peso de entre el 6% al 8% principalmente a causa del contenido de humedad de la lignina que presenta grupos funcionales que le otorgan características hidrofílicas. El segundo y tercer proceso corresponden a

la degradación térmica de la lignina, obteniéndose un 49% de resto carbonado.



**Figura 2.** Termograma de la lignina del tipo Kraft.

En la Tabla 2 se muestran la densidad, contenido de sólidos, viscosidad y  $F_T$  de las diferentes resinas: tradicional (a), modificada con 10% m/m de lignina Kraft (b), y modificada con 30% m/m de lignina Kraft (c).

**Tabla 2.** Caracterización de los resoles.

	a	b	c
<b>Densidad, g/ml</b>	1,05	1,05	1,04
<b>%Sólidos, 2h 105°C</b>	48,2	50,8	48,2
<b>Viscosidad, Copa Ford N° 4, 30°C</b>	15,6	15,8	15,1
<b>%<math>F_T</math> (m/m)</b>	1,01	1,42	1,40

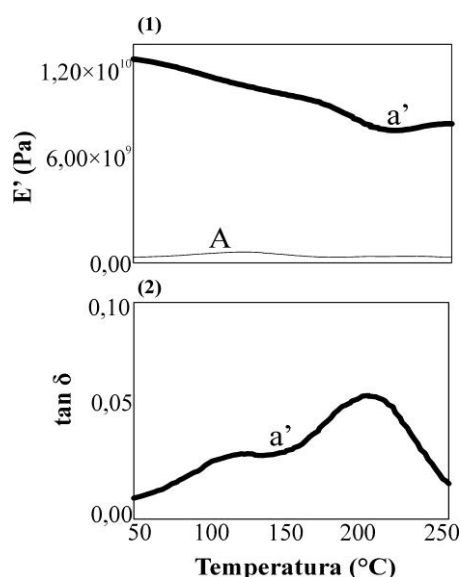
No se observaron diferencias apreciables en los valores de densidad, sólidos y viscosidad. Sin embargo, el contenido de  $F_T$  resultó superior para los resoles modificados, probablemente debido a la menor reactividad de la lignina en comparación al fenol.

En relación a los ensayos por DMTA, el empleo de diferentes frecuencias no produjo cambios significativos en los resultados y se adoptó 1 Hz como frecuencia de trabajo.

La densidad de entrecruzamiento de un material termoestable se puede estimar mediante el plateau del  $E'$  en el estado caucho, utilizando la teoría de elasticidad. Sin embargo, esta teoría es estrictamente válida para materiales con baja densidad de entrecruzamiento, y por lo tanto en termoestables sólo se podría emplear en comparaciones semicuantitativas de niveles de entrecruzamiento. Otra forma de evaluar la densidad de entrecruzamiento es mediante la tangente de pérdidas (tan  $\delta$ ), que es la relación entre la componente viscosa ( $E''$ ) y la componente elástica ( $E'$ ). La tan  $\delta$  refleja la movilidad segmental y resulta indicativa del grado de entrecruzamiento. Esto significa que cuanto mayor es la intensidad del pico de la tan  $\delta$ , menor es la densidad de entrecruzamiento. Por otro lado, el ancho del pico de tan  $\delta$  nos permite evaluar la homogeneidad del material. Por último, el máximo de la tan  $\delta$  está asociado a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

En primer lugar se evaluó por DMTA el efecto de la

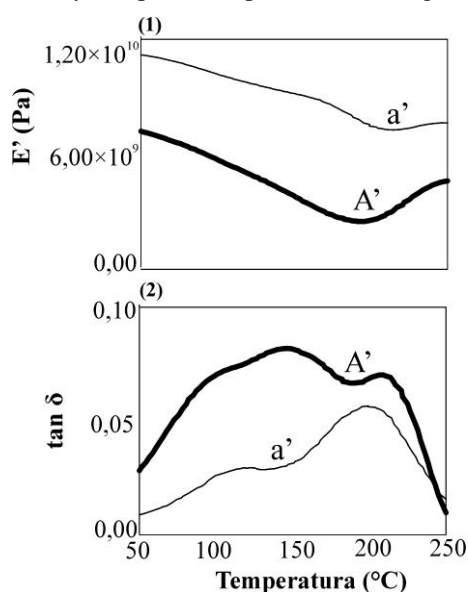
presión en el curado de laminados tradicionales a 150 °C (Fig. 3).



**Figura 3.** (1)  $E'$  y (2)  $\tan \delta$  para laminados tradicionales curados a 15 min. a 150°C y a 35 Kg/cm<sup>2</sup> (A) y 70 Kg/cm<sup>2</sup> (a'). Espesor  $\approx$  0,8 mm.

El material prensado a 70 Kg/cm<sup>2</sup> exhibió un valor mayor de  $E'$  en comparación con el prensado a 35 Kg/cm<sup>2</sup> como consecuencia de la mejor adhesión entre los papeles y el mayor grado de entrecruzamiento. En la Fig. 3 (2) se observa un pico muy ancho de la  $\tan \delta$  que refleja la heterogeneidad del material compuesto para un curado a 70 Kg/cm<sup>2</sup> (a 35 Kg/cm<sup>2</sup> no fue posible verificar la  $\tan \delta$ )

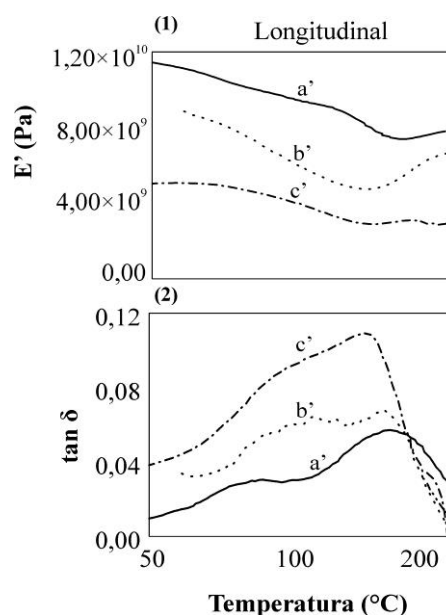
En la Fig. 4 se muestran los resultados de DMTA correspondientes a los laminados tradicionales curados a 120 y 150 °C y una presión específica de 70 Kg/cm<sup>2</sup>.



**Figura 4.** (1)  $E'$  y (2)  $\tan \delta$  para laminados tradicionales curados a 15 min. a 70 Kg/cm<sup>2</sup> y a 120 °C (A') y 150 °C (a'). Espesor  $\approx$  0,8 mm.

Como era de esperar la densidad de entrecruzamiento de los materiales aumenta con la temperatura de curado (Fig. 4.1) y este resultado está en concordancia con la altura de la  $\tan \delta$  (Fig. 4. 2). Nuevamente, se evidencia el pico ancho de la  $\tan \delta$  que se debe a la heterogeneidad del material.

El resto de los ensayos se llevó a cabo empleando una temperatura de curado de 150 °C y una presión específica de 70 Kg/cm<sup>2</sup>. En la Fig. 5 y Fig. 6 se muestran el  $E'$  y la  $\tan \delta$  de los laminados tradicionales y modificados de 0,8 mm de espesor en dirección longitudinal y transversal de las fibras de papel; respectivamente.

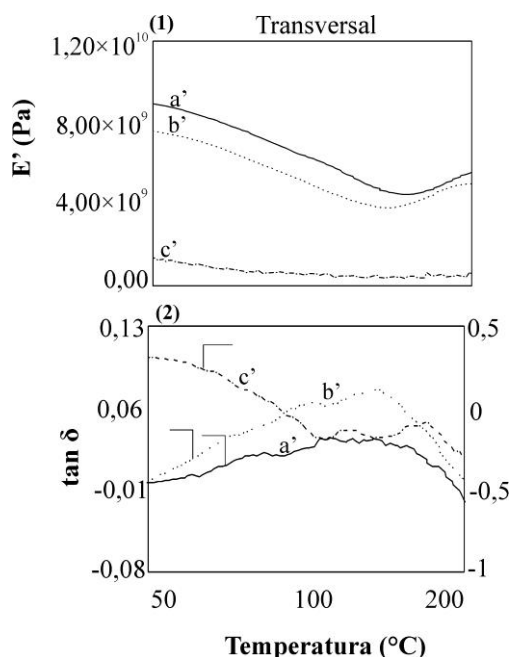


**Figura 5.** (1)  $E'$  y (2)  $\tan \delta$  de laminados: tradicional (a'), modificado con 10% m/m de lignina Kraft (b'), y 30% m/m de lignina Kraft (c').  $T = 150$  °C,  $P_e = 150$  Kg/cm<sup>2</sup>, y  $t = 15$  min. Espesor  $\approx$  0,8 mm.

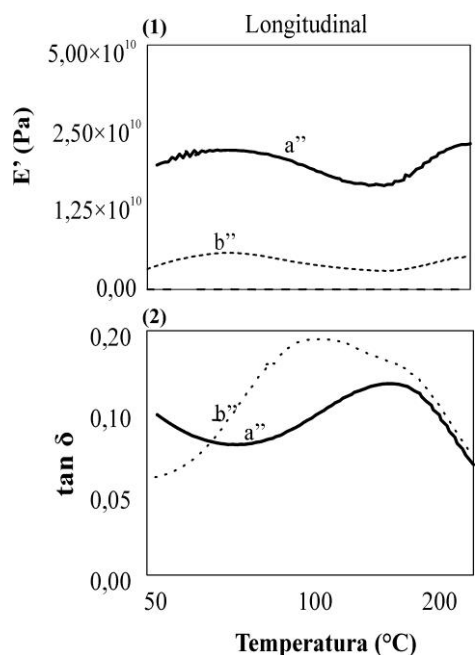
Como era de esperar, la orientación de las fibras del papel influye en los resultados de los ensayos, obteniéndose módulos elásticos más altos para orientaciones longitudinales [Fig. 5 (1)] en comparación con las transversales [Fig. 6 (1)]. Todos los materiales en ambas orientaciones son heterogéneos. El laminado tradicional es el más entrecruzado y tiene una  $T_g \approx 190$  °C. A medida que aumenta el porcentaje de lignina Kraft en reemplazo del fenol, disminuye el grado de entrecruzamiento (aumenta la intensidad de la  $\tan \delta$ ) y disminuye la  $T_g$  (corrimiento del máximo) [Fig. 5 (2)].

En la Fig. 7 y Fig. 8 se muestran los resultados de DMTA para los laminados de 2 mm de espesor con orientación longitudinal y transversal de las fibras de papel; respectivamente. Al aumentar el espesor de los laminados se puede observar mayores intensidades de la  $\tan \delta$  que indican menor densidad de entrecruzamiento en el material y que se corrobora con el valor de  $E'$ . Nuevamente, las mejores propiedades dinamo-mecánicas se obtienen en la orientación longitudinal de las fibras del

papel en el laminado (Fig. 7).



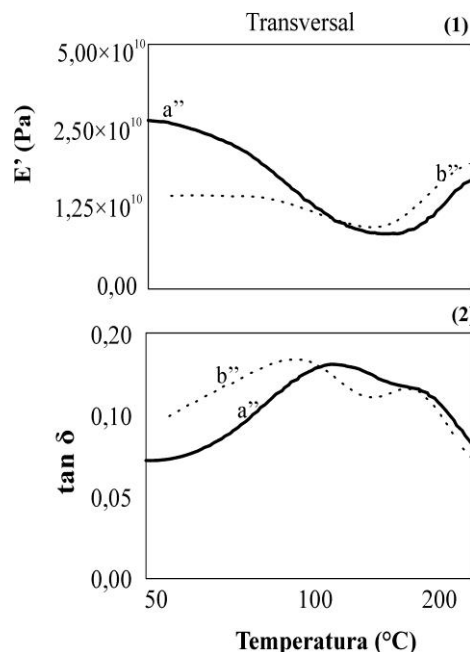
**Figura 6.** (1)  $E'$  y (2)  $\tan \delta$  de laminados: tradicional ( $a'$ ), modificado con 10% $m/m$  ( $b'$ ), y modificado con 30% de lignina Kraft ( $c'$ ).  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Pe = 150\text{ Kg/cm}^2$ , y  $t = 15\text{ min}$ . Espesor  $\cong 0,8\text{ mm}$ .



**Figura 7.** (1)  $E'$  y (2)  $\tan \delta$  de laminados: tradicional ( $a''$ ), y modificado con 10% $m/m$  de lignina Kraft ( $b''$ ).  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Pe = 150\text{ Kg/cm}^2$ ,  $t = 15\text{ min}$ . Espesor  $\cong 2\text{ mm}$ .

En la Tabla 3 se comparan los módulos de flexión medidos por DMTA (Figs. 5-8) con los reportados en Taverna et al. (2014) correspondientes al ensayo de flexión en 3 puntos para laminados prensados a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y  $70\text{ Kg/cm}^2$ . A pesar de las diferencias en espesor de los

materiales, se puede observar que los módulos elásticos medios con esfuerzo lineal son similares a los medidos por DMTA.



**Figura 8.** (1)  $E'$  y (2)  $\tan \delta$  de laminados: tradicional ( $a''$ ), y modificado con 10% $m/m$  de lignina Kraft ( $b''$ ).  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Pe = 150\text{ Kg/cm}^2$ ,  $t = 15\text{ min}$ . Espesor  $\cong 2\text{ mm}$ .

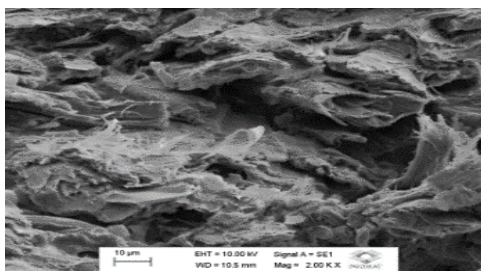
**Tabla 3.** Módulos Elásticos medios en DMTA y flexión en 3 puntos para laminados obtenidos a  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Pe = 70\text{ Kg/cm}^2$ , y  $t = 15\text{ min}$ .

DMTA			
		Longitudinal	Transversal
<i>Espesor <math>\cong 0,8\text{ mm}</math></i>			
$E'$ (Pa)	T	$8 \times 10^9$ *	$5 \times 10^9$ *
	LK10	$6 \times 10^9$ *	$4 \times 10^9$ *
	LK30	$3 \times 10^9$ *	$1 \times 10^8$ *
<i>Espesor <math>\cong 2\text{ mm}</math></i>			
$E'$ (Pa)	T	$1,5 \times 10^{10}$ *	$1,2 \times 10^{10}$ *
	LK10	$1 \times 10^9$ *	$1 \times 10^{10}$ *
	LK30	—**	—**
Flexión en 3 puntos			
		Longitudinal	Transversal
<i>Espesor <math>\cong 5\text{ mm}</math></i>			
Módulo Elástico (Pa)	T	$1,7 \times 10^{10}$	$9,7 \times 10^9$
	LK10	$1,5 \times 10^{10}$	$9,0 \times 10^9$
	LK30	—**	—**

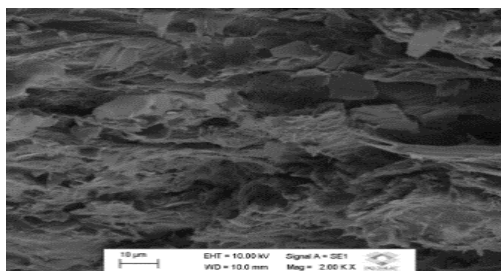
\*valor correspondiente al plateau; \*\* no se realizaron mediciones.

Por último, en la Fig. 9 y Fig. 10 se muestran las correspondientes micrografías de los laminados tradicionales y modificados con ligninas que revelan la

heterogeneidad de los materiales.



**Figura 9.** Micrografía de SEM a 2000X del laminado tradicional.



**Figura 10.** Micrografía de SEM a 2000X del laminado modificado con 10% m/m de lignina Kraft.

## CONCLUSIONES

Se caracterizó una lignina del tipo Kraft y se empleó en la síntesis de resinas de lignina-fenol-formaldehído del tipo resol destinadas a la producción de laminados.

Las condiciones de curado a  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $Pe = 70\text{ Kg/cm}^2$  fueron las más adecuadas para obtener laminados con buenas propiedades viscoelásticas. Los laminados modificados con ligninas presentaron menor densidad de entrecruzamiento y Tgs más bajas en comparación con los laminados tradicionales. Al aumentar el espesor de los laminados, para iguales condiciones de prensado, se observó una menor densidad de entrecruzamiento probablemente por la falta de curado de las resinas. Las mejores propiedades dinamo-mecánicas se obtuvieron en la dirección longitudinal de las fibras de papel del laminado.

Las fibras y las diferentes capas de papel del material compuesto no pudieron distinguirse por SEM, pero esta técnica pudo corroborar la heterogeneidad del material.

## AGRADECIMIENTOS

A CONICET, ANPCYT por el financiamiento, a Centro S.A. por proveer los materiales,

## REFERENCIAS

- Forss, K. G.; Fuhrmann, A.; Forest Products J., 29, 7, 39-43 (1979).
- ISO 11402:2004, Phenolic, amino and condensation resins - Determination of free-formaldehyde content
- Seidel MP, Fuller TJ (1984) Patent 4476193. Sulfur containing lignin modified alkaline earth treated phenolic impregnated resin. 0-5

Seidl RJ, Burr HK, Ferguson CN, Mackin GE (1944) Properties of laminated plastics made from lignin and lignin-phenolic resin impregnated papers.

Sibalis J, Raymond R (1980) Laminates containing lignosulfonate-extended phenolic resins and process for manufacturing same. 1-18.

Taverna M.E, Ollearo R, Moran J, Nicolau V, Frontini P, Estenoz D.A., Meira G. Decorative laminates based on phenolic resins modified with sodium lignosulfonate and kraft lignin. Evaluation of mechanical properties. ACS, 2014.

William, E.K, Lawrence, G.C., Michael, M.M., Brink, D.L., The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. Journal of Wood Chemistry and Technology, 11(4), 447-463, 1991.

Zakis. G.F., Functional Analysis of Lignins and their Derivatives, Tappi press, Atlanta, 1994.