

LAMINADOS DECORATIVOS DE ALTA PRESIÓN A PARTIR DE LIGNINA KRAFT SULFONADA CON PROPIEDADES FINALES SIMILARES A LOS LAMINADOS CONVENCIONALES

S. Ontivero⁽¹⁾; M. Forlini⁽¹⁾; L.R. Chiappero⁽¹⁾; V.V. Nicolau*⁽¹⁾

⁽¹⁾ GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional., Av. de la Universidad 501, San Francisco, Córdoba, Argentina.

*E-mail del autor de contacto: vnicolau@sanfrancisco.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las resinas de fenol-formaldehído (PF) son polímeros sintéticos termoestables, obtenidos por reacción entre el fenol (P) y el formaldehído (F). Los resoles se obtienen empleando un exceso de F y en condiciones alcalinas. En general, los resoles son estables a temperatura ambiente, pero se curan mediante aplicación de calor, generando polímeros de peso molecular infinito, infusibles e insolubles.

Una de las principales aplicaciones de los resoles es en la producción de laminados decorativos de alta presión. Un laminado decorativo de alta presión es un material compuesto constituido de papeles impregnados con resinas base y curados a alta temperatura y presión. Básicamente, el proceso de obtención de laminados decorativos involucra tres etapas: i) la sintetización de las resinas base; ii) la impregnación y secado de los papeles; y iii) el curado de los papeles impregnados con resina.

La reducción del consumo de P en la síntesis de resinas de PF es de gran interés tecnológico y académico debido a las implicaciones económicas y ambientales asociadas al empleo de esta materia prima. En este sentido, la sustitución parcial de P (tóxico, costoso y de importación) por lignina (LG) y sus derivados aparece como una alternativa atractiva, debido a la similitud estructural entre este polímero natural y las resinas de PF. La LG es un biopolímero que junto con la celulosa y la hemicelulosa constituyen la pared celular de las plantas. A diferencia del P que presenta tres sitios reactivos en posiciones *orto*- y *para*-, los restos aromáticos de la LG presentan 1, 2 o ningún sitio reactivo *orto*- por anillo (restos G, HH y S; respectivamente), ya que las posiciones *para*- se encuentran sustituidas. El aislamiento de la LG natural es imposible ya que todo método de separación conlleva a la degradación y obtención de LGs técnicas. La relación molar de los restos aromáticos varía según el tipo de madera, las condiciones de pulpado y las condiciones de reacción (Peng et al., 1993).

Las principales LGs obtenidas de los procesos de pulpado son: la LG Kraft y los lignosulfonatos. Los lignosulfonatos son solubles en agua y por lo general poseen pesos moleculares muy superiores a las LGs Kraft.

La baja reactividad química de las LGs hace necesaria su modificación química. La hidroximetilación de la LG es

uno de los métodos más empleados para su uso como reemplazo de P en resoles (Taverna et al., 2019). Sin embargo, la LG sufre reacciones de polimerización durante la hidroximetilación disminuyendo así la cantidad de sitios activos para reaccionar con el F (Habashi et al., 2020).

La sulfonación de LG Kraft mejora su solubilidad en agua y conduce a una depolimerización por oxidación con generación de fragmentos de LG de menor peso molecular y más sitios activos (Ouyang et al., 2009).

En este trabajo se empleó una LG Kraft sulfonada para la síntesis de un resol modificado y se compararon sus propiedades con las propiedades de un resol convencional. Para la caracterización de la LG se emplearon métodos gravimétricos, espectroscópicos y cromatográficos. Durante la síntesis de las resinas se monitoreó el F libre y se midieron propiedades finales tales como densidad, viscosidad, pH y sólidos totales. Los resoles sintetizados se emplearon para la obtención de laminados decorativos de alta presión. Para la caracterización de los laminados se midieron propiedades finales tales como tracción y resistencia al agua hirviendo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de resinas fueron: formaldehído 37%*m/m* (Alto Paraná), fenol 91%*m/m* (Dalgas S.A) y lignina Kraft sulfonada libre de azúcares y proveniente de madera de pino (Polyfon®-O, Ingevity, EEUU). En las mediciones se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) en perlas Cicarelli, cloruro de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) Anedra, solución de ácido clorhídrico (HCl 0,1 N y HCl 1 N) Cicarelli, y metanol Cicarelli. Para la obtención de laminados se utilizó papel Kraft 180g/m² Stora Enzo

Caracterización de la lignina

La caracterización de la LG consistió en la determinación de los contenidos en sustancia seca, OH fenólicos por UV-Vis (Zakis, 1994) y pesos moleculares por cromatografía líquida de exclusión por tamaños.

Síntesis y caracterización de resoles base

Se sintetizaron dos resoles a T=90 °C, pH=9 y 500 rpm durante 3,5 h [Fig. 1.A)]. Para la síntesis de la resina tradicional (PF) se empleó una relación molar F/P=1,07.

Sobre la base de la receta anterior, se sintetizó una resina con reemplazo de 20%*m/m* de P por LG (LPF).

Para el monitoreo de las reacciones se realizaron mediciones de F libre según norma ISO 11402. Se midieron propiedades finales como viscosidad en Copa Ford N° 4, sólidos totales a 105 °C durante 2 h, densidad con densímetro a 20 °C, y pH con un pHmetro HANNA.



Figura 1. A) Síntesis de resina base; B) Impregnación y secado de papeles; y C) Laminados decorativos.

Obtención y caracterización de laminados

Las resinas base (PF y LPF) se emplearon para la impregnación de papeles del tipo Kraft de 40x40 cm [Fig. 1.B)]. Los papeles impregnados se secaron en estufa a 120 °C durante 10 min. La carga de resina fue de 35,3% y 30,1%, y el contenido de volátiles fue de 8,02 y 9,52% para los papeles impregnados con PF y LPF, respectivamente.

El curado se llevó a cabo en una prensa de laboratorio que emplea vapor de agua como fluido calefactor y agua para el enfriamiento. Se prensaron 2 papeles impregnados y secos a 150 °C durante 20 min. teniendo en cuenta la orientación de las fibras del papel. La caracterización final de los laminados obtenidos [Fig. 1.C)] involucró mediciones de resistencia al agua hirviendo (IRAM 13367) y tracción en máquina universal SHIMADZU (ASTM D 3039 M-00). Para el ensayo de tracción se cortaron al menos cinco muestras de 13 x 2,5 cm de cada laminado en la dirección longitudinal (L) y en la dirección transversal (T) de las fibras.

RESULTADOS

Los resultados de la caracterización de la LG se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de LG sulfonada.

% Humedad	6,26	G (% m/m)	3,75
% Cenizas	25,82	S (% m/m)	1,70
M_w (g mol ⁻¹)	1935	OH Total (%m/m)	5,02
M_n (g mol ⁻¹)	1090		

Como era de esperar la LG Kraft sulfonada posee una alta relación G/S y un bajo peso molecular en comparación con otras LGs Kraft (Taverna et al., 2019) lo que sugiere mayor reactividad con el F.

En la Tabla 2 se muestran los valores de F libre medidos durante la síntesis de resinas.

Tabla 2. F libre (%*m/m*) (ISO 11402).

Resina	0 h	1,75 h	3,5 h
PF	15,34	0,71	0,39
LPF	15,19	2,67	1,61

El contenido de F libre resultó superior para LPF en comparación a PF como resultado de la menor reactividad de la LG en comparación con el P.

Los resultados de la caracterización de las resinas base se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización de resinas base.

Resina	ST (% <i>m/m</i>)	pH	Viscosidad (s)	Densidad (g cm ⁻³)
PF	50,25	8,62	18,5	1,08
LPF	56,19	8,16	34	1,11

No se observaron diferencias apreciables en los valores de sólidos totales, pH y densidad. Sin embargo, la incorporación de LG mostró un incremento en la viscosidad de LPF en comparación a PF.

Los valores de módulo elástico (L y T) en tracción y las mediciones obtenidas en el ensayo de resistencia al agua hirviendo se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades finales de los laminados.

Resina	Modulo elástico L (MPa)	Modulo elástico T (MPa)	Incremento de masa (%)	Incremento de espesor (%)
PF	7713 ± 63	6723 ± 43	9,06	12,34
LPF	7991 ± 94	6228 ± 83	11,23	14,22

Como era de esperar, el módulo elástico de los laminados resultó superior en dirección longitudinal en comparación a la dirección transversal debido a la anisotropía de los materiales. No se observaron cambios apreciables en los módulos elásticos de los laminados obtenidos a partir de PF y LPF. Por otra parte, los incrementos de masa y espesor luego del ensayo de resistencia al agua hirviendo resultaron mayores para LPF como posible resultado de la higroscopicidad de la LG sulfonada.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron laminados decorativos de alta presión a partir de una resina de LPF con reemplazo de un 20%*m/m* de P por LG Kraft sulfonada. Los laminados modificados exhibieron propiedades finales comparables con las correspondientes a los laminados convencionales.

En futuros trabajos se optimizará la formulación del resol a fin de garantizar contenidos finales de F libre menores al 1%.

REFERENCIAS

- Habashi, R. y Abdollahi, M. (2020) Wood Science and Technology, 54, 615.
- Ouyang, X.; Ke, L.; Qiu, X.; Guo, y Pang, Y (2009) Journal of Dispersion Science and Technology, 30, 1.
- Peng; W.; Riedl, B y Barry, A. O (1993). Journal of Applied Polymer Science, 48 (10), 1757.
- Taverna, M.E.; Felissia, F.; Area, M.C.; Estenoz, D.A. y Nicolau, V.V (2019) Journal of Applied Polymer Science, 136 (26), 47712.
- Zakis, G.F. (1994) Tappi Press, Atlanta, Estados Unidos.