

Plastificación de la Madera

Por Conrad SCHNERCH

El uso de plastificantes es una importante rama de la tecnología de los plásticos. Los plastificantes se usan generalmente con polímeros rígidos, cristalinos de alto punto de fusión y gran viscosidad. Los polímeros de este tipo son difíciles de moldear y tienden a romperse fácilmente. En su estado natural son de escasa utilidad, pero mezclados con plastificantes compatibles se convierten en materiales fuertes y flexibles con gran trabajabilidad.

La acción de los plastificantes es bien conocida. Los polímeros de alto punto de fusión tienen frecuentemente grupos polares funcionales a lo largo de sus moléculas en forma de cadena, que originan fuerzas de valencia que ligan intimamente unas cadenas con otras. Un solvente compatible, que se meta entre las cadenas, separará los grupos polares adyacentes, debilitando las uniones actuando como un lubricante molecular. De este modo una molécula puede moverse sobre otra mucho más fácilmente, fluyendo el plástico así, absorbiendo los impactos sin roturas.

Generalmente un plastificante es un solvente no volátil que debe ser retenido por el polímero durante su vida útil. La madera es un material polímero y puede en principio ser plastificada permanentemente; pero esto no es útil generalmente, ya que lo que se pretende es tener un material rígido con una forma determinada. La plastificación temporal de la madera usando vapor ha sido practicada como un arte tradicional du-

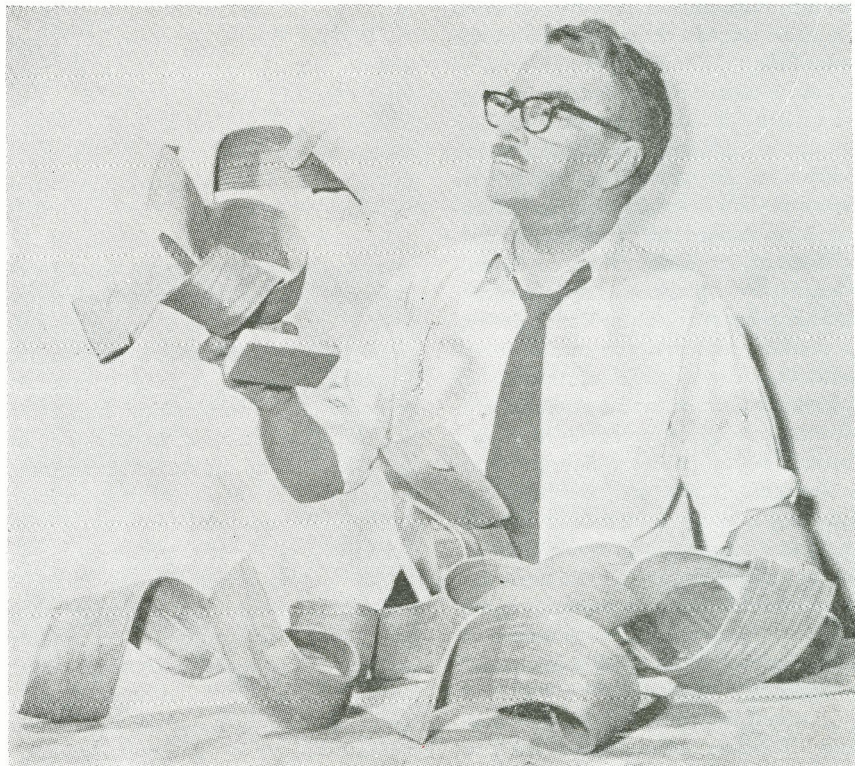
rante generaciones. Veamos un nuevo método de plastificación usando amoníaco líquido. Esta técnica permite moldear madera lo mismo que se manipula el cuero húmedo. El agente plastificante puede ser eliminado, recuperando la madera sus propiedades mecánicas y conservando la forma que se le dio. Lo más notable de esta nueva técnica es el hecho de que



Fig. 1: Extracción de la madera del amoníaco líquido.

la madera puede ser reducida de mil maneras sin meterla en moldes. Para controlar exactamente la forma se requiere una sujeción durante un breve tiempo, aunque la madera no tiene tendencia a recuperar su forma original.

Fig. 2: El Prof. George Earl, del Departamento de Arquitectura paisajista de la Universidad de Siracusa, moldeando la madera.



La *plastificación* de la madera tiene complicaciones que no existen en las resinas sintéticas. La madera es un material organizado, de estructura *celular*, en la cual se basan su utilidad y calidades. La *plastificación* excesiva puede causar el colapso de la pared celular con daños en el producto. La estructura anisótropa de la madera *limita también* la cantidad de distorsión que es admisible después de la *plastificación*, ya que una fuerza excesiva aplicada perpendicularmente a la veta, puede producir debilidad y ser puntos de fractura. Sin embargo, la *plastificación* con vapor es un viejo arte en el que tales dificultades han sido *vencidas* en parte. La *plastificación* con amoníaco líquido no es una panacea; las limitaciones de la estructura de la madera persisten, pero el objetivo perseguido se *consigue ampliamente*. Se pueden conseguir efectos mucho más llamativos que con la vaporización.

EFFECTO SOLVENTE DEL AMONIACO SOBRE LA MADERA

La gran efectividad del amoníaco líquido se debe a sus excelentes *calidades* solventes para los dos grandes sistemas polímeros, el aglutinante de la lignina fenólica y los *polisacáridos* de la pared celular. Ambos tienen *solubilidad* diferente pero *afortunadamente* el amoníaco líquido impregna bien a los dos sistemas. La lignina es un *polímero* ramificado con *moléculas* de forma relativamente *esférica*. En la *plastificación* la estructura molecular puede ser *retorcida*, pero las cadenas no se disuelven, ni se separan completamente. Podemos esperar un *reblandecimiento* de este *polímero* por medio de un solvente, de un modo semejante al del caucho vulcanizado tratado con benceno, pero no veremos la típica *fluencia* de un *polímero* linear. Cuando la madera se trata con amoníaco líquido y se comprime, este comportamiento se puede observar bajo la luz de un *microscopio* electrónico. En presencia de un solvente más pobre, tal como el agua, la *deformación* de la lignina no ocurre a la misma temperatura y presión.

La *plastificación* superior por amoníaco se puede demostrar echando

lignina Kraft en amoníaco *líquido* y en agua. En agua permanece en estado de polvo sin cambiar apenas de dimensiones y de color. En amoníaco la lignina exhibe claramente una *hinchazón* limitada, oscurece y se aglutina ligeramente. La lignina Kraft ha sido dividida en pequeños fragmentos y por eso es soluble en un buen solvente en contraste con la protolignina. Sin embargo un solvente mediocre sólo la reblandece y no se altera en presencia de uno malo. El amoníaco *líquido* se comporta como un solvente mediocre. Hay suficiente interacción para reblandecer, pero no para separar las macromoléculas.

La fluidez del sistema lignina-amoníaco líquido es notable a temperaturas, inferiores a las del ambiente. La temperatura a la cual un *polímero* comienza a reblandecerse es una especie de punto de transición de segundo orden e indica la posibilidad de que los segmentos de cadenas sufran un movimiento limitado. Goring ha demostrado que la lignina seca aislada o en la madera no se reblandece a temperaturas ligeramente inferiores de 125° C. No obstante puede entrar agua en la estructura de la lignina y *plastificarla*. A temperaturas entre 50 y 75° C la lignina húmeda comienza a reblandecerse. La temperatura del sistema *lignina-amoníaco* líquido, que es aún menor, refleja claramente una mayor interacción entre el solvente y el *polímero* y una mejor *plastificación*.

La *solubilidad* e *hinchazón* de la lignina en muchos solventes se relaciona con dos *parámetros*, constantes físicas de los dos solventes que pueden ser determinadas o estimadas. Se trata de la densidad de energía cohesiva y de la capacidad de puente de hidrógeno. La primera mide la energía necesaria para separar moléculas de solvente y se relaciona con el calor de vaporización. La segunda se relaciona directamente con su resistencia básica. Es bien sabido que el agua tiene una energía cohesiva demasiado grande para ser un buen solvente de la lignina, como indica su elevado calor de vaporización. El calor de vaporización del amoníaco líquido es la mitad del

de agua por lo que es un buen disolvente de la lignina. Además una elevada capacidad de puente de hidrógeno o una resistencia *básica* es otra ventaja, siendo superior el amoníaco al agua en esta cualidad.

Los exigencias de solubilidad de la hemicelulosa para nuestros fines son esencialmente las de una celulosa de bajo peso molecular y no necesitan ser *consideradas* en detalle. Las hemicelulosas pueden, sin embargo, formar *acetamida* bajo el tratamiento con amoníaco durante cinco horas a 25° C. Los grupos de ácido urónico pueden convertirse también en sales de amonio o *amidas*. Estos cambios parecen de escasas consecuencias en relación con la estructura macromolecular de la madera y pueden *minimizarse* a temperaturas inferiores.

Las relaciones disolvente-polímero en el sistema de la celulosa están mucho más estudiadas que en las hemicelulosas y en la lignina, pero mucho más complejas. En lugar de tener una estructura *amorfa* como la lignina, la celulosa tiene zonas amorfas y cristalinas que reaccionan *diferentemente* y cuyas proporciones y estructura pueden cambiar bajo tratamiento químico. Los cambios en la organización de la microfibrilla son conocidos, aunque son a menudo accesibles al *microscopio* electrónico.

Barry, Peterson y King demostraron que la *hinchazón* de la celulosa con amoníaco líquido supone sólo la *hinchazón* de las zonas amorfas de la celulosa, sino también que el amoníaco entre a formar parte de la región cristalina. Esta capacidad para disolver no sólo la parte amorfa, sino también para hinchar la cristalina es indudablemente de *importancia* fundamental en la *plastificación* de la madera. Un solvente débil entra sólo en la región *amorfa*. El amoníaco líquido actúa fuertemente por una reacción ácido-base con los hidroxilos de la celulosa, pero es de un tamaño demasiado pequeño para disolver la celulosa.

En general los nuevos cristales ensanchados se acomodan para dejar sitio a las moléculas del solvente. Estos cristales cambian con la temperatura y la presión. Se conocen dos cristales amónico-celulósicos: uno llamado amoníaco-celulosa I, que es es-

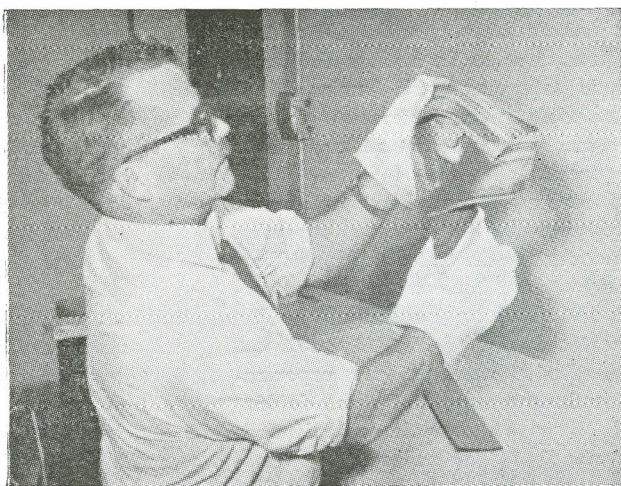
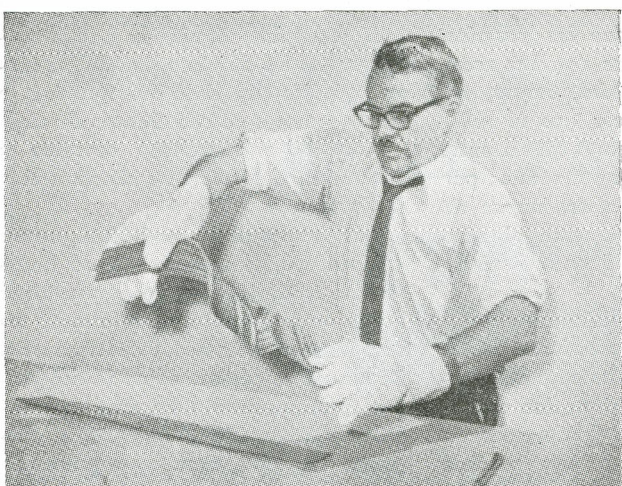


Fig. 3: Moldeo de la madera plastificada.

table a temperaturas ligeramente superiores a -30°C ; otro amoniaco-celulosa II, estable a temperaturas más bajas. Las proporciones de materia amorfa y cristalina varían durante la formación de amoniaco-celulosa. Si se empieza con una celulosa bien ordenada, se produce un aumento de la parte amorfa y una disminución de la cristalina. Se ha observado que el amoniaco-celulosa I obtenido de celulosa nativa pasa por un estado amorfo, casi líquido, muy inestable, cuando se permite que se evapore el amoniaco (cuadro incluido en la página 20). El residuo no vuelve a ser celulosa I, sino que forma un cristal retorcido llamado III, que es de estructura similar a la del hidrato de celulosa II y que es estable. Sin embargo puede transformarse en celulosa nativa I, si se hierve en agua. La celulosa I puede obtenerse directamente de amoniaco-celulosa I actuando sobre esto con agua o ácido diluido. De un modo similar, cuando el cloroformo y el hexano se usan para eliminar etilamina de los cristales aminocelulósicos. Se forma celulosa I, mientras que, si se evapora la amina, se obtiene celulosa III. Finalmente sometiendo celulosa III a temperaturas muy altas se produce la celulosa IV. Estos complejos indican que diferentes postratamientos pueden afectar a las propiedades mecánicas de la madera tratada con amoniaco líquido, ya que pueden aparecer diferentes cristales.

Para **plastificar** la madera, es ne-

cesario que el amoniaco condensado o en fase líquida entre en la pared celular. El método más sencillo es sumergir la madera en amoniaco a una temperatura inferior a su punto de ebullición y a la presión atmosférica. Para conservar las propiedades mecánicas de la madera es conveniente no prolongar demasiado la exposición al amoniaco líquido y al aire.

VARIABLES EXPERIMENTALES.

Tiempo: La interacción disolvente-polímero es del tipo del puente como una molécula de amoniaco se aproxima a un grupo hidróxido, la reacción se verifica y se produce una

reorganización de la estructura molecular para hacer sitio a las moléculas de disolvente. El tiempo de **plastificación** de la madera no está determinado por estos procesos, sino por la velocidad de difusión del amoniaco, y por la permeabilidad de la madera. Piezas de $1/16$ de pulgada de grosor se plastifican completamente en 15-30 minutos. Muestras de $1/8 \times 4 \times 40$ pulgadas se pueden doblar fácilmente al cabo de 4-5 horas. El tiempo puede ser **reducido** por impregnación bajo presión y circulación del **amoniaco**. Piezas de $3/4 \times 3/4 \times 12$ pulgadas se plastificaron en 1-2 horas en estas condiciones.

Temperatura: La influencia de la temperatura se manifiesta en dos aspectos. Por una parte la disminución de la temperatura viene acompañada por aumento del número de puentes de hidrógeno favoreciendo la hinchazón y plastificación de la celulosa. Por otra, la disminución de temperatura restringe el movimiento molecular, aumentando la rigidez. Cuando la madera tratada está muy fría (-50°C), es completamente rígida. Al aumentar la temperatura se manifiesta la plasticidad. Sin embargo el amoniaco va siendo expulsado y se forman puentes de hidrógeno entre las cadenas celulósicas **apareciendo** la estructura de la madera. La temperatura óptima para el moldeo de la madera está entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del amoniaco.

Presión: Al crecer aumenta la ve-

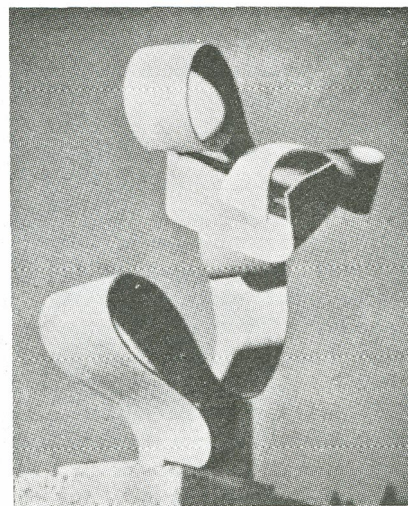


Fig. 4: Diseño en madera moldeada.

locidad de impregnación. El método óptimo es sacar la madera del lugar donde está sumergida **varias** veces, poniéndola en una corriente de aire con amoniaco gaseoso, sumergiéndola de nuevo.

Postratamientos: Las propiedades **mecánicas** de la madera dependen notablemente del **método de plastificación** y postratamiento, como lo muestra el siguiente experimento. Una muestra de abedul de $1/16 \times 3/4 \times 6$ pulgadas se plastificó por vaporización durante varias horas, doblándolo luego en redondo, obteniéndose un aro de $3/4$ de pulgada de diámetro, metiéndolo después en un molde. Piezas idénticas se sometieron al

con más facilidad que las pesadas. Se han usado maderas de fibra recta de fresno, haya, abedul, cerezo, roble y arce. Parece ser que el roble es el que se rompe más fácilmente.

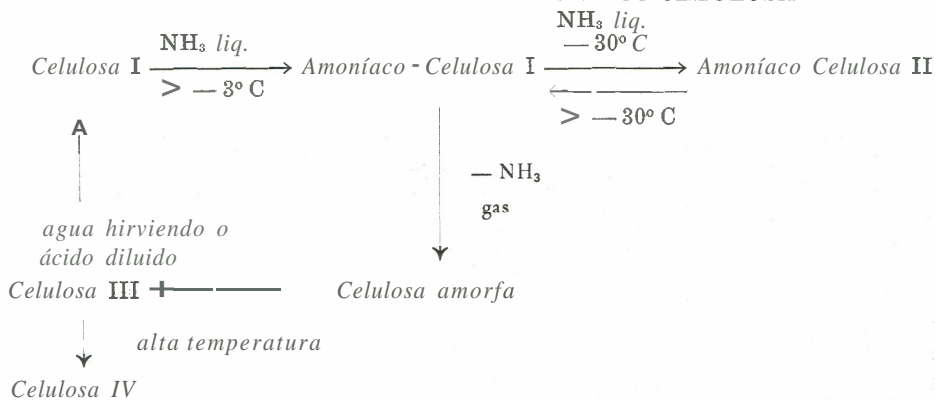
Se ha conseguido también por compresión que delgadas **chapas** de madera poco densas, como el pino blanco, se transformen en materiales de gran resistencia.

Utilización industrial: Este proceso está en periodo de desarrollo y no se conoce completamente el comportamiento posterior, ni las características mecánicas de la madera tratada. Sin embargo hay muchos usos para los que no es imprescindible la posesión de estos datos, por

El amoniaco **líquido** se puede conservar en un depósito de hierro, acero o vidrio (no de cobre o latón), o en un termo o botella Dewar. Se debe evitar un enfriamiento excesivo y tenerlo en un recipiente absolutamente hermético.

Las muestras de madera se ponen en una vasija abierta, usando guantes de goma y pinzas. Las muestras deben estar secas al aire, aunque no es preciso una humedad determinada. El tiempo necesario depende del grosor de la madera y de su permeabilidad. Chapas de $1/16 \times 1 \times 4$ pulgadas se plastifican en menos de hora y media. Trozos de madera de frondosas de $1/8 \times 4 \times 40$ pulgadas

CAMBRIOS EN EL SISTEMA AMONIACO-CELULOSA



amoniaco líquido durante media hora y se moldearon del mismo modo. De éstas, se permitió la salida del amoniaco por **difusión** en unas, y se echaron en agua saturada de amoniaco las otras. Después todas ellas se pusieron en aire seco en condiciones ambientales durante varios días. A continuación se metieron en agua a $80 \pm 2^\circ \text{C}$. Las vaporizadas recuperaron casi completamente su forma primitiva (se abrieron 163°). Las tratadas con amoniaco se abrieron 74° . Las muestras en las que se eliminó el amoniaco con agua mostraron algunos defectos, pero no se abrieron **apenas**.

Especie: La plastificación de la pared celular se produce en todas las especies de madera. Las **pequeñas** diferencias en constitución química no alteran la interacción disolvente-polímero. Sin embargo unas especies se doblan mejor que otras. Las maderas poco densas tienden a partirse

ejemplo, aquéllos en los que predominan los valores estéticos, como objetos de adorno, juguetes, objetos de escritorio, esculturas, lámparas, etc. El éxito comercial de estos artículos dependerá de su atractivo **visual**, ya que el coste de materiales es reducido.

Método: El amoniaco líquido es un producto que se obtiene en el comercio a una presión de 150 libras por pulgada cuadrada. A la presión atmosférica el punto de ebullición es -33°C y el de solidificación -78°C . No se debe confundir con amoniaco casero que es una disolución en agua. Su precio es aproximadamente de 90 dólares por tonelada.

Se deben tomar precauciones ya que los humos de amoniaco son muy irritantes cuando están en la proporción de cien partes por millón. Las pruebas deben hacerse al aire, bajo una **campana** o con un sistema de recuperación de disolvente.

necesitan cuatro horas. Piezas más gruesas requieren la circulación de amoniaco. Otro método puede ser mantener la madera en una atmósfera de CO_2 hasta que todo el aire sea desplazado por él. La reacción con el amoniaco expulsará el **dióxido** de carbono y permitirá la entrada del líquido.

Después de sacar las muestras, se deja que se calienten lentamente. La madera se vuelve plástica y se puede manipular con guantes, conservando formas diversas, espirales, hélices, nudos, etc., después de ser mantenida en posición durante unos minutos con la mano o con moldes, tiras de papel adhesivo, o cuerdas.

El moldeado es mejor en muestras de especies pesadas con fibra recta.

La **plasticidad dura** de 8 a 30 minutos en piezas gruesas en condiciones ambientales.—C. S.

(Forest Products Journal, septiembre 1964.)