

INFLUENCIA DE MODIFICACIONES TIPO ESTERIFICACIÓN, SOBRE EL COMPORTAMIENTO HIDROFÍLICO DE REFORZANTES CELULÓSICOS

A. Restrepo[†], C. Bautista, P. Gañán

Universidad Pontificia Bolivariana, Cq. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia
Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales

Recibido 15 Febrero 2008; aceptado 23 Mayo 2008
Disponible en línea: 27 Junio 2008

Resumen: Desde hace varios años trabajos sobre la utilización de polímeros biodegradables reforzados con fibras celulósicas se han venido desarrollando. Entre estas matrices se destacan poliésteres como la policaprolactona (PCL). Uno de los problemas que presentan estos composites es la baja adhesión entre la fibra hidrófila y la matriz hidrófoba. Sin embargo, reacciones de esterificación pueden ser usadas para mejorar la adhesión interfacial. En este trabajo tres tipos de reacciones fueron evaluadas: un copolímero de anhídrido maléico (MA) y policaprolactona (PCL) conocido como MA-g-PCL, una injertación del PCL sobre la superficie de la muestra mediante el proceso de *grafting from* y cloruro de lauroílo (conocido en inglés como *dodecanedioic acid chloride*). Las muestras fueron caracterizadas empleando ángulo de contacto, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico. Los resultados obtenidos indican que significativas reducciones en la tendencia hidrofílica de las muestras fueron obtenidas en todos los casos. *Copyright © 2008 UPB.*

Abstract: In recent years several works about biodegradable polymers reinforced by cellulosic fibers have been developed. One of type of these matrices corresponds to polyester as polycaprolactone (PCL). However, a lack in the hydrophilic cellulosic fiber and hydrophobic polymeric matrix is observed. Fiber treatments based on esterification reactions can be useful to enhance the fiber adhesion. In this work, three different reactions were evaluated. They were: maleic anhydride (MA) – polycaprolactone (PCL) co-polymer MA-g-PCL, grafting from process where PCL is grafted onto the surface of cellulosic sample, and dodecanedioic acid chloride (DC). Untreated and treated samples were tested using contact angle, Fourier-transform IR (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). Significant reductions on hydrophilic tendency of samples using all treatments were obtained.

Keywords: Fiber modification, cellulose, thermoplastic composites, contact angle, FTIR.

[†] Autor correspondiente.

Tel. (+574) 4159015 ext 6270, fax 4112372.

E-mail: adriana.restrepo@upb.edu.co (Adriana Restrepo).

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los sectores que cuenta con mayor nivel de regulación respecto al uso de materiales amigables con el medio ambiente es el relacionado con el transporte, en particular en el desarrollo de autopartes. Dentro de las razones que soportan este hecho se encuentran los requerimientos asociados a la reducción en el peso de vehículos de tal forma que se alcance un menor consumo de energía así como una disminución en la generación de emisiones asociadas. Muestra de esta tendencia se encuentra en el Informe de Prospectiva Tecnológica Industrial realizado por la Fundación OPTI para España que en su hipótesis 14 indica que es necesarios considerar “el uso práctico, sin comprometer la seguridad de los vehículos, de materiales ligeros y unidades de potencia de reducido volumen, para reducir el peso del vehículo en un 50%”, y que de acuerdo con estos mismos lineamientos, se basa en la participación de materiales novedosos, entre los que se pueden incluir los fabricados a partir de fibras naturales. En las últimas dos décadas múltiples trabajos se han realizado en torno al desarrollo de materiales compuestos a partir de fibras naturales que cumplan con las exigencias del sector transporte ([Huang y Liu, 2008](#); [John y Thomas, 2008](#); [Luz et al., 2007](#); [Cantero et al., 2003](#); [Gañán y Mondragon, 2003](#)). Muchos de estos materiales son elaborados a partir de matrices termoplásticas, algunas de ellas reciclables. El incremento en la producción de polímeros biodegradables entre los que se incluyen poliésteres como la policaprolactona (PCL), indican que estos tienen potenciales aplicaciones para el desarrollo componentes requeridos por la industria automotriz en particular y con características de ser cien por ciento biodegradables ([Mortain et al. 2004](#)). Sin embargo al igual que ocurre en otros casos el carácter hidrofílico de los reforzantes naturales, frente al hidrofóbico de las matrices biodegradable tipo poliéster generan problemas de incompatibilidad en la interfase refuerzo-matriz que pueden afectar el desempeño mecánico, físico y químico del composite final. El reto también en el caso de los composites biodegradables es identificar mecanismos que permitan mejorar la adhesión interfacial para este tipo de polímeros. Algunos de ellos se basan en la modificación superficial de las fibras mediante la

realización de reacciones de esterificación, tal como ocurre cuando los grupos hidrófilos de las muestras de celulosa reaccionan bien sea con anhídridos, ácidos orgánicos ([Pasquini et al. 2008](#)) o con copolímeros tipo injerto a base de anhídridos y polímeros biodegradables ([Arbelaiz et al. 2006](#)). Incluso recientemente se viene explorando la posibilidad de aprovechar dichos grupos de la celulosa como iniciadores de reacciones de polimeración por apertura de anillo, como la que tiene lugar en algunos tipos de poliésteres biodegradables como la policaprolactona (PCL) de tal forma que se formen sobre la superficie del refuerzo cadenas de polímero, este proceso se conoce como *grafting from* ([Lömborg et al. 2006](#)). En el presente trabajo se analizan entonces tres tipos de tratamientos superficiales basados en reacciones de esterificación de una fuente de celulosa y su efecto sobre la reducción en la tendencia hidrofílica de reforzante. Los tratamientos fueron seleccionados considerando una matriz tipo policaprolactona e incluyen la utilización de un copolímero tipo injerto de anhídrido maléico (MA) y PCL, una reacción tipo *grafting from* con ϵ -caprolactona y una esterificación. Técnicas como la determinación del ángulo de contacto, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el análisis termogravimétrico (TGA) han sido empleadas.

2. METOLOGÍA

2.1. Materas prima

En este caso el reforzante celulósico corresponde a muestras de papel de filtro, referencia altamente purificada *Munktell Cod Cod. 5100963*, tipo 0859 con un espesor 0,15 mm, 150 g/m², rango de retención μm 7 – 12.

2.2. Tratamiento de las fibras

Para la esterificación con el copolímero injerto MA-g-PCL fue preciso elaborarlo, para ello el peróxido de dicumilo fue empleado como catalizador. El anhídrido maléico utilizado fue gentilmente suministrado por *Andercol S.A.*, en tanto que la policaprolactona corresponde a la referencia de *Aldrich*. En las Tablas 1 a 3 se presentan las principales características de las materias primas empleadas. Su fabricación fue

realizada de acuerdo a los lineamientos de las referencias [Arbelaiz et al. 2006](#) y [Wu, 2003](#). El proceso fue llevado a cabo en un reómetro de torque *Rheocord 90 Haake Fisions Rheomix*. Los parámetros para su fabricación se encuentran en la Tabla 4, en tanto que en la Tabla 5 se presentan las relaciones entre los diferentes componentes.

Tabla 1. Características del anhídrido maléico

Característica	Valor
pH	<2
Presión de vapor (20 °C, mmHg)	0,16 202
Temperatura de ebullición (°C)	98,1
Peso molecular (g/mol)	
Gravedad específica (como sólido)	1,43

Tabla 2. Características de la policaprolactona

Característica	Valor
Índice de fluidez (230 °C – 2,16 kg) (g/10 min)	1,0
Temperatura de fusión (°C)	60
Peso molecular (g/mol)	80000
Densidad (g/cm ³)	1,15

Tabla 3. Características del peróxido de dicumilo

Característica	Valor
Pureza (%)	98
Temperatura de fusión (°C)	52,8
Peso molecular (g/mol)	270,4
Densidad (25 °C, g/cm ³)	1,56

Tabla 4. Condiciones de elaboración del MA-g-PCL

Condición	Valor
Temperatura de adición de PCL (°C)	60
Temperatura de fabricación (°C)	150
Tiempo de fabricación (min)	10

Tabla 5. Tipos de modificaciones realizadas

Ensayo	Relación MA/PCL	Relación peróxido/PCL
g1	4,5	0,4
g2	1,5	0,4

La modificación del reforzante celulósico fue realizada en una disolución del MA-g-PCL en dioxano a 105 °C. Al menos tres tipos diferentes

de relaciones cantidad celulosa respecto a copolímero fueron analizadas, y estas incluyen 10, 20 y 40 % en peso respecto a la cantidad de reforzante celulósico. El tiempo de tratamiento corresponde a 2h. Concluido el tratamiento, las muestras fueron rigurosamente lavadas con THF empleando extracción soxhlet durante 48 h con el fin de disolver muestras de agente sin reaccionar.

En el caso del proceso *grafting from*, se empleó el monómero de la policaprolactona conocido como ε-caprolactona (ε-CL). El procedimiento seguido corresponde al descrito por [Lömborg et al. \(2006\)](#) y [Gañán et al. \(2007\)](#). La muestra de celulosa fue inmersa en el monómero durante 18 h previo a la adición del octoato de estaño (Sn(Oct)₂) que actúa como catalizador y del alcohol benzílico que actúa como co-iniciador sumado a la acción de los grupos hidrófilos presentes en la superficie de la muestra. Todos los reactivos corresponden a referencias de *Sigma*. En la Tabla 6 se presentan las condiciones bajo las cuales se realizó este tratamiento, en tanto que en la [Fig. 1](#) se presenta un esquema del proceso.

Tabla 6. Condiciones para el tratamiento *grafting from*.

Condición	Valor
Temperatura de fabricación (°C)	100
Tiempo de reacción (h)	20

Una vez concluida la polimerización, las muestras fueron rigurosamente lavadas con THF empleando extracción soxhlet de tal forma que fuera eliminado el homopolímero formado durante la reacción pero que no se encontrará unido a la superficie del reforzante celulósico. Este proceso tardó 48 h.

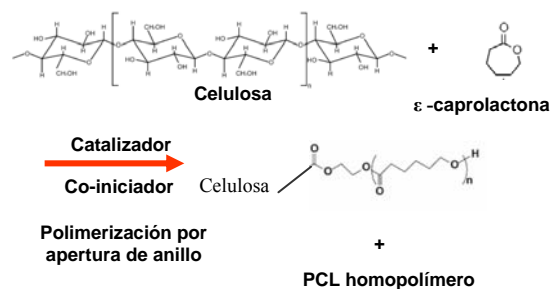


Fig. 1. Esquema del proceso de *grafting from* empleando polimerización por apertura de anillo sobre la superficie de una muestra de celulosa.

En cuanto a la reacción de esterificación fue empleado cloruro de lauroilo. Para realizar este procedimiento una porción del reactivo fue disuelta en tolueno empleando piridina como catalizador, tras este proceso los reforzantes fueron inmersos en él durante un período de 4 h en reflujo. Finalizado este proceso las muestras tratadas fueron lavadas con tolueno empleando extracción soxhlet de tal forma que fuera eliminado el reactivo sin reaccionar. Este proceso tardó 48 h.

2.3. Caracterización de las muestras tratadas

Para establecer la variación que se presenta en la tendencia hidrofílica de las muestras tratadas respecto a las sin tratar, fueron realizados ensayos de mojabilidad empleando la determinación del ángulo de contacto a través de la técnica de la gota en reposo o *sessile drop*. El equipo utilizado corresponde a *Fotomicroscopio OCA15LTH plus HTF1200* que dispone de un software *SCA20*. Gotas de 5 μl , fueron dosificadas a través de una micropipeta *Transferpette®* de *Brand*. Como líquido de prueba fue empleada agua ultrapura, y sus características se encuentran resumidas en la Tabla 7. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. La duración de la medida fue estimada entre 1,5 - 2 s. Durante este período de tiempo, se realizaron grabaciones del ángulo con una velocidad de 25 cuadros/s.

Tabla 7. Componentes polares y dispersivas de la energía libre de superficie del líquido de prueba.

Parámetro	
Energía libre del líquido (mJ/m^2)	72,8
Componente dispersiva (mJ/m^2)	21,8
Componente polar (mJ/m^2)	51,0

Para establecer las potenciales variaciones en la energía de superficie de las muestras tratadas por efecto de los diferentes procesos fue empleado el método de la ecuación de estado conocido como EOS, y que se presenta en la ecuación 1;

$$\cos \theta = -1 + 2 \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_L} \right) + e^{(\beta(\sigma_L - \sigma_s)^2)} \quad (1)$$

donde σ_s, σ_L corresponden a la energía libre de superficie del sólido y el líquido de prueba respectivamente.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) fue empleada para verificar la efectividad de ambos tipos de tratamientos. Para

tal fin fue empleado un equipo marca *Nicolet 460 ESP* en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas usando pastillas de KBr y dispositivo de ATR en otros casos. En cada ensayo, 20 barridos con una resolución 4 cm^{-1} fueron realizados.

Sumado a lo anterior, y con miras a establecer las variaciones que sobre la resistencia térmica de las muestras introducen los tratamientos empleados, fueron realizados análisis termogravimétricos, utilizando un equipo *TA Instruments 1600 dta*. Los ensayos fueron realizados a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ empleando una atmósfera de nitrógeno.

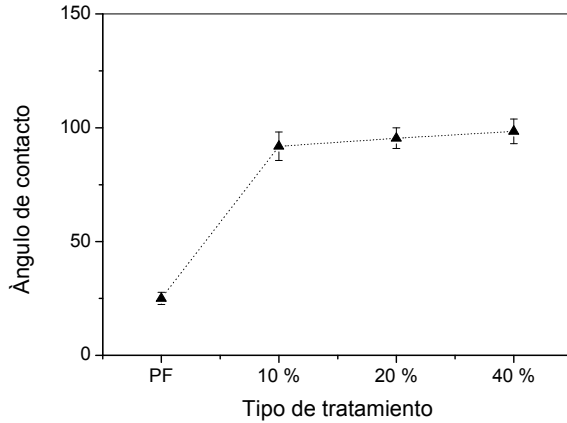
2. RESULTADOS

En la [Fig. 2a-b](#) se presenta el comportamiento del ángulo de contacto en función de los dos tipos de copolímeros MA-g-PCL elaborados, empleando varias condiciones de concentración. Al comparar todos los resultados obtenidos para el ángulo de contacto de las muestras tratadas respecto a las sin tratar, se observa un importante incremento en el valor inicial, lo que indica que este procedimiento es muy eficiente al reducir la tendencia hidrofílica que tiene el reforzante celulósico. También es importante destacar, que no existen al parecer variaciones significativas cuando se utilizan diferentes condiciones de tratamiento o tipos de copolímeros MA-g-PCL.

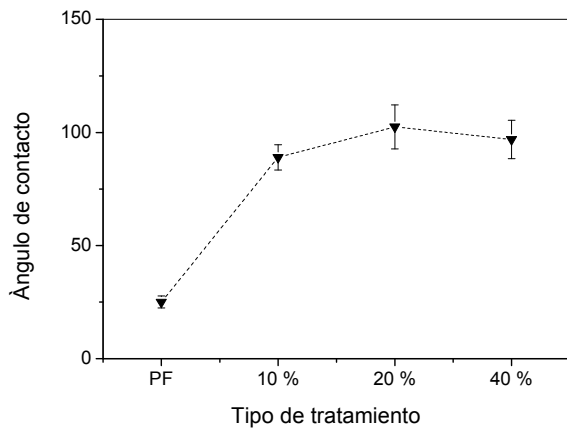
Para confirmar lo anterior, en la [Fig. 3](#) se aprecia la variación de la energía libre de superficie entre las muestras tratadas y sin tratar para una de las condiciones de tratamiento empleada expresadas en relación en peso entre cantidad de modificador respecto a la muestra celulósica, tal como era de esperarse en este caso una significativa reducción de la misma tiene lugar y puede estar motivada por la reducción en la componente polar debido al tratamiento tal como otros autores lo han sugerido ([Gironés et al., 2008](#)).

Una situación comparable es observada en el caso de la modificación tipo *grafting from* en donde el incremento del ángulo de contacto respecto a la muestra sin tratar es del orden de un 50%. En el caso de la esterificación con cloruro de lauroilo, en la [Fig. 4](#) se presenta la variación del ángulo de contacto respecto al tiempo de ensayo. De nuevo, y en forma similar que en los casos anteriores se

registra un significativo aumento del ángulo de contacto por efecto del tratamiento que claramente indica que este proceso también es válido de emplear al momento de reducir la tendencia hidrofílica de las muestras de celulosa.



a)



b)

Fig. 2. Variación del ángulo de contacto de muestras tratadas con MA-g-PCL respecto al tipo de *grafting*. a) g1, b) g2.

En la Fig. 5a-c se presentan los espectros infrarrojos de las muestras sometidas a los diferentes tipos de tratamientos. Es evidente en todos los casos, que la modificación del refuerzo celulósico se ha conseguido debido al surgimiento de vibraciones cercana a 1736 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de los grupos carbonilos que es característica de un proceso de esterificación como los que tiene lugar en cada uno de ellos. Es precisamente gracias a este

resultado que ha sido posible observar la significativa variación en los ángulos de contacto y en la energía libre de superficie comentada antes. Adicionalmente en la Fig. 5c es posible observar también otras vibraciones complementarias relacionadas con la presencia de PCL injertada sobre la superficie de la muestra como es el caso de la banda a 1244 cm^{-1} relacionada con la vibración C-O-C polímero formado sobre la superficie del reforzante celulósico (Elzein et al., 2004).

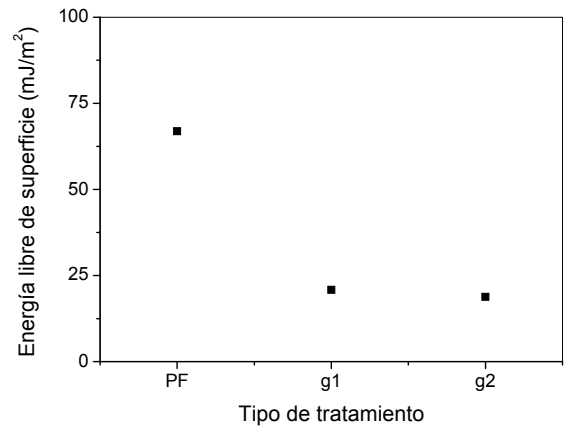


Fig. 3. Variación de la energía libre de superficie para muestras tratadas con MA-g-PCL al 40% y diferentes condiciones de *grafting*.

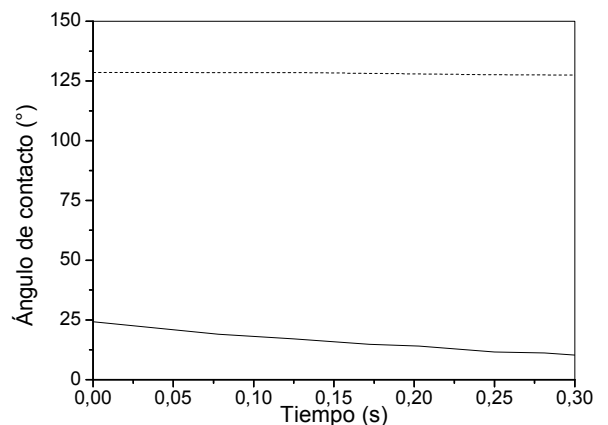
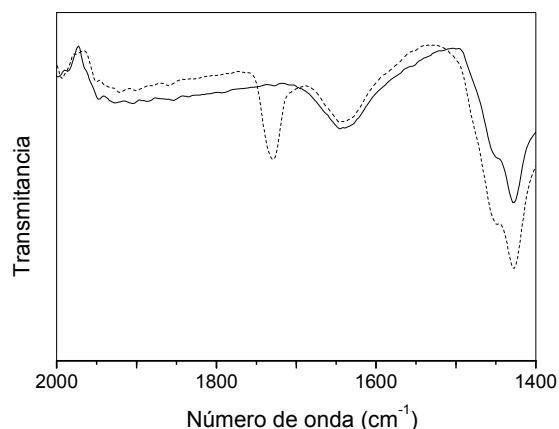


Fig. 4. Variación del ángulo de contacto respecto al tiempo en muestras esterificadas con cloruro de lauroilo.

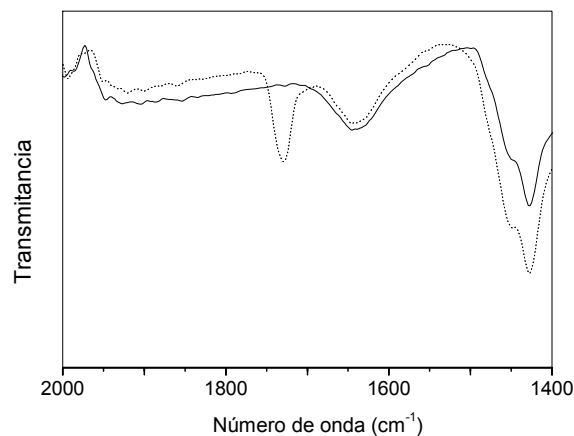
En la [Fig. 6](#) se presenta un termograma relacionado con la muestra tratada mediante el proceso de *grafting from* y la muestra sin tratar, aunque las variaciones respecto a las pérdidas de peso que experimentan ambas muestras son poco significativas debido a que los rangos en los cuales ocurre la descomposición de la policaprolactama o sus copolímeros son del mismo orden de la celulosa, una ligera reducción en la región de pérdidas relacionada con la captación de humedad es observada, lo cual confirma la reducción en la tendencia a la captación de humedad asociada a la reducción en las características hidrofílicas de la muestra. Una tendencia comparable es observada en todos los casos.

4. CONCLUSIONES

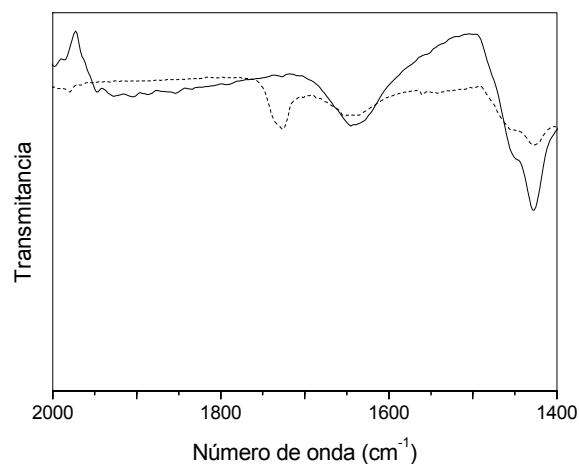
En este trabajo, muestras de papel de filtro empleadas como fuente de fibras de celulosa altamente purificadas fueron empleadas con el fin de establecer la variación que tienen diferentes tipos de tratamientos superficiales, basados en reacciones de esterificación, sobre la tendencia hidrofílica. De acuerdo con los resultados de ángulos de contacto evaluados mediante la técnica de la gota en reposo o *sessile drop*, significativos aumentos de su valor son reportados cuando se realiza el test empleando como líquido de prueba agua. Estos resultados se traducen en una notable reducción de la tendencia hidrofílica de las muestras. La espectroscopía infrarroja FTIR permitió comprobar que esta reducción puede estar asociada a las reacciones de esterificación debido a la presencia de vibraciones en las regiones cercanas a 1730 cm^{-1} en todos los casos, que son características de los grupos ésteres formados, los cuales no se encuentran presentes en la muestra sin tratar. Los ensayos de análisis termogravimétrico sugieren que la estabilidad térmica de los reforzantes celulósicos no se ve afectada de forma significativa debido a la modificación superficial. Los resultados obtenidos en este trabajo indican la importancia que este tipo de tratamientos tienen y las múltiples posibilidades que sofisticados procedimientos como la injertación o *grafting from*, o la utilización de copolímeros o incluso las mismas reacciones directas de esterificación a través de ácidos, tienen sobre los reforzantes celulósicos y el impacto que estos pueden tener al momento de desarrollar materiales compuestos biodegradables.



a)

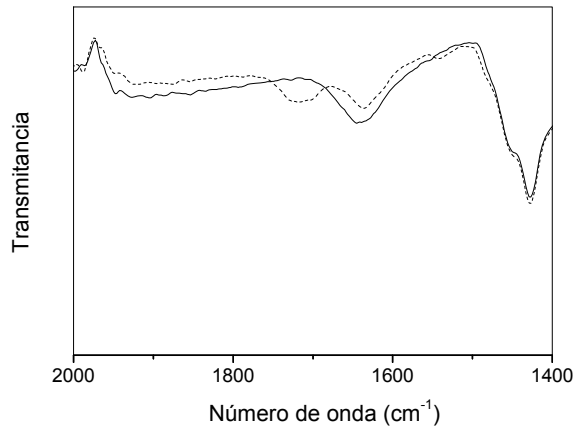


b)



c)

REFERENCIAS



d)

Fig. 5. Espectros infrarrojos para muestras de tratadas y sin tratar. (—) muestra sin tratar, (— · —) muestra tratada. a) Modificación con MA-g-PCL condición g1, b) Modificación con MA-g-PCL condición g2, c) Modificación tipo *grafting from*, d) Reacción de esterificación.

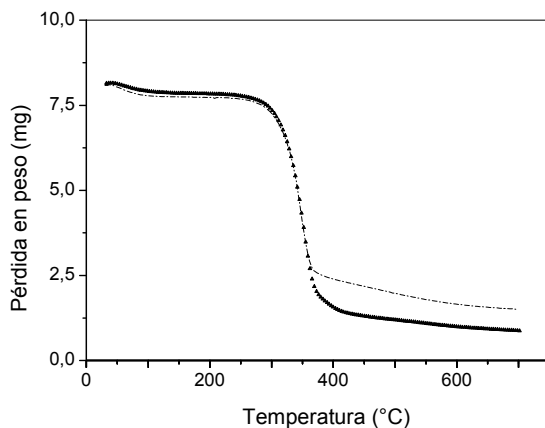


Fig. 6. Comportamiento térmico de muestras tratadas y sin tratar con el proceso de *grafting from*. (—) muestra sin tratar, (— · —) muestra tratada.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al CIDI-UPB y Colciencias por el apoyo financiero al desarrollo de los proyectos de investigación cuyos resultados se presentan en este trabajo. Igualmente a Nicolas Bernhard MsC por sus valiosos aportes en el desarrollo del mismo.

- Arbelaiz, A., Fernández, B., Valea, A. y Mondragon, I. (2006). Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly (ϵ -caprolactone) composites. Influence of matrix modification and fibre content. *Carbohyd. Polym.*, **64**: 224-232.
- Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R., y Mondragon, I. (2003). Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. *Comp. Sci. Techn.*, **63**: 1247-1254.
- Elzein, T., Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S. y Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *J Colloid Interface Sci*, **273**, 381-387.
- Gañán, P. Samir, A., Lömberg, H., y Berglund, L. (2007). Poly (ϵ -Caprolactone) grafted on cellulose microfibrils. Ninth International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites, Madison, USA, pp 321-324.
- Gañán, P. y Mondragon, I. (2005). Effect of fiber treatments on mechanical behavior of short fibre fiber-reinforced polypropylene composites. *J. Comp. Mat.* **39**: 633-646.
- Gironés, J., Pimenta, M., Vilsece, F., Carvalho, A., Mutje, P. y Curvelo, A. (2008). Blocked diisocyanates as reactive coupling agents: Application to pine fiber-polypropylene composites. *Carbohyd. Polym.* doi:10.1016/j.carbpol.2008.01.026
- Huang, G. y Liu, L. (2008). Research on properties of thermoplastic composites reinforced by flax fabrics. *Mat. Desg.*, **29**: 1075-1083.
- John, M. y Thomas, S. (2008a). Biofibres and biocomposites. *Carbohyd. Polym.*, **71**: 343-364.
- John, M. y Thomas, S. (2008b). Biofibres and biocomposites *Caarb. Polym.*, **71**: 343-364.
- Lömberg, H., Zhou, Q., Brumer, H., Teeri, T., Malmström, E., y Hult. A. (2006). Grafting of cellulose fibers with poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactic acid) via ring-opening polymerization. *Biomacromolecules*, **7**: 2178-2185
- Luz, S., Goncalvez A. y Del'Arco, A. (2007). Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. *Comp. Part A.*, **38**: 1455-1461.
- Mortain, L., Dez, I., y Madec, P. (2004). Development of new composites materials,

carriers of active agents, from biodegradable polymers and wood. *Comptes. R. Chim.*, **7**: 635-640.

Pasquini, D., Teixeira, E., da Silva, A., Belgacem, M., Dufresne, A. (2008). Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. *Comptes Sci Tech.*, **68**. 193–201

Wu, C., (2003) Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/strach composite. *Polym Degrad. Stab.*, **80**. 127-134.

SOBRE LOS AUTORES

Adriana Restrepo

Ingeniera Textil de la Universidad Pontificia Bolivariana, estudiante de doctorado en Ingeniería y miembro del Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales de la misma Universidad. Área de interés investigativo: materiales compuestos a partir de fuentes naturales, fibras naturales y aplicaciones textiles.

Carlos Andrés Bautista

Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana, miembro del Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales de la misma Universidad. Área de interés investigativo: materiales compuestos y poliméricos.

Piedad Gañán

Profesor de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Pontificia Bolivariana y Investigador del Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales de la misma Universidad. Doctor en Ingeniería de Materiales. Área de interés investigativo: polímeros y materiales compuestos de matriz polimérica.