

ANÁLISIS TEÓRICO VIBRACIONAL DE FTIR SOBRE EL EFECTO DE SILANOS EN LA MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DE FIBRAS CELULÓSICAS

R. Salgado-Delgado^{1*}, A. Álvarez-Castillo¹, E. García-Hernández¹, B. Garza-Montoya¹, A. Licea-Claverie², A. Zizumbo-Lopez², V. M. Castaño³

^{1*} *División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada Tecnológico No. 27 Zacatepec Morelos. C.P. 62780*

renesalgado@hotmail.com

^{2*} *Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana. A.P. 1166. C.P. 22000. Tijuana B.C. Mex.*

^{3*} *Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM. A.P. 1-1010. Queretaro, Qro. C.P. 76000. Mex.*

Resumen

El desarrollo de nuevos materiales compuestos fibrosos, con propiedades específicas, ha atraído un gran interés en el desarrollo de nuevas tecnologías. Uno de los más grandes problemas en esta área es el mejoramiento de la interfase fibra-matriz para incrementar las propiedades mecánicas del material compuesto final. En el presente trabajo, se realizó la modificación superficial de la cascarilla de arroz (subproducto de la industria arrocera) para tener una mejor compatibilidad con diversas matrices poliméricas. Estas modificaciones incluyen el uso de tres diferentes silanos: Metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo(TMS), diclorodimetilsilano(DDS) y triclorovinilsilano(TVS). La naturaleza de las fibras y sus cambios después de cada tratamiento fue estudiado experimentalmente por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) estos datos experimentales espectroscópicos fueron comparados con un análisis teórico de vibraciones moleculares usando el HyperChem release 7 como una herramienta de modelamiento molecular. Esta comparación corrobora teórica y experimentalmente la modificación química. Se concluye que la modificación química se llevó a cabo y al aplicar un análisis espectroscópico experimental FTIR las vibraciones moleculares concuerdan con las calculadas en el análisis teórico corroborándose así la modificación química de la superficie de la fibra de cascarilla de arroz.

Introducción

La ciencia e ingeniería de los nuevos materiales día con día va revolucionando la calidad de vida del ser humano. La mayor parte de los subproductos de la industria han venido a generar un problema para la sociedad. Las fibras naturales, desechos de la agroindustria están siendo utilizadas como carga en matrices poliméricas para obtener materiales compuestos con propiedades especiales. La cascarilla de arroz siendo un subproducto de la industria arrocera no se le ha dado una disposición final adecuada para conferirle un valor agregado. Una considerable producción de esta fibra celulósica aunado a sus características fisicoquímicas hacen que pueda ser utilizada como carga. El reto de muchos otros trabajos donde se usa otro tipo de fibras celulósicas consiste en su biocompatibilización con matrices poliméricas generando una modificación química superficial en la fibra. En la actualidad se usan técnicas analíticas como FTIR para estudiar este efecto y una opción para justificar los resultados obtenidos es de emplear cálculos teóricos mediante las herramientas computacionales.

Por consiguiente, en el presente trabajo se realiza la modificación de la fibra celulósica de cascarilla de arroz, la evaluación de los cambios químicos por FTIR y su comprobación teórica utilizando el Hyper Chem release 7.

Experimental

La modificación química de la superficie de las fibras celulósicas usando agentes silanos permite a esta, poder usarla como carga en matrices poliméricas ya que dependiendo del tipo de silano y sustituyente presentes, se tendrá cierta compatibilidad con matrices poliméricas. En las Figuras 1(a,b y c) en forma respectiva se observan las reacciones de silanización de la fibra de cascarilla de arroz usando Metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo(TMS), diclorodimetilsilano(DDS) y triclorovinilsilano(TVS).

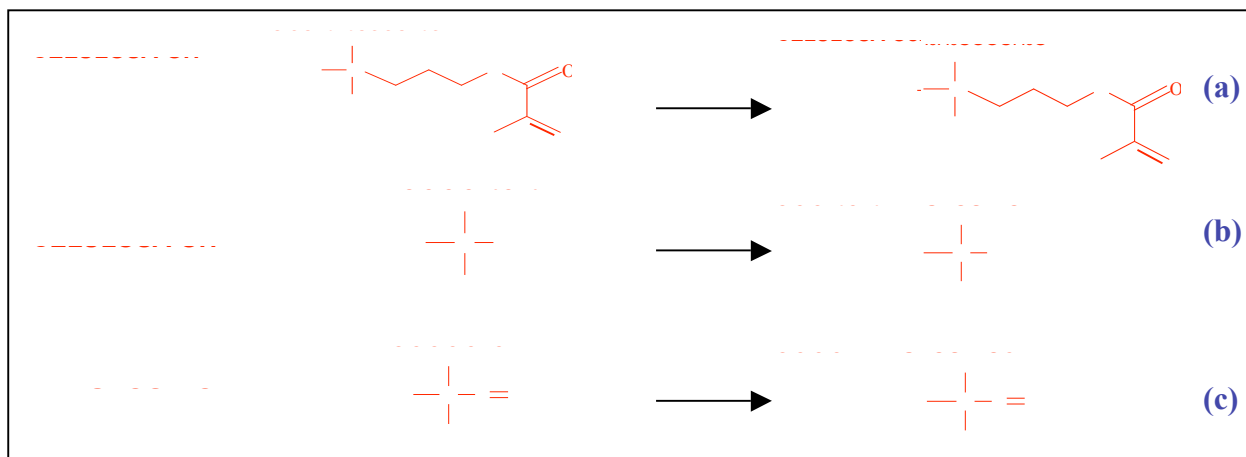


Figura 1. Reacciones de silanización de la fibra celulósica (cascarilla de arroz).
a) Celulosa-TMS, b) Celulosa-DDS, c) Celulosa-TVS.

Resultados y Discusión

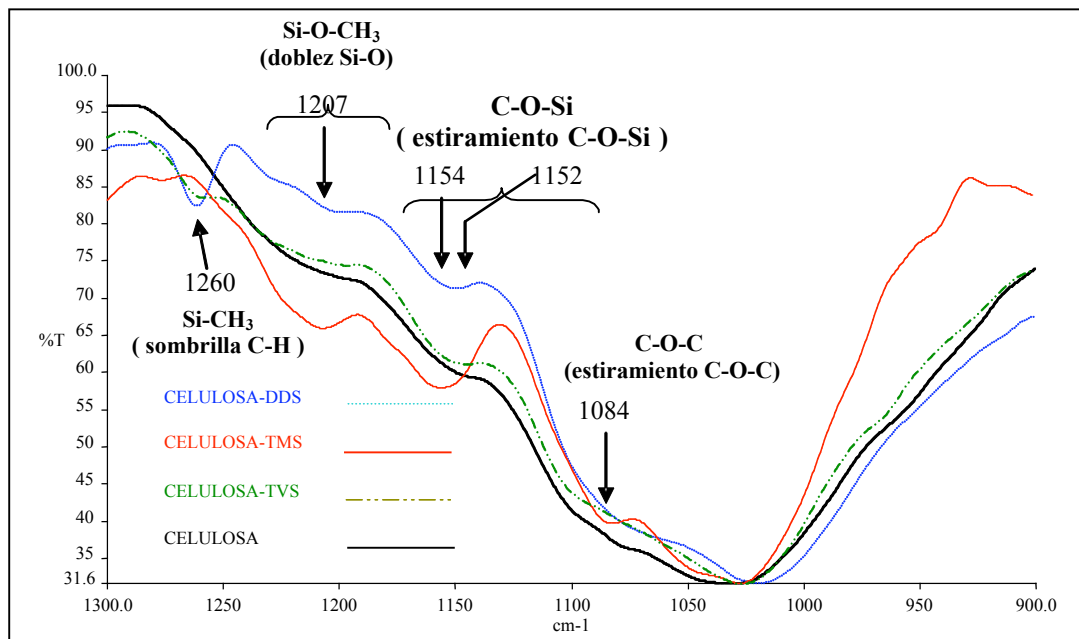


Figura 2. Análisis experimental FTIR de la fibra de cascarilla de arroz silanizada y sus respectivas señales de vibración. CELULOSA-DDS ·····, CELULOSA-TMS —, CELULOSA-TVS - - - -, CELULOSA —.

En la Figura 2 se observa las señales correspondientes a las vibraciones moleculares de la cascarilla de arroz y del silano. En esta figura solo se estudia la región de 900 a 1300 cm^{-1} donde se espera se localicen las señales que evidencian una unión química entre los silanos y la fibra. Al silanizar con DDS y TMS se puede observar claramente en el espectro una señal correspondiente a la vibración del estiramiento C-O-Si con lo cual corroboramos que la modificación química de la fibra está ocurriendo al usar estos dos silanos.

En las Tablas 1,2 y 3 se muestran los resultados del análisis teórico vibracional (FTIR Hyper Chem) de los silanos utilizados en la modificación. Aquí podemos observar las vibraciones de estiramiento y flexión de sus enlaces las cuales forman parte de su estructura e identifican los grupos funcionales presentes.


TABLA 1. Resultados del análisis teórico FTIR del **TMS (metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo)** sus respectivas señales de vibración en la región 700-1900 cm^{-1}

SILANO TMS : (metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo)	
Resultados Teóricos Hype-Chem 6.0, cm^{-1}	Modo vibracional
838.99	Si-CH ₂ (estiramiento asimétrico)
1076.54	C-O-C (estiramiento simétrico)
1207.02	Si-O-CH ₃ (doblez Si-O)
1641.23	C=C (estiramiento)
1866.92	C=O (estiramiento asimétrico C=O)

TABLA 2. Resultados del análisis teórico FTIR del **DDS (Dicloro dimetil silano)** sus respectivas señales de vibración en la región 700-1900 cm^{-1}

SILANO DDS : (Diclorodimetil silano)	
Resultados Teóricos Hype-Chem 6.0, cm^{-1}	Modo vibracional
653.13	Si-Cl (estiramiento Si-Cl)
662.76	C-Si-C (estiramiento asimétrico)
803.78	Si-CH ₃ (doblez Si-C)
845.58	CH ₃ -Si-CH ₃ (doblez asimétrico C-Si-C)
1265.37	Si-CH ₃ (sombrilla C-H)


TABLA 3. Resultados del análisis teórico FTIR del **TVS (Tricloro Vinil silano)** sus respectivas señales de vibración en la región 700-1900 cm^{-1}

SILANO TVS : (Triclorovinil silano) 	
Resultados Teóricos HyperChem 6.0, cm^{-1}	Modo vibracional
360.92	Si-Cl ₃ (sombra Si-Cl)
414.44	Si-Cl (doble Si-Cl)
530.29	C=C-Si (estiramiento asimétrico C-Si)
637.65	C=C-Si (estiramiento simétrico C-Si)
665.14	Si-Cl (doble Si-Cl)
1618.56	C=C (estiramiento C=C)

En las Tablas 4, 5 y 6 se observan las diferentes señales de vibración correspondientes a los enlaces de la celulosa y los diferentes silanos utilizados, además podemos observar una señal a 1152 y 1154 cm^{-1} que evidencia la unión química entre las fibras celulósicas de cascarilla de arroz y los silanos (señal C-O-Si, estiramiento simétrico) en especial observándose esta señal mas acentuada cuando se usa el DDS y TMS. En cada una de estas Tablas se muestra la representación estructural de dos unidades monoméricas de celulosa y una de silano, el cálculo de ángulos de enlace, energías y distancias son calculadas teóricamente por Hyper Chem así como cada uno de los datos de las vibraciones generadas en la molécula.

Las señales indicadas en las Tablas 1, 2 y 3 demuestran de manera general la presencia de los grupos funcionales presentes en los silanos como son la parte metacrílica, alquímica o vinílica según sea el silano utilizado.

TABLA 4. Resultados del análisis teórico FTIR de la **FIBRA CASCARILLA DE ARROZ-TMS (CELULOSA-TMS)** sus respectivas señales de vibración en la región 700-1900 cm^{-1} y su estructura molecular.

-TMS (CELULOSA silanizada con metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo) 		
Resultados Teóricos HyperChem 6.0, cm^{-1}	Resultados Experimentales cm^{-1}	Modo vibracional
637.65	641	C=O (Sobretono de estiramiento)
793.23	795	Si-C-H (doble C-H)
1082.21	1084	C-O-C (estiramiento C-O-C)
1150.87	1152	C-O-Si (estiramiento C-O-Si)
1188.44	1190	Si-O-CH ₃ (estiramiento Si-O)
1207.40	1207	Si-O-CH ₃ (doble Si-O)
1604.02	1610	C=C estiramiento
1731.87	1740	C=O (estiramiento simétrico)

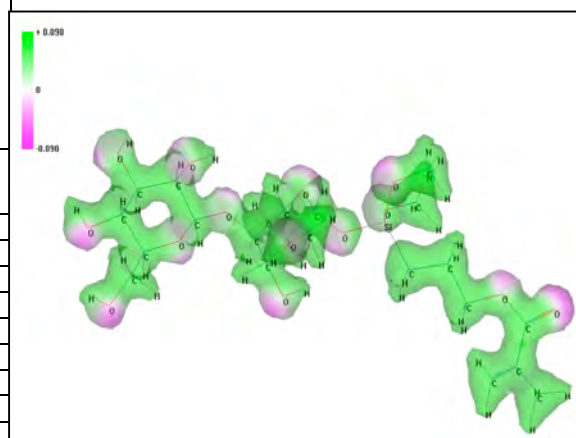


TABLA 5. Resultados del análisis teórico FTIR del **FIBRA CASCARILLA DE ARROZ-DDS (CELULOSA-DDS)** sus respectivas señales de vibración en la región 700-1900 cm^{-1} y su estructura molecular.

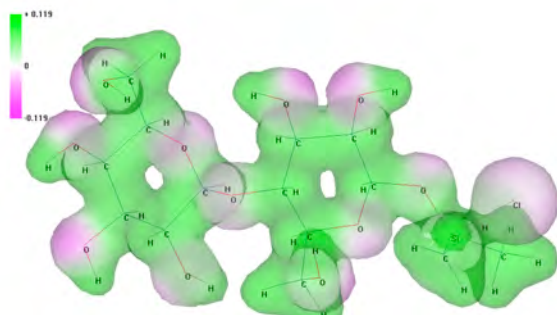
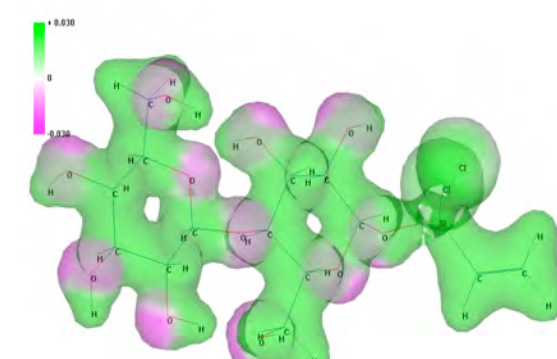
CELULOSA-DDS (CELULOSA silanizada con Diclorodimetilsilano)			
Resultados Teóricos HyperChem 6.0, cm^{-1}	Resultados Experimentales cm^{-1}	Modo vibracional	
653.61	653	Si-Cl (estiramiento)	
798.03	795	Si-CH ₃ (doblez Si-C-H)	
805.22	805	Si-C (estiramiento asimétrico)	
1150.87	1152	C-O-Si(estiramiento)	
1277.49	1280	Si-CH ₃ (doblez C-H)	

TABLA 6. Resultados del análisis teórico FTIR del **FIBRA CASCARILLA DE ARROZ-TVS (CELULOSA-TVS)** sus respectivas señales de vibración en la región 700-1900 cm^{-1} y su estructura molecular.

CELULOSA-TVS (CELULOSA silanizada con Triclorovinilsilano)			
Resultados Teóricos HyperChem 6.0, cm^{-1}	Resultados Experimentales cm^{-1}	Modo vibracional	
633.75	-	C=C-Si(estiramiento C-Si)	
668.67	672	Si-Cl(estiramiento Si-Cl)	
823.29	825	Si-O-C (estiramiento asimétrico)	
1008.11	1015	Si-CH=CH ₂ (doblez fuera y dentro del plano C-H)	
1150.87	1154	C-O-Si (estiramiento C-O-Si)	
1621.78	1625	C=C (estiramiento)	

Conclusiones

Los resultados teóricos obtenidos por Hyper Chem permiten realizar una comparación con los resultados experimentales corroborándolos y verificándolos. En el caso de las silanizaciones realizadas concluimos que existe evidencia de la modificación química de la fibra de cascarilla de arroz permitiendo así, poder conferirle a ésta propiedades específicas con base al tipo de grupo funcional que quede sobre la fibra ya que de esto dependerá el tipo de matriz polimérica a utilizar para la elaboración de materiales compuestos.

Agradecimientos

M.C. Manuel Gonzalez Perez (UPAEP)
M.C. Efraín Rubio Rosas (BUAP)
Cosnet-Conacyt 799-99-P

Referencias

1. D. Nabi Saheb; *Advances in Polymer Technology*; 1999 , 16, No.4 , 351-363.
2. R. Salgado-Delgado, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Queretaro, 2003.
3. Hanafi Ismail, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 39-47
4. R. Prasantha Kumar., *Composites Science and Technology*, 2000, 60, 1737-1751.
5. Edgar García-Hernández., et al., *Polymer Composites*, 2004, 25, 134-145
6. R. Salgado-Delgado, et al; *Materials Technology*, 2005, 20 (1), 26-29
7. Yan Li; *Composites Science and Technology*. 2000, 60, 2037-2055