

Estudio de la microestructura de sono-ORMOSILS

M. GARCÍA-HERNÁNDEZ¹, R. J. JIMÉNEZ-RIOBÓO¹, C. PRIETO¹, J.J. FUENTES-GALLEGO²,
E. BLANCO² AND M. RAMÍREZ-DEL-SOLAR²

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C.S.I.C. 28049 Cantoblanco. Madrid

² Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Cádiz. Apartado 40. 11510 Puerto Real. Cádiz.

Se ha realizado un estudio de las propiedades elásticas de silicatos modificados orgánicamente (ORMOSILS) utilizando técnicas de espectroscopía Brillouin de alta resolución. La síntesis de estos compuestos se ha llevado a cabo por policondensación de Tetraetoxisilano (TEOS) y Polidimetilsiloxano (PDMS) bajo fuerte irradiación ultrasónica. Nuestros resultados ponen de manifiesto la existencia de una microseparación de las fases en aquellos sonogel con alto contenido de polímero. En este trabajo proponemos un modelo mecánico que explica cualitativamente la variación medida de la constante elástica c_{11} vs. la fracción molar de dimetilsiloxano en estos materiales vítreos y desarrollamos un modelo estructural que explica el comportamiento dinámico observado.

Palabras clave: Propiedades elásticas, espectroscopía Brillouin, geles, microestructura.

Study of the microstructure of sono-ORMOSILS

The elastic properties of organically modified silicates prepared by ultrasonics aided polycondensation of Tetraethoxysilane (TEOS) and Polidimethylsiloxane (PDMS) is studied by means of high resolution Brillouin spectroscopy. Our results evidence the microseparation of the organic and inorganic phases for the systems with high content of polymer. We propose a mechanical model that qualitatively explains the observed variation of the elastic constant c_{11} vs. molar fraction of dimethylsiloxano (DMS) in these vitreous materials and develop a structural model that accounts for the observed dynamical behaviour.

Key words: Elastic properties, Brillouin spectroscopy, gels, microstructure.

1. INTRODUCCION

Las propiedades elásticas de los ORMOSILS, intermedias entre las de un vidrio inorgánico y un elastómero, han despertado un creciente interés en la comunidad científica en busca de nuevos materiales con propiedades elásticas «a la carta». En particular, las propiedades elásticas macroscópicas de los ORMOSILS han sido exploradas por métodos standard (medidas del módulo de Young) (1), pero sus propiedades elásticas dinámicas y su correlación con las propiedades elásticas macroscópicas no han sido aún exploradas. Este trabajo supone el primer intento de aplicar las técnicas de la espectroscopía Brillouin en el estudio de geles secos, probando la validez de esta técnica para el desarrollo de modelos que expliquen la conjugación de las propiedades estructurales con las correlaciones dinámicas del sistema y, por tanto, aporta una información fundamental para la preparación de estos materiales.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de muestras

Como precursor inorgánico se utilizó tetraetoxisilano (TEOS) fabricado por Merck ($n = 1.38$, $\rho = 0.983 \text{ g.cm}^{-3}$) y como modificador orgánico polidimetilsiloxano (PDMS), con peso mole-

cular promedio $MW=550$, adquirido en Huls America Inc. ($n = 1.40$. $\rho = 0.950 \text{ g.cm}^{-3}$). La síntesis de ORMOSIL se llevó a cabo en medio ácido (HCl) y la reacción fue acelerada mediante irradiación ultrasónica (20 KHz, 15W). Para evitar separación de fases macroscópica, debido a las diferentes tasas de hidrólisis del TEOS y PDMS, el TEOS fue prehidrolizado mezclándolo con agua (2moles $[\text{H}_2\text{O}]/\text{mol TEOS}$) y sometándolo a una dosis de ultrasonidos de $E_g = 60 \text{ J.cm}^{-3}$. Posteriormente, se añadió una cantidad variable de PDMS, entre el 0% al 40% en peso referido al peso de TEOS, insonicando la mezcla nuevamente hasta alcanzar una dosis total de energía de 0.12 KJ.cm^{-3} . La solución resultante gelifica después de un período de tiempo que varía desde 32 minutos hasta la semana cuando se aumenta el contenido de PDMS. Finalmente, las muestras reposaron en un contenedor cerrado durante una semana y se secaron durante varias semanas, resultando en muestras monolíticas de ORMOSILS transparentes para contenidos bajos de PDMS y de aspecto lechoso para aquellas con contenidos altos del polímero.

2.2. Espectroscopía Brillouin

Para los experimentos de dispersión inelástica de luz se utilizaron dos geometrías diferentes en todos los casos, las denominadas 90A y «backscattering» (retrodispersión) (2). Como

fente luminosa se utilizó un laser de Ar^+ con una longitud de onda de 514.5 nm. La luz dispersada por la muestra fue analizada utilizando dos interferómetros Fabry-Perot montados en tándem en un esquema de 6 pasos (3).

Para la geometría 90A (el haz incidente y el dispersado forman un ángulo de 90°), el vector de onda del fonón no depende del índice de refracción, que se desconoce para este conjunto de muestras. La longitud de onda del fonón, Λ , para las geometrías de dispersión utilizadas en este experimento viene dada por:

$$\Lambda^{90A} = 363.8 \text{ nm} \quad [1]$$

$$\Lambda^{180} = (514.5/2n) \quad [2]$$

y la velocidad sónica se calcula via:

$$v = f \cdot \Lambda \quad [3]$$

donde f es el correspondiente desplazamiento Brillouin en unidades de frecuencia. La constante elástica puede extraerse de acuerdo con la siguiente expresión:

$$c = \rho \cdot v^2 \quad [4]$$

siendo ρ la densidad del material. En el caso de un sólido isotropo hay sólo dos constantes elásticas independientes, c_{11} y c_{44} correspondientes a los modos puros con polarización longitudinal y transversal respectivamente (4).

La Figura 1 muestra un espectro típico registrado en la geometría 90A para la muestra que contiene una fracción molar de monómero (DMS) del 41.6% y el espectro colectado en la geometría de retrodispersión para la misma muestra. Debido a la utilización una referencia luminosa externa para la estabilización del tándem, no es posible establecer la existencia de modos ultralentos que solapen con el Rayleigh. Sin embargo, la ausencia de alguna componente central ancha indica la no existencia de relajaciones rápidas en estos sistemas. No se detectó la presencia de modos transversos, probablemente debido al sobrearmortiguamiento de estos modos acústicos en los materiales porosos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos para la constante elástica c_{11} , en el conjunto de muestras estudiadas, utilizando valores para la densidad que provienen de medidas de picnometría de He ($\rho \text{ (gr.cm}^{-3}\text{)} = 1.726 - 0.00945 \cdot M$, donde M es la fracción molar de DMS). También se disponía para las muestras de fracción molar 0% y 41.6% de DMS de medidas de densidad por picnometría de tolueno. Para la muestra del 0% ambas picnometrías dan el mismo valor de la densidad, mientras que para la muestra del 41.6% la picnometría de tolueno da valores un 15% menores que los de la picnometría de He. Este hecho indica una disminución en el tamaño de poro con la inclusión de PDMS. En la Figura 2 resulta aparente el cambio de régimen en el comportamiento elástico de estos materiales cuando se varía el contenido de polímero en la muestra. Es remarcable la tendencia asintótica de la constante elástica hacia valores propios del líquido PDMS para concentraciones molares mayores del 40% de DMS en la muestra.

También hemos analizado la dependencia de la atenuación hipersónica (anchuras de los picos Brillouin) con la concentra-

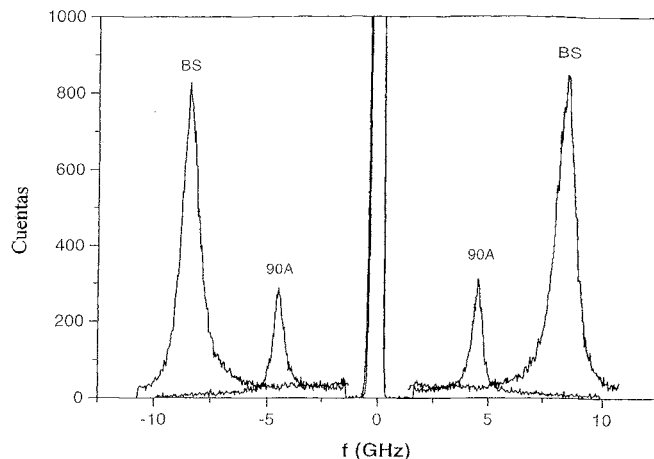


Fig. 1. Espectros Brillouin obtenidos en una muestra de 41.6% molar de DMS. 180 y 90A corresponden a las geometrías de dispersión a 180 grados (Retrodispersión) y a 90 grados respectivamente.

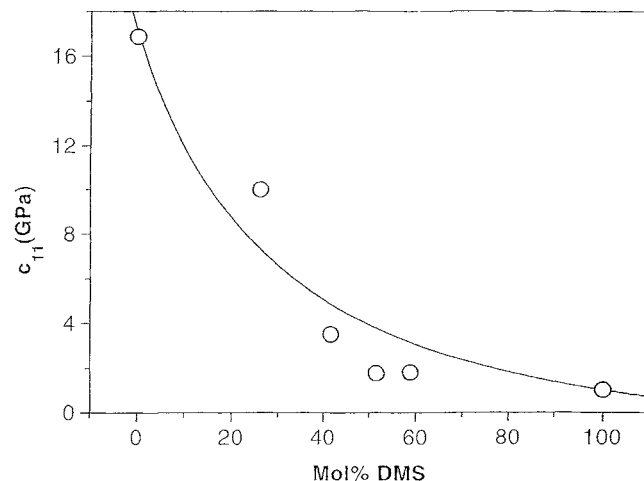


Fig. 2. Valores de la constante elástica c_{11} frente a la fracción molar de DMS. La línea representa el ajuste de los datos experimentales según el modelo descrito en el texto.

ción molar de PDMS en la muestra. Estas anchuras, Γ , están relacionadas con la vida media del fonón, τ , en esta escala de frecuencias hipersónicas ($\Gamma = 1/\tau$). La Figura 3 muestra el valor de Γ vs. fracción molar de DMS en la muestra. Se observa un aumento inicial del tiempo de vida medio de los fonones cuando se añaden pequeñas cantidades de PDMS (hasta 20-40% molar en DMS) seguido por un decremento de esta magnitud para altos contenidos de PDMS en la muestra. Simultáneamente se observa una continua disminución del valor de la constante elástica c_{11} , cuando el contenido de PDMS aumenta. Este comportamiento puede racionalizarse en términos del número de interfases (porosidad y microsegregación) y la imagen física que emerge es la de un sistema donde dos formas distintas de PDMS, una segmentada linealmente y otra ovillada sobre sí misma, coexisten. Para bajas concentraciones de PDMS la inclusión de material orgánico en la matriz de sílice tiene lugar de manera uniforme en forma de cadenas preferentemente lineales. El aumento de contenido en PDMS junto con la disminución en la porosidad del sistema se refleja en un decremento de la atenuación hipersónica. Sin embargo, una disminución en la densidad de poros implicaría un aumento de

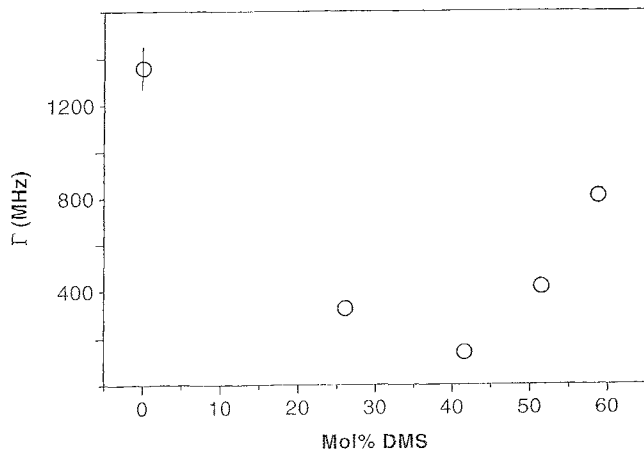


Fig. 3. Dependencia de la atenuación hipersónica Γ (semianchura a semialtura de los picos Brillouin) con la fracción molar de DMS.

la constante elástica que no se observa en modo alguno. Por tanto, la disminución en el valor de la constante elástica sólo puede explicarse por la renormalización de las propiedades elásticas del gel debido a la policondensación del TEOS con PDMS. Esta situación permanece hasta que la concentración de PDMS es suficientemente alta como para permitir la autocondensación del mismo, dando lugar de manera preferente a estructuras globulares del polímero PDMS en la muestra. Esto es consistente con el hecho de que en una solución polimérica la estructura globular es la más estable desde el punto de vista termodinámico (5). Un subproducto de este cambio estructural en el gel es la formación de microislas de «líquido» PDMS que hace que el tiempo de vida medio de los fonones disminuya al tiempo que la constante elástica c_{11} alcanza un valor de «saturación» próximo al del líquido.

En línea con los dos modelos desarrollados por Mackenzie (6), proponemos un modelo que cualitativamente explica el comportamiento elástico observado en estos materiales. El principal ingrediente de nuestro modelo es la consideración de dos formas de PDMS, estructuralmente diferentes, cuyas contribuciones al comportamiento elástico global se normalizan de acuerdo con el contenido total de PDMS en la muestra. Ambas formas, PDMS en forma de cadena inmersa en la red principal de $-\text{SiO}_2-$ y PDMS en forma globular formando microislas de líquido, se conectan en paralelo entre sí mientras que se conectan en serie a la estructura de la sílice vítrea. El modelo queda descrito de la siguiente manera:

$$c_{11} = \frac{1}{\frac{1-x}{c_1} + \frac{x}{c_2(1-x) + c_3x}} \quad [5]$$

donde x es la fracción molar del monómero DMS, c_1 se refiere a la constante elástica de la red principal de sílice vítrea, c_2 y c_3 son las constantes elásticas correspondientes a las dos formas de PDMS, cadena lineal y globular, respectivamente. Las variables a ajustar en nuestro modelo son c_1 y c_2 mientras que c_3 toma el valor correspondiente al líquido PDMS. Esta hipótesis es físicamente razonable pues no puede haber ninguna forma sólida de PDMS que sea desde el punto de vista acústico más blanda que el propio líquido. Como puede observarse en la Figura 2 el modelo, a pesar de su simplicidad, describe adecuadamente el comportamiento elástico de los sonogel.

Los valores que mejor reproducen la curva observada son $c_1=17.1$ GPa y $c_2=3.4$ GPa con c_3 fijada a 1.02 GPa, el valor medido para el PDMS líquido.

4. CONCLUSIONES

El modelo microestructural que proponemos para los sono-ORMOSILS es consistente con la fenomenología reportada para estos materiales. En estudios recientes de RMN en estos materiales (7), se prueba que a las concentraciones más bajas de PDMS en la muestra, la probabilidad de formación de enlace químico entre el TEOS y el PDMS en lugares distintos de los extremos de la cadena de PDMS es muy alta, mientras que procesos competidores como la autocondensación de PDMS se minimizan, conduciendo, por tanto, de manera muy eficiente a la mezcla íntima de los componentes orgánicos e inorgánicos en una red mixta (8). Cuando la fracción molar de PDMS aumenta, la probabilidad de ruptura de la cadena polimérica por parte del TEOS disminuye y la autocondensación de PDMS resulta más probable. Separación de las fases orgánica e inorgánica en estos materiales ha sido reportada utilizando técnicas variadas relacionadas con el estudio estructural o dinámico de estos sistemas (8-10).

Hemos demostrado que la Espectroscopía Brillouin de alta resolución es una técnica ideal para el estudio de las propiedades elásticas de ORMOSILS. A partir de las propiedades hipersónicas elásticas y dinámicas, puede extraerse el valor de la constante elástica c_{11} y puede inferirse un modelo estructural que de cuenta del comportamiento observado para el tiempo de vida medio de los fonones

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la Junta de Andalucía (exp. 6015) y por CICYT (Pro. MAT 95-0040-C02-02) y (Pro. MAT-94-722). ♦

BIBLIOGRAFIA

1. J. D. Mackenzie, Y. J. Chung and Y. Hu, «Rubbery ormosils and their applications», *J. Non-Cryst. Solids*, **147& 148**, 271-279, (1992).
2. J. K. Krüger, A. Marx, L. Peetz, R. Roberts, U. G. Unruh, «Simultaneous determination of elastic and optical properties of polymers by high performance Brillouin spectroscopy using different scattering geometries», *Col. & Pol. Sci.*, **264**, 403, (1986).
3. J. R. Sandercock, «Trends in Brillouin Scattering», in *Topics in Applied Physics*, **51**, 173, Springer, Berlin (1982).
4. B. A. Auld in «Acoustic Fields and Waves in Solids», J. Wiley & Sons, New York, (1973).
5. P. J. Flory in «Principles of Polymer Chemistry», Chapter X, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953).
6. Y. Hu, J. D. Mackenzie, «Rubber like elasticity of organically modified silica», *J. Mat. Science*, **27**, 4415-4420 (1992)
7. T. Iwamoto, K. Morita, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*. «Liquid state ^{29}Si NMR study on the sol-gel reaction mechanism of ormosils», **159**, 65-110, (1993).
8. H. Huang, B. Orlor and G. L. Wilkes, «Structure-Property Behavior of new Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of Acid Content, Tetraethoxysilane Content, and Molecular Weight of Poly (dimethylsiloxane)», *Macromolecules*, **20**, 1322-1330, (1987).
9. N. Micali, C. Vasi, F. Mallamace, R. Bansil, S. Pajevic and F. Sciortino, «Light scattering studies in cross-linked gels. Evidence of a microphase separation», *Phys. Rev. E*, **48**, 4501, (1993).
10. R. Jiménez-Riobóo, M. García-Hernández, C. Prieto, J. J. Fuentes Gallego, E. Blanco and M. Ramírez-del-Solar, «Influence of the microstructure on the macroscopic elastic and optical properties of dried sonogels: A Brillouin spectroscopic study» aceptado para su publicación en *Journal of Applied Physics*.