

Propiedades mecánicas de aerogeles híbridos de sílice

M. PIÑERO*, V. MORALES-FLÓREZ, N. DE LA ROSA-FOX, L. ESQUIVIAS.

*Dpto. Física Aplicada. C.A.S.E.M.

Dpto. Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz, Avda. República Saharaui, 1. Puerto Real 11510, Cádiz. España

Se han obtenido aerogeles híbridos de sílice orgánico-inorgánico por aplicación de ultrasonidos de alta potencia en los precursores líquidos y posterior secado del gel húmedo en condiciones supercríticas en etanol. Las cadenas orgánicas no se degradan térmicamente y aceleran el proceso de contracción de la red por activación térmica. Los ultrasonidos inducen un entrecruzamiento de cadenas orgánicas que unen los cúmulos de sílice porosa y evitan su ciclización. Los ensayos de ruptura en compresión uniaxial indicaron un aumento del módulo de ruptura, pasando de 8 MPa para el aerogel de sílice pura hasta 24 MPa para un aerogel de 50% en peso de contenido de polímero. Se observa asimismo una disminución continua en el módulo de Young con el contenido de polímero (de 100 a 56 MPa). Estos aerogeles híbridos se comportan como elastómeros con deformaciones de hasta el 50%, mostrando una disminución del módulo de relajación viscoelástica.

Palabras clave: Aerogel de sílice, elastómeros, módulo de ruptura, compresión y relajación viscoelástica.

Mechanical properties of silica hybrid aerogels

Hybrids silica aerogels have been obtained by means the high power ultrasounds application in the precursor liquid and the drying of the wet gel under the supercritical condition of ethanol. The organic chains don't degrade thermally and accelerate the network shrinkage process by thermal activation. The ultrasounds induce an organic chain crosslinking bonding to the porous silica clusters and avoid its cyclidation. The failure tests by uniaxial compression show an increase of the rupture modulus, passing from 8 MPa for a pure silica aerogel to 24 MPa for an aerogel with a 50 weight % of polymer content. It is also noted a continuous decrease of the Young's modulus with the polymer content (from 100 to 56 MPa). These hybrid aerogels behave as elastomers with up to a 50% strain, showing a decrease in the relaxation viscoelastic modulus.

Keywords: silica aerogel, elastomers, failure, compression and relaxation viscoelastic modulus.

1. INTRODUCCIÓN

Los aerogeles de sílice son materiales transparentes y químicamente inertes, su densidad puede variar desde 0.003 g cm^{-3} hasta 0.9 g cm^{-3} , con una alta porosidad de aproximadamente 90% que se modula en el intervalo de poros de tamaño nanométrico, con superficies específicas entre 600 y $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y que mantiene una composición idéntica al vidrio de sílice pura (1, 2). A pesar de ser un material tan ligero, el entramado polimérico de sílice mantiene unas buenas propiedades mecánicas. Presentan diversas aplicaciones, de las que se pueden destacar su uso como aislante térmico y acústico (3), como detector de micrometeoritos (4) y también de partículas subatómicas como detectores Cherenkov (5). Sin embargo, sus principales limitaciones son su extrema fragilidad y su alta higroscopicidad (6).

Las propuestas para superar tales inconvenientes implican la introducción de polímeros orgánicos hidrófobos que además modifican la red polimérica de la sílice inorgánica (7), tratando al mismo tiempo de aumentar la elasticidad y la resistencia a la fractura del material final, todo ello revisando las condiciones y parámetros que permiten la evacuación total del disolvente, sin que la estructura híbrida del gel de partida resulte dañada.

La innovación reside en que entre los terminales siloxanos del polímero orgánico y la red porosa de los cúmulos de sílice

inorgánica se establece un fuerte enlace covalente, que da como consecuencia el particular comportamiento mecánico de estos aerogeles. Bajo una determinada tensión la cadena orgánica permite una disminución del ángulo de enlace Si-O-Si provocando el comportamiento elástico de estos materiales (8). El entrecruzamiento de cadenas actúa como acumulador de la deformación y da el carácter de elastómero con bajo módulo de relajación (9).

Los resultados que se presentan en este trabajo constituyen una aportación más para tratar de superar las limitaciones que presentan los aerogeles de sílice, utilizando diferentes polímeros orgánicos precursores de las siliconas, modulando sus propiedades mecánicas. De este modo se abre un nuevo campo de aplicaciones como materiales biocompatibles con módulos elásticos del mismo orden de magnitud que la estructura ósea (10).

2. EXPERIMENTAL

Se prepararon tres tipos de aerogeles híbridos orgánico-inorgánico por el método sol-gel, a partir de la polimerización de tetraetoxisilano (TEOS) en agua con polidimetilsiloxano (DMS12- $M_w=400-700$ y DMS15- $M_w=1500-2000$) y con

copolímero Polidimetildifenilsiloxano (PDPS- $M_w=900-1000$). Se aplicaron ultrasonidos a la mezcla de TEOS prehidrolizado, para evitar la ciclización de las cadenas orgánicas, con el polímero orgánico/etanol/agua/ácido nítrico en distintas proporciones. Se han obtenido contenidos de polímero de hasta el 60% en peso del contenido nominal de sílice. El secado supercrítico se realizó en una autoclave con etanol (260°C y 90 bar) y se obtuvieron aerogeles monolíticos (superficie específica de 400 – 900 m² g⁻¹).

Los ensayos mecánicos de compresión uniaxial fueron realizados en una máquina universal AG-I Autograph de la marca Shimadzu, equipada con una celda de carga de 5kN y utilizando en todos los experimentos una velocidad de carga de 0.5 mm s⁻¹.

Las micrografías de MET fueron realizadas con un microscopio JEM 2000EX de JEOL perteneciente a los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Las muestras en polvo fueron dispersadas en una solución de ciclohexano para a continuación por inmersión de la rejilla de carbón agujereado recuperar la muestra que va a ser observada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis termogravimétrico en atmósfera de N₂ y O₂ hasta 1000°C, tanto del aerogel de sílice como del aerogel híbrido indica que el polímero orgánico se descompone en aire a 250 °C, mientras que cuando la pirólisis se produce en N₂ la descomposición de los aerogeles tiene lugar en torno a 750°C. Por lo tanto, la fase orgánica soporta sin degradación el secado supercrítico en etanol. Las curvas dilatométricas registradas hasta 1000°C revelan notables diferencias en la contracción de la red entre el aerogel híbrido y el correspondiente sonaerogel de sílice pura. La descomposición del polímero provoca una contracción brusca entre 300 y 500°C, siendo el siguiente régimen de contracción similar al de la sílice pura, lo que indica que las cadenas del polímero modifican la estructura del aerogel.

En relación con los experimentos de adsorción/desorción de N₂ (77K), las isothermas muestran una variación de la textura del aerogel con el contenido de polímero. Para concentraciones menores de 40%, el aerogel híbrido mantiene la textura mesoporosa del aerogel sílice pura con poros interconectados, actuando el polímero como fase reforzante. Para concentraciones mayores de 40%, son las cadenas poliméricas las que actúan de matriz del sólido, en la que se encuentra embebido el entramado de cúmulos de sílice inorgánico. El cambio de la funcionalidad del polímero (PDPS) provoca un leve aumento en el tamaño de los poros. Un aumento del tamaño medio de poro se corresponde con una disminución de la superficie específica. Las micrografías de MET realizadas sobre estos aerogeles permiten observar la pérdida del carácter particulado de la sílice pura debido a la presencia de las cadenas poliméricas, ya sea por el cambio en la longitud de la cadena o por su funcionalidad (Fig. 1).

Las curvas esfuerzo-deformación en compresión uniaxial mostradas en la Fig. 2 indican un aumento del esfuerzo de ruptura con el contenido en fase orgánica. Al mismo tiempo el módulo de Young disminuye para contenidos altos de polímero respecto del aerogel de sílice pura con E=114 MPa, hasta E=39 MPa para el aerogel DMS12-50%, lo que indica la pérdida del comportamiento frágil con un aumento de la resistencia a la fractura. El carácter asintótico de las curvas

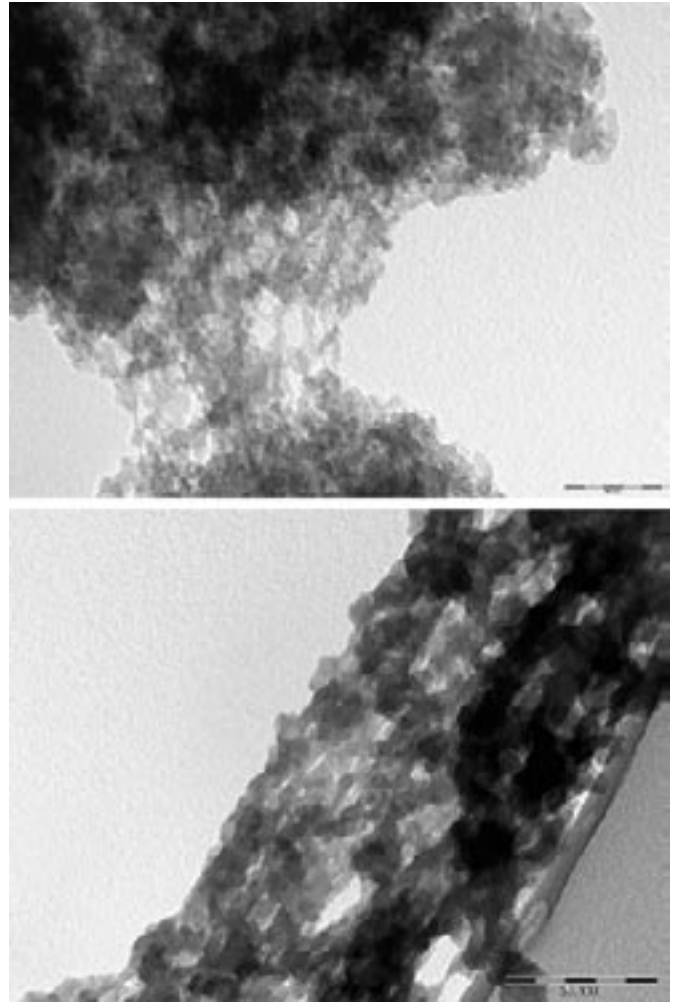


Fig. 1.- Micrografías de MET para los aerogeles de sílice pura (barra 50 nm) e híbrido DMS15-50% (barra 200 nm).

permiten considerar este comportamiento como el debido a elastómeros con un alto grado de entrecruzamiento de las cadenas, que pueden alcanzar deformaciones de hasta el 50 %.

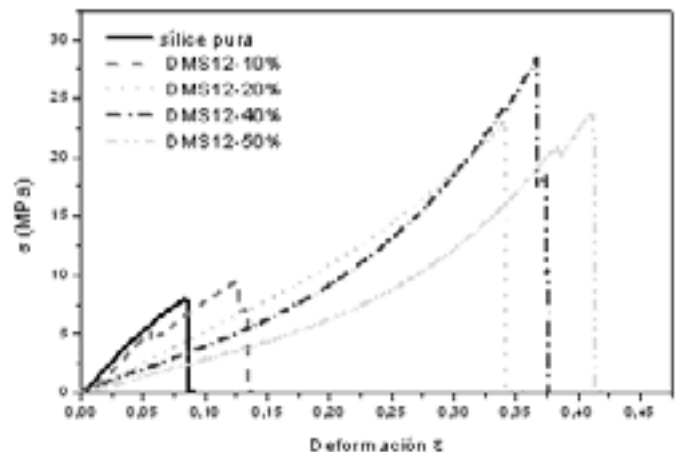


Fig. 2.- Curvas esfuerzo-deformación correspondientes a ensayos de ruptura en compresión uniaxial, realizados a la serie de aerogeles híbridos SiO₂-DMS12(X% en peso). Velocidad de descenso: 0.5 mm min⁻¹; muestras cilíndricas de 12-17 mm altura y 7 mm de diámetro.

Por otro lado, la longitud de la cadena (DMS12 y DMS15) afecta muy poco a los parámetros elásticos de los híbridos, mientras que un cambio en la funcionalidad de la fase orgánica (DPS) provoca variaciones en el módulo de Young.

Se realizaron ensayos de compresión isostática por medio de porosimetría de mercurio, que indican que estos materiales sólo intruyen para altas presiones. Dicha presión crece con el contenido en fase orgánica y con el 50 % de PDMS no se observa intrusión. Además, se deforman plásticamente para presiones superiores a 10-20 MPa.

Se realizaron también ensayos cíclicos efectuados bajo compresión uniaxial que permiten observar la dependencia del módulo de Young con el contenido de polímero, así como la aparición de una histéresis a medida que aumenta la fase orgánica. Dicha histéresis se observa en las curvas de carga-descarga con un aumento a medida que lo hace el esfuerzo, lo que denota el comportamiento viscoelástico característico de los elastómeros. La energía acumulada corresponde a la fricción interna debido a la reorganización estructural de las cadenas en la red interconectada porosa de la sílice, lo que permite pensar en un proceso de relajación.

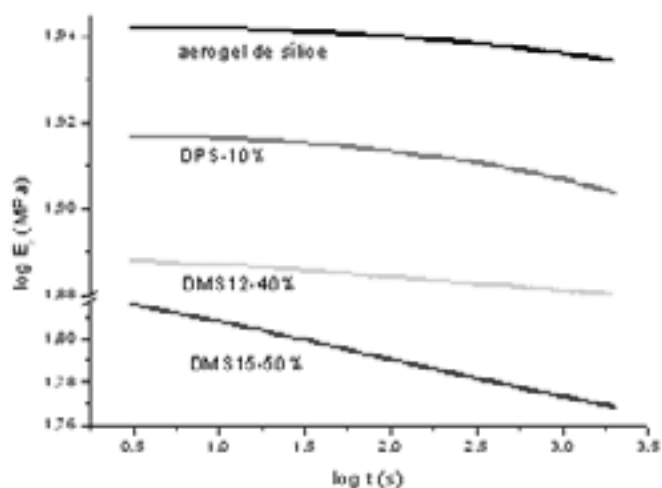


Fig. 3.- Módulo de relajación viscoelástico a temperatura ambiente del aerogel de sílice pura y los aerogeles híbridos indicados.

Por esta razón, se realizaron medidas del esfuerzo de relajación a temperatura ambiente, y hasta un 70% del límite elástico, que permiten caracterizar dicho comportamiento viscoelástico con respecto al aerogel de sílice pura, como se muestra en la Fig. 3. El esfuerzo decrece con el tiempo debido al fenómeno de relajación molecular de las cadenas poliméricas según un comportamiento exponencial. En ausencia de éstas no se observa, como es el caso de la sílice pura y con bajo contenido en polímero (DPS-10%). En las otras dos muestras se observa un comportamiento biexponencial, más marcado para la muestra DMS15-50%, con un proceso de corta duración (~10 s) que se corresponde con la reestructuración de cadenas libres o débilmente enlazadas a los cúmulos de sílice. El segundo proceso de más larga duración (~10³ s) en este experimento se corresponde al entramado de cadenas con alta densidad de entrecruzamientos y enlazadas con la red de sílice.

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido aerogeles híbridos sin degradación de las cadenas poliméricas. La contracción de la red en función de la temperatura muestra dos regímenes. El entramado polimérico modifica la textura, disminuyendo la superficie específica con aumento del tamaño de los poros.

Los ensayos de compresión uniaxial realizados indican un aumento de la resistencia mecánica con el contenido de las cadenas orgánicas, así como una disminución del módulo elástico. Los ensayos de compresión isostática mediante porosimetría de mercurio, muestran la existencia de deformación plástica a presiones superiores a 10-20 MPa, y la ausencia de intrusión de mercurio para contenidos de PDMS superiores al 50 % en peso.

Los ciclos de carga/descarga en compresión uniaxial revelaron el comportamiento viscoelástico de los elastómeros. Se observó un aumento de la energía almacenada de más de un orden de magnitud respecto del aerogel de sílice pura.

El módulo de relajación viscoelástico a temperatura ambiente muestra un comportamiento biexponencial que indica dos mecanismos de reestructuración de las cadenas poliméricas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2002-0859 de la CICYT del Ministerio de Ciencia y Tecnología. Los autores pertenecen al grupo de investigación de la Junta de Andalucía, TEP-0115.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Fricke and T. Tillotson. "Aerogels: production, characterization and applications", *Thin Solid Films* 297, 212-223 (1997).
2. N. Hüsing and U. Schubert. "Aerogels-Airy Materials: Chemistry, Structure and Properties", *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 22-45 (1998).
3. D.M. Smith, A. Maskara and U. Boes. "Aerogels-based thermally insulation", *J. of Non-Cryst. Solids* 225, 254-259 (1998)
4. A.J. Westphal, C. Snead, J. Borg, E. Quirico, P.I. Raynal, M.E. Zolensky, G. Ferrini, L. Colangeli and P. Palumbo. "Small hypervelocity particles captured in aerogels collectors: location, extraction, handling and storage", *Meteor. And Planet. Sci.* 37(6), 855-865 (2002)
5. A.K. Gougas, D.Ilie, S. Ilie and V. Pojidaev. "Behaviour of hydrophobic aerogel used as a Cherenkov medium", *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res.* A 421, 249-255 (1999).
6. K.E. Parmenter and F. Milstein. "Mechanical properties of silica aerogels", *J. of Non-Cryst. Solids* 223, 179-189 (1998).
7. P.B. Wagh and S.V. Ingale. "Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels", *Ceram. Int.* 28, 43-50 (2002).
8. J.D. Mackenzie, Q. Huang and T. Iwamoto. "Mechanical Properties of Ormosils", *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.* 7, 151-161 (1996).
9. D.W. Schaefer, Ch. Suryawanshi, P. Pakdel, J. Ilavsky and P.R. Jemian. "Challenges and opportunities in complex materials: silica-reinforced elastomers", *Physica A* 314, 686-695 (2002).
10. J. Korventausta, M. Jokinen, A. Rosling, T. Peltola and A. Yli-Urpo. "Calcium phosphate formation and ion dissolution rates in silica gel-PDLLA composites", *Biomater.* 24, 5173-5182 (2003).

Recibido: 09.01.05

Aceptado: 08.06.05