

Caracterización mecánica, térmica y a fuego de aerogeles arcilla/polímero modificados con partículas.

M. Sánchez-Soto, L. Wang, A.B. Martínez, J.I. Velasco, O.O. Santana, M. Ll. Maspoch

Centre Català del Plàstic. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona Tech. Colom
114. 08222 Terrassa, Barcelona, España

RESUMEN

Los aerogeles son una clase de materiales que se caracteriza por su extrema ligereza y alto contenido de aire. En este trabajo se han preparado diferentes aerogeles polímero/arcilla (PVOH/Na⁺-MMT) mediante un proceso simple de congelación y liofilización. Mediante esta técnica se han preparado aerogeles modificados con diferentes contenidos de agentes ignífugantes en forma de partículas. La adición de dichos agentes causó un ligero incremento de la densidad aparente. Las propiedades mecánicas en compresión tanto a baja como a alta velocidad en general se vieron ligeramente reducidas debido a una débil interacción entre el polímero y la arcilla. La excepción fue la muestra modificada con Al(OH)₃ que incrementó la rigidez de los compuestos y la tensión a máxima deformación. En cuanto a las propiedades térmicas, la presencia de polifosfato de amonio (APP) o de sílica gel (SG) redujo notablemente la velocidad de descomposición de los aerogeles en el rango de temperaturas entre 250°C y 650°C, sin embargo, la temperatura de inicio de descomposición no se vio sensiblemente alterada. El comportamiento a fuego se analizó mediante calorimetría de cono y los resultados han indicado que tanto la presencia de Al(OH)₃ como de APP retardan la combustión del sistema y reducen la tasa de liberación de calor.

PALABRAS CLAVE: Aerogeles, propiedades mecánicas, ignifugación.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación medioambiental y el calentamiento global ha promovido la reducción del peso en muchos sectores como vía para conseguir menores emisiones y costes. De los diferentes materiales, los polímeros y compuestos de base polimérica son atractivos por su baja densidad. Además en estos materiales es fácil conseguir disminución de densidades mediante procesos como el espumado. Los aerogeles son los materiales espumados más ligeros que se conocen. Si bien la mayoría de ellos se basan en silicio, trabajos recientes han mostrado que es posible elaborar aerogeles compuestos de arcilla/polímero siguiendo una ruta sencilla [1-2]. En este proceso, las arcillas se mezclan con agua y se combinan con un polímero hidrófilo capaz de crear interacciones de superficie con ellas. Cuando la solución de arcilla y polímero se congela, el crecimiento de los cristales de hielo causa una ordenación de las partículas obteniéndose estructuras tridimensionales. La infiltración con el polímero produce una espuma ligera y robusta. Por su relativo bajo coste y alta solubilidad en agua, el alcohol polivinílico

(PVOH) es un excelente candidato para fabricar aerogeles. Aunque los sistemas PVOH/arcilla han sido caracterizados previamente [2], algunos aspectos como la resistencia a fuego o las propiedades bajo cargas de impacto no han sido analizadas. En este trabajo, en un intento por mejorar la deficiente resistencia a fuego del PVOH, se han añadido diferentes agentes retardantes de llama al sistema coloidal polímero-arcilla para, a través de liofilización, producir aerogeles modificados con partículas. Se ha caracterizado la respuesta mecánica, térmica y a fuego.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y su preparación

El alcohol polivinílico (PVOH) 40000 g/mol fue adquirido a Sigma Aldrich. La montmorillonita (Na^+ -MMT), grado PGW se compró a Nanocor. El hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$, Martinal 0L-111/LE, $d_{50}=0.7-1.2 \mu\text{m}$ se obtuvo de Albemarle corporation. El polifosfato de amonio (APP), Budit3079, fue cedido por Budenheim Ibérica. Silica gel (SG) y carbonato de potasio (PC) se compraron a Panreac. Los aerogeles se prepararon combinando soluciones acuosas de arcilla y polímero. Los geles de arcilla se hicieron dispersando 10g de arcilla en 100ml de agua desionizada. A estos geles se les añadió las partículas en diferentes cantidades mezclando todo a 6000 rpm. Al mismo tiempo 10g de PVOH se disolvieron en 100ml de agua a 80°C. La solución resultante, con una concentración de 5 wt% de PVOH y 5 wt% de arcilla (5P5C) y partículas se enfrió a -80°C y se liofilizó durante 72 horas. Para la caracterización mecánica se usaron cilindros de $\varnothing 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$. Todos los componentes se han cuantificado en base a su peso en relación a 100 ml. de agua. Así, la muestra 5P5C2APP indica que la pesos de PVOH, arcilla y APP son 5%, 5% y 2%.

2.2. Caracterización

Se midió la densidad aparente de las muestras usando una balanza de precisión (Cobos, +0.01 mg.) y las dimensiones del cilindro. La microestructura se analizó por SEM (Jeol 5610, Japan). Previamente las muestras se criofracturaron y fueron recubiertas con una fina capa de oro. Los ensayos de compresión a baja velocidad se realizaron en un equipo Galdabini (Italy) a una velocidad de 1 mm/min, hasta el 70% de deformación. Las compresiones a alta velocidad se llevaron a cabo en un equipo de caída de dardo instrumentado Dartvis 16000 (Ceast, Italy), usando una cabeza plana de 50 mm. de diámetro y una masa total de 2 kg. que se dejó caer desde 100 mm. de altura. Los análisis de descomposición termogravimétrica se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/DSC1 a 10 °C/min desde 30 °C a 900 °C usando aire seco como atmósfera. Finalmente un calorímetro de cono (Ineltec BECC) fue empleado para estudiar el comportamiento a fuego de los aerogeles sobre muestras cuadradas de 100×100mmx 7 mm. sometidas a un flujo de calor externo de 50kW/m².

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Densidad aparente y morfología.

La densidad aparente de un sólido poroso incluye en la medida del volumen tanto el sólido como los vacíos. En la tabla 1 se presentan los valores para los diferentes aerogeles. Puede verse que la presencia de aditivos hace incrementar la densidad como podía esperarse por la mayor presencia de sólidos y por el incremento de viscosidad. Una mayor viscosidad de la solución precursora reduce la velocidad de crecimiento de

los cristales de hielo cuando ésta es congelada. En consecuencia, la expansión volumétrica se reduce aumentando la densidad aparente.

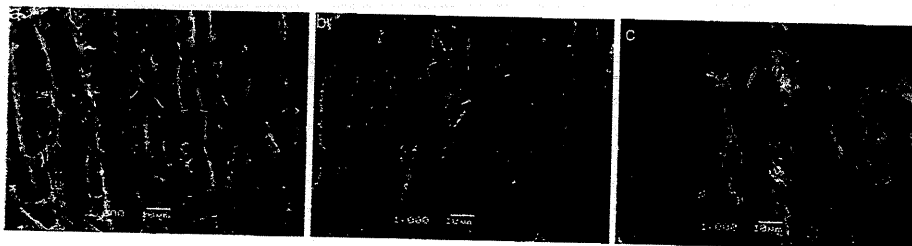


Fig. 1. Micrografías de los compuestos (a) 5P5C; (b) 5P5C5Al(OH)₃; (c) 5P5C2APP

Una imagen de la morfología de los aerogeles se muestra en la Figura 1. Las moléculas de PVOH pueden establecer interacciones fuertes con las láminas de arcilla a través de puentes de hidrógeno, creando una red tridimensional polímero/arcilla que se ejemplifica en la Figura 1(a). Resulta evidente que la fase polimérica se sitúa en la interfaz de la arcilla uniendo las capas. Las partículas de Al(OH)₃ pueden hidrolizarse parcialmente en agua y ser absorbidas en la superficie de las laminillas de arcilla, decreciendo el espaciado e incrementándose la fuerza de unión Figura 1(b). La incorporación de APP (2 wt%) distorsiona la estructura laminar tal y como se ve en la Figura 1(c) debido al incremento de viscosidad que limita la movilidad de las cadenas de PVOH. La presencia de otros aditivos como SG y PC no afecta a la estructura si bien se reduce la cantidad de polímero que une las partículas de arcilla.

3.2. Propiedades mecánicas.

La respuesta de los aerogeles a una compresión de baja velocidad dio como resultado un comportamiento elasto-plástico típico de espumas convencionales.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Baja velocidad		Alta velocidad	
		$\sigma_{10\%}$ (MPa)	E (MPa)	σ_{Max} (MPa)	ϵ_{Max} (%)
5P5C	0.105	0.088 ± 0.018	2.3 ± 0.5	0.66 ± 0,06	47 ± 3
5P5C5Al(OH) ₃	0.148	0.119 ± 0.011	2.1 ± 0.4	0.54 ± 0,01	34 ± 2
5P5C2APP	0.115	0.048 ± 0.004	0.8 ± 0.2	0.46 ± 0.01	62 ± 3
5P5C0.5SG	0.106	0.041 ± 0.010	0.8 ± 0.3	0.44 ± 0.01	51 ± 5
5P5C0.5SG0.3PC	0.110	0.060 ± 0.014	0.9 ± 0.2	0.51 ± 0.01	49 ± 2
5P5C1SG	0.112	0.065 ± 0.016	1.1 ± 0.2	0.55 ± 0.01	45 ± 3
5P5C1SG0.6PC	0.119	0.057 ± 0.007	1.0 ± 0.4	0.50 ± 0.03	44 ± 1

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los aerogeles obtenidos

A muy bajas deformaciones (<5%), la respuesta fue elástica, seguida de una meseta a deformaciones intermedias y una densificación final a altas deformaciones. La tensión y el modulo decrecieron ligeramente con la adición de partículas, excepto para el caso del Al(OH)₃. Al añadir un 5% de Al(OH)₃, los aerogeles mostraron un 35% de incremento en la tensión de fluencia respecto de la referencia. La muestra 5P5C5Al(OH)₃ posee una

arquitectura ordenada con el PVOH encapsulando las partículas. Las rígidas partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ parecen acumularse predominantemente en la superficie de las laminas de arcilla, lo que puede justificar el aumento de propiedades. La adición de APP causó una pérdida de prestaciones debido a la distorsión de la estructura ordenada de arcilla. Por su parte los aerogeles conteniendo 0.5% SG sufrieron una reducción de la resistencia a fluencia y del módulo de cerca del 50% y 65% respectivamente en comparación con la muestra de referencia (5P5C).

A alta velocidad se observaron similares tendencias a las encontradas previamente. La incorporación de ignífugantes afecta al nivel de adhesión interfacial entre la fase inorgánica y la orgánica. Los resultados de impacto indican que estas zonas interfaciales se vuelven más débiles al introducir partículas. Al igual que en el caso anterior la excepción fue el $\text{Al}(\text{OH})_3$ en el que la energía de impacto se absorbió con una menor deformación total. Estos aerogeles evidenciaron mayores módulos elásticos y menores deformaciones indicando el efecto de refuerzo de las partículas añadidas. La adición de APP tuvo un efecto adverso (figura 2) manifestando un descenso de la tensión de un 30% y un incremento de deformación del 32%. Finalmente la presencia de silica gel (0.5%) causó una notable reducción de la tensión máxima alcanzable, observándose grietas y colapso de la estructura tras impacto.

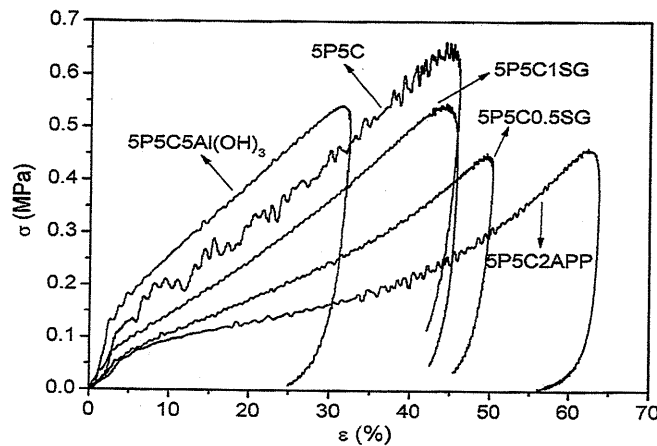


Fig. 2. Curvas de compresión a alta velocidad de los aerogeles fabricados.

3.2. Propiedades térmicas.

En la Figura 3 se muestran las curvas termogravimétricas de la degradación de los compuestos PVOH/arcilla con diferentes retardantes de llama. Los aerogeles han mostrado una descomposición en dos pasos. El primero, desde los 60°C a los 130°C se atribuye a la pérdida de agua absorbida. El amplio rango de temperaturas se asocia al camino tortuoso que imponen las partículas de arcilla a las moléculas que se evaporan. El segundo paso, ocurre a partir de una pérdida de masa del 5% se relaciona con la descomposición del PVOH y la acción de las partículas. El PVOH comienza a descomponer a 230°C superponiéndose con la del $\text{Al}(\text{OH})_3$ que ocurre a 210 °C. Como consecuencia, no hay aparente retardo por la incorporación de $\text{Al}(\text{OH})_3$. La presencia de APP retarda la descomposición entre 250°C y 650 °C tal como se puede observar en la curva de la muestra 5C5P2APP, debido a su reacción con grupos hidroxilo y la

formación de una capa protectora superficial que limita la transferencia de calor.

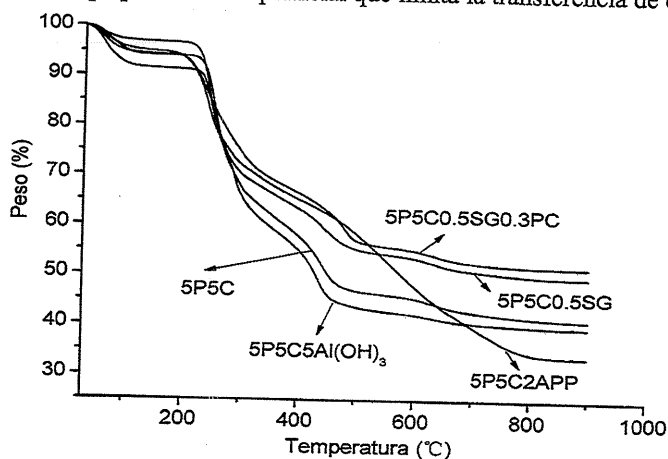


Fig. 3. Pérdida de masa de diversos compuestos PVOH/arcilla aditivados.

De acuerdo con Gilman et al. [3] la presencia de silica gel puede incrementar la velocidad de formación de cenizas que se conoce actúan como aislante del sustrato, de igual modo el carbonato potásico puede tener sinergia. A temperaturas superiores a 270 °C la adición de silica gel redujo la velocidad de pérdida de masa. De igual forma la adición de pequeñas cantidades de carbonato potásico cambió ligeramente la pérdida de peso en comparación con la muestra PVOH/arcilla/silica gel, asociándose a un incremento de la ceniza generada.

3.3. Propiedades a fuego.

Los datos de combustión que se han analizado para los sistemas PVOH/arcilla/aditivos han sido el pico de generación de calor (PHRR), el calor total emitido (THR), el tiempo hasta el máximo de generación de calor (TTPHRR) y el ratio de crecimiento de fuego (FIGRA). El FIGRA es una estimación de la velocidad de expansión de la llama. Este valor para los compuestos 5P5C5Al(OH)₃ y 5P5C2APP decrece desde 2 W/s a 0.5 y 0.4 W/s respectivamente, indicando que la adición de Al(OH)₃ y APP reduce la combustión del PVOH. La Figura 4 muestra la tasa de liberación de calor para los aerogeles con ignífugantes con respecto a la muestra control (5P5C). La adición de 5% de Al(OH)₃ hace decrecer el valor del PHRR cerca del 33% indicando una mayor resistencia a fuego de esta composición. La evaporación de agua resultado de la disociación del Al(OH)₃ diluye los gases combustibles y absorbe parte del calor de combustión. La incorporación de un 2% de APP redujo el PHRR en un 36%, aunque se produjo una mayor liberación total de calor. Este efecto puede ser explicado a través del fenómeno de la intumescencia. En las muestras conteniendo silica gel sólo se observaron descensos del 7 y 2%. Aunque los resultados de descomposición (TGA) indicaron la presencia sinérgica del K₂CO₃ en aerogeles de silica gel, no se observaron cambios significativos en los picos de la tasa de liberación de calor o del calor total generado en las pruebas del calorímetro de cono.

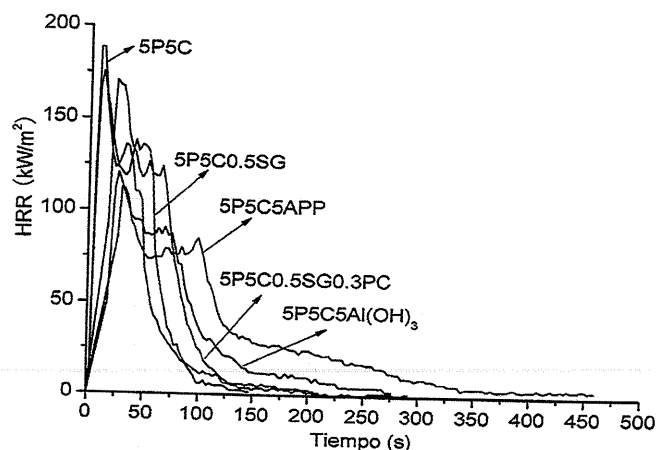


Fig. 4. Evolución de la tasa de liberación de calor de los aerogeles en función del tiempo de combustión.

3. CONCLUSIONES

La incorporación de ignífugantes a los aerogeles PVOH/arcilla incrementa ligeramente la densidad aparente. Las propiedades en compresión dependen fundamentalmente del grado de interacción entre las cadenas del polímero y las láminas de arcilla. En general la adición de partículas hará más débil a los aerogeles ya que interfieren en la adhesión PVOH-arcilla. No obstante el $\text{Al}(\text{OH})_3$ ha incrementado la rigidez y tensión de rotura. En términos de estabilización térmica el mayor efecto se ha notado a partir de 250°C , la descomposición del PVOH no se ha visto afectada. Tanto el $\text{Al}(\text{OH})_3$ como el APP reducen la tasa de generación de calor con respecto a la muestra no modificada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido del Ministerio de Educación a través del proyecto SAB2009-19. Igualmente L. Wang agradece la beca recibida del China Scholarship Council.

REFERENCIAS

1. CHEN, H-B., WANG, Y-Z., SÁNCHEZ-SOTO, M., SCHIRALDI, D.A.. (2012). Low flammability, foam-like materials based on ammonium alginate and sodium montmorillonite clay. *Polymer*, 53, pp. 5825-5831
2. ALHASSAN, S.M., QUTUBUDDIN, S. SCHIRALDI, D.A.(2010). Influence of Electrolyte and Polymer Loadings on Mechanical Properties of Clay Aerogels. *Langmuir*. 26, pp.12198-202.
3. GILMAN, J.W. RITCHIE, S.J. KASHIWAGI, T. LOMAKIN, S.M. (1997) Fire-retardant additives for polymeric materials. I. Char formation from silica gel-potassium carbonate. *Fire Mater.* 21, pp. 23-32.