



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

**PROCESAMIENTO Y EVALUACIÓN DE MATERIALES
CERÁMICOS POROSOS DERIVADOS DE UN POLÍMERO
PRECERÁMICO BASADO EN SILICIO**

Ing. Javier Oswaldo Bolaños Rivera

Tesis presentada para optar por el grado académico de Doctor en
Ciencia de Materiales

Dirección: Dra. María Andrea Camerucci

Co-dirección: Dr. Mariano Hernán Talou

2022



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

**PROCESAMIENTO Y EVALUACIÓN DE MATERIALES
CERÁMICOS POROSOS DERIVADOS DE UN POLÍMERO
PRECERÁMICO BASADO EN SILICIO**

Ing. Javier Oswaldo Bolaños Rivera

Tesis presentada para optar por el grado académico de Doctor en
Ciencia de Materiales

Dirección: Dra. María Andrea Camerucci

Co-dirección: Dr. Mariano Hernán Talou

2022

AGRADECIMIENTOS

Profesionalmente,

A la Universidad Nacional de Mar del Plata, especialmente al INTEMA y al CONICET, porque gracias a ellos fue posible tener esta oportunidad para desarrollar la presente investigación y, así mismo, este Doctorado.

A la Dra. Andrea Camerucci y al Dr. Mariano Talou, por el apoyo, la paciencia y en especial, por su colaboración dentro y fuera del instituto durante toda mi estancia en Argentina.

A mis compañeros de Cerámicos, quienes siempre estuvieron presentes en el laboratorio con la disposición de ayudar o, por lo menos, de hacernos un ambiente más ameno, más aún en tantos días difíciles de la investigación.

Al profe Jorge Rodriguez, docente de la Universidad del Cauca, quien ha sido una persona incondicional en mi formación profesional.

Personalmente,

A mi esposa, Tatiana, porque con ella lo soñé, con ella lo luché y por los dos lo logré.

A mis padres, porque siempre han sido el motor y el ejemplo de cada uno de mis proyectos.

A mis hermanas, quienes nunca me dejaron solo y siempre me dieron el apoyo necesario.

Al resto de mi familia, porque sé que siempre se acordaron de mí y me enviaron muchas bendiciones.

A mis compañeros de Colombia, quienes se convirtieron en mi familia en Mar del Plata y con quienes nos apoyamos incondicionalmente para no sentirnos tan lejos de nuestro país. Agradecimientos especiales para Carol, Edgar, Ingrith, Jhon, Diego, Mayra y Ramiro.

RESUMEN

El presente trabajo de Tesis se centra en el estudio del procesamiento de cuerpos cerámicos porosos en 3D de SiOC/SiC/Si₃N₄/C, el cual se basa en la consolidación directa de novedosas mezclas constituidas por un polímero precerámico líquido de tipo siloxano (silsesquioxano) con un agente porógeno y un material de relleno escasamente estudiado, y su posterior calcinación y pirólisis en atmósfera controlada de N₂, y en la evaluación de los materiales desarrollados, denominados *materiales cerámicos derivados de polímeros* (‘PDCs’, por sus siglas en inglés), con vistas al uso en catálisis, energía y medio ambiente. Estos materiales se caracterizan por presentar nanoestructuras complejas y variadas composiciones químicas que son únicas y no pueden ser obtenidas por las vías tradicionales de procesamiento cerámico, las cuales determinan que posean una combinación inusual de propiedades, tales como alta estabilidad química, bajo coeficiente de expansión térmica, buena resistencia mecánica a alta temperatura, alta resistencia al ‘creep’, y excelente resistencia a la oxidación, entre otras, que los posicionan como potenciales candidatos para su aplicación en diversos campos tecnológicos emergentes.

La originalidad de este trabajo recae, por un lado, en el hecho que se estudia una ruta de procesamiento escasamente investigada basada en el empleo de sistemas que no han sido aún empleados formados por un siloxano líquido y un porógeno (partículas de sacarosa y esferas de parafina), con y sin agregado de relleno (polvo prepirolizado basado en oxicarburo de silicio y carbono libre), y por otro, en el enfoque integral con el que se aborda el análisis de los resultados obtenidos. Así, estos estudios, los cuales se iniciaron sobre la base de escasos reportes publicados, constituyen un valioso aporte en el área de procesamiento de cuerpos cerámicos porosos tridimensionales, más aún tratándose de materiales cerámicos derivados de polímeros, ya que, en este caso, el desarrollo de cuerpos en ‘bulk’ constituye todavía un enorme desafío tecnológico.

Dentro del complejo estudio abordado se incluye, como aspecto a ser tenido en cuenta en el diseño de estos materiales, el análisis exhaustivo del comportamiento reológico de las mezclas en función de la temperatura y el tiempo, de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas propuestos hasta temperaturas más elevadas que las comúnmente estudiadas para

este tipo de materiales, de las microestructuras porosas jerárquicas desarrolladas y de la estabilidad oxidativa de los materiales cerámicos, con el fin de avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades.

El trabajo de Tesis se dividió en cinco capítulos, los cuales comprenden:

- * El diseño y estudio de la síntesis del polímero precerámico líquido de tipo siloxano y su caracterización fisicoquímica y reológica a partir de ensayos rotacionales en condiciones estacionarias y oscilatorias en función de la temperatura y el tiempo, entre otras variables.
- * El estudio de dos procesos de entrecruzamiento del silsesquioxano sintetizado: (a) la condensación de grupos silanoles sin la presencia de amina, y (b) la condensación de grupos silanoles y/o adición al doble enlace carbono-carbono en presencia de una amina, con el objetivo de seleccionar el más adecuado para consolidar cuerpos en 'bulk', a partir del análisis de los sólidos obtenidos en forma de discos y de las propiedades viscoelásticas en función de la temperatura y el tiempo.
- * La selección, acondicionamiento granulométrico, caracterización y estudio del comportamiento térmico de los agentes porógenos y el material de relleno a utilizar, así como, la evaluación de su desempeño en las etapas de consolidación y calcinación de los cuerpos híbridos.
- * El diseño y la evaluación de mezclas polímero precerámico/porógeno y polímero precerámico/porógeno/relleno preparadas en condiciones experimentales previamente determinadas.
- * El estudio de las etapas de consolidación directa de las mezclas preparadas y calcinación de los cuerpos híbridos para la remoción de los porógenos, y la caracterización de los cuerpos híbridos porosos obtenidos. Se incluyó la evaluación del comportamiento al flujo y las propiedades viscoelásticas en función del tiempo de los sistemas polímero precerámico/porógeno y polímero precerámico/porógeno/relleno.
- * El estudio del proceso de transformación polímero-cerámico a partir del análisis de la evolución textural, fisicoquímica y microestructural de los cuerpos híbridos porosos obtenidos en función de la temperatura y con control de la atmósfera.

- * El análisis de las microestructuras porosas jerárquicas desarrolladas luego de los tratamientos térmicos de pirólisis realizados analizando, en particular, la incidencia de la temperatura y del material de relleno.
- * El estudio de la resistencia a la oxidación de los materiales finales en función de la temperatura y en relación con las microestructuras desarrolladas.

El tipo y cantidad de porógeno, la presencia del material de relleno y la temperatura de pirólisis fueron los principales factores determinantes de la composición química, las características y propiedades de las microestructuras porosas, y la estabilidad oxidativa de los materiales desarrollados.

El enfoque integral con que se abordó este estudio permitió avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades y, en consecuencia, establecer lineamientos científicos/tecnológicos para el diseño y fabricación de cuerpos cerámicos tridimensionales basados en SiOC/SiC/Si₃N₄/C con microestructuras porosas jerárquicas cuyas características y resistencia a la oxidación a alta temperatura resultan adecuadas para su uso en catálisis y medio ambiente.

ABSTRACT

The present PhD Thesis is focused on the study of the processing of 3D SiOC/SiC/Si₃N₄/C-based porous ceramic bodies, which is based on the direct consolidation of novel mixtures formed by a liquid silicon-based preceramic polymer (polysiloxane), a porogen agent and a filler material, which have been scarcely studied, and its subsequent calcining and pyrolysis in an controlled atmosphere (i.e. N₂), and on the evaluation of the developed materials, denoted as polymer-derived ceramics (PDCs) with a view to use in catalysis, energy and environment. These materials are defined as intrinsically complex nanostructured materials whose chemical compositions are unique and cannot be achieved by any other techniques. Moreover, these advanced materials have an unusual combination of properties, such as high chemical stability, low thermal expansion coefficient, good mechanical resistance at high temperature, high resistance to creep, and excellent resistance in oxidative and corrosive environments, among others, that position them as potential candidates for their application in various emerging technological fields.

The originality of this work must be related, on the one hand, to the fact that a poorly researched processing route, which is based on the use of systems formed by a liquid polysiloxane and a porogen agent, with and without the addition of a filler material (pre-pyrolyzed powder based on silicon oxycarbide and free carbon), which were not studied yet, is studied, and on the other hand, to the integral approach with which the analysis of the obtained results is carried out. Thus, these studies, which were started up based on scarce reports published, are a valuable contribution to the processing area of tridimensional porous ceramic bodies, even more, in the case of the polymer-derived ceramics, since in this case, the development of bodies in 'bulk' still constitutes a huge technological challenge.

The complex study carried out includes, as aspect to be taken into account in the design of these materials, the exhaustive analysis of the rheological behavior of the mixtures as a function of temperature and time, the physicochemical properties of the proposed systems up to temperatures higher than that usually studied for this type of materials, the hierarchical porous microstructures developed and the oxidative stability of the ceramic materials, with

the aim of advancing in the knowledge of the processing-microstructure-properties relationships.

The Thesis was divided in five chapters, which comprise:

- * The design and study of the liquid preceramic polymer (polysiloxane) synthesis and its physicochemical and rheological characterization by rotational and oscillatory testing as a function of temperature and time, among other variables.
- * The study of two cross-linking processes of the synthesized silsesquioxane: (a) the condensation of silanol groups thermally catalysed, and (b) the condensation of silanol groups and/or the addition to carbon-carbon double bond in the presence of an amine, with the aim of selecting the more adequate via to consolidate bodies in bulk by analysing the obtained solids as disks and the viscoelastic properties as a function of temperature and time.
- * The selection, granulometric conditioning, characterization and study of the thermal behaviour of the porogen agents and the filler material to be employed, as well as the evaluation of their performance in the consolidation and calcining stages of the hybrid bodies.
- * The design and evaluation of preceramic polymer/porogen and preceramic polymer/porogen/filler mixtures prepared using the previously determined experimental conditions.
- * The study of the direct consolidation of the prepared mixtures and the calcining of the hybrid bodies to remove the porogen agent, and the characterization of the obtained porous hybrid bodies. The evaluation of the flow behavior and the viscoelastic properties of the polymer/porogen and preceramic polymer/porogen/filler systems as a function of time was also included.
- * The study of the polymer-ceramic transformation process from the analysis of the textural, physicochemical and microstructural evolution of the obtained porous hybrid bodies as a function of temperature and with control of the atmosphere.
- * The analysis of the developed hierarchical porous microstructures after carrying out the pyrolysis treatments, analyzing, in particular, the incidence of the temperature and filler material.

ABSTRACT

* The study of the oxidation resistance of the final materials evaluated as a function of temperature and in relation to the developed microstructures.

The type and amount of porogen, the presence of the filler material and the pyrolysis temperature were the main factors that determined the chemical composition, the characteristics and properties of the porous microstructures, and the oxidative stability of the developed materials.

The integral approach used in this study allowed advancing in the knowledge of the processing-microstructure-properties relationships, and in consequence, to establish scientific-technological guidelines for the design and fabrication of 3D SiOC/SiC/Si₃N₄-based ceramic bodies with hierarchical porous microstructures, whose features and oxidation resistance at high temperature are adequate to be used in catalysis and environmental areas.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
OBJETIVOS.....	6
PARTE I: POLÍMERO PRECERÁMICO	8
CAPÍTULO 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO PRECERÁMICO	9
1.1 Introducción.....	10
1.1.1 Método sol-gel para la síntesis del polímero precerámico.....	14
1.1.2 Comportamiento reológico general de polímeros precerámicos.....	18
1.1.2.1 Principios básicos.....	18
1.1.2.2 Reometría de polímeros precerámicos	29
1.2 Parte experimental	32
1.3 Resultados y discusión	35
1.3.1 Caracterización fisicoquímica del metacriloxipropil silsesquioxano (MP-SSO) sintetizado.....	35
1.3.2 Estudio del comportamiento reológico del MP-SSO sintetizado.....	40
1.3.2.1 Propiedades de flujo.....	40
1.3.2.2 Propiedades viscoelásticas	43
1.4 Conclusiones	47
CAPÍTULO 2: ESTUDIO DEL PROCESO DE ENTRECruzAMIENTO	49
2.1 Introducción.....	50
2.1.1 Mecanismos de entrecruzamiento en el metacriloxipropil silsesquioxano	51

2.1.1.1 Polimerización vinílica por radicales libres	52
2.1.1.2 Condensación de grupos silanoles	53
2.1.1.3 Condensación de grupos silanoles y/o adición en presencia de aminas	54
2.1.2 Caracterización reológica de la transición líquido-sólido del polímero precerámico	56
2.2 Parte experimental	59
2.3 Resultados y discusión	61
2.3.1 Estudio del entrecruzamiento térmico por condensación de grupos silanoles sin la presencia de catalizador	61
2.3.1.1 Caracterización fisicoquímica del sólido híbrido obtenido.....	61
2.3.2 Estudio del proceso de entrecruzamiento por condensación de grupos silanoles y/o adición en presencia de amina	62
2.3.2.1 Caracterización fisicoquímica del sólido híbrido obtenido.....	62
2.3.2.2 Caracterización reológica de la transición líquido-sólido en presencia de amina	64
2.4 Conclusiones	68
 PARTE II: CUERPOS HÍBRIDOS POROSOS	 70
 CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN DE AGENTES PORÓGENOS Y MATERIAL DE RELLENO	 71
3.1 Introducción.....	72
3.1.1 Agentes porógenos.....	74
3.1.2 Agentes de relleno.....	76
3.2 Parte experimental	81
3.2.1 Elección y caracterización de los agentes porógenos	81

3.2.2 Selección y caracterización del material de relleno	83
3.3 Resultados y discusión	85
3.3.1 Estudio de la degradación térmica de los agentes porógenos	85
3.3.2 Caracterización de los agentes porógenos	87
3.3.3 Estudio de la degradación térmica del sólido obtenido a partir del proceso de entrecruzamiento	93
3.3.4 Caracterización del polvo a emplear como material de relleno	94
3.4 Conclusiones	100
CAPÍTULO 4: CONFORMADO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CUERPOS HÍBRIDOS.....	103
4.1 Introducción.....	104
4.2 Parte experimental.....	109
4.2.1 Diseño y preparación de los sistemas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno	109
4.2.2 Evaluación del comportamiento reológico de los sistemas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno	111
4.2.3 Consolidación directa de las mezclas y caracterización de los cuerpos híbridos obtenidos	113
4.2.4 Estudio del proceso de calcinación y caracterización de los cuerpos híbridos porosos	114
4.3 Resultados y discusión	117
4.3.1 Sistema polímero precerámico/porógeno.....	117
4.3.1.1 Evaluación de las mezclas MP-SSO/porógeno	117
4.3.1.2 Estudio del comportamiento reológico de las mezclas MP-SSO/porógeno.....	118

4.3.1.3 Consolidación directa de las mezclas MP-SSO/porógeno y caracterización de los cuerpos híbridos	123
4.3.1.4 Obtención y caracterización de los cuerpos híbridos porosos	125
4.3.2 Sistema polímero precerámico/porógeno/relleno	133
4.3.2.1 Evaluación de las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno.....	133
4.3.2.2 Estudio del comportamiento reológico de las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno.....	134
4.3.2.3 Consolidación directa de las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno y caracterización de los cuerpos híbridos	136
4.3.2.4 Obtención y caracterización de los cuerpos híbridos porosos	136
4.4 Conclusiones	143
PARTE III: CUERPOS CERÁMICOS POROSOS	149
CAPÍTULO 5: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CUERPOS CERÁMICOS POROSOS.....	150
5.1 Introducción.....	151
5.1.1 Evolución de fases durante el proceso de conversión polímero-cerámico activado térmicamente	155
5.1.2 Materiales cerámicos porosos derivados de polímeros precerámicos	167
5.2 Parte experimental.....	170
5.3 Resultados y discusión	174
5.3.1 Estudio del proceso de pirólisis y caracterización textural, físicoquímica y microestructural de los cuerpos cerámicos porosos.....	174
5.3.1.1 Materiales cerámicos porosos obtenidos a partir de sistemas con sacarosa.....	175
5.3.1.2 Materiales cerámicos porosos obtenidos a partir de sistemas porógeno-relleno	192

5.3.1.3 Evaluación de la estabilidad oxidativa de los materiales cerámicos porosos	210
5.4 Conclusiones	218
CONSIDERACIONES FINALES	226
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	230

INTRODUCCIÓN GENERAL

Hoy en día, los polímeros precerámicos basados en silicio, los cuales son compuestos orgánicos-inorgánicos cuya cadena principal contiene átomos de Si enlazados a átomos tales como C, O, N, B y H, constituyen un tipo importante de materiales precursores que son usados en el procesamiento de novedosos cerámicos avanzados basados en silicio que se denominan *materiales cerámicos derivados de polímeros* (‘PDCs’, por sus siglas en inglés). El procesamiento de este tipo de materiales involucra, entre otras etapas, la conversión del precursor híbrido a la fase inorgánica, la cual es generalmente promovida por acción de la temperatura y el control de la atmósfera. Estos materiales, que han comenzado a estudiarse intensamente en las últimas décadas, son definidos como materiales nanoestructurados intrínsecamente complejos cuyas variadas composiciones químicas son únicas (por ejemplo, basadas en SiOC) y no pueden ser obtenidas por las vías de procesamiento tradicionalmente empleadas en el campo de los materiales cerámicos. Debido a la combinación inusual de propiedades, tales como alta estabilidad química, bajo coeficiente de expansión térmica, buena resistencia mecánica a alta temperatura, altas piezoresistividad y resistencia al ‘creep’, y excelente resistencia a la oxidación, entre otras, han recibido especial atención en campos tecnológicos emergentes, tales como energía y medio ambiente, industria aeroespacial, biotecnología y micro/nanoelectrónica. En particular, la elevada estabilidad físico-química y sus excelentes propiedades a alta temperatura determinan las potenciales aplicaciones de estos materiales en ambientes extremos. Estas propiedades están, en parte, determinadas por la estructura molecular y las propiedades físico-químicas del polímero precerámico empleado, debido a que estas características influyen la composición, el número y distribución de fases, y la microestructura final del material cerámico. Así, las propiedades macroscópicas de los materiales pueden ser variadas y ajustadas a partir del diseño del precursor. De esta manera, la síntesis de los polímeros precerámicos constituye uno de los aspectos clave en el procesamiento de este tipo de materiales y, por tal motivo, uno de los campos de investigación en desarrollo. En este contexto, el método sol-gel se considera una ruta de síntesis atractiva y muy versátil para el diseño composicional y estructural del polímero precerámico.

El procesamiento de los materiales cerámicos derivados de polímeros está basado en el proceso de transformación polímero-cerámico, el cual incluye la ocurrencia controlada de la reacción de entrecruzamiento y del proceso de pirólisis en una atmósfera inerte o reactiva de un polímero precerámico cuidadosamente seleccionado. Varios autores han reportado que esta ruta de procesamiento es uno de los métodos más adecuados para la preparación de cerámicos no oxídicos (por ejemplo, basados en SiC) con morfología específica, elevada pureza y microestructura homogénea. En este contexto, debe tenerse en cuenta que la fabricación de cuerpos cerámicos en 'bulk' derivados de polímeros precerámicos es un requerimiento impuesto por varias de sus aplicaciones. Es así que, se ha reportado en varios de los trabajos que han sido publicados, el uso de una ruta de procesamiento basada en la compactación por prensado del polvo obtenido por molienda del polímero precerámico entrecruzado, y en el posterior, tratamiento de pirólisis. Sin embargo, se presenta como una vía novedosa para obtener un cuerpo cerámico en 'bulk', mucho más atractiva que la mencionada anteriormente, aunque escasamente estudiada, la ruta de procesamiento basada en la consolidación directa de un polímero precerámico líquido a partir de la reacción de entrecruzamiento, la cual puede ser promovida por la temperatura y/o agentes químicos catalizadores, entre otras vías, y en su posterior pirólisis. El empleo de esta ruta promueve la fabricación en una sola etapa de cuerpos híbridos en 'bulk' con la forma casi final y permite el uso no sólo de técnicas empleadas en el campo de los cerámicos, como 'gel-casting', sino también de tecnologías disponibles para el procesamiento de materiales poliméricos ('polymer infiltration pyrolysis', moldeo por inyección, 'resin transfer molding', extrusión, entre otras). Al obtenerse piezas híbridas con la forma casi final se reduce el mecanizado requerido para obtener componentes cerámicos tridimensionales no convencionales y con formas complejas, a la vez que se evitan problemas relacionados al desgaste de las herramientas y la fractura frágil de los componentes. Por otro lado, en el contexto de esta ruta, el control y la predicción de las propiedades reológicas del polímero precerámico, en particular, durante la etapa de entrecruzamiento, es crucial para mejorar la calidad y las propiedades del producto cerámico. Esto indica que el estudio de las propiedades de flujo y las propiedades viscoelásticas del precursor en relación a las variables críticas (por ejemplo, temperatura y tiempo) que controlan, en particular, esta etapa, es relevante cuando se desea optimizar el desarrollo de cuerpos híbridos uniformes libres de defectos, más aún si su

morfología es compleja. A pesar de esto, el reporte en la literatura de este tipo de estudios ha sido muy escaso.

Otro de los puntos críticos en la obtención de cuerpos cerámicos en 'bulk' a partir de polímeros precerámicos líquidos es la etapa de pirólisis, en la que el control de la temperatura y la atmósfera (inerte o reactiva) es indispensable. La formación de una matriz cerámica amorfa o semicristalina de composición química variable dependiendo del tipo de polímero y atmósfera utilizados, es acompañada por la eliminación de un volumen considerable de gas y por una gran contracción del cuerpo debido al aumento de la densidad en 'bulk' asociado a la transformación polímero-cerámico. El primer hecho puede producir el desarrollo incontrolable de una elevada porosidad (en particular, en los rangos de tamaños micro y meso) y fisuras, y el segundo aspecto puede restringir la remoción de los productos gaseosos generando un aumento de la presión en el interior del cuerpo, lo cual puede conducir a hinchazón y/o fisuración del cuerpo. Es decir, es altamente factible que ocurra la destrucción del cuerpo. Por este motivo, la conversión directa de un componente híbrido tridimensional a una pieza cerámica tridimensional constituye un enorme desafío tecnológico; limitándose el empleo de estos precursores al desarrollo, principalmente, de recubrimientos, fibras, películas finas, entre otros. No obstante, en este punto, se presentan como posibles vías de solución para la obtención de una pieza cerámica por conversión directa de un cuerpo híbrido tridimensional, la incorporación al polímero precerámico líquido de agentes porógenos y de material de relleno. Se plantean como hipótesis que el porógeno permite, a través de su eliminación a temperaturas menores a la de la degradación térmica de la matriz, generar poros y canales en la pieza por donde puedan escapar los gases liberados durante la pirólisis, y que el relleno permite disminuir la contracción volumétrica y aumentar la cantidad de componente inorgánico en la pieza final luego de la transformación polímero-cerámico. Sin embargo, hasta el presente, no se ha reportado el empleo polímeros precerámicos líquidos basados en Si junto con un agente porógeno y algún material de relleno. A su vez, la incorporación de algún agente porógeno es una vía que se propone para generar macroporosidad, y de ese modo, obtener cuerpos cerámicos tridimensionales con porosidad jerárquica en los rangos de tamaños micro, meso y macro, lo cual amplía el abanico de posibles campos tecnológicos de aplicación para estos materiales. Por su parte, la elección del material de relleno, es decir si se trata de un relleno reactivo o inerte, también incide en

las propiedades finales de los materiales, ya sea por formación de nuevas fases, reducción de las pérdidas de masa y control de las variaciones dimensionales de los cuerpos, dependiendo del tipo de relleno usado. En relación a este aspecto, el uso de polvos prepirolizados, los cuales se obtienen por tratamiento térmico de diferentes polímeros precerámicos no ha sido muy estudiado, aunque se presenta como una opción atractiva ya que hay indicios de que su incorporación permite soportar la formación de la porosidad e inhibe el flujo viscoso a elevada temperatura, de manera que la estructura de los poros creada durante la pirólisis puede ser estabilizada.

En particular, cuando se emplean polisiloxanos como precursores en el procesamiento de materiales cerámicos, se obtienen, por ejemplo, luego del tratamiento térmico a temperaturas por debajo de 1200 °C, materiales de oxicarbono de silicio, los cuales resultan en un vidrio de silicato que contiene carbón donde átomos de oxígeno y carbón comparten enlaces con átomos de silicio en una estructura de red amorfa. Esta estructura puede considerarse semejante a la que presenta un vidrio de sílice, pero modificada por la presencia de dominios nanométricos basados en SiC y de átomos de Si enlazados a un número variable de átomos de carbono formando diferentes unidades estructurales y 'clusters' de carbono que refuerzan la red vítrea tridimensional. La presencia de enlaces Si-C fortalece la estructura constituida por enlaces Si-O, con lo cual se espera que las propiedades físicas y químicas directamente relacionadas a la estructura de la red amorfa aumenten con la cantidad de carbono incorporado a la red. A temperaturas más altas que 1200 °C, estos nanodominios transforman en diferentes fases entre ellas sílice, carburo de silicio y carbono libre, dependiendo de la atmósfera; por ejemplo, a 1600 °C, el material cerámico posee una pequeña proporción de oxígeno remanente y está constituido principalmente por carburo de silicio y carbono libre. El carbono libre cumple una función importante en la estabilidad de las fases amorfas y nanocristalinas, y puede influir en las propiedades, tales como, la resistencia a la oxidación, especialmente cuando se crea una microestructura jerárquica en el material cerámico.

En relación a este punto, se ha dedicado mucho tiempo y esfuerzo para lograr el control y el entendimiento de la separación de fases que ocurre en el residuo cerámico al aumentar la temperatura de pirólisis, aunque de acuerdo a los estudios reportados, las temperaturas de pirólisis que han sido empleadas no superan los 1200 °C, así como también, para lograr una caracterización completa de las microestructuras porosas desarrolladas. Sin embargo, son

aspectos que todavía deben ser abordados en profundidad para cada sistema en particular con el fin de poder esclarecer las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades de estos materiales.

A la luz de lo mencionado, resulta evidente que, además de las características del polímero precerámico y de las del agente de porógeno y material de relleno empleados, las condiciones experimentales de procesamiento determinarán las características de las microestructuras desarrolladas y las propiedades de los materiales finales.

Sobre la base de lo expuesto, y teniendo en cuenta que se trata de un sistema altamente complejo del cual se cuenta con escasos reportes, surge la motivación de este trabajo de investigación, que plantea como desafío abordar, en forma integral, el estudio del procesamiento de cuerpos cerámicos porosos en 3D de SiOC/SiC/Si₃N₄/C, el cual se basa en la consolidación directa de mezclas de un polímero precerámico líquido basado en Si con un agente porógeno y un material de relleno escasamente estudiado, y posterior pirólisis en atmósfera controlada, junto con la evaluación de los materiales desarrollados. Dentro del estudio se incluye, como aspecto a ser tenido en cuenta en el diseño de los materiales, el análisis exhaustivo del comportamiento reológico de las mezclas en función de la temperatura y el tiempo, de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas hasta temperaturas elevadas (1500 °C), de las microestructuras porosas jerárquicas desarrolladas y de la estabilidad oxidativa de los materiales cerámicos, con vistas al uso en catálisis, energía y medio ambiente.

OBJETIVOS

A partir de los antecedentes expuestos se desprende el interés por profundizar y avanzar en el conocimiento de los aspectos aún no totalmente resueltos del procesamiento y caracterización de cuerpos cerámicos porosos en 'bulk' obtenidos a partir de un polímero precerámico líquido por la ruta de consolidación directa y pirólisis en atmósfera controlada.

Teniendo esto en cuenta, se plantea como objetivo general del trabajo de Tesis Doctoral establecer los lineamientos científicos-tecnológicos para el diseño y fabricación de cuerpos cerámicos tridimensionales con microestructuras porosas jerárquicas a partir de la consolidación directa de novedosos sistemas formados por un polímero precerámico líquido basado en silicio como agente consolidante y el agregado conjunto de diferentes agentes porógenos y material de relleno, y posterior calcinación y pirólisis en atmósfera controlada, con vistas a su uso en catálisis, energía y medio ambiente.

Para dar cumplimiento a este objetivo se plantean los siguientes **objetivos específicos**:

- diseñar y estudiar rutas de síntesis por el método sol-gel, para la preparación de un polímero precerámico líquido de tipo siloxano a partir de un alquilalcóxido de silicio,
- evaluar el agregado, simple y en conjunto, y la incidencia de distintos agentes porógenos y de un material de relleno en las propiedades fisicoquímicas y reológicas del precursor sintetizado,
- estudiar el comportamiento de las mezclas en el conformado de cuerpos híbridos precerámicos, en relación tanto a la presencia de los porógenos y el material de relleno, como al proceso de consolidación a partir de la reacción de entrecruzamiento,
- estudiar el proceso de conversión polímero-cerámico en función de la temperatura y con control de la atmósfera analizando el efecto del agente porógeno y el material relleno,
- establecer y optimizar las condiciones experimentales para el procesamiento (consolidación, calcinación y pirólisis) de los cuerpos cerámicos porosos evaluando los procesos físico-químicos que ocurren en las distintas etapas que lo componen,
- analizar y caracterizar las microestructuras porosas finales desarrolladas y correlacionar sus características con las variables de procesamiento,

- evaluar la resistencia a la oxidación de los materiales porosos obtenidos en función de la temperatura,
- correlacionar la estabilidad oxidativa con las microestructuras porosas jerárquicas desarrolladas.

Finalmente, a partir del análisis global de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta en particular, la composición química y en fases, y las características de las microestructuras porosas desarrolladas a partir de los sistemas polímero precerámico/porógeno y polímero precerámico/porógeno/relleno estudiados, se espera establecer cuáles de los materiales cerámicos obtenidos resultarían más adecuados para su uso en campos tecnológicos específicos, tales como catálisis y medio ambiente.

PARTE I:
POLÍMERO PRECERÁMICO

CAPÍTULO 1:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO PRECERÁMICO

1.1 Introducción

Los polímeros precerámicos basados en silicio son compuestos orgánicos-inorgánicos, cuya cadena principal contiene átomos de Si enlazados a átomos tales como C, O, N, B y H, entre los que se encuentran los polisilanos, policarbosilanos, polisiloxanos, polisilazanos, poliborosilanos y polisilcarboimidias [1–3]. Estos materiales han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas debido a su potencial uso en el procesamiento de materiales cerámicos avanzados basados en silicio, también llamados cerámicos derivados de polímeros (PDCs, por sus siglas en inglés), los cuales son materiales que presentan elevada pureza, una composición química determinada y una organización nanoestructural específica [1][4]. Este procesamiento está basado en el proceso de transformación polímero-cerámico e incluye la ocurrencia controlada de reacciones de entrecruzamiento y pirólisis de un polímero precerámico cuidadosamente seleccionado. Dicha conversión polímero-cerámico puede ser realizada ya sea por vía térmica (tratamiento de pirólisis, entre otros) como no-térmica (por ejemplo, irradiación con iones). Durante este proceso de transformación se produce la eliminación de una cierta proporción de compuestos orgánicos por ruptura de enlaces C-H y liberación de H_2 y CH_4 y de otros compuestos volátiles. Además, la presencia de un enlace fuerte entre los átomos de silicio y carbono con elevada estabilidad térmica previene la eliminación completa de este último elemento, permitiendo la obtención de un material cerámico (PDC) con composición y microestructura deseadas [1][2][4].

El desarrollo de una gran variedad de polímeros precerámicos organosilíceos ha permitido producir materiales cerámicos con diversas composiciones que incluyen Si, B, C, N, O, entre otros elementos. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para obtener no sólo materiales cerámicos binarios como carburo de silicio (SiC) o nitruro de silicio (Si_3N_4), sino también materiales con tres o más elementos, tales como oxicarburo de silicio ($SiOC$), carbonitruro de silicio ($SiCN$), oxicarbonitruro de silicio ($SiOCN$), borocarbonitruro de silicio ($SiBCN$), entre otros [1][3][5][6].

La estructura molecular y el tipo de polímero precerámico ejercen una influencia directa tanto en la composición, como en la cantidad de fases presentes y su distribución, y en la microestructura del material cerámico final. De esta manera, las propiedades físicas y químicas de los PDCs pueden variar y ajustarse simplemente con el diseño del polímero

precerámico. En consecuencia, la síntesis del polímero precerámico representa un aspecto clave en el campo de los PDCs [2].

La diversidad de la composición química de los compuestos organosilíceos puede ser expresada por medio de la fórmula general simplificada que se muestra en la Figura 1.1.

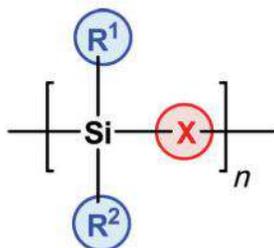


Figura 1.1. Fórmula general simplificada de un polímero precerámico organosilíceo [7].

Al modificar el grupo X perteneciente a la cadena principal y los grupos laterales enlazados al átomo de silicio (R^1 y R^2) se obtienen diferentes compuestos precerámicos. La variación del grupo X conduce a las diferentes clases de polímeros precerámicos basados en silicio (polisilanos ($X = Si$), policarbosilanos ($X = CH_2$), polisiloxanos ($X = O$), polisilazanos ($X = NH$) y poliborosilanos ($X = B$)). Al variar los grupos funcionales R^1 y R^2 se pueden modificar características tales como la estabilidad térmica y química, la solubilidad y las propiedades reológicas. Adicionalmente, los grupos orgánicos laterales controlan el contenido de carbono en el material cerámico final [1].

De acuerdo a lo anterior, el estudio y la síntesis del polímero precerámico se convierte en un aspecto clave para el procesamiento de un material cerámico mediante la transformación polímero-cerámico, la cual puede ser efectiva si el polímero precerámico cumple con dos requerimientos principales; en primer lugar, debe poseer un peso molecular suficientemente alto a fin de evitar la volatilización de los componentes de bajo peso molecular y, en segundo lugar, debe poseer propiedades reológicas y solubilidad apropiadas para el conformado ('shaping'), así como cierta reactividad latente dada por la presencia de grupos funcionales activos para la reacción de entrecruzamiento [1][2].

Entre las diferentes clases de polímeros precerámicos mencionados anteriormente se encuentran los polisiloxanos (compuestos organosilíceos que poseen uniones Si-O-Si en su

cadena principal), los cuales pueden ser empleados en la obtención de materiales cerámicos basados en oxycarburo de silicio (SiOC) por descomposición térmica. Algunos polisiloxanos disponibles comercialmente son de bajo costo [3][8], y pueden obtenerse a partir de precursores moleculares como alcóxidos de silicio cuya fórmula general es $R_xSi(OR')_{4-x}$ ($x = 1, 2$ o 3). Dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas, estos polímeros pueden estar formados por cadenas lineales, ramificadas o entrecruzadas. Se destacan principalmente por sus propiedades termomecánicas (por ejemplo, su buena elasticidad a baja temperatura, baja temperatura de transición vítrea, etc.), así como por su alta estabilidad a altas temperaturas y en ambientes oxidantes [8].

Dentro de los polisiloxanos, la familia de los silsesquioxanos se destaca por poseer un alto grado de entrecruzamiento y, por lo tanto, un elevado rendimiento cerámico [7]. Estos polímeros precerámicos tienen la fórmula general $[RSiO_{1.5}]_n$ [9], donde R es un átomo de hidrógeno o un radical de carbono (por ejemplo, un grupo metilo, etilo, vinilo o arilo) con o sin insaturación, y puede contener distintas funcionalidades (tales como grupos amino o epoxi) [8][10]. El nombre de esta familia de compuestos tiene su origen en el prefijo latino 'sesqui' que significa uno y medio, el cual se corresponde con el número de átomos de oxígenos por unidad molecular [9].

La versatilidad de este tipo de compuestos se debe a la elevada disponibilidad comercial de un diverso abanico de precursores moleculares los cuales pueden poseer prácticamente cualquier grupo orgánico y actuar como agentes de silación. Esta diversidad posibilita el control de la química de polimerización y de las propiedades finales de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos [11].

Este tipo de materiales poliméricos pueden ser obtenidos a partir del proceso sol-gel a través de reacciones de hidrólisis y condensación de trialcóxidos de silicio ($RSi(OR')_3$) para formar grupos silanoles (Si-OH) y enlaces siloxano (Si-O-Si), controladas con un catalizador ácido o básico, que dan lugar a la formación de diferentes especies estructurales debido a la naturaleza trifuncional de los radicales [12][13].

Las cuatro estructuras de silsesquioxanos más comunes descritas en la literatura se muestran en la Figura 1.2: (a) poliédrica completamente condensada o de tipo caja cerrada, (b) poliédrica parcialmente condensada o de tipo caja abierta, (c) tipo 'ladder' o escalera, en

las cuales dos cadenas están conectadas a intervalos regulares por enlaces Si-O-Si, y (d) aleatoria, la cual no muestra ninguna organización regular [9].

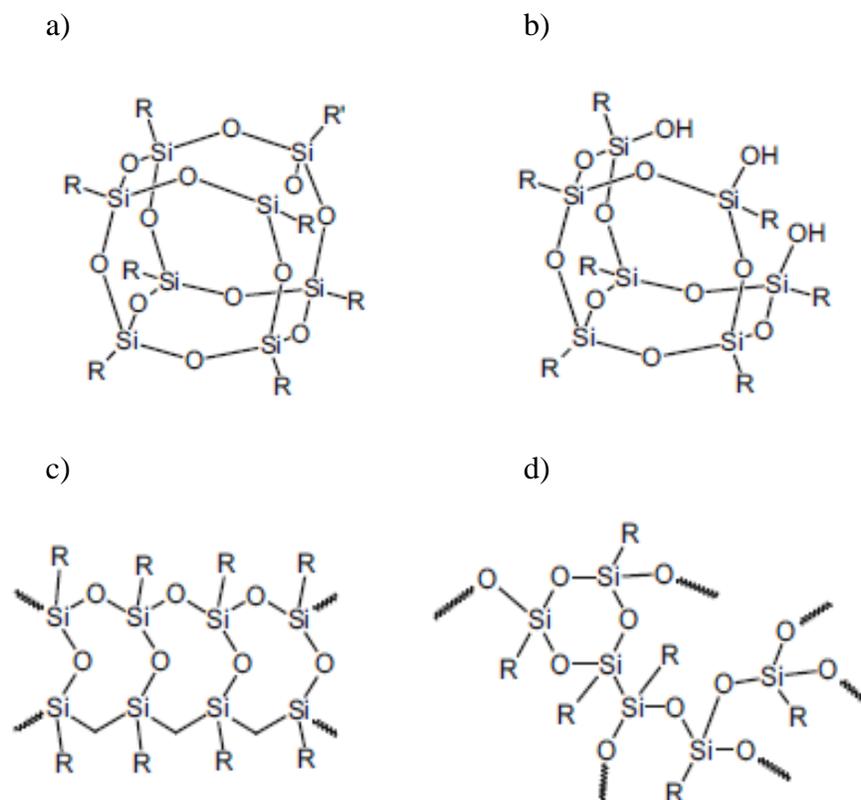


Figura 1.2. Estructuras de un silsesquioxano: a) caja cerrada, b) caja abierta, c) escalera y d) aleatoria [9].

La interacción de los factores que influyen las velocidades de hidrólisis y condensación da cuenta de la variedad de estructuras que se forman. Así, la diversidad de estructuras depende de la concentración del precursor molecular, la naturaleza de los grupos hidrolizables y no-hidrolizables, la naturaleza y estabilidad del solvente, la temperatura, la cantidad y velocidad de adición de agua como reactivo hidrolizante, el tipo de catalizador empleado y las características (estéricas y electrónicas) del grupo orgánico lateral R enlazado al silicio [9]. Es sabido que cuanto mayor es el tamaño del grupo R, mayor es el grado de condensación intramolecular (formación de estructuras poliédricas), aunque el efecto que causa el tipo de catalizador empleado no se ha dilucidado totalmente. Diferentes tipos de grupos orgánicos R voluminosos, tales como metacriloxipropil, glicidiloxipropil y

aminopropil, promueven la condensación intramolecular y la formación de estructuras poliédricas completamente condensadas (tipo caja), mientras que otros, como ciclohexil y ciclopentil, propician el desarrollo de silsesquioxanos poliédricos parcialmente condensados [14][15]. Por otro lado, grupos R como grupos metilo e hidrógeno frecuentemente conducen a estructuras completamente condensadas [15]. Además, se ha reportado que los catalizadores básicos y neutros favorecen la formación de estructuras poliédricas y la autoorganización del producto de reacción, mientras que los catalizadores ácidos producen un mayor número de estructuras al azar [16]. Las estructuras poliédricas y el rendimiento de las reacciones involucradas en la formación de este tipo de estructuras (hidrólisis de los enlaces Si-OR', homocondensación de estos grupos y heterocondensación de los grupos Si-OH con grupos Si-OR') son muy dependientes de las condiciones de síntesis (concentración del alcóxido, naturaleza del solvente y del grupo hidrolizable, temperatura, tipo de catalizador) y el resultado de un control cinético y no termodinámico. Por ejemplo, la formación de puentes de hidrógeno entre el solvente y los grupos silanoles puede disminuir las condensaciones intramoleculares, favoreciendo que estructuras más abiertas acomoden moléculas de solvente unidas por puente de hidrógeno. La interacción de los grupos R con el solvente debe jugar también un rol en la formación de las distintas estructuras, aunque estos efectos no han sido específicamente abordados.

En el caso particular de este tipo de silsesquioxanos (por ejemplo, aquéllos representados en las Figuras 1.2a y b, las estructuras presentes pueden variar desde poliedros perfectos de fórmula $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, denominados T_n , (donde n es un número par ≥ 4), a productos parcialmente condensados de fórmula genérica $T_n(\text{OH})_m$, dependiendo del grado de avance de la reacción de condensación. Estas últimas estructuras poseen grupos reactivos Si-OH, los cuales pueden formar uniones Si-O-Si adicionales por condensación hidrolítica [17].

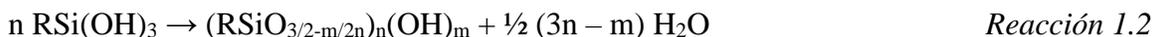
1.1.1 Método sol-gel para la síntesis del polímero precerámico

El método sol-gel se basa en un proceso químico de polimerización a partir del cual se desarrolla una red tridimensional entrecruzada. Este proceso involucra reacciones de hidrólisis y condensación de precursores moleculares a partir de las cuales se forman estructuras poliméricas que dan lugar al desarrollo de una red tridimensional. Entre las

ventajas que se destacan en relación a los métodos convencionales de síntesis a partir de polvos se encuentran el uso de menores temperaturas de trabajo y la disminución del volumen de gases eliminados a la atmósfera, la obtención de materiales con elevada pureza y homogeneidad, e incluso de materiales que no podrían obtenerse mediante los métodos clásicos. Sin embargo, no puede dejar de mencionarse como desventaja el elevado costo de los reactivos que se requieren como materia prima [18–20]. A partir del uso de éste método, diferentes tipos de materiales han sido obtenidos, entre los que se encuentran materiales híbridos orgánico-inorgánicos, polímeros, biomateriales, entre otros [18].

En particular, el proceso sol-gel a partir del empleo de precursores moleculares basados en silicio es probablemente la ruta que ha sido más estudiada, debido, en parte, a que permite la formación de diversos materiales híbridos, entre ellos los silsesquioxanos, a partir del empleo de alcóxidos de silicio como precursores moleculares. Así, en el contexto del trabajo de tesis, el método sol-gel se presenta como una ruta de síntesis atractiva y muy versátil para el diseño composicional y estructural del polímero precerámico. La selección del alcóxido de silicio ($R_xSi(OR')_{4-x}$; $x = 1, 2$ o 3) permite un control preciso de la composición del producto híbrido obtenido. Los enlaces Si-OR' del alcóxido resultan fácilmente hidrolizables y forman grupos silanoles reactivos que, al condensarse, generan uniones Si-O-Si. Así, al inicio de la reacción se forman moléculas de oligómeros y polímeros, dando lugar al desarrollo del sol. Luego, ocurren reacciones de entrecruzamiento en el sol y, consecuentemente, se forma el gel.

Específicamente, la hidrólisis de trialcóxidos de silicio ($RSi(OR')_3$) usada para la obtención de silsesquioxanos ocurre en tres etapas, cada una de las cuales involucra: (a) el ataque nucleofílico del oxígeno de la molécula de agua al átomo de silicio, (b) la transferencia del protón de la molécula de agua al grupo OR' del alcóxido de silicio, y (c) la remoción de la correspondiente molécula de alcohol ($R'OH$). Una vez que se generan los grupos silanoles, ocurren las reacciones de condensación que conducen a la formación de silsesquioxanos en los cuales pueden estar presentes hidroxilos residuales [19]. La reacción completa de hidrólisis (reacción 1.1) y la reacción general de condensación (reacción 1.2) de un alcóxido de silicio pueden ser escritas como:



Como se mencionó anteriormente, las condiciones experimentales de síntesis y la naturaleza química del grupo R pueden afectar el grado de polimerización. Usualmente, la condensación completa no ocurre y, por lo tanto, algunos grupos silanoles pueden permanecer sin reaccionar. Estos grupos no sólo controlan la reactividad del polímero sino también su forma tridimensional, la cual puede influenciar propiedades tales como la solubilidad y la viscosidad [21]. Por otro lado, cuando se crean cadenas ramificadas puede ocurrir también la condensación intramolecular (es decir, entre dos silanoles de la misma molécula) con la subsecuente formación de ciclos intramoleculares cerrados. La naturaleza de los grupos R incide en el grado de condensación intramolecular, de modo que todo factor que influya las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación afectará dicho parámetro [21]. Este efecto se puede atribuir, en parte, a cambios en la carga parcial del átomo de Si debido a los diferentes ligandos. Adicionalmente, puede ocurrir que grupos R más voluminosos tiendan a obstaculizar, por impedimento estérico, el acercamiento de las moléculas de agua a los enlaces Si-OR' (efecto de exclusión de volumen) dificultando así la ocurrencia de la reacción de hidrólisis. Este impedimento estérico puede también disminuir la velocidad de la reacción de condensación intermolecular debido a que se dificulta la aproximación de los grupos silanoles entre sí. Otro aspecto a considerar es la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos silanoles y funcionalidades presentes en el grupo R, y entre aquéllos y las moléculas de agua que se encuentran en exceso en la formulación inicial. En ambos casos, la velocidad de reacción de condensación puede reducirse y, en consecuencia, fomentarse el desarrollo de un producto con un bajo grado de condensación intramolecular [1][21].

Además de la naturaleza química del precursor molecular, las condiciones de reacción, en particular el pH empleado, tienen una fuerte influencia sobre la cinética del proceso y las características estructurales del material. Tal y como se describió anteriormente, el proceso global puede ser catalizado por ácidos o bases, los cuales, además de determinar la estructura del silsesquioxano, definen el mecanismo de reacción. Se han llevado a cabo diferentes estudios en los cuales se ha investigado sobre el uso de catalizadores ácidos o básicos, a partir

de los cuales se ha determinado que, de acuerdo al tipo de catalizador empleado, se promueve la formación de diferentes estructuras. Sobre la base de los artículos consultados, el empleo de catálisis ácida, promueve principalmente el desarrollo de estructuras poliédricas tipo caja parcialmente condensadas [15][16][22], algunos casos con ordenamientos no regulares, debido a una hidrólisis inicial rápida que genera un alto contenido de grupos Si-OH. Cuando los grupos R poseen átomos de oxígeno, se pueden formar puentes de hidrógeno entre estos y los grupos silanoles, aumentando así la compatibilidad y restringiendo a su vez la ocurrencia de separación de fases. Dirè et al. [15] reportó también que el uso de un catalizador ácido puede conducir al desarrollo de estructuras tipo escalera cuando se parte de precursores del tipo $\text{RSi}(\text{OR}')_3$. Por su parte, el uso de un catalizador básico puede conducir a la formación de una mezcla de estructuras (por ejemplo, tipo caja o escalera), en su mayoría completamente condensadas [15][23].

En el caso particular del alcóxido de Si (3-metacriloxipropil-trimetoxisilano, MPS), que se seleccionó en este trabajo de tesis como precursor para la síntesis del silsesquioxano, es sabido que la presencia de los grupos metacriloxi sustituyentes promueve la formación de estructuras poliédricas parcialmente condensadas [16]. Además, de acuerdo a datos reportados en la literatura [16], cuando se emplea una elevada concentración de agua en la mezcla inicial, la hidrólisis de los grupos alcóxidos ocurre a alta velocidad, mientras que las reacciones de policondensación suceden a velocidades mucho más lentas. En estas condiciones, se puede generar una elevada concentración de grupos Si-OH, estabilizados por puentes de hidrógeno con los grupos carbonilo de las cadenas orgánicas. De esta manera, se previene la separación del sistema en microfases, la cual incrementa la probabilidad de que ocurran reacciones de condensación intermolecular, de manera que se promueve la formación de estructuras más abiertas (con bajo grado de condensación intramolecular) [16]. Tal como se mencionó en el punto anterior, las estructuras de silsesquioxanos poliédricos (Figuras 1.2a y 1.2b), pueden variar desde un poliedro perfecto (T_n), hasta productos parcialmente condensados ($T_n(\text{OH})_m$), (en este caso, se asume que los grupos alcoxi no permanecen en la estructura), dependiendo del grado de avance de la reacción de condensación. De acuerdo a los resultados reportados por otros autores [16][24], sobre las posibles estructuras de silsesquioxanos poliédricos obtenidos a partir de MPS bajo condiciones experimentales de catálisis ácida y exceso de agua, se considera probable la

formación de estructuras muy variadas parcialmente condensadas, por ejemplo, con fórmulas $T_6(OH)_2$, $T_7(OH)_3$, $T_8(OH)_2$, $T_9(OH)_3$, $T_{10}(OH)_2$, $T_{11}(OH)$, las cuales con el tiempo pueden dar lugar a otras que poseen mayores valores de n (por ejemplo, $T_{12}(OH)_2$, $T_{13}(OH)$).

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, son varias las condiciones experimentales que se deben controlar para sintetizar un polímero precerámico con propiedades adecuadas para ser utilizado en el procesamiento de materiales cerámicos. Entre ellas se destaca, en primer lugar, que debe poseer un peso molecular suficientemente alto a fin de evitar la volatilización de los componentes de bajo peso molecular y, en segundo lugar, que debe poseer buena solubilidad en solventes orgánicos, alta concentración de grupos funcionales activos para la reacción de entrecruzamiento, y principalmente, adecuadas propiedades reológicas para el conformado [1][2].

En particular, en el marco del tema de investigación que se aborda en este trabajo de Tesis Doctoral, resulta relevante a la hora de caracterizar el polímero precerámico, evaluar no sólo sus propiedades fisicoquímicas sino también sus propiedades de flujo, propiedades viscoelásticas y la transición hacia la formación de un gel. Es sabido que el comportamiento al flujo del polímero precerámico puede ser directamente relacionado con el peso molecular, el grado de entrecruzamiento y la presencia de ramificaciones, y que la evolución de la viscosidad y elasticidad durante el proceso de entrecruzamiento puede ser estudiada a partir de la realización de ensayos dinámicos en función de la temperatura y el tiempo. Sin embargo, en muy pocos artículos estos aspectos han sido abordados en profundidad.

1.1.2 Comportamiento reológico general de polímeros precerámicos

1.1.2.1 Principios básicos

El término reología, de acuerdo a lo aceptado por IUPAC, se define como *“el estudio del flujo y deformación de la materia bajo influencia de una fuerza mecánica. Se refiere, especialmente, al comportamiento del material que no puede describirse por los modelos lineales simples de hidrodinámica y elasticidad. Algunas de estas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o a la influencia de superficies”* [25].

Existen comportamientos ideales usados como referencia para comparar la respuesta de un material específico, los cuales pueden clasificarse en 4 grupos: (a) sólido rígido perfecto, en el que cuerpos ideales no sufren deformación alguna al aplicarles un esfuerzo (tensión), (b) sólido elástico ideal lineal, donde la deformación que sufre un sólido es proporcional al esfuerzo aplicado, (c) fluido aviscoso, que se refiere a los tipos de materiales fluídicos que no ofrecen resistencia alguna a fluir, y (d) líquido newtoniano, que son materiales que presentan resistencia a fluir una vez que se les aplica una deformación [25].

Aunque por definición, la reología describe el comportamiento al flujo de todo tipo de material, su mayor interés reside en el estudio de materiales con relevancia industrial centrándose en la evaluación de una amplia gama de materiales con propiedades intermedias entre el sólido elástico y el líquido newtoniano [25].

Todos los líquidos se oponen al movimiento, por lo cual su resistencia al flujo puede ser expresada en términos de viscosidad (η), propiedad que está relacionada con la fricción interna que experimentan las capas de líquido al ser sometidas a movimientos de corte (o de deformación) [25][26].

Matemáticamente, la viscosidad (η) está representada por la relación entre el esfuerzo de corte (τ) y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), dando lugar a una ecuación constitutiva de la forma:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde η es una constante de proporcionalidad y $\dot{\gamma}$ está dado por la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

siendo γ la deformación. La ecuación 1.1 define el comportamiento en condiciones de flujo estacionario, es decir, cuando el valor en cada punto no depende del tiempo, y sólo se aplica para describir el flujo laminar entre dos planos paralelos. La representación gráfica del esfuerzo de corte en función de la velocidad de deformación se conoce como *curva de flujo*. Otra forma de representar el comportamiento al flujo es mediante curvas de viscosidad, donde se representa la variación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación [25].

Un líquido newtoniano se caracteriza principalmente porque su viscosidad no cambia con la velocidad de deformación. Sin embargo, la mayor parte de los fluidos presentan un comportamiento no newtoniano, es decir, su viscosidad, la cual se denomina *viscosidad aparente* (η_a), es función de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) [25]. Así, de acuerdo a la variación de la viscosidad aparente con la velocidad de deformación, los líquidos no newtonianos se pueden clasificar en: (a) pseudoplásticos (en inglés, ‘shear-thinning’), cuando la η_a disminuye con el aumento de la velocidad de deformación, (b) dilatantes (en inglés, ‘shear-thickening’), cuando la η_a aumenta con el incremento de la velocidad de deformación, y (c) plásticos, cuando se requiere un esfuerzo inicial (conocido como punto de fluidez o de fluencia) para que el líquido comience a fluir. El comportamiento posterior al punto de fluencia puede ser newtoniano, en este caso, se lo conoce como *plástico de Bingham*, o pseudoplástico, y se lo denomina directamente *plástico* [25][26]. En la Figura 1.3 se muestran las curvas de flujo y de viscosidad correspondientes a los diferentes comportamientos anteriormente mencionados.

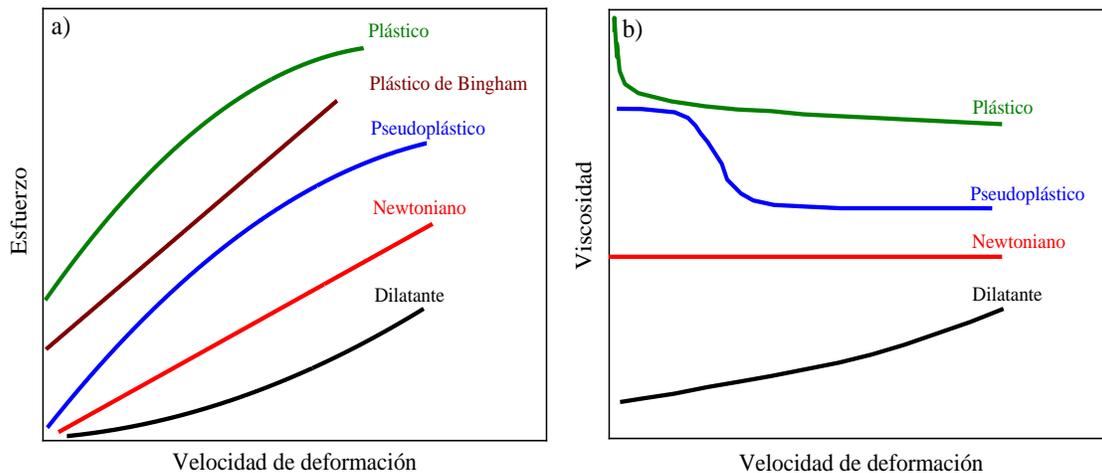


Figura 1.3. Curvas de flujo (a) y curvas de viscosidad (b) correspondientes a los distintos comportamientos reológicos.

En particular, muchos materiales pseudoplásticos, entre los que se encuentran polímeros fundidos, soluciones poliméricas, suspensiones cerámicas, entre otros fluidos [27], presentan un comportamiento general de la viscosidad aparente a diferentes velocidades de deformación como el descrito en la Figura 1.4.

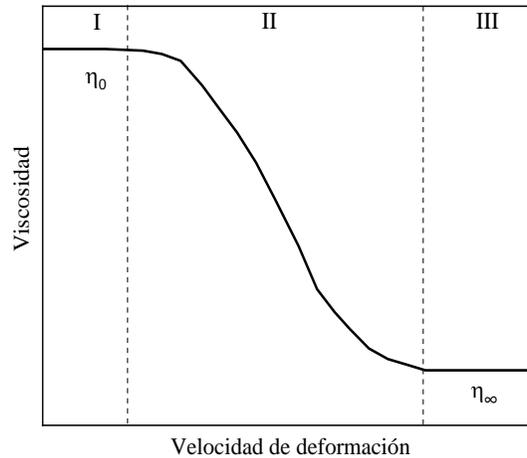


Figura 1.4. Curva de viscosidad general de un material pseudoplástico.

En esta figura, se observan tres zonas: I) zona newtoniana a bajas velocidades de deformación que se caracteriza por poseer un valor constante de viscosidad (η_0), la cual se conoce como *viscosidad en estado estacionario*; II) zona pseudoplástica en la que la viscosidad decrece con el aumento de la velocidad de deformación, y III) zona newtoniana a elevadas velocidades de deformación caracterizada por un segundo valor constante de la viscosidad (η_∞), denominada *viscosidad infinita estacionaria*.

Para predecir la forma general de la curva de flujo se debe diferenciar entre las regiones de baja y alta velocidad de deformación, para lo cual es necesario el uso de modelos que introduzcan, al menos, cuatro parámetros de ajuste. El modelo de Cross, el cual se presenta como una de estas herramientas matemáticas más empleadas, está dado por la siguiente ecuación (1.3):

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

La viscosidad en estado estacionario (η_0), representa el valor de la viscosidad a velocidad de deformación nula y la viscosidad infinita estacionaria (η_∞), corresponde al valor de viscosidad límite extrapolada a velocidad infinita. El parámetro K se conoce como la *constante de tiempo de Cross* o *tiempo de relajación estructural*, mientras que el exponente m es una constante adimensional que se relaciona con la pendiente de la curva de viscosidad

en la zona pseudoplástica [25][28]. Un valor de m tendiendo a cero describe a los líquidos con un comportamiento más newtoniano, mientras que los líquidos con mayor pseudoplasticidad tienen un valor de m tendiendo a la unidad [29].

Además de la velocidad de deformación, la viscosidad de un fluido depende de otras variables, tales como la temperatura, el tiempo de exposición a una determinada deformación, y la presión, entre otras [28].

La viscosidad de líquidos newtonianos disminuye al aumentar la temperatura siguiendo, aproximadamente, una relación de tipo Arrhenius (ecuación 1.4):

$$\eta_{(T)} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde, T es la temperatura absoluta, R es la constante universal de los gases, A es una constante empírica del material y E_a representa la energía de activación de flujo viscoso. También, esta expresión, la cual resulta conveniente porque contiene sólo dos parámetros, A y E_a , ha sido ampliamente usada para explicar el comportamiento de la viscosidad con la temperatura en polímeros fundidos. Por lo general, la disminución de la viscosidad al incrementar la temperatura se debe al aumento del movimiento browniano de las moléculas que lo constituyen. Además, cuando un material presenta mayores valores de viscosidad en el reposo, la caída de la curva tiende a ser más brusca [30].

Por otro lado, el comportamiento al flujo de un fluido puede depender también del tiempo. Cuando la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de corte y se genera una recuperación gradual de la estructura al eliminar el esfuerzo, el comportamiento se conoce como *tixotropía*, mientras que, el fenómeno conocido como *reopexia* se refiere al aumento de la viscosidad con el tiempo debido a un esfuerzo de corte aplicado constantemente. En general, la tixotropía se asocia con el comportamiento pseudoplástico y la reopexia con el dilatante [12][25].

Por otro lado, en el contexto de esta sección, la reología en condiciones oscilatorias constituye otra herramienta muy útil que puede sumarse a la caracterización de ciertos tipos de materiales, entre ellos, líquidos de baja viscosidad, soluciones y mezclas de polímeros, geles, pastas, elastómeros, e incluso sólidos rígidos [26], ya que permite evaluar sus propiedades viscoelásticas. Muchos materiales muestran una fuerte dependencia del tiempo

en su respuesta elástica, pudiendo mostrar un comportamiento elástico o viscoso dependiendo de número de Deborah (D_e ; un sólido elástico posee valores muy elevados, mientras que un líquido viscoso, valores bajos). Esta respuesta dependiente del tiempo es la *viscoelasticidad*. Así, un material viscoelástico exhibe tanto propiedades viscosas como elásticas al ser deformado [25][28][31]. Si bien el comportamiento viscoelástico es típico de los materiales poliméricos, los sistemas en los que se forman estructuras tridimensionales como los geles, también presentan propiedades características de un sólido y de un líquido.

La determinación de las propiedades viscoelásticas adquiere relevancia en el campo de la ciencia de materiales, en particular, en sistemas poliméricos, aquéllos que forman geles y en suspensiones cerámicas. Una manera de caracterizar el comportamiento viscoelástico de un fluido es mediante ensayos dinámicos o de oscilación de baja amplitud en la región viscoelástica lineal, es decir, en el rango donde el esfuerzo resulta linealmente proporcional a la deformación. La deformación generada por la aplicación de un pequeño esfuerzo oscilatorio lleva consigo una pequeña alteración de la estructura a escala molecular. Los ensayos dinámicos permiten caracterizar la viscosidad y la elasticidad en función del tiempo de respuesta, relacionando la velocidad angular o frecuencia con el esfuerzo o la deformación de oscilación [28].

Cuando un material se somete a una pequeña deformación sinusoidal:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen } \omega t \quad \text{Ecuación 1.5}$$

donde γ_0 es la deformación máxima (amplitud), ω es la velocidad angular (dada por $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia) y t es el tiempo, la respuesta del esfuerzo generado, la cual puede estar desplazado un cierto ángulo δ , es:

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde τ_0 es la amplitud del esfuerzo de corte, el cual se puede descomponer en dos componentes sinusoidales, una en fase con la deformación ($\text{sen } \omega t$) y otra fuera de fase un ángulo de 90° ($\text{cos } \omega t$). Por lo tanto, si el material se comporta en parte como un sólido elástico y en parte como un fluido viscoso, la relación esfuerzo-deformación puede ser escrita como:

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau'_0 \operatorname{sen} \omega t + \tau''_0 \operatorname{cos} \omega t \quad \text{Ecuación 1.7}$$

donde $\tau'_0 = \tau_0 \operatorname{cos} \delta$ y $\tau''_0 = \tau_0 \operatorname{sen} \delta$. Dividiendo la ecuación 1.7 por la amplitud de deformación γ_0 , la expresión queda:

$$\frac{\tau}{\gamma_0} = \left[\frac{\tau_0 \operatorname{cos} \delta}{\gamma_0} \right] \operatorname{sen} \omega t + \left[\frac{\tau_0 \operatorname{sen} \delta}{\gamma_0} \right] \operatorname{cos} \omega t \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Las expresiones encerradas en corchetes de la ecuación 1.8 dan lugar a dos nuevas variables [32]:

$$G' = \frac{\tau_0 \operatorname{cos} \delta}{\gamma_0} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$G'' = \frac{\tau_0 \operatorname{sen} \delta}{\gamma_0} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

El parámetro G' , denominado *módulo de almacenamiento* o *módulo elástico*, acompaña a la parte del esfuerzo que está en fase con la deformación y representa la componente elástica del material. Este parámetro indica que la energía suministrada es temporalmente almacenada durante el ensayo y recuperada una vez liberado el esfuerzo (es decir, por ciclo). Por su parte, el parámetro G'' , llamado *módulo de pérdida* o *módulo viscoso*, acompaña a la parte del esfuerzo que está fuera de fase con la deformación un ángulo de 90° y representa la componente viscosa del material. Así, este parámetro es una medida de la energía disipada o perdida en forma de calor por ciclo de deformación sinusoidal [26][30][33].

Por otro lado, otro parámetro indicativo del comportamiento físico de un sistema es la relación de la energía disipada a la energía almacenada por ciclo (G''/G'), la cual se define como la *tangente de pérdida* ($\tan \delta$):

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

Un valor pequeño de este parámetro significa que la componente elástica del material es significativamente elevada. En el caso particular de un sólido elástico ideal, las pérdidas disipativas son nulas, con lo cual G'' y $\tan \delta$ son iguales a cero, y la respuesta del esfuerzo está en fase con la deformación ($\delta = 0$). Por su parte, los sistemas puramente viscosos no

pueden almacenar energía elástica por lo que G' es igual a cero y el ángulo de fase entre la deformación y el esfuerzo es de 90° .

Usualmente, los sistemas viscoelásticos sometidos a deformaciones pequeñas quedan caracterizados por un módulo complejo (G^*), constituido por una parte real (G') y una parte imaginaria (G''):

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Ecuación 1.12}$$

siendo su módulo dado por:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Ecuación 1.13}$$

Por otro lado, si se desea expresar la ecuación 1.5 en términos de la velocidad de deformación sinusoidal, se requiere definir una función del material denominada *viscosidad dinámica* (η'). Dado que la velocidad de deformación es la derivada de la deformación con respecto al tiempo, la ecuación 1.5 queda expresada como:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t \quad \text{Ecuación 1.14}$$

Como en el caso anterior, también se puede descomponer el esfuerzo en dos componentes, uno en fase con la velocidad de deformación y otro fuera de fase. Si se divide la función del esfuerzo por la amplitud de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}_0$ se obtiene que:

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}_0} = \left[\frac{\tau_0 \cos \delta}{\dot{\gamma}_0} \right] \sin \omega t + \left[\frac{\tau_0 \sin \delta}{\dot{\gamma}_0} \right] \cos \omega t \quad \text{Ecuación 1.15}$$

En este caso, el primer término encerrado entre corchetes está 90° desfasado con respecto a la velocidad de deformación, mientras que el segundo término está en fase. Teniendo en cuenta que $\dot{\gamma}_0 = \omega \gamma_0$, se definen dos nuevos parámetros, η' , que se denomina *viscosidad dinámica* y η'' , el cual no recibe ningún nombre específico, pero está relacionado con la rigidez dinámica del material [28]:

$$\eta' = \frac{\tau_0 \cos \delta}{\dot{\gamma}_0} = \frac{\tau_0 \cos \delta}{\omega \gamma_0} = \frac{G''}{\omega} \quad \text{Ecuación 1.16}$$

$$\eta'' = \frac{\tau_0 \sin \delta}{\dot{\gamma}_0} = \frac{\tau_0 \sin \delta}{\omega \gamma_0} = \frac{G'}{\omega} \quad \text{Ecuación 1.17}$$

Usualmente, la viscosidad dinámica se emplea para caracterizar líquidos viscoelásticos, ya que, a bajas frecuencias, se aproxima a la velocidad en estado estacionario (η_0) [32].

A partir de los dos últimos parámetros se puede definir la *viscosidad compleja*, como:

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad \text{Ecuación 1.18}$$

la cual también se puede expresar en función de G' y G'' , o simplemente en términos de G^* [31]:

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} = \frac{|G^*|}{\omega} \quad \text{Ecuación 1.19}$$

La viscosidad en estado estacionario medida en función de la velocidad de deformación puede compararse directamente con la viscosidad compleja (η^*) medida en función de la frecuencia angular (ω) en ensayos oscilatorios mediante la llamada relación empírica de Cox-Merz:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{Ecuación 1.20}$$

con $\dot{\gamma} = \omega$. Esta relación es útil para muchos sistemas poliméricos, en donde se producen efectos elásticos que dificultan la medida a alta velocidad de deformación, en cuyo caso es más sencillo trabajar con la frecuencia [25][31].

Durante los ensayos dinámicos, se mide la respuesta del material a una deformación de baja amplitud, lo cual supone que causa una pequeña perturbación de la estructura con respecto a la que presenta en reposo, pero no su destrucción. Así, el *rango viscoelástico lineal* (RVL) está definido por el rango de esfuerzos en el cual G^* permanece constante y no depende del esfuerzo o la deformación, lo cual significa que los valores del módulo complejo solo dependen del material [25].

En algunos materiales viscoelásticos, G' puede ser mayor que G'' a valores de γ muy pequeños, por lo tanto, la componente elástica predomina por encima de la componente viscosa y el material presenta un comportamiento inicial característico de un gel viscoelástico. En el caso contrario, cuando $G'' > G'$, el material se comporta como un líquido viscoelástico [26].

Por otro lado, es importante destacar que tanto los módulos de almacenamiento y pérdida como el ángulo de fase son dependientes de la frecuencia. Así, para determinar esta respuesta, se fija un valor de deformación (o del esfuerzo) que asegure que el material se encuentra en el RVL y se efectúa el ensayo en un intervalo de frecuencias determinado, registrándose los valores de G' y G'' vs. frecuencia [25].

Para describir la viscoelasticidad lineal de una forma sencilla habitualmente se recurre al empleo de modelos mecánicos, los cuales consisten en la combinación de elementos elásticos lineales y viscosos, normalmente representados por resortes y amortiguadores, respectivamente [25][31]. En particular, uno de estos modelos es el denominado modelo de Maxwell, el cual está representado por la combinación en serie de un resorte y un amortiguador (Figura 1.5) [31].

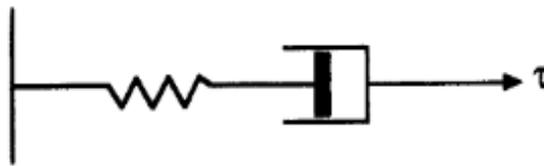


Figura 1.5. Representación del modelo de Maxwell [31].

En la Figura 1.6 se muestra la forma típica del comportamiento de Maxwell en un ensayo oscilatorio.

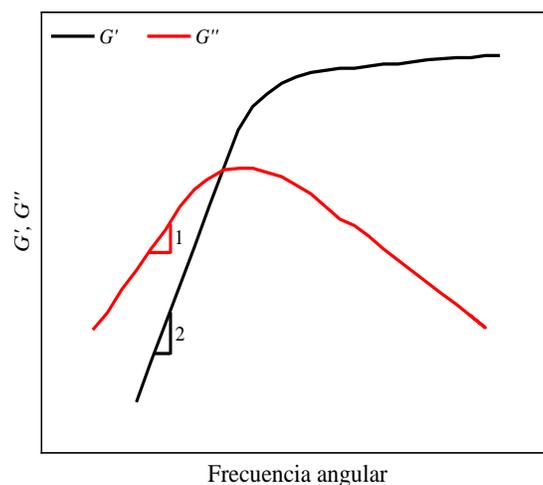


Figura 1.6. Comportamiento de Maxwell típico en ensayos oscilatorios.

A baja frecuencia, G'' es mayor que G' , con lo cual predomina el comportamiento viscoso de un líquido, mientras que al aumentar la frecuencia, las curvas de G' y G'' se cruzan y empieza a dominar el comportamiento elástico típico de un sólido [25]. En la región de frecuencias por debajo del punto de cruce de las curvas de G' y G'' , los valores de los módulos crecen con pendientes iguales a 2 y a 1, respectivamente.

En las determinaciones reales de propiedades viscoelásticas de fluidos estructurales se pueden encontrar comportamientos mucho más complejos, como el que se presenta en la Figura 1.7.

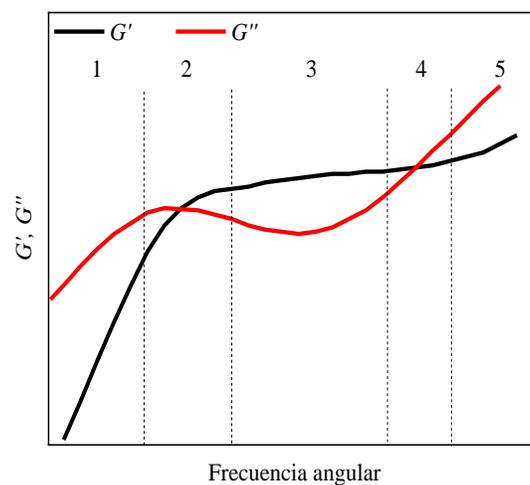


Figura 1.7. Regiones del comportamiento viscoelástico de fluidos estructurales.

Si bien los valores pueden ser muy distintos, se pueden distinguir diferentes regiones, si el intervalo de frecuencia es suficientemente amplio, las cuales brindan información con respecto a la estructura del material [25][26][30]. A bajas frecuencias se presenta una *región viscosa* o *terminal* (1), la cual puede ser representada mediante el modelo de Maxwell, en donde G'' es mayor que G' , y, por lo tanto, el comportamiento es gobernado por la componente viscosa (el material exhibe el comportamiento de un líquido viscoelástico). En esta región, se puede obtener la viscosidad a velocidad de deformación cero. Al aumentar la frecuencia se encuentra una *región de transición al flujo* (2), en la que el punto de cruce entre G' y G'' proporciona un valor de frecuencia definida por la inversa del máximo tiempo de relajación en el modelo de Maxwell. Luego, se presenta una *meseta elastomérica* (3) en la

que domina G' , la cual puede aumentar ligeramente por década. La próxima región, llamada *región de transición* (4), se caracteriza por el aumento más rápido de G'' respecto del que muestra G' , hasta que, a mayor frecuencia, vuelven a cruzarse ambas curvas. Finalmente, a partir de este momento, se aprecia una *región vítrea* (5) en la que vuelve a dominar el comportamiento viscoso.

1.1.2.2 Reometría de polímeros precerámicos

La reometría es la parte de la reología que describe la forma en la que se realizan las medidas reológicas. Un reómetro es un instrumento que tiene la capacidad de medir las propiedades reológicas de un material, es decir, su empleo permite determinar las funciones materiales. Dentro de la amplia variedad de reómetros que se usan para medir diferentes parámetros reológicos, se encuentran los reómetros de cizalla o de corte, los cuales se clasifican en dos tipos, los conducidos por presión (por ejemplo, los capilares) y los que emplean fuerzas de arrastre (por ejemplo, los rotacionales).

En particular, los reómetros rotacionales, los cuales son usados para la determinación del módulo de relajación, la viscosidad y los esfuerzos normales, entre otros parámetros, pueden emplear diversas geometrías en el sistema de medida: platos paralelos (plato-plato), cono-plato, cilindros concéntricos, entre otros.

El sistema de platos paralelos (como el que se utiliza en este trabajo de Tesis) consta de un fluido confinado entre dos platos, uno que gira con una velocidad angular (ω) y otro que permanece inmóvil, y se caracteriza por generar un flujo no homogéneo entre los platos. Un esquema de este sistema se muestra en la Figura 1.8.

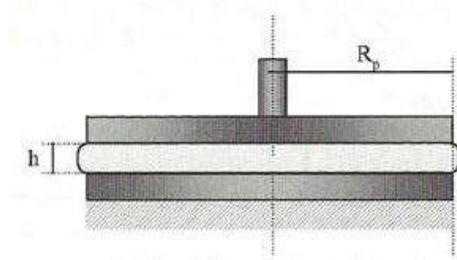


Figura 1.8. Esquema de la configuración de platos paralelos [25].

Asumiendo que no hay deslizamiento en las paredes ni fuerzas inerciales, la velocidad de corte en el extremo del rotor puede expresarse como:

$$\dot{\gamma} = \frac{R_p \omega}{h} \quad \text{Ecuación 1.21}$$

donde R_p es el radio de los platos y h el espacio que los separa (‘gap’), el cual, por lo general, no debe ser muy grande para evitar efectos de borde considerables [28]. Una vez que se inicia el ensayo, la deformación aumenta desde cero en el centro hasta alcanzar un máximo en el borde, y la velocidad de deformación y el esfuerzo de corte no son constantes al ser dependientes del radio (flujo no homogéneo entre platos). Este sensor es muy empleado para realizar medidas oscilatorias a baja amplitud y resulta especialmente adecuado para muestras de elevada viscosidad y para la determinación de propiedades viscoelásticas.

Dentro de las ventajas de usar este sistema se encuentran la poca cantidad de muestra que se necesita para realizar la medida y la simplicidad de su llenado respecto de otras configuraciones. Como desventajas a tener en cuenta se destacan la posible aparición de flujos secundarios y efectos de borde, y en algunos casos, la necesidad de aplicar correcciones sobre la velocidad de corte [25][31].

La reometría rotacional permite entonces el estudio de las propiedades reológicas que presentan diferentes materiales, entre ellos los sistemas poliméricos. Sin embargo, en el contexto de este tipo de materiales, y específicamente en el caso de los polímeros precerámicos, el estudio detallado de sus propiedades de flujo y viscoelásticas es un campo de investigación poco abordado. Entre los trabajos que se han publicado relacionados a esta área de estudio, se destacan las investigaciones llevadas a cabo sobre diferentes siliconas disponibles comercialmente, las cuales se centraron, por un lado, en la evaluación del comportamiento reológico en condiciones oscilatorias (curvas de viscosidad compleja y G'/G'' vs. frecuencia angular) a temperatura ambiente [34], a temperaturas donde la reacción de entrecruzamiento no ocurre [35], y en función de la temperatura [7], y por otro, en el estudio del comportamiento al flujo en condiciones estacionarias (curva de viscosidad aparente vs. velocidad de deformación y la determinación del ‘onset’ de la región pseudoplástica) de un polímero precerámico (polidimetilsiloxano) y la evaluación de la influencia del tiempo en las propiedades al flujo [27]. Los resultados reportados indican que

a partir de la caracterización reológica de los materiales estudiados fue posible profundizar sobre las características estructurales y la influencia del peso molecular en las propiedades al flujo y viscoelásticas.

Si bien la reometría ha sido usada como una herramienta útil para la caracterización del comportamiento reológico de diferentes sistemas poliméricos, no se han publicado trabajos en los cuales se presente un estudio detallado del comportamiento reológico que abarque la evaluación de las propiedades de flujo y viscoelásticas de un polímero precerámico.

A la luz de lo expuesto, surge así el interés de abordar un riguroso y completo estudio que integra tanto el comportamiento al flujo como la respuesta viscoelástica del silsesquioxano sintetizado (MP-SSO), evaluando la influencia de la deformación, frecuencia angular y temperatura sobre las propiedades reológicas del material.

1.2 Parte experimental

Sobre la base de resultados reportados en la literatura, se diseñó la síntesis por el método sol-gel del metacriloxipropil silsesquioxano (MP-SSO), el cual se empleará en la obtención de los materiales basados en oxycarburo de silicio. Para ello, se seleccionó como precursor molecular el 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS; Sigma-Aldrich, Alemania), cuya estructura se representa esquemáticamente en la Figura 1.9.

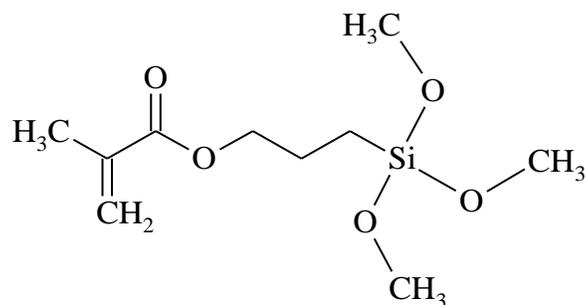


Figura 1.9. Estructura química de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS).

Entre las características que hacen de este reactivo un compuesto adecuado para la síntesis del polímero precerámico de tipo siloxano a utilizar en el procesamiento de PDCs, se destacan su facilidad de hidrólisis, buena solubilidad en agua y en solventes orgánicos, entre otras [36][37].

La síntesis del polímero precerámico (MP-SSO) se llevó a cabo a partir de la condensación hidrolítica en 'bulk' de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS) empleando una solución acuosa de ácido fórmico (1,0 M), como catalizador en una relación molar $\text{HCOOH/Si} = 0,055$ ($\text{H}_2\text{O/Si} = 2,94$) y calentando a 50 °C (UFP 400, Memmert, Alemania) durante 3 días, para obtener un silsesquioxano parcialmente condensado, es decir, con una cierta cantidad de grupos silanoles.

La caracterización fisicoquímica del metacriloxipropil silsesquioxano obtenido (MP-SSO) se realizó por medidas de densidad (método de Arquímedes), determinación de la distribución de masas molares por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC, por sus siglas en inglés), empleando un cromatógrafo (Shimatzu Prominence GPC System, Japón), una fase móvil de tetrahidrofurano a 1 ml/min como medio de elución y estándares de

poliestireno como referencia, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, por sus siglas en inglés; Mattson Génesis II, Estados Unidos), resonancia magnética nuclear en estado líquido de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si (espectrómetro Bruker AMX-400, Estados Unidos, operado a 400,13, 100,6 y 79,495 MHz, respectivamente) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés; Shimadzu DSC 50, Japón) a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $270\text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 . La deconvolución del cromatograma obtenido por SEC se realizó mediante distribuciones gaussianas. En los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , los desplazamientos químicos fueron referenciados a la señal del tetrametilsilano (TMS). Adicionalmente, los grados de hidrólisis y de condensación fueron determinados con base en el análisis de los espectros ATR-FTIR y ^{29}Si RMN, respectivamente.

La caracterización reológica del MP-SSO sintetizado se realizó a partir de ensayos rotacionales en condiciones estacionarias y oscilatorias, los cuales se llevaron a cabo empleando un reómetro rotacional (Physica MCR 301, Anton Paar, Alemania) con una geometría de platos paralelos de 25 mm, un gap de 1 mm y con control de temperatura mediante un sistema Peltier. Con el objetivo de que el material alcance un estado de relajación similar antes del inicio de cada ensayo, la muestra permaneció en reposo durante 5 min luego de ser colocada entre los platos.

Las curvas de flujo (viscosidad aparente (η_a) en función de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) del silsesquioxano sintetizado (MP-SSO) se obtuvieron a partir de ensayos rotacionales a 20 y $60\text{ }^\circ\text{C}$ (esta última temperatura es menor que la temperatura de 'onset' de gelación), en los cuales se registraron los valores de viscosidad para velocidades de deformación crecientes y decrecientes. Cabe mencionar que para el material estudiado la temperatura de 'onset' de gelación se puede asociar con el 'onset' de formación de los enlaces Si-O-Si. En el diseño de estos ensayos se tuvo en cuenta el concepto del número de Reynolds (N_{Re}) de un fluido. Es sabido que si N_{Re} del fluido excede el valor crítico de 1, pueden aparecer efectos de flujo secundario producidos por efectos inerciales del líquido. Teniendo en cuenta esta premisa, se definieron los rangos de velocidad de deformación a evaluar: $0\text{-}500\text{ s}^{-1}$ para los ensayos realizados a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $0\text{-}200\text{ s}^{-1}$ para aquéllos llevados a cabo a $60\text{ }^\circ\text{C}$. En ambos casos, la máxima velocidad de deformación alcanzada (200 o 500 s^{-1}) se mantuvo durante 60 s. Además, se evaluó el tiempo de regeneración del MP-SSO (tiempo requerido para que el material regenere su estructura y alcance el valor de viscosidad inicial correspondiente al

material en reposo) sometido a deformación a 20 °C, para lo cual se registraron los valores de η en función del tiempo. Las condiciones experimentales utilizadas fueron las siguientes: 1) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ durante 1 min, 2) $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$ durante 1 min, y 3) $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ durante 5 min.

La evaluación de las propiedades viscoelásticas se llevó a cabo a partir de la determinación de las curvas de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de la deformación (γ), la frecuencia angular (ω) y la temperatura. Cabe destacar que en todos los ensayos reológicos realizados en condiciones oscilatorias se seleccionaron condiciones de medida lo más bajas posibles de modo de evitar la destrucción de las estructuras, pero lo suficientemente altas como para obtener resultados precisos. Así, para los ensayos de amplitud de deformación ($\gamma = 0,001\text{-}100 \%$) a 20 °C, la frecuencia angular se fijó en 0,3, 0,5 y 0,7 rad/s. A partir de estas mediciones, se determinó el rango viscoelástico lineal (RVL) entre 0,1 y 3,0 % de deformación. El comportamiento del MP-SSO con el tiempo a 20 °C se estudió a partir del barrido de frecuencias ($\omega = 0,1\text{-}100 \text{ rad/s}$), para lo cual se fijaron valores de deformación ($\gamma = 0,3, 0,5, \text{ y } 0,7 \%$) dentro del RVL. En este caso, se registraron las variaciones de G' y G'' para valores crecientes y decrecientes de frecuencia, dado que la respuesta del material depende del sentido del barrido. Por último, se evaluaron las propiedades viscoelásticas en función de la temperatura (entre 20 y 90 °C), para lo cual, con base en los resultados obtenidos en los ensayos previamente mencionados, se seleccionaron las siguientes condiciones experimentales: velocidad de calentamiento de 1 °C/min, $\gamma = 0,5 \%$ y $\omega = 0,5 \text{ rad/s}$. A partir de la curva de viscosidad compleja (η^*) vs. temperatura, se estableció la temperatura de 'onset' de gelación en el mínimo valor de η^* . Esta temperatura se asocia con el 'onset' de formación de los enlaces Si-O-Si cuando la reacción de condensación de los grupos silanoles, la cual es activada térmicamente, controla el proceso de entrecruzamiento de gelación.

1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Caracterización fisicoquímica del metacriloxipropil silsesquioxano (MP-SSO) sintetizado

El metacriloxipropil silsesquioxano (MP-SSO) obtenido como producto de la condensación hidrolítica fue un líquido viscoso homogéneo e incoloro, con una densidad de 1,21 g/cm³.

La distribución de masas molares del MP-SSO se determinó a partir del análisis del cromatograma obtenido por cromatografía de exclusión de tamaños. En la Figura 1.10 se presenta el cromatograma obtenido.

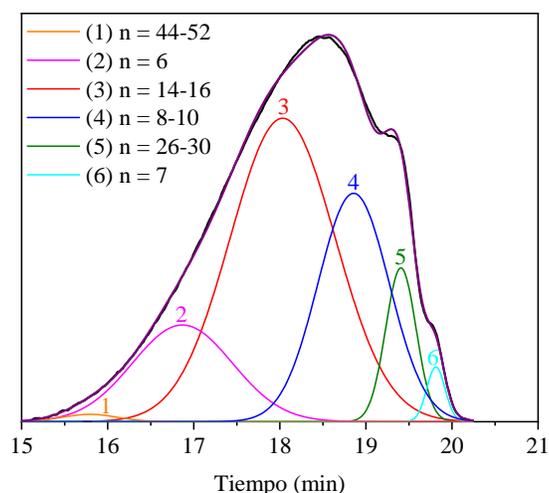


Figura 1.10. Cromatograma del MP-SSO sintetizado y su correspondiente deconvolución.

El uso de esta técnica permitió determinar que el MP-SSO presentó una distribución polimodal de masas molares correspondiente a especies $T_n(OH)_m$, las cuales podrían estar formando 'clusters' de condensación de las especies con menores masas molares. Así, la distribución de masas molares obtenida a partir de la deconvolución del cromatograma exhibió tres picos principales para valores aproximados de $n = 14-16$ (50-53 %), $n = 8-10$ (20-25 %) y $n = 26-30$ (15-18 %), junto con otros picos más pequeños centrados en $n = 6$ (1-2 %), $n = 7$ (6-7 %) y $n = 44-52$ (1-2 %). Considerando los resultados obtenidos, y las condiciones experimentales de síntesis usadas (catálisis ácida y exceso de agua), la formación de especies poliédricas podría ser altamente probable, aunque

no puede descartarse la presencia de estructuras tipo escalera y al azar, así como sus posibles combinaciones [16].

En la Figura 1.11 se presenta el espectro de absorbancia de ATR-FTIR del MP-SSO sintetizado en el rango del infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). Con fines comparativos se incluyó en la figura el espectro correspondiente al MPS (alcóxido de Si usado como precursor en la síntesis).

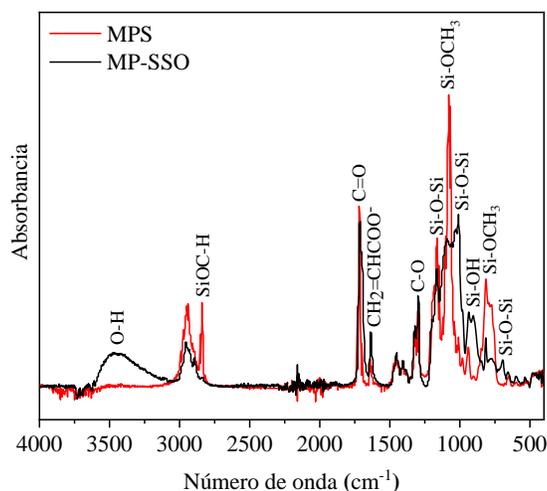


Figura 1.11. Espectros de ATR-FTIR del MPS y MP-SSO.

A partir de la relación entre las intensidades de la banda ubicada en 2841 cm^{-1} , en los espectros del MP-SSO y del MPS, la cual corresponde al estiramiento de enlaces C-H presentes en los grupos SiOCH_3 , se determinó la ocurrencia de una hidrólisis casi completa ($\sim 96,7\%$) de los grupos alcóxido. Este resultado también fue respaldado por la disminución de la intensidad de la banda localizada a 1080 cm^{-1} en el espectro del MPS atribuida al estiramiento del enlace Si-O presente en los grupos Si-OCH_3 , y la aparición de un pico de baja intensidad en 900 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace Si-O en los grupos silanoles (Si-OH). La presencia de estos grupos (Si-OH) en el polisilsesquioxano indica la formación de estructuras parcialmente condensadas. Además, la aparición en el espectro del MP-SSO, de una banda amplia entre 3000 y 3500 cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace O-H se debe no sólo a la formación de grupos silanoles, sino también a la presencia de metanol y agua residuales que se generaron a partir de las

reacciones de hidrólisis y condensación, respectivamente. Adicionalmente, en el espectro del MP-SSO se observaron bandas ubicadas en 1100, 1010 y 690 cm^{-1} atribuidas al estiramiento/flexión de enlaces Si-O-Si. Por otro lado, en ambos espectros, también se determinaron las bandas correspondientes al grupo éster situadas en 1320 y 1296 cm^{-1} , asociadas al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-O, respectivamente, y en 1716 cm^{-1} debida al estiramiento del enlace C=O, y aquéllas atribuidas al doble enlace C=C, situadas en 1640 cm^{-1} (estiramiento) y en 940 y 812 cm^{-1} (flexión). Estos resultados, junto con el hecho de que las intensidades de estas bandas fueron similares en ambos espectros, podrían indicar que bajo las condiciones experimentales usadas para la síntesis del MP-SSO, no ocurrió la hidrólisis de los grupos ésteres, ni la polimerización por radicales libres de los dobles enlaces C=C de los grupos metacriloxipropil. Si la hidrólisis de los grupos éster hubiese ocurrido, se debería haber generado ácido metacrílico (no se identificó el grupo carboxilo en el espectro del MP-SSO) y alcohol. Por otro lado, la presencia de un hombro a 1700 cm^{-1} en el espectro del MP-SSO se asoció a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos carbonilo y los grupos OH.

La caracterización del MP-SSO también se realizó utilizando RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . En las Figuras 1.12a, b y c, se muestran los espectros obtenidos. Un esquema de la unidad estructural del MP-SSO, así como de las unidades de silicio T^2 y T^3 , se incluyeron en las Figuras 1.12a y 1.12c, respectivamente. Las unidades T^2 y T^3 se refieren a centros de silicio doblemente condensados (dos átomos de oxígeno puente) y unidades de silicio totalmente condensadas (tres átomos de oxígeno puente), respectivamente.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 1.12a) se registraron señales en 0,71 y 1,81 ppm, las cuales corresponden al metileno (CH_2) situado en las posiciones α y β al átomo de Si, respectivamente. Además, se determinaron otras señales en 1,90, 4,10, 6,07 y 5,55 ppm, las cuales se atribuyeron a los grupos CH_3 y CH_2 en posición γ al átomo de Si, y a grupos $\text{C}=\text{CH}_2$ correspondientes a los residuos del metacriloxipropil [16], respectivamente. El pico localizado en 5,24 ppm se asoció a la presencia de grupos silanoles (SiOH) unidos entre sí por puentes de hidrógeno junto con grupos hidroxilos (OH) pertenecientes al agua y al metanol [38]. Este hecho impidió que se pudiera llevar a cabo el cálculo de la concentración de grupos silanoles en el MP-SSO. Además, se determinó un pequeño pico ancho entre 3,48 y 3,57 ppm (múltiples picos son el resultado de efectos de sustitución de los

grupos vecinos), el cual se asignó a grupos residuales SiOCH_3 . La presencia de una pequeña cantidad de estos grupos residuales también fue determinada a partir del análisis del espectro de ATR-FTIR, como se mencionó anteriormente. Sumado a lo anterior, se identificó en el espectro la presencia de metanol (pico del grupo CH_3 en 3,32 ppm). Este resultado indica que moléculas de alcohol residual generadas a partir de la reacción de hidrólisis permanecieron en el sistema aún después de la reacción de condensación, o que algunos grupos metoxi residuales hidrolizaron durante el calentamiento a 50°C . También, la presencia de moléculas de alcohol podría estar relacionada con la ocurrencia de la reacción de trans-alcoholisis con los grupos metoxi residuales [13]. La intensidad relativa de los picos asignados a los grupos $\text{C}=\text{CH}_2$ indicó también que la polimerización orgánica no se produjo en las condiciones experimentales empleadas.

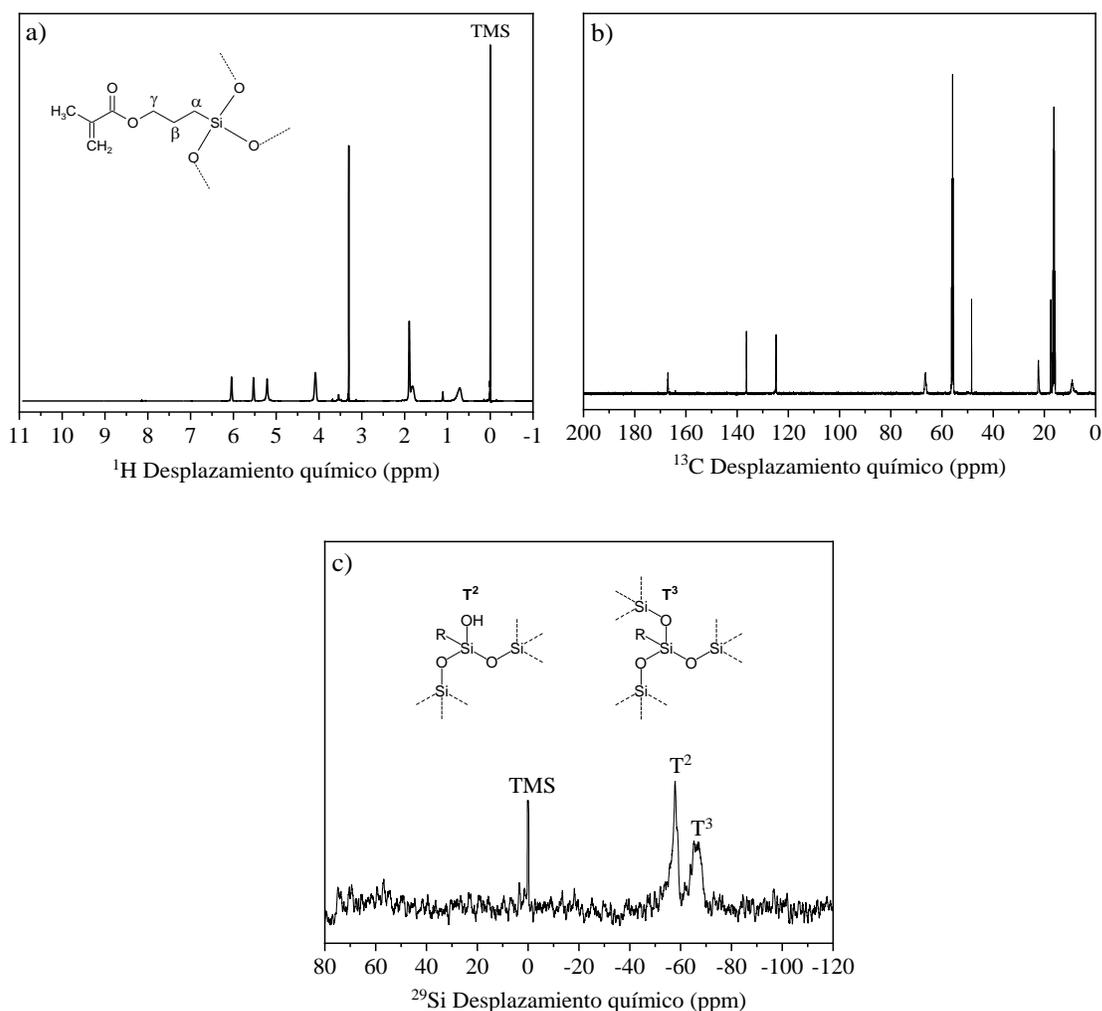


Figura 1.12. Espectros de RMN de ^1H (a), ^{13}C (b) y ^{29}Si (c), del MP-SSO sintetizado.

Con base en el análisis del espectro de RMN de ^{13}C (Figura 1.12b) se corroboró la presencia de grupos metacriloxipropil. Se registraron picos en 167,05 ppm, correspondiente al carbono del grupo carbonilo, en 136,39 y 124,78 ppm, atribuidos a los carbonos vinílicos, y en 66,66 y 22,32 ppm, debido a los carbonos en las posiciones γ y β al átomo de Si, respectivamente [20]. Además, los picos localizados en 17,51 y 9,14 ppm se atribuyeron al carbono del grupo metilo y al carbono en la posición α al átomo de Si, respectivamente. El ensanchamiento del pico asociado con el carbono en la posición α al átomo de Si es consistente con el hecho de que la movilidad de las estructuras se reduce cuando avanza la polimerización inorgánica. Por otro lado, el pico situado en 48,4 ppm se asoció a la presencia de CH_3OH [13], aunque no se descarta la existencia de grupos SiOCH_3 residuales, como ya se mencionó anteriormente [20][39].

Por último, el espectro de RMN de ^{29}Si del MP-SSO (Figura 1.12c) exhibió dos señales múltiples en las regiones de T^2 (-55,1 a -59,4 ppm) y T^3 (-62,7 a -70,3 ppm), con una proporción integrada de $\sim 0,54:0,46$ [40]. Además, las señales de silicio T^0 (unidad estructural no condensada) y T^1 (unidad estructural con un enlace siloxano) no se registraron en el espectro [20]. Teniendo en cuenta estos resultados, el grado de condensación del silsesquioxano obtenido por cálculo fue 82 %.

La caracterización fisicoquímica del MP-SSO sintetizado se completó con los resultados obtenidos a partir del análisis de la curva de DSC, la cual indica los procesos físico-químicos activados con la temperatura. En la Figura 1.13 se presenta la curva de DSC obtenida, en la cual se registró entre 40 y 150 °C un pico ancho endotérmico que se atribuyó a la vaporización del agua y el metanol residuales, así como también a la vaporización del agua generada por la reacción de condensación. Además, se registró un pico exotérmico en el rango de temperatura de 170 a 250 °C, el cual podría asociarse a la polimerización por radicales libres de los dobles enlaces carbono-carbono (sin la adición de un iniciador químico), iniciada térmicamente. La ocurrencia de este tipo de polimerización para el mismo sistema estudiado fue también reportada por Innocenzi et al. [13] y Fanovich et al. [41]. El valor experimental del calor asociado con esta reacción de polimerización fue 2,3 kJ/mol. Si este valor es comparado con el calor de polimerización del

metacrilato de propilo (57,4 kJ/mol) [42], puede inferirse que como máximo el 4 % de los dobles enlaces carbono-carbono de los grupos metacriloxipropil fueron polimerizados durante el proceso iniciado térmicamente [41].

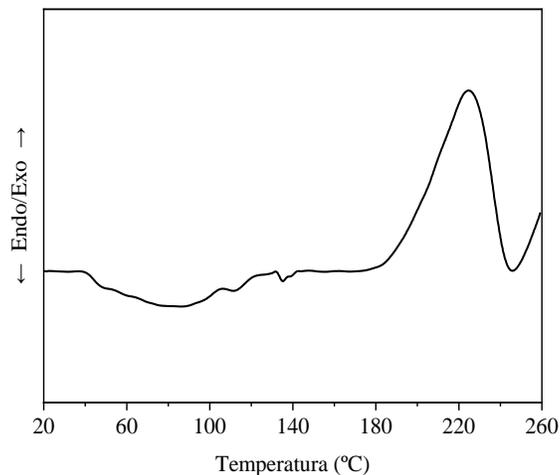


Figura 1.13. Curva de DSC del MP-SSO sintetizado.

1.3.2 Estudio del comportamiento reológico del MP-SSO sintetizado

1.3.2.1 Propiedades de flujo

En la Figura 1.14 se presentan las curvas de viscosidad aparente (η_a) vs. la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), a 20 y 60 °C, para el MP-SSO sintetizado.

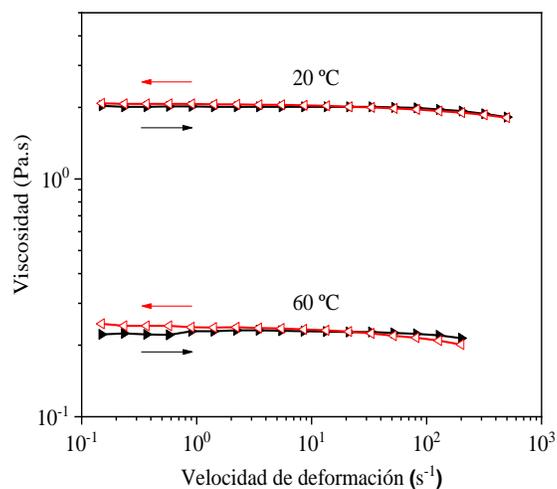


Figura 1.14. Curvas de viscosidad del MP-SSO a 20 y 60 °C.

Para analizar el comportamiento al flujo del MP-SSO, se registraron no sólo las medidas de viscosidad en función del incremento de la velocidad de deformación, sino también aquellas obtenidas en función de la disminución de este parámetro, ya que de este modo se puede obtener mayor información sobre las características estructurales del material en estudio. Un requerimiento importante a tener en cuenta es que el polímero debe ser térmicamente estable durante el ensayo reológico para proveer datos confiables. Por este motivo, las temperaturas a las cuales se realizaron los ensayos se seleccionaron a partir de los resultados obtenidos por DSC. Así, a 20 °C se determinó que el material presenta un comportamiento ligeramente pseudoplástico, con un bajo grado de histéresis (en general, este comportamiento puede ser interpretado en términos de tixotropía y determinado como el área entre las curvas de ascenso y descenso). Las curvas se caracterizaron por presentar dos rangos sobre la doble escala logarítmica: una zona de comportamiento newtoniano a $\dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$, y otra ligeramente pseudoplástica a $\dot{\gamma} \geq 50 \text{ s}^{-1}$. La zona newtoniana presenta el 'plateau' de viscosidad límite extrapolada a $\dot{\gamma} = 0$ (η_0), mientras que la otra zona muestra una incipiente caída de la viscosidad con la velocidad de deformación [26]. Además, se destaca que los valores de viscosidad registrados al disminuir la velocidad de deformación a partir de $\sim 50 \text{ s}^{-1}$, resultaron ligeramente mayores que los obtenidos para velocidades crecientes. Este comportamiento, el cual en general no fue registrado para este tipo de material, se puede explicar mediante el modelo de 'entanglements' o de entrelazamientos físicos. En reposo, cada macromolécula simple puede encontrarse en un estado de mínima energía formando estructuras tridimensionales individuales en forma de ovillo que, a su vez, se enredan muchas veces con las macromoléculas vecinas ('entanglements'). Durante el proceso de corte a velocidades de deformación bajas, algunas macromoléculas tienden a orientarse en la dirección de la deformación (influenciado también por el gradiente de deformación) y se desenredan parcialmente, disminuyendo así su resistencia a fluir. Como consecuencia de estos cambios conformacionales, la viscosidad decrece en alguna de las partes del elemento de volumen constituido por los ovillos inicialmente enredados. Además, algunas macromoléculas, las cuales ya habían sido orientadas y desenredadas, son nuevamente enrolladas y enredadas (efecto asociado al comportamiento viscoelástico de las moléculas poliméricas a muy bajas deformaciones de corte), lo cual conduce a un aumento de la viscosidad en estas partes del elemento de volumen. Así, la superposición de estos procesos

no conduce a un cambio significativo de la resistencia al flujo dentro del elemento de volumen total, lo cual justifica el hecho de que los valores de viscosidad determinados a bajas deformaciones se mantengan constantes. Para velocidades de deformación más altas, el número de partes desenredadas es mayor que el de aquéllas enredadas, con lo cual la viscosidad decrece con el aumento de la velocidad de deformación (pseudoplasticidad o 'shear-thinning').

Por su parte, al disminuir la velocidad de deformación se infiere la formación de nuevas estructuras tridimensionales (ovillos), probablemente con un mayor volumen que en el reposo, las cuales puedan facilitar la formación de 'entanglements'. La presencia de estas estructuras explicaría los valores de viscosidad más grandes que se obtuvieron respecto de aquéllos registrados al incrementar la velocidad de deformación. Finalmente, cuando las cadenas poliméricas se relajan durante un tiempo suficiente y adoptan conformaciones similares a las de reposo, se pueden obtener valores de viscosidad similares a los registrados inicialmente [26].

Por otro lado, si bien el aumento de la temperatura de ensayo (60 °C) no modificó considerablemente el comportamiento general del material, condujo a una significativa disminución de los valores de viscosidad (este hecho puede estar asociado con la dependencia de la viscosidad con la temperatura).

De acuerdo al comportamiento al flujo determinado (se registró una muy pequeña disminución de la viscosidad con la velocidad de deformación) a partir de los ensayos reológicos llevados a cabo a 20 y 60 °C, se consideró que el empleo del modelo de Cross para obtener los parámetros mencionados en la ecuación 1.3, no arrojaría valores confiables. Por este motivo, los valores de η_0 a 20 y 60 °C se obtuvieron directamente a partir de la curva obtenida (Figura 1.14). Así, se obtuvo un valor de η_0 de 2,0 Pa.s a 20 °C, mientras que a 60 °C el valor disminuyó considerablemente ($\eta_0 = 0,2$ Pa.s), lo cual se atribuyó a la mayor movilidad de las cadenas debido al incremento de la temperatura.

Por otra parte, como ya se mencionó previamente, el comportamiento reológico del silsesquioxano estudiado dependió del tiempo: las cadenas poliméricas se desovillaron cuando fueron sujetas a altas velocidades de deformación, mientras que, para pequeñas velocidades de deformación, mostraron la capacidad de reorganizar las estructuras que tenían

al inicio del ensayo. Para las condiciones experimentales empleadas en el ensayo descrito en la parte experimental, se registró que al final del intervalo que se realiza a la máxima velocidad de deformación, la viscosidad del MP-SSO decreció 11,2 % del valor máximo inicial y el tiempo de regeneración a temperatura ambiente fue 2 min.

1.3.2.2 Propiedades viscoelásticas

A partir de la variación de G' (módulo de almacenamiento) y G'' (módulo de pérdida) en función de la deformación (γ) a diferentes valores de frecuencia angular (ω : 0,3, 0,5 y 0,7 rad/s) se determinó que el MP-SSO presenta un rango viscoelástico lineal (RVL) para valores de deformación entre 0,1 y 3 %. En este rango, los parámetros reológicos dinámicos del polisilsesquioxano estudiado tienen que ser independientes de la deformación aplicada. Para valores de ω mayores a 0,7 rad/s no fue posible obtener un rango de valores de deformación en el cual G' sea constante. Este resultado indicaría que frecuencias mayores a 0,7 rad/s podrían haber causado la destrucción de ciertas estructuras, en consecuencia, el comportamiento viscoelástico del MP-SSO resultaría también dependiente de la frecuencia. Así, para examinar más a fondo la estructura del material, se evaluó la variación de las propiedades viscoelásticas para frecuencias crecientes y decrecientes (Figura 1.15), empleando una deformación de 0,5 %, que corresponde a un valor dentro del RVL.

De acuerdo con la Figura 1.15, en general, los valores de G' fueron menores que los de G'' en todo el rango de frecuencias evaluado, tanto para el ensayo realizado a frecuencias crecientes como para aquel en el que se empleó un barrido decreciente de la frecuencia. En la Figura 1.16a, se registró un valor de G' similar a G'' sólo para una frecuencia de 0,1 rad/s examinada durante el ensayo realizado a frecuencias crecientes y se determinó una disminución de los valores de G' en el rango de bajas frecuencias cuando la frecuencia aumentó hasta 0,25 rad/s. Este comportamiento, podría sugerir la formación en el reposo de un gel viscoelástico muy débil asociado a la presencia de uniones por puente de hidrógeno entre grupos silanoles residuales y grupos metacriloxi, cuya estructura supermolecular resulta fácilmente destruida cuando el sistema es sometido a pequeñas perturbaciones [43]. Dado que la variación de G' , en el rango de bajas frecuencias analizado, también se registró para valores de deformación aún más bajos que el empleado (0,5 %), se descartó que la misma se

deba a un error de medición. Por otro lado, cabe mencionar, que la ocurrencia de este comportamiento también ha sido reportada en la literatura para sistemas heterogéneos de dos fases y mezclas inmiscibles de polímeros [35]. Para frecuencias entre 1 y 100 rad/s, los valores de G' aumentaron continuamente, manteniéndose siempre por debajo de la curva de G'' , lo cual está de acuerdo con un comportamiento típico de un líquido viscoelástico. En este rango de frecuencias, la dependencia de G' y G'' con la frecuencia se puede determinar a partir del cálculo de las pendientes de las curvas de la Figura 1.15a. Los valores obtenidos (1,78 para G' y 0,99 para G'') resultaron cercanos a los correspondientes valores dados por el modelo de Maxwell para un polímero no entrecruzado ($G' \propto \omega^2$ y $G'' \propto \omega$). Las desviaciones de este comportamiento se pueden atribuir, al menos en parte, a la polidispersidad del material [43].

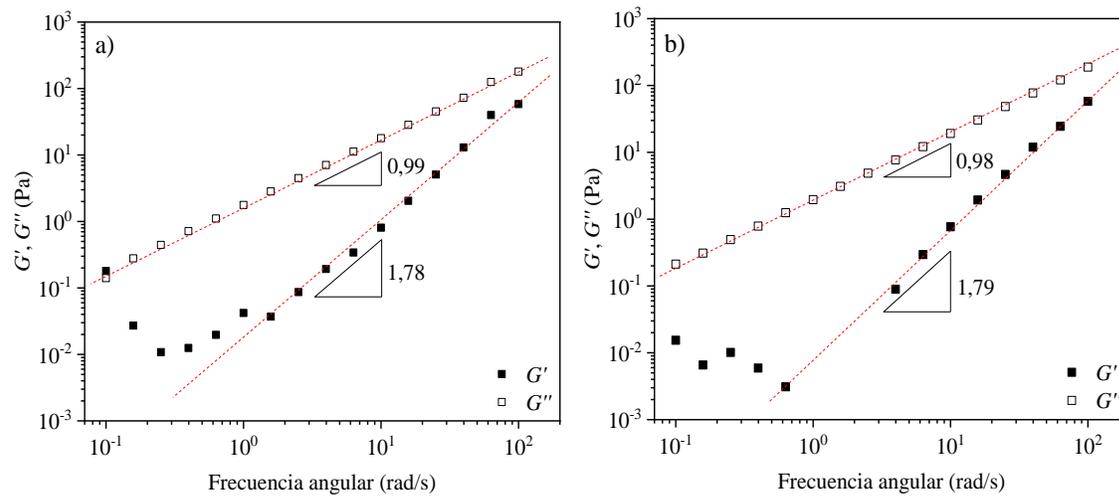


Figura 1.15. Variación de G' y G'' para valores de frecuencia crecientes (a) y decrecientes (b).

Para el ensayo realizado empleando un barrido de frecuencias decreciente (Figura 1.15b), las pendientes obtenidas resultaron similares (1,79 para G' y 0,98 para G'') a las calculadas para frecuencias crecientes. Sin embargo, para frecuencias menores a 1 rad/s, se registraron valores de G' inferiores a los determinados para frecuencias crecientes, lo que indicaría que la estructura supermolecular formada en el reposo estaría mantenida por asociaciones muy débiles [43], y que una vez que la estructura se rompe, no sería posible que se regenere completamente en el tiempo de ensayo. Sobre la base de los valores relativos de

los módulos viscoelásticos, se podría inferir que el MP-SSO exhibe un comportamiento característico de un líquido viscoelástico formado por moléculas ovilladas y entrelazadas, las cuales, sin embargo, no generan una red completa de enlaces químicos o físicos.

Por otro lado, se evaluó el comportamiento de la viscosidad compleja (η^*) del MP-SSO en función de la temperatura (Figura 1.16), con el objetivo de establecer la temperatura de 'onset' de gelación (T_0). En la figura se incluye el gráfico de $\ln(\eta^*)$ vs. $1/T$.

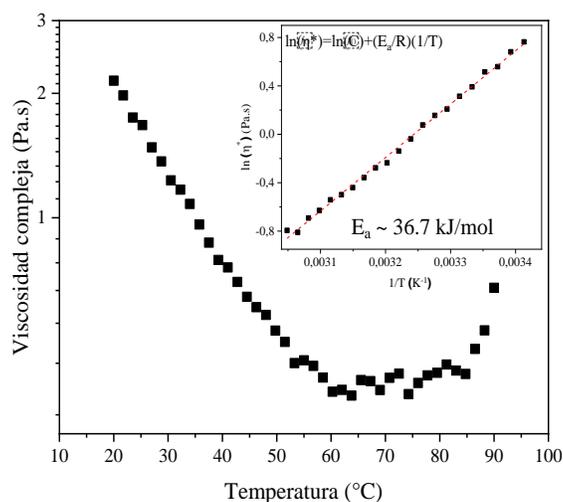


Figura 1.16. Curva de viscosidad compleja en función de la temperatura para el MP-SSO.

Para este ensayo, se seleccionaron las condiciones experimentales de modo que el material en estudio no fuese perturbado (por ejemplo, valores de deformación y frecuencia angular constantes dentro del rango RVL). Así, de acuerdo a la curva obtenida (Figura 1.17), la viscosidad compleja disminuyó con el incremento de la temperatura hasta alcanzar un valor mínimo ($\eta^* = 0,38 \text{ Pa.s}$) a 70 °C (T_0), el cual se asoció con el desovillamiento y desentrelazamiento de las cadenas poliméricas y su posterior alineación en la dirección del flujo. Este valor de viscosidad también corresponde al mínimo de las curvas G' y G'' . De acuerdo a la variación obtenida del $\ln(\eta^*)$ vs. $(1/T)$ (Figura 1.16), la dependencia de la viscosidad compleja con el aumento de la temperatura hasta T_0 sigue una relación de tipo Arrhenius, a partir de la cual se calculó un valor de $36,7 \text{ kJ/mol}$ para la energía de activación

(E_a) de flujo viscoso [44]. Este valor de energía de activación, el cual es dependiente de la estructura molecular y composición química, se encuentra en el rango de valores reportados (entre 10 y 100 kJ/mol) para otras siliconas fundidas, para las cuales se registró la variación de la viscosidad por debajo de 300 °C [44][45]. A temperaturas por encima de T_0 , la viscosidad compleja incrementó debido al crecimiento parcial y desarrollo de la red cuando la formación de enlaces Si-O-Si debido a la condensación de grupos silanoles es el proceso térmico dominante. Este crecimiento debería continuar hasta alcanzar la temperatura de gel (T_G) o punto de gel (a esta temperatura $G' = G''$ o $\tan \delta = 1$), sin embargo, este valor a veces no se puede obtener debido a una limitación experimental. La generación de vapor de agua durante el ensayo a temperaturas cercanas a 90 °C causa una cierta inestabilidad en las mediciones reológicas y, en consecuencia, los resultados obtenidos no son confiables.

1.4 Conclusiones

Con base en los resultados proporcionados por las técnicas usadas en la caracterización fisicoquímica y la evaluación del comportamiento reológico del polímero precerámico líquido basado en Si, el cual se sintetizó por el método sol-gel a partir de la condensación hidrolítica en medio ácido del 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS), se puede concluir que el silsesquioxano obtenido:

– resultó parcialmente condensado (se determinó un grado de condensación de 82 %) formado por especies poliédricas $T_n(OH)_m$ que presentaron mayoritariamente valores de $n = 14-16$ (50-53 %), $n = 8-10$ (20-25 %) y $n = 26-30$ (15-18 %), las cuales podrían ser también ‘clusters’ de condensación de las especies con menores masas molares, aunque no se pudo descartar que, además, se hayan formado estructuras tipo escalera y al azar, o posibles combinaciones de estas. Acompañando al polímero precerámico, se determinó la presencia de agua y metanol residuales generados a partir de la reacción de hidrólisis del alcóxido, o en el caso del metanol, formado también por hidrólisis de algunos de los grupos metoxi residuales o a partir de la reacción de trans-alcohólisis con los grupos metoxi residuales. La hidrólisis de los grupos ésteres y la polimerización por radicales libres de los dobles enlaces $C=C$ de los grupos metacriloxipropil no ocurrió bajo las condiciones usadas en la síntesis.

– presentó, tanto a 20 °C como a 60 °C, un comportamiento al flujo ligeramente pseudoplástico con un bajo grado de histéresis (se determinó un tiempo de regeneración a temperatura ambiente de 2 min), atípico para este tipo de material (se determinaron valores de viscosidad al disminuir la velocidad de deformación a partir de $\sim 50 \text{ s}^{-1}$ que resultaron ligeramente mayores que los obtenidos para velocidades crecientes), el cual se pudo explicar mediante el modelo de ‘entanglements’ o de entrelazamientos físicos. El aumento de la temperatura de ensayo (60 °C) condujo a una significativa disminución de los valores de viscosidad a $\dot{\gamma} = 0$, lo cual se atribuyó a la mayor movilidad de las cadenas debido al incremento de la temperatura.

– exhibió a temperatura ambiente un comportamiento característico de un líquido viscoelástico formado por moléculas ovilladas y entrelazadas, las cuales, no generaron una red completa de enlaces químicos o físicos. Se infirió la formación en el reposo de un gel

viscoelástico muy débil asociado a la presencia de uniones por puente de hidrógeno entre grupos silanoles residuales y grupos metacriloxi, cuya estructura supermolecular resulta fácilmente destruida cuando el sistema es sometido a pequeñas perturbaciones. Su viscosidad compleja disminuyó con el aumento de la temperatura siguiendo una relación de tipo Arrhenius hasta alcanzar un valor mínimo a 70 °C (temperatura de 'onset' de gelación), debido al desovillamiento y desentrelazamiento de las cadenas poliméricas y su posterior alineación en la dirección del flujo, y aumentó a temperaturas por encima de la temperatura de 'onset' de gelación, debido al crecimiento parcial y desarrollo de la red cuando la formación de enlaces Si-O-Si por condensación de grupos silanoles es el proceso térmico dominante.

A la luz de lo expuesto, se considera que el polímero precerámico sintetizado reúne las principales propiedades requeridas (elevado peso molecular, adecuadas propiedades reológicas y cierta reactividad latente) para ser empleado en el procesamiento de cuerpos cerámicos en 'bulk', el cual incluye la consolidación directa de cuerpos híbridos y su posterior pirólisis en atmósfera controlada

CAPÍTULO 2:
ESTUDIO DEL PROCESO DE ENTRECruzAMIENTO

2.1 Introducción

El proceso de entrecruzamiento (‘cross-linking’) al que puede ser sometido el polímero precerámico constituye la base de una de las etapas indispensables en el procesamiento de materiales cerámicos derivados de polímeros (PDCs) ya que, como resultado de este proceso, se obtiene un sólido híbrido. A partir del diseño y control de este proceso se pueden obtener materiales con características específicas. Por este motivo, en el contexto de este trabajo de Tesis, en el que se plantea como aspecto novedoso el estudio del conformado de cuerpos híbridos en ‘bulk’ libres de defectos por consolidación directa del polímero precerámico, se debe considerar, además, que como resultado del proceso de entrecruzamiento se desea obtener un material termorrígido que sea capaz de retener la forma del cuerpo durante la etapa de transformación polímero-cerámico (proceso de pirólisis). Estas cuestiones hacen que el estudio del proceso de entrecruzamiento sea aún más relevante.

El entrecruzamiento del polímero precerámico se puede realizar a partir del uso de: (a) temperatura, (b) catalizadores o (c) radiación ionizante o láser. La elección de una u otra vía de entrecruzamiento depende, entre otras cosas, de las características del polímero precerámico empleado [46]. Entre los métodos empleados para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento, el uso de temperatura (entre 100 y 400 °C) [2][7]), es la vía más ampliamente usada debido, principalmente, a su mayor simplicidad [47]. Esta transformación previene la pérdida de los oligómeros de bajo peso molecular, así como también, minimiza la fragmentación que pueda ocurrir durante la pirólisis; consecuentemente, se incrementa el rendimiento de la reacción de formación de la fase cerámica [7].

El proceso de entrecruzamiento puede ser realizado sólo por acción de la temperatura, sin necesidad de incorporar algún agente catalizador, aunque la procesabilidad del precursor líquido y el rendimiento posterior del proceso de conversión polímero-cerámico pueden ser mejorados incorporando al polímero precerámico un catalizador apropiado. Por otro lado, la temperatura de entrecruzamiento puede ser disminuida empleando un catalizador, con el beneficio adicional de evitar la evaporación de oligómeros y de productos volátiles de la reacción y, de este modo, la consecuente formación de burbujas [1]. Un aspecto importante a tener en cuenta es que el grado de entrecruzamiento alcanzado puede influenciar las

propiedades reológicas del sistema, afectando significativamente su capacidad a ser conformado, por ejemplo, por consolidación directa.

En particular, los polímeros precerámicos de tipo polisiloxanos pueden ser entrecruzados por medio de reacciones de condensación y de adición catalizada por metales de transición o iniciada por un mecanismo de radicales libres. Si el polímero precerámico contiene grupos vinil, como ocurre en el silsesquioxano que se emplea en este trabajo, el proceso de entrecruzamiento térmico puede llevarse a cabo usando peróxidos como iniciador de un mecanismo por radicales libres. En particular, cuando el proceso de entrecruzamiento se basa en la ocurrencia de la reacción de condensación de grupos silanoles (Si-OH), como los que se encuentran presentes en polisiloxanos con grupos hidroxilo y alcoxi, entre ellos el sintetizado en este trabajo, se produce durante el mismo la formación de enlaces Si-O-Si acompañada con la liberación in situ de agua y alcohol (subproductos de la reacción), este último debido a la hidrólisis de posibles grupos alcoxi residuales [2][48]. Como consecuencia de la evolución de estas fases gaseosas, puede ocurrir la formación de burbujas en el cuerpo, la cual depende de la temperatura, la velocidad de calentamiento, la presión externa y la viscosidad del polímero [1][47][49]. Se ha reportado el uso de aminas que actúan como catalizador de la reacción de condensación de los grupos silanoles, lo cual puede permitir que dicha reacción se lleve a cabo a una temperatura inferior a la que ocurre la evaporación de los subproductos de la reacción [50][51].

De acuerdo a lo expuesto, el estudio del proceso de entrecruzamiento del polímero precerámico constituye uno de los puntos troncales del trabajo de Tesis, ya que brinda información valiosa para el diseño y control del conformado de los cuerpos híbridos. Por este motivo, los resultados obtenidos a partir de este estudio se analizaron teniendo en cuenta que los cuerpos híbridos se obtendrán por consolidación directa del polímero precerámico sintetizado.

2.1.1 Mecanismos de entrecruzamiento en el metacriloxipropil silsesquioxano

Considerando el polímero precerámico (MP-SSO) obtenido por síntesis (Capítulo 1), el proceso de entrecruzamiento puede ocurrir, dependiendo de las condiciones experimentales empleadas, a través de los siguientes mecanismos: (a) polimerización vinílica por radicales

libres, (b) condensación de grupos silanoles, y (c) condensación y/o adición en presencia de una amina.

2.1.1.1 Polimerización vinílica por radicales libres

La polimerización por radicales libres es un método de síntesis de macromoléculas muy versátil que ha sido ampliamente usado para polimerizar monómeros insaturados, los cuales, casi todos, son susceptibles a este tipo de polimerización [52]. Tales monómeros, entre los que se encuentran ésteres de ácidos metacrílico y acrílico, estireno, alquil vinil éteres, cloruro de vinilo, acrilonitrilo y las mezclas de estos, se polimerizan principalmente con la ayuda de iniciadores, los cuales se descomponen por temperatura o radiación [53]. Al igual que otros tipos de *polimerización en cadena* (crecimiento de la cadena polimérica solo por la reacción entre el monómero y un grupo terminal reactivo en la cadena de crecimiento), el mecanismo de polimerización se basa principalmente en tres etapas: iniciación, propagación y terminación, aunque se puede presentar también una etapa adicional conocida como transferencia de cadena, la cual puede generar contribuciones significativas [52].

La etapa de iniciación, en la que se forman los radicales libres, usualmente tiene lugar en dos pasos, los cuales implican: (a) la generación de radicales libres a partir de un iniciador (descomposición), y (b) la unión de uno de estos radicales libres a la molécula del monómero insaturado (adición), formando lo que se conoce como *centro activo* [52][54]. Comúnmente los radicales libres se forman por ruptura homolítica (denominada también como *homólisis*) de un enlace, la cual puede ser causada por efecto de la temperatura (60-90 °C) o la radiación (usualmente ultravioleta) [52]. Entre los iniciadores más comunes se encuentran aquéllos que se descomponen térmicamente, como el peróxido de benzoilo, el hidroperóxido de ter-butilo, el peroxibenzoato de ter-butilo, el peróxido de ter-butilo y el azobis-isobutironitrilo [37][52-54], y los que se generan por radiación ultravioleta, como la benzofenona [52], entre otros. Una vez que es generado el radical libre, el proceso continúa con la formación del centro activo a partir del ataque del radical libre al enlace π de una molécula del monómero.

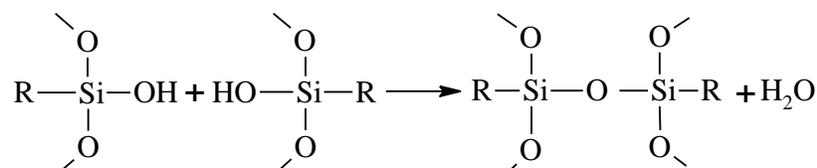
Posteriormente, el mecanismo de polimerización continúa con la etapa de propagación, en donde se produce el crecimiento de la cadena polimérica a partir de una rápida adición

secuencial del monómero al centro activo [52]. Por último, la etapa de terminación ocurre cuando dos cadenas en crecimiento se unen para formar una sola o cuando ocurre la desproporción radical [10]. La proporción relativa de cada modo de terminación depende del polímero y de la temperatura de reacción, pero en la mayoría de los casos predomina uno sobre el otro [54].

Considerando el polímero precerámico obtenido por síntesis en este trabajo de Tesis, la polimerización por radicales libres podría ocurrir a través de los grupos vinil. Sin embargo, la generación rápida de una alta temperatura local debido a la autocatalización de la reacción de entrecruzamiento se presenta como una desventaja importante de este tipo de polimerización en el contexto del conformado de cuerpos en 'bulk' por consolidación directa del polímero precerámico [55]. Es sabido que durante la polimerización por radicales libres la reacción puede llegar a ser controlada por difusión y tiene lugar el denominado efecto Trommsdorff, el cual consiste en la autoaceleración del proceso global de polimerización. Así, cuando el sistema se vuelve más viscoso por avance de la reacción de polimerización, la desactivación de los radicales en crecimiento se ve obstaculizada mientras las velocidades de las otras etapas (iniciación y propagación), permanecen constantes [56].

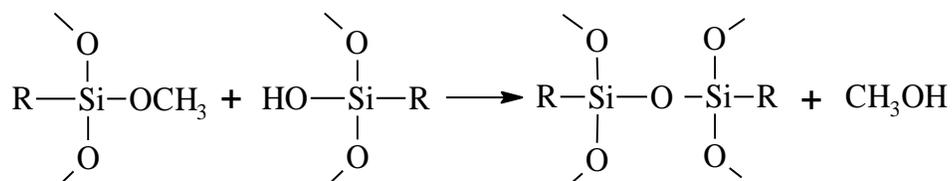
2.1.1.2 Condensación de grupos silanoles

En este caso, el entrecruzamiento del silsesquioxano sintetizado puede llevarse a cabo principalmente a partir de la ocurrencia de la siguiente reacción de polimerización en la que intervienen dos grupos silanoles residuales (denominada *polimerización inorgánica*):



R: grupo metacriloxipropil

Adicionalmente, debido a la presencia de grupos metoxi residuales en el MP-SSO sintetizado, la reacción de entrecruzamiento podría también ocurrir entre un grupo silanol y un grupo metoxi que no fue hidrolizado durante la reacción de síntesis:



A partir de ambas reacciones de condensación, las cuales pueden producirse hasta los 400 °C, se forman enlaces Si-O-Si, tanto intramoleculares (aumenta el grado de ciclación) como intermoleculares, los cuales contribuyen a cerrar las estructuras, a la vez que se liberan moléculas de agua y metanol, dependiendo del tipo de reacción de condensación que ocurre. Al inicio de la reacción, la viscosidad del sistema disminuye al aumentar la temperatura, lo cual favorece el avance de las reacciones de condensación. Al aumentar el tiempo de reacción, aumenta el número de enlaces Si-O-Si y la viscosidad del sistema, estabilizando como consecuencia la estructura en formación. Paralelamente, la liberación de agua y metanol puede provocar la formación de burbujas a las temperaturas que se necesitan para lograr un alto grado de entrecruzamiento (> 150 °C), las cuales pueden permanecer atrapadas en el sistema si su viscosidad es elevada ya que se dificulta su ascenso a la superficie y posterior colapso.

2.1.1.3 Condensación de grupos silanoles y/o adición en presencia de aminas

La reacción de entrecruzamiento por condensación de grupos silanoles en presencia de una amina como catalizador básico de la reacción, podría plantearse como una vía para evitar la formación de burbujas debido a la evaporación de los productos generados en la reacción (agua y metanol) formados en la polimerización inorgánica. Así, se prevé que la presencia de una amina que actúe como catalizador químico de la reacción de entrecruzamiento permita que la reacción de condensación ocurra a una temperatura inferior a la de evaporación del agua, o incluso la del metanol.

Es sabido que la reacción de polimerización global de un silsesquioxano en condiciones experimentales específicas (presencia de catalizador, temperatura), el cual posee grupos orgánicos polimerizables, tales como grupos vinil, además de grupos silanoles, podría involucrar no sólo la polimerización orgánica por radicales libres o la denominada polimerización inorgánica por condensación de los grupos Si-OH, sino también la formación

de nuevos enlaces a partir de otros mecanismos de reacción en los que intervienen dobles enlaces carbono-carbono (C=C). En este caso, el producto obtenido estaría formado por dos redes interconectadas, una red inorgánica y otra orgánica, cuya extensión y configuración serían mutuamente dependientes [13]. Ambas redes covalentemente unidas son formadas a diferentes velocidades y con rendimientos distintos, en consecuencia, el control de la polimerización orgánica se vuelve un paso crucial en la reacción de entrecruzamiento del silsesquioxano y difícil de llevar a cabo. Sumado a esto, debe considerarse que la longitud de las cadenas, el grado de interconexión entre ellas y la homogeneidad afectan significativamente a muchas de las propiedades del producto híbrido obtenido. En general, la red inorgánica alcanza una extensión mucho mayor que la red polimérica orgánica, lo cual indica que la primera limita el progreso de la polimerización orgánica.

Sobre la base de lo mencionado anteriormente, la reacción global de entrecruzamiento de un silsesquioxano que posea grupos vinil en presencia de una amina podría involucrar dos mecanismos de polimerización: (a) policondensación de grupos de Si-OH residuales en el que la amina actúa como catalizador básico favoreciendo la formación de enlaces Si-O-Si al establecer uniones por puente de hidrógeno con las moléculas de agua producidas durante la reacción, y (b) adición de la amina a los dobles enlaces carbono-carbono de los grupos metacriloxi (esta reacción, la cual es la reacción de adición de Michael, implica la interacción entre los grupos vinil del sistema vinil-éster y la amina) y posterior reacción entre el producto de la reacción de adición y otro grupo metacriloxi para formar una red polimérica altamente entrecruzada. En este caso, la amina actúa principalmente como un co-reactivo, aunque no se puede descartar su función como iniciador o catalizador de la reacción de polimerización. Los tipos de aminas que son capaces de reaccionar con ésteres de acrilato suelen ser aminas alifáticas, cicloalifáticas, amidoaminas y poliaminas. Se ha reportado que poliamidas basadas en dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina son las que actúan más efectivamente [52].

Además, ambos mecanismos de polimerización podrían ocurrir simultáneamente, en una extensión que es muy dependiente de las condiciones experimentales empleadas. Esta consideración indicaría que la formación de ambos tipos de redes es un proceso extremadamente competitivo. Si el crecimiento de las cadenas orgánicas ocurre cuando la red inorgánica ya está completamente formada, la movilidad de los grupos orgánicos sería

notablemente impedida y, en consecuencia, no habría suficiente espacio libre en esta red rígida como para alcanzar un alto grado de polimerización orgánica. Se ha reportado que, para un silsesquioxano como el sintetizado en este trabajo de Tesis, el mecanismo de polimerización orgánica en presencia de una amina débil ocurre recién entre 100 y 150 °C [13].

2.1.2 Caracterización reológica de la transición líquido-sólido del polímero precerámico

El entrecruzamiento activado por temperatura puede involucrar procesos tanto químicos como físicos. El entrecruzamiento químico conduce a la formación de estructuras ramificadas basadas en la unión de moléculas y subredes por enlaces covalentes, mientras el entrecruzamiento físico está determinado por fuerzas (Van der Waals, electrostáticas y puente de hidrógeno) que generan asociaciones moleculares reversibles. La ocurrencia de ambos tipos de procesos conduce a la formación de redes tridimensionales que generan cambios significativos en el comportamiento reológico del polímero precerámico al inducir una transición de fase del estado líquido al sólido [57][58]. Adicionalmente, la variación de la elasticidad y las propiedades viscoelásticas con la temperatura y el tiempo durante el proceso de entrecruzamiento (esto es, el proceso de gelación asociado a la reacción de entrecruzamiento) influencia significativamente el proceso de consolidación y las propiedades finales del material cerámico [1][44][53][57][59]. Se desprende así, que el estudio de las propiedades de flujo del polímero precerámico y las propiedades viscoelásticas que caracterizan la transición sol-gel en función de la temperatura y el tiempo (variables críticas que controlan la etapa de consolidación), resulta particularmente relevante cuando se debe optimizar el desarrollo de cuerpos híbridos en 'bulk', uniformes y libres de defectos, y más aún si ellos poseen una morfología compleja [44][53][58][59].

La investigación experimental del proceso de entrecruzamiento de un polímero precerámico en presencia de un catalizador es un campo de aplicación relativamente nuevo en reología oscilatoria. Sin embargo, este tópico se ha abordado en profundidad en un número muy reducido de artículos publicados en la literatura. El uso de la reología oscilatoria en función de la temperatura y el tiempo a frecuencia y deformación constantes puede ser

considerado como la manera más adecuada para observar simultáneamente la evolución de la viscosidad y elasticidad durante el proceso de entrecruzamiento [48]. A partir de estos ensayos reológicos es posible determinar parámetros característicos del proceso de entrecruzamiento de un polímero precerámico, como por ejemplo el *punto de gel* y la *temperatura de gel*.

El *punto de gel* (t_G) se define, generalmente, como el tiempo o el grado de reacción en el que el polímero ya no permanece en estado líquido. Este punto, que a menudo ha sido determinado visualmente como el instante en el que el polímero deja de fluir, puede obtenerse de manera más precisa mediante ensayos oscilatorios en los que se evalúa, en particular, el comportamiento de G' y G'' en función del tiempo [57].

Para la determinación del punto de gel no existe un criterio unificado. Varios autores consideran que este punto corresponde a la intersección del módulo elástico (G') y del módulo de pérdida (G'') medidos a baja amplitud de deformación (γ_0), y esfuerzo de corte (τ) y frecuencia (ω) constantes [57], aunque debe tenerse en cuenta que la aplicación de este criterio provee sólo una estimación para estos parámetros debido a que la formación de la estructura de gel va acompañada de la relajación de esfuerzos [60]. Así también, utilizando el mismo criterio ($G' = G''$) puede determinarse la *temperatura de gel* (T_G) o *temperatura de transición sol/gel* a partir ensayos reológicos oscilatorios realizados en función del incremento de la temperatura. Este criterio ha sido empleado en el estudio del entrecruzamiento térmico de polímeros precerámicos basados en Si (silsesquicarboimida, polisilazano) con y sin agregado de catalizador para la determinación de ambos parámetros (punto de gel y temperatura de gel) [57][61][62] y la influencia de la frecuencia en el punto de gel [57]. En otros trabajos de investigación determinan el punto de gel en el instante en el que las curvas de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) en función del tiempo obtenidas a diferentes valores de frecuencia angular se intersecan en un mismo punto (criterio de Winter y Chambon) [63] o reportan el tiempo de gel como el punto a partir del cual la curva de viscosidad compleja (η^*) en función del tiempo incrementa drásticamente [44][64]. Zhang et al. [63] reportó la evolución del proceso de entrecruzamiento de un sistema polimérico compuesto por un silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) y poliuretano a partir de las curvas de G' , G'' y $\tan \delta$ en función del tiempo a distintas temperaturas y frecuencias, y Reschke et al. [44] y Wang et al. [64] trabajaron con polisiloxanos, con y sin

presencia de catalizador químico, en la evaluación del proceso de entrecruzamiento con el tiempo y la temperatura a partir de la determinación de curvas de viscosidad compleja vs. tiempo para diferentes temperaturas.

Sobre la base de lo mencionado previamente, el análisis del comportamiento viscoelástico del polímero precerámico en función del tiempo y la temperatura resulta relevante para el diseño experimental de la etapa de consolidación de cuerpos híbridos en 'bulk'.

2.2 Parte experimental

Teniendo en cuenta lo mencionado en la introducción de este capítulo sobre los diferentes mecanismos de entrecruzamiento que pueden operar en el proceso de conversión del polímero precerámico (MP-SSO) sintetizado a un sólido híbrido, se abordó en este trabajo el estudio de dos de ellos: (a) condensación de grupos silanoles sin la presencia de amina, y (b) condensación de grupos silanoles y/o adición al doble enlace carbono-carbono en presencia de una amina, con el objetivo de seleccionar el más adecuado para consolidar cuerpos en 'bulk'. Para ello, se analizaron los sólidos obtenidos en forma de discos (cuerpos híbridos) por entrecruzamiento del MP-SSO sin y con adición de amina, para lo cual se emplearon moldes plásticos.

La reacción de entrecruzamiento del MP-SSO por condensación de grupos silanoles sin agregado de amina se llevó a cabo a 135 °C (temperatura seleccionada a partir de los resultados obtenidos por DSC) en estufa eléctrica (Memmert, Alemania) durante 8 h, colocando los moldes bajo vacío durante 10 min a intervalos de 1 h para eliminar las burbujas generadas a causa de la evaporación, principalmente, del agua que se forma durante la condensación. El sólido obtenido se caracterizó por ATR-FTIR.

El segundo mecanismo de entrecruzamiento evaluado implica el uso de una amina, la cual puede actuar tanto como un catalizador básico de la reacción de condensación de grupos silanoles, como de co-reactivo en la polimerización de la red a partir de la reacción de adición al doble enlace carbono-carbono. Se destaca que la presencia de la amina permite no sólo la disminución de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de entrecruzamiento, sino también la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo amino y las moléculas de agua y metanol, los cuales pueden disminuir sus potenciales químicos, favoreciendo la permanencia de ambos en estado líquido, en particular el agua, y la formación de enlaces Si-O-Si por condensación de los grupos silanoles [24].

Considerando resultados reportados sobre el uso de aminas para el entrecruzamiento térmico de silsesquioxanos similares al empleado, así como estudios realizados previamente a este trabajo, se seleccionó trietilentetramina (TETA; Epofix, Struers, Dinamarca), la cual es una poliamina lineal con dos grupos amino primarios y dos grupos aminos secundarios. La reacción de entrecruzamiento del MP-SSO se llevó a cabo en una estufa eléctrica

(UPF 400 Memmert) en presencia de 10 % vol. de TETA empleando dos condiciones diferentes de temperatura y tiempo: 20 °C, 24 h y 60 °C, 1,5 h. Para la selección de la concentración de amina a emplear (10 % vol.) y el tiempo de permanencia a la temperatura de reacción, se realizaron pruebas en las que se evaluó la reacción de entrecruzamiento durante diferentes tiempos con el agregado de 5, 10 y 20 % vol. de amina. En este caso, también el sólido obtenido se caracterizó por ATR-FTIR.

Debido a que durante el proceso de entrecruzamiento del silsesquioxano sintetizado, el desarrollo de la red cambia notablemente la reología del sistema polimérico induciendo una transición del estado líquido al sólido, se llevaron a cabo ensayos oscilatorios en función de la temperatura y el tiempo con el fin de obtener información adicional sobre las características estructurales del silsesquioxano sintetizado. Para ello se empleó un reómetro rotacional (Physica MCR 301, Anton Paar) con una geometría de platos paralelos de 25 mm, un gap de 1 mm y con control de temperatura mediante un sistema Peltier. Al igual que en el caso de los ensayos oscilatorios cuyos resultados se presentaron en el Capítulo 1, la muestra permaneció en reposo durante 5 min luego de ser colocada entre los platos. Ambos tipos de ensayos se realizaron en condiciones en las cuales es válido el rango viscoelástico lineal (RVL). La variación de G' y G'' vs. temperatura (‘temperature sweep tests’) se evaluó entre 20 y 90 °C. Se realizaron ensayos a 0,3, 0,5 y 0,7 rad/s, usando una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y una deformación de 0,5 %. Las curvas de G' y G'' vs. tiempo (‘time sweep tests’) se obtuvieron a partir de los ensayos realizados a 20 y 60 °C, empleando las mismas condiciones de deformación y frecuencia que en los ensayos llevados a cabo en función de la temperatura.

Empleando estos ensayos se pueden estimar la *temperatura de gel* (T_G), también denominada *temperatura de transición sol/gel*, y el *punto de gel* (t_G), a partir de la intersección de las correspondientes curvas de G' y G'' .

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Estudio del entrecruzamiento térmico por condensación de grupos silanoles sin la presencia de catalizador

2.3.1.1 Caracterización fisicoquímica del sólido híbrido obtenido

El producto obtenido a partir de la reacción de entrecruzamiento por condensación de grupos silanoles sin la presencia de catalizador se caracterizó por ATR-FTIR. En la Figura 2.1 se presenta el espectro de ATR-FTIR obtenido junto al espectro del MP-SSO, el cual se incluyó con fines comparativos. A partir del análisis del espectro obtenido, se determinó una significativa disminución de las intensidades de la banda ubicada entre 3000-3500 cm^{-1} y del pico ubicado en 900 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-OH de los grupos silanoles, y un aumento de la intensidad de los picos asignados a vibraciones del enlace Si-O en los puentes Si-O-Si que, junto con la disminución de la intensidad del pico asignado al enlace por puente de hidrógeno entre el grupo carbonilo y los grupos silanoles (1700 cm^{-1}), indicarían la ocurrencia de la reacción de condensación de los grupos silanoles.

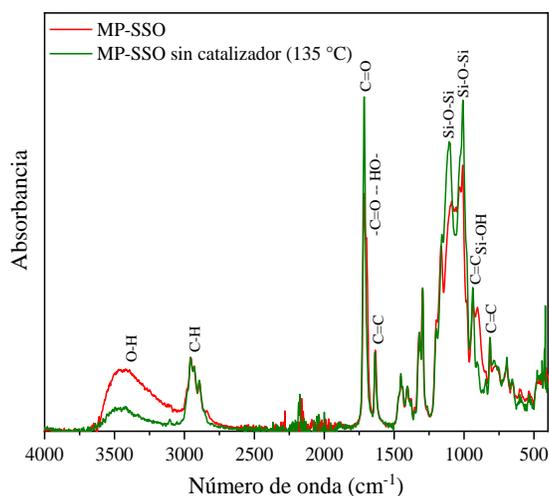


Figura 2.1. Espectros de ATR-FTIR del sólido obtenido a partir del entrecruzamiento por condensación de grupos silanoles sin adición de la amina y del MP-SSO sintetizado.

Por otro lado, no se observaron cambios en las intensidades de los picos asignados a las vibraciones del doble enlace carbono-carbono (1640, 940 y 812 cm^{-1}), lo cual indicaría que

en las condiciones experimentales en las cuales se realizó la reacción de entrecruzamiento no ocurre la polimerización orgánica a partir de la reacción del doble enlace carbono-carbono del grupo metacriloxipropil. Esto es consistente con lo observado por DSC (Figura 1.13, Capítulo 1) donde se detectó que este tipo de polimerización se activa térmicamente sin el agregado de un iniciador químico a temperaturas superiores (entre 170 y 250 °C) a la empleada en este caso (135 °C).

El sólido híbrido obtenido en forma de discos ($2,21 \pm 0,02$ cm de diámetro y $0,75 \pm 0,02$ cm de espesor) presentó algunas burbujas (Figura 2.2) mayormente en su superficie. Esto indicó que un cierto volumen de metanol y, principalmente, de agua formados como productos de las reacciones de condensación a la temperatura de polimerización empleada (135 °C) permanecieron en fase gaseosa ocluidos en la matriz formando burbujas, a pesar de haber sometido los cuerpos a vacío durante el proceso de entrecruzamiento. Durante el avance de la reacción la viscosidad del sistema tiende a aumentar impidiendo así el ascenso de las burbujas a la superficie y su colapso. Por lo tanto, debido a que no fue posible eliminar completamente la presencia de burbujas en el producto sólido, se descartó el empleo de este proceso de entrecruzamiento.



Figura 2.2. Cuerpo consolidado por condensación de grupos silanoles sin amina.

2.3.2 Estudio del proceso de entrecruzamiento por condensación de grupos silanoles y/o adición en presencia de amina

2.3.2.1 Caracterización fisicoquímica del sólido híbrido obtenido

En la Figura 2.3 se presentan los espectros de ATR-FTIR de los sólidos híbridos obtenidos a partir de la reacción de entrecruzamiento en presencia de trietilentetramina (TETA) llevada a cabo a 20 y 60 °C, junto con el correspondiente al MP-SSO sintetizado.

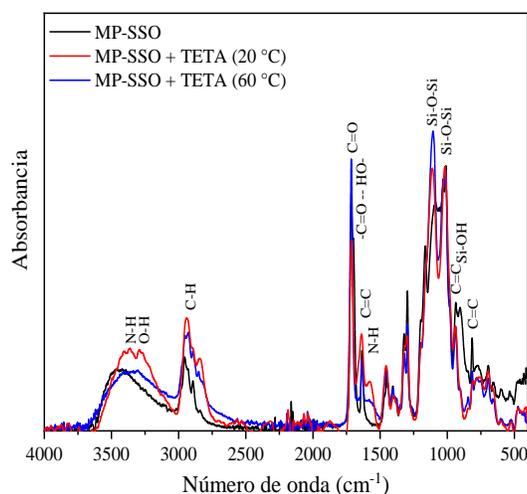


Figura 2.3. Espectros de ATR-FTIR de los sólidos obtenidos a partir del proceso de entrecruzamiento en presencia de amina a 20 y 60 °C, y del MP-SSO sintetizado.

A partir de un análisis comparativo entre los espectros de ATR-FTIR obtenidos para el silsesquioxano sintetizado (MP-SSO) y los productos obtenidos de la reacción de entrecruzamiento a 20 y 60 °C en presencia de la amina (MP-SSO + TETA), se determinó en estos últimos espectros con respecto del espectro correspondiente al MP-SSO: (a) la disminución de la intensidad del pico situado en 900 cm^{-1} , asignado a vibraciones de estiramiento del enlace Si-OH, (b) el aumento de la intensidad de los picos correspondientes al estiramiento/flexión del enlace Si-O localizados entre 1100 y 1010 cm^{-1} , ambos asociados a la formación de enlaces Si-O-Si, (c) la disminución de la intensidad del hombro situado en 1700 cm^{-1} atribuido al estiramiento del grupo carbonilo unido por puente de hidrógeno con grupos hidroxilo, (d) la aparición de una banda en 3400 cm^{-1} atribuida al estiramiento simétrico del enlace N-H presente en aminas primarias y al estiramiento asimétrico del mismo enlace en aminas secundarias, y de un hombro en 1567 cm^{-1} asociado con la flexión del enlace N-H en aminas primarias, y (e) la presencia de la banda ancha entre 3000 y 3500 cm^{-1} , que se atribuye al estiramiento del enlace O-H. Estos hechos serían consistentes con la ocurrencia de un mecanismo de polimerización inorgánica. Además, las intensidades de los picos localizados en 1640, 940 y 812 cm^{-1} , asignados al estiramiento, la flexión asimétrica y la flexión simétrica del doble enlace carbono-carbono, respectivamente, no cambiaron significativamente. Este resultado indicaría que, en las condiciones

experimentales en las que se llevó a cabo la reacción de entrecruzamiento, no ocurre la polimerización orgánica a partir de la reacción de adición del doble enlace carbono-carbono del grupo metacriloxi. Asimismo, la polimerización orgánica por un mecanismo que involucre radicales libres es térmicamente activada sin la presencia de catalizador químico a temperaturas mayores que la máxima usada en este trabajo de Tesis (60 °C) en presencia de la amina [13][41].

Los sólidos híbridos obtenidos en forma de discos ($3,13 \pm 0,04$ cm de diámetro y $0,70 \pm 0,05$ cm de espesor) presentaron un aspecto homogéneo (Figura 2.4), sin fisuras ni burbujas.

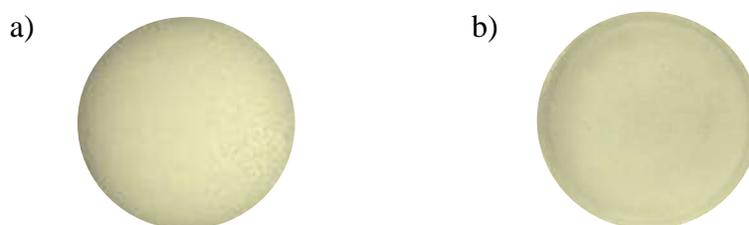


Figura 2.4. Cuerpos consolidados por condensación de grupos silanoles en presencia de amina a 20 °C (a) y a 60 °C (b).

2.3.2.2 Caracterización reológica de la transición líquido-sólido en presencia de amina

Tal como se expresó previamente, durante el proceso de gelación (asociado con la reacción de entrecruzamiento), la evolución de la red cambia notablemente la reología del polímero inducida por la transición de líquido a sólido. En la Figura 2.5 se presentan las curvas G' y G'' en función de la temperatura determinadas para el MP-SSO a diferentes frecuencias angulares en presencia de la amina como catalizador.

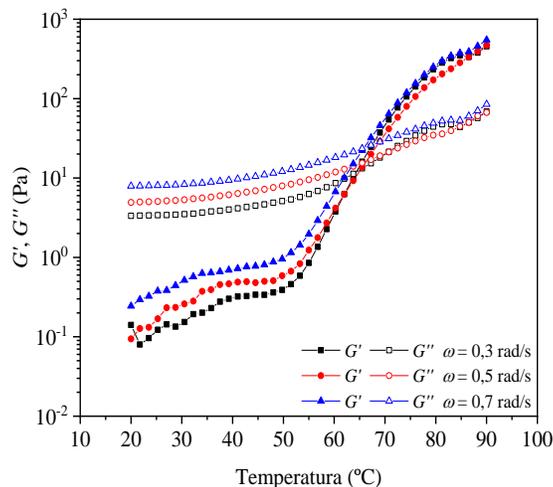


Figura 2.5. Curvas de G' y G'' en función de la temperatura, correspondientes al MP-SSO con 10 % vol. de TETA a diferentes frecuencias angulares (0,3, 0,5 y 0,7 rad/s).

De acuerdo con las curvas registradas para el sistema estudiado, para todas las frecuencias angulares utilizadas, los valores de G' fueron inicialmente menores que los de G'' (comportamiento de un líquido) hasta alcanzar el punto de cruce en el cual $G' = G''$ (o $\tan \delta = 1$). A partir de este punto, el cual indica la temperatura de gel o la temperatura de transición sol-gel (T_G), los valores de G' fueron mayores que los de G'' , lo cual es consistente con un estado de gel (comportamiento como sólido).

Con respecto al efecto de la frecuencia sobre el comportamiento dependiente de la temperatura para el MP-SSO con amina, se determinó que la temperatura de gel varió ligeramente con esta variable (64°C para 0,3 rad/s y 66°C para 0,5 y 0,7 rad/s), de modo que los valores de T_G para 0,5 y 0,7 rad/s fueron muy similares entre sí. El valor de T_G para 0,3 rad/s, el cual resultó algo menor que los valores obtenidos para las restantes frecuencias, está de acuerdo con el hecho que cuanto menor es la perturbación, menos impedida resulta la formación y el crecimiento de la red tridimensional mediante la reacción de entrecruzamiento. Además, los valores de temperatura de gel obtenidos fueron inferiores al valor de la temperatura de 'onset' de gelación (T_0) determinado a partir de la Figura 1.16 (Capítulo 1) dado que el proceso de entrecruzamiento se activó térmica y químicamente. Sumado a lo anterior, ambos parámetros viscoelásticos, especialmente G' , aumentaron de

forma más marcada a partir de ~ 50 °C, lo cual puede ser atribuido a la formación incipiente de la red polimérica. La dependencia típica del comportamiento reológico con la temperatura podría causar que los valores de ambos módulos aumentaran sólo ligeramente en el rango de temperaturas entre 20 y 50 °C. Por otro lado, cuanto mayor es la frecuencia, mayores son los valores de G' y G'' , lo cual está de acuerdo con la relación teórica de ambos módulos con la frecuencia ($G' \sim \omega^2$ y $G'' \sim \omega$).

Finalmente, en la Figura 2.6, se presentan las curvas de los módulos viscoelásticos (G' y G'') en función del tiempo para el MP-SSO en presencia de la amina como catalizador, con el fin de investigar el proceso de entrecruzamiento a lo largo del tiempo. Estos ensayos isotérmicos se realizaron a 20 y 60 °C, empleando también diferentes frecuencias (0,3; 0,5 y 0,7 rad/s).

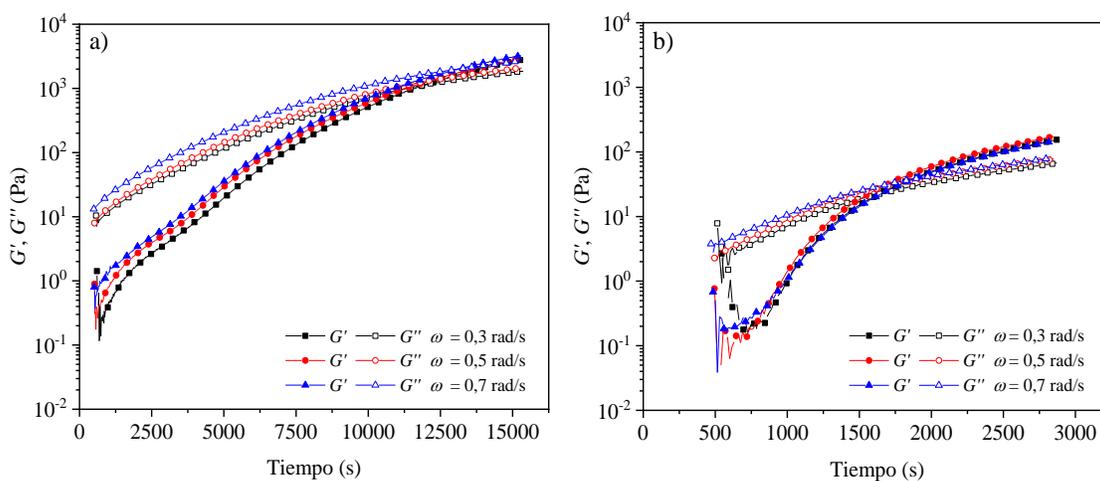


Figura 2.6. Curvas de G' y G'' en función del tiempo a 20 °C (a) y 60 °C (b), a diferentes frecuencias angulares (0,3; 0,5 y 0,7 rad/s) para el MP-SSO con 10 % vol. de TETA.

De forma similar a lo determinado a partir de los ensayos de barrido de temperatura, el material se comportó inicialmente como un líquido para todas las frecuencias angulares empleadas, siendo los valores de G' inferiores a los de G'' hasta que se alcanzó el punto de cruce en el que $G' = G''$. En la intersección de las curvas isotérmicas de G' y G'' obtenidas para cada frecuencia, se determinaron los valores correspondientes al punto de gel o punto

de transición sol/gel. A partir de este cruce, los valores de G' aumentaron más rápidamente que los valores de G'' ; en consecuencia, el módulo elástico permaneció siempre por encima de los valores del módulo de pérdida.

Con base en estos resultados, para todas las frecuencias evaluadas, los valores del punto de gel obtenidos a 20 °C fueron notablemente más altos (~ 12000-13000 s) que los determinados cuando el ensayo se realizó a 60 °C (~ 1600-1900 s), lo cual está de acuerdo con el hecho de que la reacción de entrecruzamiento es un proceso activado térmicamente; por lo tanto, a mayor temperatura, más rápido ocurre la reacción de entrecruzamiento. Además, para ambas temperaturas evaluadas, los valores del punto de gel aumentaron ligeramente al aumentar la frecuencia empleada, en particular para el valor más alto de ω (0,7 rad/s), lo que indicaría que el comportamiento del sistema polimérico estudiado durante el proceso de entrecruzamiento es muy sensible a la temperatura y mucho menos a la frecuencia. La evolución de la estructura desarrollada por el proceso de entrecruzamiento a lo largo del tiempo se retrasa ligeramente cuando el sistema se somete a la mayor perturbación. Además, los valores de los módulos complejos obtenidos en el punto de gel cuando el ensayo se llevó a cabo a 20 °C, fueron notablemente más altos que los obtenidos a 60 °C, lo que indicaría que se forman estructuras más desarrolladas en el punto de gel cuando el proceso ocurre más lentamente.

2.4 Conclusiones

A partir de los estudios fisicoquímicos y reológicos llevados a cabo en relación al proceso de entrecruzamiento del polímero precerámico sintetizado, ya sea en presencia o no de un catalizador químico, y a distintas temperaturas y tiempos, se determinaron las vías más adecuadas para la consolidación directa de cuerpos híbridos en 'bulk' libre de defectos.

De acuerdo con los principales resultados obtenidos con respecto a la caracterización fisicoquímica de los sólidos y cuerpos híbridos desarrollados, se puede concluir que:

- El proceso de entrecruzamiento llevado a cabo a 135 °C sin agregado de catalizador químico o en presencia de la amina a 20 y 60 °C ocurre por un mecanismo de polimerización inorgánica, sin evidencia experimental de que haya operado la polimerización orgánica a partir de la reacción de adición del doble enlace carbono-carbono del grupo metacriloxi (por ATR no se determinaron cambios en las intensidades de los picos asignados a las vibraciones del doble enlace carbono-carbono de los grupos metacriloxi).
- Mediante la condensación de grupos silanoles en presencia de la amina a 20 y 60 °C se obtuvieron cuerpos híbridos que presentaron una elevada homogeneidad, sin fisuras ni burbujas. Sin la adición del catalizador químico los cuerpos en 'bulk' presentaron burbujas (asociadas a la presencia de los productos de las reacciones de condensación a la temperatura utilizada que permanecieron ocluidos en la matriz híbrida), especialmente en la superficie de los discos, razón por la cual se descartó el empleo de esta vía de entrecruzamiento.
- El polímero precerámico sintetizado (MP-SSO) con 10 % vol. de TETA mostró para todas las frecuencias angulares estudiadas (0,3, 0,5 y 0,7) un comportamiento reológico en función de la temperatura que indica que, por debajo de la temperatura de gel (T_G), se comporta como un líquido, y a temperaturas mayores, como un sólido, lo cual es consistente con un estado de gel. La frecuencia angular modificó levemente los valores de la temperatura de gel (64 °C para 0,3 rad/s y 66 °C para 0,5 y 0,7 rad/s); se obtuvo el menor valor de T_G a la menor frecuencia estudiada (0,3 rad/s) en acuerdo con el hecho que cuanto menor es la perturbación, menos impedida resulta la formación y el crecimiento de la red tridimensional mediante la reacción de entrecruzamiento. Por otro lado, cuanto mayor fue la frecuencia, mayores resultaron los valores de G' y G'' , en acuerdo con la relación teórica de ambos módulos con la frecuencia.

– Los valores de punto de gel (t_G) determinados para el MP-SSO en presencia de la amina y a todas las frecuencias angulares evaluadas dependieron significativamente de la temperatura empleada. A 20 °C, los valores de t_G fueron notablemente más altos (~ 12000-13000 s) que los determinados a 60 °C (~ 1600-1900 s), en acuerdo con el hecho de que la reacción de entrecruzamiento es un proceso activado térmicamente; sin embargo, aumentaron muy poco con la frecuencia empleada, lo que indica que el comportamiento del polímero precerámico estudiado durante el proceso de entrecruzamiento es muy sensible a la temperatura y en menor medida a la frecuencia. Adicionalmente, se determinó que los valores de los módulos complejos obtenidos en el punto de gel a 20 °C, fueron notablemente más altos que los obtenidos a 60 °C, indicando que las estructuras resultan más desarrolladas en el punto de gel cuando el proceso ocurre más lentamente.

Sobre la base de lo mencionado, se concluye que la vía de entrecruzamiento más adecuada para la obtención de cuerpos híbridos libres de defectos por consolidación directa del polímero precerámico sintetizado se basa en la condensación de grupos silanoles en presencia de 10 % en vol de la amina seleccionada, empleando temperaturas (20 y 60 °C) mucho más bajas que las que se requieren cuando el proceso sólo es promovido térmicamente.

PARTE II:
CUERPOS HÍBRIDOS POROSOS

CAPÍTULO 3:
CARACTERIZACIÓN DE AGENTES PORÓGENOS Y MATERIAL DE
RELLENO

3.1 Introducción

El procesamiento de materiales cerámicos derivados de polímeros (PDCs) está basado en el proceso de transformación polímero-cerámico e incluye la ocurrencia controlada tanto de la reacción de entrecruzamiento como del proceso de pirólisis de un polímero precerámico cuidadosamente seleccionado en atmósfera inerte o reactiva. De acuerdo a lo expresado en el Capítulo 2, el proceso de entrecruzamiento del polímero precerámico sintetizado en este trabajo de Tesis implica la ocurrencia de la condensación de grupos Si-OH, la cual conduce a la formación de una red tridimensional, y, por lo tanto, de un sólido híbrido. Varios autores han reportado que el empleo de polímeros precerámicos es la vía más apropiada para la preparación de productos cerámicos no oxídicos con elevada pureza y una microestructura homogénea [3][5][65][66]. En este contexto, es importante tener en cuenta que la fabricación de cuerpos cerámicos en 'bulk' derivados de polímeros precerámicos es un requerimiento necesario impuesto por varias de sus aplicaciones en áreas de tecnología avanzada. Así, en muchos de los trabajos publicados, se ha reportado el uso de una ruta de procesamiento que incluye la molienda del polímero precerámico entrecruzado, la compactación por prensado del polvo obtenido y, por último, el tratamiento de pirólisis [1][67-69]. No obstante, la posibilidad de emplear una ruta de procesamiento basada en la consolidación directa de un polímero precerámico líquido a partir de la reacción entrecruzamiento, y su posterior pirólisis, para obtener un cuerpo híbrido en 'bulk', se presenta como una vía novedosa, mucho más atractiva que la mencionada anteriormente, aunque muy poco estudiada. Más aún, el empleo de esta ruta promueve la fabricación en una sola etapa de cuerpos híbridos en 'bulk' con la forma casi final [53][70-72]. De esta manera, se facilita el mecanizado de piezas requerido para obtener componentes cerámicos tridimensionales no convencionales y con formas complejas, lo que constituye una ventaja clave sobre los métodos de conformado convencionales a partir de polvos. Además, como en este caso, el proceso de mecanizado se lleva a cabo en una etapa previa a la de pirólisis (durante esta etapa, ocurre la transformación polímero-cerámico), se evitan problemas relacionados al desgaste de herramientas y la fractura frágil de los componentes.

En el contexto de esta ruta de procesamiento de PDCs, la cual involucra una etapa de consolidación directa de un polímero precerámico líquido, el silsesquioxano sintetizado en este trabajo de Tesis se presenta como un buen candidato a ser empleado en la consolidación

directa de cuerpos híbridos en 'bulk', dadas sus características y propiedades (por ejemplo, las propiedades fisicoquímicas y reológicas; Capítulo 1), así como también, su comportamiento, en particular, en función de la temperatura y el tiempo, y en presencia de un catalizador químico (por ejemplo, el tiempo de gel en presencia del catalizador; Capítulo 2). Sumado a esto, merece también destacarse que dicho polímero puede consolidarse a partir de un proceso relativamente sencillo como es la condensación de grupos silanoles.

Por otro lado, además de considerar que el tipo de polímero precerámico empleado y su estructura molecular influyen la composición, el número de fases y su distribución, y la microestructura final del material cerámico [1][2], debe tenerse en cuenta que, en la ruta de procesamiento considerada, la etapa de pirólisis constituye uno de los puntos más críticos en la obtención de cuerpos cerámicos en 'bulk' a partir de polímeros precerámicos líquidos. Esto se atribuye a que durante este proceso ocurre la evolución del polímero precerámico a la fase cerámica acompañada por la eliminación de un volumen considerable de gas debido a la pérdida de agua, metano, oligómeros, monóxido de carbono, entre otros, y por una gran contracción del cuerpo (la contracción volumétrica puede exceder el 50 %) debido al aumento de la densidad en 'bulk' (por ejemplo, la densidad típicamente aumenta por un factor 2 o 3 desde $\sim 1 \text{ g/cm}^3$, que corresponde al polímero, hasta $\sim 2\text{-}3 \text{ g/cm}^3$, correspondiente a la/s fase/s cerámica/s). Así, como consecuencia de la formación de un elevado volumen de gas, se puede producir el desarrollo incontrolable de una elevada porosidad y fisuras, a la vez que la contracción del cuerpo puede restringir la remoción de los productos gaseosos generando un aumento de la presión en el interior del cuerpo que resulta en hinchazón y/o fisuración [2][72][73]. A su vez, cuando los cambios estructurales en las fases formadas no pueden ser relajados por procesos de flujo viscoso o de difusión, o cuando se genera un elevado gradiente de temperatura a través del cuerpo, puede también producirse una extensiva fisuración y formación de poros (en el rango de tamaños macro y micro [1][2]), que generalmente derivan en la destrucción de la integridad del cuerpo [74]. A la luz de lo expuesto, la conversión directa de un cuerpo híbrido polimérico en un cuerpo cerámico resultaría casi imposible de lograr, excepto cuando se trata de fibras, películas finas, recubrimientos, entre otros productos en los cuales una de sus dimensiones esté por debajo de unos pocos cientos de micrones.

No obstante, se presentan como posibles vías de solución para la obtención de una pieza cerámica por conversión directa de un cuerpo híbrido tridimensional, la incorporación de agentes porógenos y de material de relleno al polímero precerámico, la cual se sustenta sobre la base de las siguientes hipótesis: (a) el porógeno permite, a través de su eliminación a temperaturas menores a la de la degradación térmica de la matriz, generar poros y canales en la pieza por donde puedan escapar los gases liberados durante la pirólisis, y (b) el relleno permite disminuir la contracción volumétrica y aumentar la cantidad de componente inorgánico en la pieza final luego de la transformación polímero-cerámico [1].

3.1.1 Agentes porógenos

En el marco del procesamiento de materiales cerámicos porosos, los agentes porógenos son materiales que se incorporan al sistema de partida con el objetivo de generar porosidad, a través de diversas vías, en forma controlada en el material final.

En el caso específico del procesamiento de PDCs, estos agentes, los cuales son generalmente partículas sólidas orgánicas o inorgánicas [75] con tamaños en el rango nano o micro [71][76][77], se adicionan al polímero precerámico en una etapa anterior a la de consolidación del cuerpo por entrecruzamiento [76] y luego son eliminados por descomposición a temperatura, calcinación (‘burning-out’), ‘etching’ (extracción, por ejemplo, con HF gaseoso o en solución acuosa) o lixiviación (extracción con solvente, entre otros) de modo de permitir la formación de poros. Más aún, si la cantidad de porógeno es suficiente como para crear una red de percolación (la cantidad específica depende del tamaño y la forma de las partículas), se generará en el material porosidad abierta interconectada [5]. En los casos en que la remoción del agente porógeno ocurre a temperatura, se recomienda que su eliminación se lleve a cabo sobre el cuerpo consolidado para evitar el colapso de la estructura durante el proceso de extracción. La presencia de este tipo de agentes, además de conducir a la formación de porosidad en el material, ejerce una fuerte influencia en la morfología y el tamaño de los poros presentes en el material final [76] (se obtienen de este modo cuerpos con porosidades entre 20 y 90 %, cuyos tamaños varían entre 1 a 100 μm). Así, estos parámetros que caracterizan a la porosidad desarrollada, los cuales determinarán,

en parte, las propiedades de los materiales finales, dependerán del tipo, la fracción volumétrica y el tamaño medio de partícula del agente porógeno empleado [5][46][78].

Se ha reportado en la literatura el desarrollo de materiales cerámicos porosos derivados de polímeros a partir del uso de diferentes tipos de agentes porógenos. Entre ellos, se encuentran materiales orgánicos e híbridos sintéticos (por ejemplo, microesferas de polimetilmetacrilato, expansibles o no, polietileno de ultra-alta densidad y baja densidad, polivinilalcohol, poliestireno, polidimetilsiloxano) [5][71][77–88] y naturales (por ejemplo, almidón, biomasa de madera, salvado de arroz) [89–91], cuya extracción se ha llevado a cabo principalmente mediante tratamientos térmicos entre 200 y 1000 °C, sales inorgánicas (por ejemplo, cloruro de sodio y de potasio) [92][93] y partículas cerámicas o metálicas [94–96], los cuales son extraídos habitualmente por medio químico.

En la mayoría de los trabajos publicados, en los cuales se aborda el desarrollo de materiales cerámicos porosos a partir del empleo de polímeros precerámicos y algún agente porógeno, se utilizan procesos de compactación (prensado en frío o en caliente, moldeo por compresión, extrusión) para consolidar las mezclas polímero-porógeno [55][77–79][79][83–86][89][97–99]. El uso de sistemas basados en polímeros precerámicos líquidos a los cuales se adiciona un porógeno ha sido menos reportado. Cerny et al. [90], desarrollaron cerámicos basados en SiOC con elevada porosidad (70-90 %) a partir de un polisiloxano y almidón de maíz (5-15 % peso), el cual actuó no sólo como porógeno sino también como agente espumante durante el proceso de entrecruzamiento térmico. Estos autores determinaron que la presencia de almidón redujo la velocidad de la reacción de policondensación. La consolidación directa de mezclas de polivinilsilazano o policarbosilano con micropartículas (20-40 % vol.; 10-30 μm) de polietileno de ultra-alto peso molecular para el desarrollo de cuerpos porosos basados en SiCN o SiC, respectivamente, fue estudiado por Konegger et al. [71][85]. El contenido y tamaño de las partículas de porógeno incorporado al polivinilsilazano resultaron determinantes en la formación de fisuras (en las muestras preparadas con una pequeña cantidad de porógeno, el desarrollo de fisuras fue particularmente pronunciado); además de porosidad en el rango micrométrico (7-8 μm ; 34-57 %) con un elevado grado de interconexión. Cuando se empleó policarbosilano, se determinó el desarrollo de micro- y meso-porosidad. También se ha reportado el empleo de mezclas de polisiloxanos con diferente arquitectura molecular, por

ejemplo, un silsesquioxano con alto rendimiento cerámico (típicamente, con una estructura poliédrica tipo caja) y un polisiloxano con bajo rendimiento cerámico (en general, con estructura lineal) [80][82][86]. Cuando se mezclan los dos polímeros precerámicos forman un cuerpo denso por entrecruzamiento de uno de los ellos y la porosidad se genera durante el tratamiento de pirólisis debido principalmente a la remoción del polisiloxano. La porosidad desarrollada resulta algo inhomogénea y se asocia a poros con variadas morfologías y tamaños en los rangos macro- micro- y meso, los cuales dependen de la composición de la mezcla, la miscibilidad de los componentes y el grado de entrecruzamiento alcanzado antes de la pirólisis. Sumado a lo anterior, para generar macro-porosidad se han empleado partículas de KCl, las cuales son removidas por el método de extracción con solvente (en este caso, agua) y una mezcla de polisiloxanos, uno de los cuales posee buena solubilidad en agua y permite la formación de micro y meso-porosidad a partir de su extracción. A su vez, durante el tratamiento de pirólisis se genera micro-porosidad adicional [93].

3.1.2 Agentes de relleno

Las investigaciones llevadas a cabo por Greil et al. [73][100] fueron pioneras en mostrar el empleo de materiales de relleno como una vía experimental que permite el control de la elevada contracción en volumen que se produce durante el proceso de conversión polímero-cerámico, la cual conduce a la formación de poros y grietas o incluso el colapso de la estructura. Así, la incorporación de un material de relleno al polímero precerámico antes de la consolidación del cuerpo híbrido ha sido considerada como una de las principales estrategias propuestas para la fabricación de componentes cerámicos en 'bulk'. Adicionalmente, la incorporación de un material de relleno puede causar un fuerte impacto sobre las propiedades del material final.

Los materiales que se emplean como relleno son polvos de diferente naturaleza química (polímeros, metales y cerámicos) cuyas partículas pueden presentar diversas formas (fibras, láminas, entre otras) y tamaños en los rangos nano o micro.

Estos materiales pueden ser de dos tipos y se los denominan *rellenos reactivos o activos* y *rellenos inertes o pasivos*.

Los rellenos reactivos son polvos (típicamente, con tamaños de partículas entre 1 y 10 μm) metálicos, intermetálicos o cerámicos tales como B, Si, Al, Ti, Mo, CrSi_2 , MoSi_2 , AlN , B_4C , entre otros, los cuales reaccionan con los productos (gaseosos, tales como CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , entre otros, o sólidos, por ejemplo, carbono) de descomposición del polímero precerámico formados durante la pirólisis, con la atmósfera de calentamiento (N_2 , NH_3 , CH_4 , O_2) o con el residuo cerámico que se forma a partir del polímero precerámico. A partir de estas reacciones se pueden formar carburos, nitruros u óxidos como productos de reacción en la matriz amorfa o microcristalina derivada del polímero precerámico. Cuando se emplean óxidos metálicos como NiO , CuO , etc, la reducción del relleno resulta en la formación de materiales cerámicos compuestos que contienen partículas dispersas del metal o de siliciuro metálico. Rellenos cerámicos, tales como AlN , B_4C , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ofrecen la posibilidad de formar matrices de mullita, borosilicato, cordierita, sialones [101–103], entre otras fases, cuando reaccionan con polisiloxanos. Más recientemente, el uso combinado de polisilsesquioxanos y nanopulvos de óxidos altamente reactivos, entre ellos, nanopartículas de γ - o α - Al_2O_3 , permitió el desarrollo de materiales de mullita [65][104–108] y sialones [105], entre otras fases, a temperaturas más bajas que las habitualmente utilizadas, a partir de la reacción directa del relleno (partículas oxídicas) con la sílice amorfa formada durante la pirólisis (en aire o en atmósfera inerte) del polímero precerámico basado en silicio.

En el caso de este tipo de relleno, la contracción en volumen de la fase polimérica puede ser compensada por una expansión equivalente del producto de reacción (debido al cambio en las densidades del relleno y del producto), lo cual, generalmente, ocurre en presencia de una cierta cantidad de porosidad. Típicamente, una cierta porosidad residual (~ 5 – 15 % vol.) es retenida en los cuerpos pirolizados. Esta porosidad está fuertemente afectada por la superficie del relleno y por la reacción que ocurre durante la pirólisis. Además, la reducción de la contracción está asociada a un aumento del rendimiento cerámico debido a la reacción con los productos gaseosos de descomposición y a la formación de una red rígida del producto de reacción (esta red es formada por los bordes de grano entre las fases de reacción del relleno) en la fase polimérica de baja viscosidad que estabiliza la forma y el tamaño del cuerpo durante el proceso de conversión. La presencia de partículas sólidas reduce la cantidad de gas generado y facilita el transporte de materia durante la descomposición polimérica, y la reacción in situ disminuye la presión local de gas en el cuerpo permitiendo así la

fabricación de cuerpos cerámicos en 'bulk' [65][67][100][109]. La reactividad del relleno puede involucrar la conversión completa de las partículas o estar restringido a la superficie, haciendo posible una unión química a la fase polimérica. La interacción entre el relleno y el polímero precerámico puede darse a través de la formación de enlaces sólidos interpartícula o la generación de una red de relleno interconectada. Para valores típicos de cambio de volumen del polímero (0,25-0,5) y de porosidad residual (0,2-0,3), se requieren, cuando el relleno experimenta un cambio de volumen de 1,2-1,5 (por ejemplo, para Cr, Nb, Al, B, entre otros), fracciones en volumen entre 0,15-0,3 para lograr que la contracción sea nula [74]. La fase obtenida a partir de la reacción del relleno forma una red tridimensional interconectada cuando la fracción en volumen inicial de relleno excede el límite crítico de percolación (para partículas esféricas este valor es 0,2).

Los rellenos inertes son también polvos (SiC , Si_3N_4 , SiO_2 , entre otros) que, a diferencia de los rellenos reactivos, no reaccionan por ejemplo con los productos de descomposición del polímero precerámico y no experimentan una significativa variación dimensional por calentamiento, sino que, como consecuencia de la reducción de la fracción de polímero de acuerdo a un efecto de volumen de relleno, reducen la contracción volumétrica generada durante la conversión polímero-cerámico. En otras palabras, las partículas de relleno simplemente diluyen el polímero precerámico, y por lo tanto, reducen la cantidad de gas generado y la contracción en volumen asociada [65][67][110]. Adicionalmente, en ciertos casos, la composición del material cerámico obtenido a partir de un polímero precerámico con relleno podría ser diferente a la obtenida por transformación del mismo polímero precerámico sin su agregado. En particular, se han empleado polvos con tamaños micrométrico (5-15 μm) o nanométrico (10-20 nm), aunque también se han usado nanotubos de carbono, nanofibras de carbono o grafeno y 'whiskers' de SiC [67][110]. Cuando el relleno tiene la misma composición que una de las fases que pueden formarse a partir de la conversión polímero-cerámico, como es el caso de polvos de SiO_2 [111][112], se promueve la separación de fases del oxcarburo de silicio durante la pirólisis [113]. En relación a este tipo de rellenos, también existen unos pocos trabajos publicados en los que se ha reportado el uso de polvos prepirolizados, los cuales se obtienen por tratamiento térmico de diferentes polímeros precerámicos de tipo polisiloxano [114][115]. Schmidt et al. [115], emplearon como relleno el polvo obtenido a partir de la pirólisis de polimetilsiloxano y su posterior

molienda, y diferentes polisiloxanos como polímeros precerámicos (por ejemplo, el polisiloxano obtenido por hidrólisis-condensación de propil-trimetoxisilano), y determinaron que la incorporación de este tipo de partículas permite soportar la formación de la porosidad (se obtuvieron poros en los rangos meso- y micro) e inhibe el flujo viscoso a elevada temperatura. Así, la estructura de los poros creada durante la pirólisis puede ser estabilizada. La proporción de relleno incorporado incidió tanto en la descomposición térmica como en la evolución de la porosidad generada (por ejemplo, se alcanzaron valores elevados de superficie específica para contenidos bajos de relleno). Tian et al. [114], quienes emplearon como relleno el polvo obtenido por pirólisis de una resina de silicona sólida, determinaron que la cantidad de relleno también influencia la morfología de poro y su grado de conectividad (se desarrolló una morfología de poros abiertos más esférica cuando se empleó un bajo contenido de relleno).

Al igual que lo mencionado sobre el empleo de sistemas basados en polímeros precerámicos líquidos con agentes porógenos, el uso de este tipo de materiales poliméricos a los cuales se incorpora un relleno, ya sea reactivo o inerte, ha sido escasamente estudiado, a pesar de las ventajas que presenta el conformado de cuerpos por la ruta de consolidación directa [101][106][113][116][117]. En este marco, se ha reportado el estudio de sistemas formados por polisiloxanos líquidos y polvos micrométricos de Ti [116] o alúmina [101][106], como rellenos reactivos, y nanopulvos de sílice amorfa [113] o polvos de α -SiC con tamaños de partículas en el rango micrométrico [117], como rellenos inertes. En general, se destaca que el uso de polímeros precerámicos líquidos permite una mejor dispersión de las partículas de relleno, independientemente de si son del tipo inerte o reactivo, lo cual conduce al desarrollo de cuerpos híbridos con mayor homogeneidad que la de los obtenidos empleando sistemas sólidos.

También, los rellenos reactivos pueden combinarse con rellenos inertes, los cuales son usados para estabilizar la distribución homogénea de las partículas de relleno reactivo reduciendo efectos de sedimentación durante el procesamiento [73]. Además, la morfología de las partículas que componen ambos tipos de rellenos (especialmente aquellos con una alta relación de aspecto) pueden reducir la isotropía en la contracción durante el proceso de conversión polímero-cerámico, dando como resultado un componente defectuoso con elevada deformidad [1].

Teniendo en cuenta lo mencionado previamente, ambos tipos de relleno, además de ejercer un efecto meramente volumétrico, pueden modificar la composición del material cerámico desarrollado, introduciendo así otro nivel de diseño funcional en el procesamiento [65]. De este modo, mediante el uso de un determinado material de relleno se pueden ajustar la elasticidad, la resistencia eléctrica, las propiedades magnéticas, entre otras propiedades. Por ejemplo, el uso de Si o de siliciuros metálicos como MoSi_2 , permitió el desarrollo de cerámicos con valores de resistividad eléctrica que cubren los requerimientos tanto de un aislante eléctrico como de un semiconductor [47][118].

Sobre la base de lo expuesto y con el fin de retener la integridad estructural de la pieza luego de la pirólisis y desarrollar una porosidad controlada en el material cerámico, se plantea en este trabajo de Tesis el uso combinado de un porógeno y material de relleno. Así, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización de diferentes agentes porógenos y de un polvo prepirolizado que será utilizado como material de relleno, los cuales fueron previamente elegidos y acondicionados granulométricamente.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Elección y caracterización de los agentes porógenos

Teniendo en cuenta la información obtenida a partir de la revisión bibliográfica realizada y la premisa de que el agente porógeno se elimine mayoritariamente a una temperatura inferior a la cual se produce la máxima descomposición térmica del producto obtenido por entrecruzamiento térmico del MP-SSO, se eligieron diferentes agentes porógenos con el fin de evaluar su desempeño en las etapas de consolidación y calcinación de los cuerpos híbridos. La elección de los agentes porógenos se basó en los resultados obtenidos a partir del análisis comparativo de las correspondientes pérdidas de masa en función de la temperatura y la registrada para el MP-SSO (ensayos de ATG en aire a 5 °C/min hasta 1000 °C; equipo Shimadzu, TGA-50, Japón).

Así, se trabajó con cuatro agentes porógenos: partículas de sacarosa cristalina (Ingenio y Refinería San Martín del Tabacal SRL, Argentina), polietilenglicol en polvo (PEG Aldrich-Sigma, Alemania; peso molecular = 8000 g/mol), dextrina (Lumatec SRL, Argentina) y microesferas de parafina, las cuales se prepararon por enfriamiento brusco de una emulsión de parafina (YPF 56/58, Argentina) en agua destilada (~ 3-4 °C), estabilizada por medio de un surfactante. Para ello, se determinaron, sobre la base de datos reportados en la literatura [119–122], la metodología y las condiciones experimentales empleadas, evaluando el uso de diferentes surfactantes: polivinilalcohol (PVA₁, peso molecular = 77000-79000 g/mol; grado de hidrólisis = 99,8 %; PVA₂, peso molecular = 10000-30000 g/mol; grado de hidrólisis = 88 %) y gelatina, a partir del análisis de los rangos granulométricos determinados por tamizado. Cuando se empleó PVA₁, se obtuvo una fracción mayoritaria de partículas con escasa morfología esférica cuyos tamaños se encuentran en el corte granulométrico entre 211 y 500 μm, mientras que cuando se utilizó PVA₂, la fracción mayoritaria de partículas, las cuales presentaron elevada esfericidad, se ubicó en el corte granulométrico entre 74 y 211 μm. En cuanto al uso de gelatina como surfactante, se obtuvo una pequeña fracción de partículas con elevada esfericidad con tamaños similares a los obtenidos con PVA₂ y una fracción mayoritaria de esferas huecas cuya formación se atribuyó a la generación de un volumen considerable de espuma estabilizada por la presencia de la proteína en la interface aire-líquido en la cual se

incluye la parafina líquida que evita que se formen micelas estables de parafina. Sobre la base de estos resultados obtenidos, se seleccionó el PVA₂ como surfactante a emplear en la preparación de las microesferas de parafina.

Merece mencionarse que, de acuerdo a la información recabada a partir de la revisión bibliográfica realizada, los porógenos elegidos en el marco de este trabajo de Tesis aún no han sido evaluados en el desarrollo de cuerpos cerámicos porosos en 'bulk' por consolidación directa de polímeros precerámicos.

La caracterización de los porógenos se realizó por medidas de densidad (se emplearon picnometría en isopropanol anhidro a temperatura ambiente y el método de Arquímedes en agua para la determinación de las densidades de la sacarosa y la parafina, respectivamente, mientras que, para el PEG y la dextrina, las densidades fueron proporcionadas por los proveedores), ATR-FTIR (Mattson Génesis II) y SEM (por sus siglas en inglés; Jeol 6054, Japón). El polvo de sacarosa obtenido también se caracterizó por difracción de rayos X (DRX; X'Pert PRO, Panalytical, Reino Unido; usando radiación CuK α , 40 mA and 40 kV, y 1°2 θ /min). A su vez, se trabajó sobre el acondicionamiento granulométrico de las partículas de sacarosa y de polietilenglicol y se caracterizaron las distribuciones de tamaños de partículas obtenidas, en el caso de la sacarosa, por el método de difracción láser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Reino Unido), y para el PEG, mediante el análisis de imágenes (se empleó el software Image-Pro Plus, versión 6.0) obtenidas por SEM. Para el acondicionamiento granulométrico de la sacarosa, se empleó molienda en molino planetario (FRITSCH Pulverisette 7, Alemania) a 1020 rpm durante 15 min (se emplearon recipientes de polipropileno y bolas de alúmina de 10 mm de diámetro), desaglomeración con punta ultrasónica durante 5 min y tamizado en húmedo (se empleó alcohol isopropílico anhidro, Biopack p.a.) por mallas N° 200 y 140 para obtener la fracción granulométrica entre 74 y 105 μ m, la cual se secó a 30 °C en estufa eléctrica (UFP 400, Memmert). Se empleó tamizado en húmedo para minimizar la formación de aglomerados a partir de las partículas más finas. En cuanto al polvo de polietilenglicol, se tamizó en seco empleando también mallas N° 200 y 140, para obtener el mismo corte granulométrico que en el caso de sacarosa. En el caso del polvo de dextrina (todas las partículas presentaron tamaños < 53 μ m, por lo cual no fueron sometidas a molienda ni tamizado), y de las esferas de parafina preparadas empleando el surfactante previamente seleccionado, las distribuciones granulométricas se obtuvieron por

análisis de imágenes de SEM (Image-Pro Plus) y el método de difracción láser (Mastersizer 2000), respectivamente. En todos los casos, se buscó que, a partir de la remoción de los agentes porógenos, se generen poros con tamaños inferiores a 200 μm . Adicionalmente, en el caso particular de las esferas de parafina, se apuntó al desarrollo de poros con morfología esférica.

3.2.2 Selección y caracterización del material de relleno

En lo que respecta a la selección del material de relleno, se tuvo en cuenta, principalmente, el buen desempeño que han presentado como material de relleno polvos prepirolizados obtenidos por tratamiento térmico de polisiloxanos en el desarrollo de cuerpos cerámicos porosos en 'bulk'. Así, se seleccionó el polvo obtenido a partir del tratamiento térmico (calentamiento/enfriamiento a 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 900 $^{\circ}\text{C}$, 2 h, en N_2) del producto de la reacción de entrecruzamiento del MP-SSO molido en molino de cuchillas (IKA modelo A10, Alemania), y posterior, acondicionamiento granulométrico por molienda en molino planetario a 1020 rpm durante 30 min (se emplearon recipientes de polipropileno y bolas de nitruro de silicio de 12 mm de diámetro) y tamizado por malla N° 200 para obtener la fracción granulométrica $< 74 \mu\text{m}$. La distribución granulométrica del material de relleno obtenido se determinó por el método láser (Mastersizer 2000). La selección de la temperatura se basó en el análisis de la curva termogravimétrica obtenida para el polímero precerámico entrecruzado hasta 1400 $^{\circ}\text{C}$ a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de N_2 . Las condiciones experimentales empleadas para el acondicionamiento granulométrico se determinaron a partir de la realización de pruebas preliminares en las cuales se emplearon, el corte granulométrico seleccionado y otro formado por partículas con tamaños entre 74 y 105 μm (malla N° 140), para la consolidación de cuerpos híbridos en forma de discos, y su posterior, calcinación. Como principal resultado de las pruebas llevadas a cabo, se destaca que los cuerpos calcinados preparados con el material más grueso presentaron una matriz con muy poca integridad, razón por la cual el tamizado se realizó empleando la malla N° 200 y se seleccionó la fracción granulométrica con tamaños $< 74 \mu\text{m}$.

El material de relleno obtenido se caracterizó por medidas de densidad picnométrica en isopropanol anhidro a temperatura ambiente, ATR-FTIR (Mattson Génesis II),

DRX (X'Pert PRO, Panalytical; usando radiación $\text{CuK}\alpha$, 40 mA and 40 kV, y $1^\circ 2\theta/\text{min}$), espectroscopía RAMAN (espectrómetro Renishaw inVia Raman Microscope – RE 04, Reino Unido, equipado con un microscopio óptico (Renishaw Microscope – RE 04, Reino Unido) y un láser de diodo, $\lambda = 514 \text{ nm}$, para lo cual se empleó una potencia de 10 % y un ajuste mediante funciones gaussianas usando el programa OriginPro 2018 (OriginLab Corporation), y SEM/EDS.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Estudio de la degradación térmica de los agentes porógenos

En la Figura 3.1 se presentan las curvas termogravimétricas obtenidas en aire para los porógenos considerados y la correspondiente al sólido obtenido por entrecruzamiento del MP-SSO a temperatura y en presencia de la amina. Las curvas obtenidas se analizaron con el objetivo de determinar si los agentes porógenos se eliminan mayoritariamente sin que se produzca una elevada pérdida de peso del sólido obtenido por entrecruzamiento térmico del MP-SSO con agregado de amina.

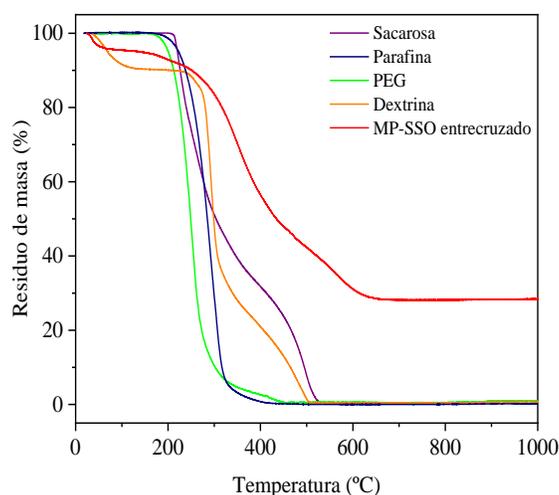


Figura 3.1. Curvas termogravimétricas en aire de los diferentes porógenos estudiados y del producto de la reacción de entrecruzamiento térmico del MP-SSO en presencia de amina.

En primer lugar, se analizó la degradación del producto obtenido por entrecruzamiento del MP-SSO, la cual involucra tres etapas. Hasta 310 °C, se registró una pérdida de masa de 18,4 % que se atribuye a la vaporización de agua (principalmente formada por la condensación de grupos silanoles residuales), metanol residual y amina, aunque no se descarta la eliminación de oligómeros de bajo peso molecular. Luego, entre 310 y 510 °C, la pérdida de masa fue de 40,3 %, la cual se atribuye a la ruptura oxidativa de las cadenas poliméricas, en particular, la oxidación del grupo metacrilato, que conduce finalmente a la liberación, principalmente, de dióxido de carbono y vapor de agua. Además, se considera que puede ocurrir a la vez la polimerización orgánica por radicales libres que

conduciría a aumentar el grado de entrecruzamiento de las cadenas orgánicas. Finalmente, entre esta última temperatura y 670 °C (se registró una pérdida de masa de 13 %) continúa produciéndose la eliminación de dióxido de carbono y vapor de agua por degradación térmica oxidativa, aunque en este caso el mecanismo de oxidación podría resultar más impedido a causa de un mayor grado de entrecruzamiento de la red. Cabe mencionar que, dado el mayor tamaño del grupo metacriloxipropil unido al Si respecto de otros grupos funcionales (metilo, fenilo, etc.) para los cuales se ha reportado la depolimerización de la red, se considera que, en los sistemas estudiados, la probabilidad de que ocurra esta reacción, cuyo mecanismo involucra la formación de un producto cíclico transitorio constituido por enlaces Si-O, sería muy baja [2][123–125]. La pérdida de masa total registrada hasta 670 °C fue de 71,7 %, quedando un residuo de 28,3 %. La máxima pérdida de masa ocurrió entre ~ 300 y 500 °C.

De acuerdo a la curva obtenida para la sacarosa, la degradación térmica de las partículas puede dividirse en cuatro etapas, las cuales se extienden entre los 210 y 535 °C. La pérdida de masa registrada entre 210 y 236 °C (17,4 %) se puede atribuir a la remoción de agua y compuestos volátiles tales como metanol, dióxido de carbono y acetona. Adicionalmente, se produce la ruptura de la unión glicosídica que conduce a la aparición de unidades de glucosa, la deshidratación de fructosa en el fundido y la formación de carbón. Posteriormente al proceso de condensación de un cierto número de unidades de glucosa (formación de oligómeros y polisacáridos), el cual es acompañado por la formación y liberación de vapor de agua, ocurre la caramelización que implica la formación de una mezcla compleja llamada caramelo (compuesta por tetrámeros de hexosas, hexámeros de glucosa y polímeros de glucosa). La segunda etapa, registrada entre 236 y 300 °C, corresponde a la mayor pérdida de masa (31,2 %). El rango de temperatura en esta etapa alcanza el punto de ebullición de la sacarosa, de manera que los principales componentes de las fracciones liberadas son 5-hidroximetilfurfural y furfural. En la tercera etapa (300-460 °C), la pérdida de masa fue ligeramente menor (29,5 %) que en la etapa anterior. Por último, en la etapa final (460-535 °C) pierde 21,1 % en masa. Así, se obtuvo un residuo másico de 0,45 %, el cual está formado por coque y cenizas [126][127].

En el caso del PEG y la parafina, la descomposición térmica comienza alrededor de 160 y 170 °C, respectivamente, y alcanza la mayor pérdida de masa entre 210 y 280 °C (74,8 %) para el PEG, y entre 230 y 310 °C (76,9 %) para la parafina, liberándose hidrocarburos y

compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular, junto con CO₂, CO y H₂O [128][129]. Para los dos materiales, el residuo másico fue menor a 1 %.

La dextrina, por su parte, presentó una descomposición térmica en tres etapas. La primera etapa aparece entre 35 y 135 °C, y se atribuye a un proceso de deshidratación y eliminación de agua residual, con una pérdida de masa de 9,4 %; la segunda, se encuentra entre 240 y 305 °C y correspondería a la descomposición de D-glucosa y celobiosa formando CO₂ y CO [130][131] y generando una pérdida de masa de 47,7 %; y por último, la tercera etapa, que se extiende entre 350 y 500 °C estaría atribuida a la formación y eliminación de hidrocarburos no saturados, cuya pérdida de masa resulta de 26,6 %. A partir de esta última temperatura, y hasta la máxima temperatura registrada (1000 °C), no se registraron pérdidas de masa adicionales, siendo el residuo másico menor al 1 %.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los cuatro porógenos registraron pérdidas de masa elevadas (≥ 50 %) hasta 300 °C, en comparación a la que presenta el sólido obtenido a partir de la reacción de entrecruzamiento térmico en presencia de amina hasta aproximadamente la misma temperatura (16,3 % en masa). Sobre la base de estos resultados, se infiere que todos los porógenos considerados podrían desempeñarse como agentes formadores de poros en el procesamiento de cuerpos cerámicos tridimensionales basado en el empleo del polímero precerámico sintetizado.

3.3.2 Caracterización de los agentes porógenos

Las densidades del polvo de sacarosa y de las esferas de parafina se determinaron por picnometría y por el método de Arquímedes, respectivamente. Los valores obtenidos para ambos porógenos ($1,60 \pm 0,01$ g/cm³ para la sacarosa y $0,79 \pm 0,01$ g/cm³ para la parafina) se encuentran en el rango de los valores reportados para estos materiales. Por su parte, las densidades correspondientes a las partículas de PEG y de dextrina provistas por los proveedores fueron $1,08$ g/cm³ y $1,5$ g/cm³, respectivamente.

En la Figura 3.2 se presentan los espectros de ATR-FTIR correspondientes a los agentes porógenos estudiados.

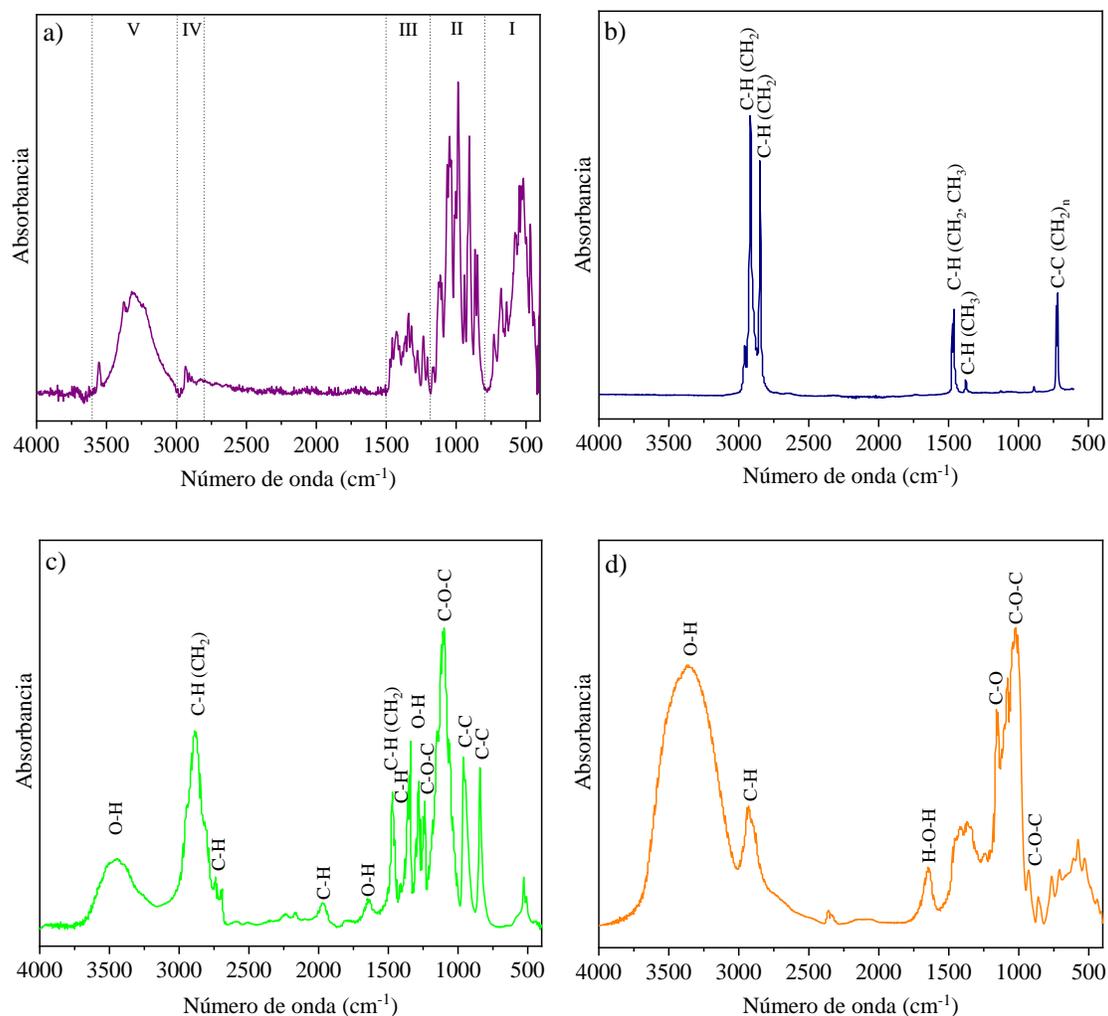


Figura 3.2. Espectros de ATR-FTIR de: a) sacarosa, b) parafina, c) PEG y d) dextrina.

En el espectro de la sacarosa (Figura 3.2a) se indican cinco regiones (I: 400-800 cm^{-1} ; II: 800-1200 cm^{-1} ; III: 1200-1500 cm^{-1} ; IV: 2800-3000 cm^{-1} ; V: 3000-3600 cm^{-1}) correspondientes a las vibraciones de los enlaces: C-C-O (deformación), C-O/C-C (estiramiento), C-H (deformación), C-H (estiramiento) y O-H (estiramiento), respectivamente. En la región II, las bandas ubicadas en 984 y 1050 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de los grupos C-O pertenecientes a las unidades de glucosa y fructosa, respectivamente, mientras que la banda localizada en 1062 cm^{-1} se asigna a la vibración del enlace C-C de las unidades de glucosa. La región V, comprende una banda ancha con un

máximo en 3326 cm^{-1} y un hombro en 3556 cm^{-1} , correspondientes a la vibración del enlace O-H presente en las unidades de fructosa, y un segundo hombro más pequeño en 3372 cm^{-1} atribuido a la vibración del enlace O-H de las unidades de glucosa [132][133].

En cuanto al espectro de la parafina (Figura 3.2b), se registraron los picos en 2920 y 2850 cm^{-1} , atribuidos al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-H de los grupos metilenos, respectivamente, y los localizados en 1380 , 1460 y 719 cm^{-1} , los cuales se asignan a la flexión simétrica del enlace C-H de los metilos, deformación tipo tijera del enlace C-H de los grupos metilenos y flexión asimétrica del mismo enlace en los grupos CH_3 , y por último, al balanceo de la cadena $(\text{CH}_2)_n$ (con $n > 4$), respectivamente [134].

Por su parte, en el espectro correspondiente al PEG mostrado en la Figura 3.2c se registró una banda ancha en 3450 cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace O-H presente en los grupos -OH, junto a otra banda ubicada en 2890 cm^{-1} , la cual se asocia al estiramiento simétrico del enlace C-H en los grupos $-\text{CH}_2$, y un pico de muy baja intensidad localizado en 2745 cm^{-1} , el cual se puede asignar a un sobretono de deformación de la vibración de estiramiento del enlace C-H presente en los metilenos. Adicionalmente, se registraron dos picos de baja intensidad en 1967 y 1640 cm^{-1} atribuidos al estiramiento del enlace C-H y a la vibración de tipo tijera del enlace O-H, respectivamente. El pico intenso ubicado en 1470 cm^{-1} corresponde a la vibración tipo tijera en el plano del enlace C-H presente en los grupos $-\text{CH}_2$. El pico ubicado en 1365 cm^{-1} , el cual corresponde a la deformación del enlace C-H se presenta solapado al registrado en 1345 cm^{-1} , que se atribuye, junto con el pico ubicado en 1280 cm^{-1} , a la deformación en el plano del enlace O-H. Los picos ubicados en 1240 y 1100 cm^{-1} se asocian a vibraciones de estiramiento asimétrico C-O-C. Por último, los picos en 960 y 841 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del esqueleto de carbono [135].

Por último, en la Figura 3.2d, se presenta el espectro obtenido para la dextrina, el cual presenta las bandas características de las vibraciones asociadas al estiramiento de los enlaces O-H (3362 cm^{-1}), C-H (2927 cm^{-1}), C-O (1157 cm^{-1}) y C-O-C (1021 y 930 cm^{-1}) y a la flexión del enlace H-O-H (1640 cm^{-1}). Los picos ubicados entre 860 y 580 cm^{-1} se pueden atribuir a las vibraciones del esqueleto de carbono [136].

En la Figura 3.3, se muestran imágenes típicas de SEM de los porógenos estudiados.

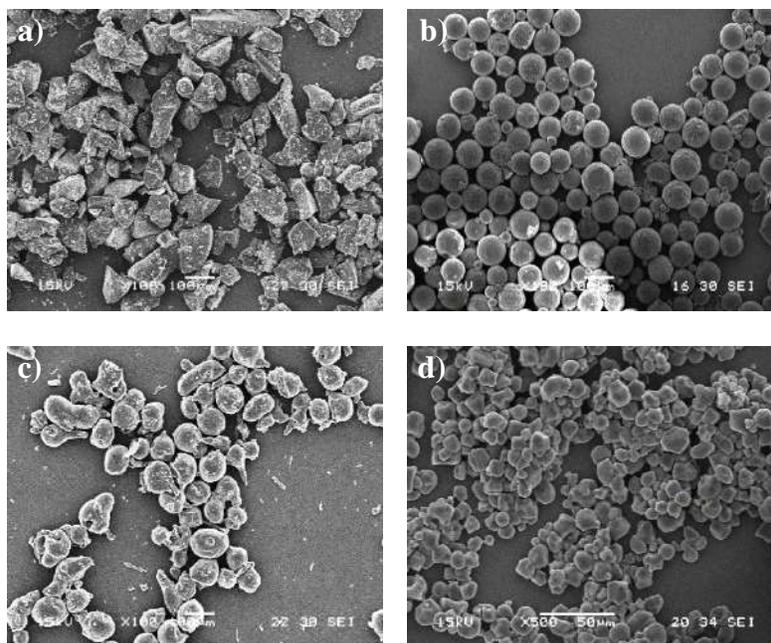


Figura 3.3. Imágenes de SEM de los porógenos estudiados: a) sacarosa, b) esferas de parafina, c) PEG y d) dextrina.

Las partículas de sacarosa (Figura 3.3a) presentaron una morfología prismática irregular con bordes facetados y mayoritariamente tamaños de $\sim 100\text{-}120\ \mu\text{m}$, mientras que las partículas de parafina (Figura 3.3b) preparadas presentaron una elevada esfericidad con diámetros de $\sim 100\ \mu\text{m}$. En cuanto al PEG (Figura 3.3c), se observaron partículas de $\sim 100\ \mu\text{m}$, muchas de ellas con una cierta esfericidad. Las partículas de dextrina presentaron una morfología equiaxial con algunos bordes facetados y tamaños entre 20 y $5\ \mu\text{m}$ (Figura 3.3d).

Las distribuciones granulométricas de los porógenos estudiados se presentan en la Figura 3.4. Para la sacarosa y la parafina, las distribuciones de tamaños de partículas se obtuvieron por difracción láser, mientras que las distribuciones de tamaños correspondientes a las partículas de PEG y dextrina, se determinaron por análisis de las imágenes de SEM. A partir de las curvas acumuladas obtenidas se determinaron los valores de los parámetros D_{50} , D_{10} y D_{90} , que son los diámetros de partícula para el 50, 10 y el 90 %, respectivamente, y del parámetro $W = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$, el cual se eligió para estimar el ancho de las distribuciones de tamaños de partículas.

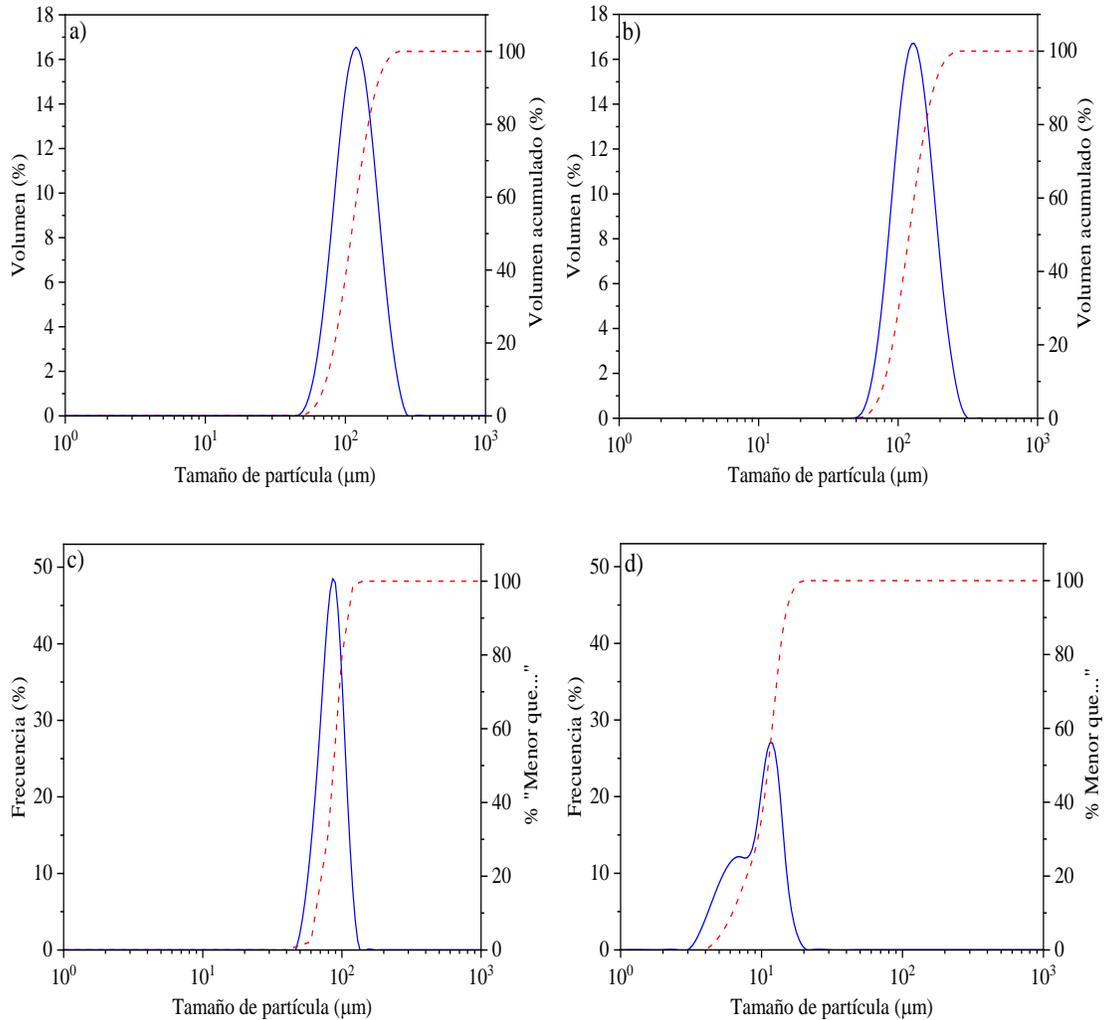


Figura 3.4. Distribuciones granulométricas de los porógenos estudiados:
a) sacarosa, b) parafina, c) PEG y d) dextrina.

Las distribuciones de tamaños de partículas de la sacarosa y la parafina (Figuras 3.4a y 3.4b, respectivamente) presentaron valores muy cercanos de tamaño medio ($D_{50sacarosa} = 110 \mu\text{m}$; $D_{50parafina} = 121 \mu\text{m}$) y de amplitud ($W_{sacarosa} = 0,84$; $W_{parafina} = 0,86$). Los pequeños valores de W determinados indican que ambas distribuciones pueden considerarse uniformes. De acuerdo a la distribución granulométrica determinada para la sacarosa, la cual comprende un rango de tamaños de partículas entre 50 y 300 μm , un cierto volumen de partículas presenta tamaños por debajo y por encima de los extremos correspondientes al corte granulométrico (entre 74 y 105 μm) considerado para su

acondicionamiento. La presencia de las partículas más finas que $74\ \mu\text{m}$ podría explicarse si se asume que, como consecuencia de la dispersión por ultrasonido a la que se somete la suspensión a ser analizada por difracción láser, se pudieron haber roto algunos aglomerados de las partículas más finas presentes en el polvo tamizado. Por su parte, la presencia de las partículas más gruesas que $105\ \mu\text{m}$ se puede atribuir al pasaje por el tamiz de las partículas más elongadas a través de su dimensión más pequeña.

Por su parte, la distribución granulométrica correspondiente al PEG presentó un tamaño medio (D_{50}) de $87\ \mu\text{m}$ y una de amplitud (W) igual a $0,53$, lo cual indica que resultó extremadamente angosta. En el caso de la dextrina, se determinó una distribución granulométrica bimodal formada por una fracción gruesa ($\sim 55\%$) con tamaños entre 8 y $20\ \mu\text{m}$ y una fracción de partículas más finas ($\sim 45\%$) cuyos tamaños resultaron $< 7\ \mu\text{m}$. Los valores del diámetro medio de partícula y ancho obtenidos para la distribución global de tamaños de partículas fueron $11\ \mu\text{m}$ y $0,84$, respectivamente.

Por último, en la Figura 3.5 se presenta el difractograma obtenido para el polvo de sacarosa, en el cual se determinaron los picos de difracción característicos de la sacarosa cristalina (JCPDS Ficha 24-1977).

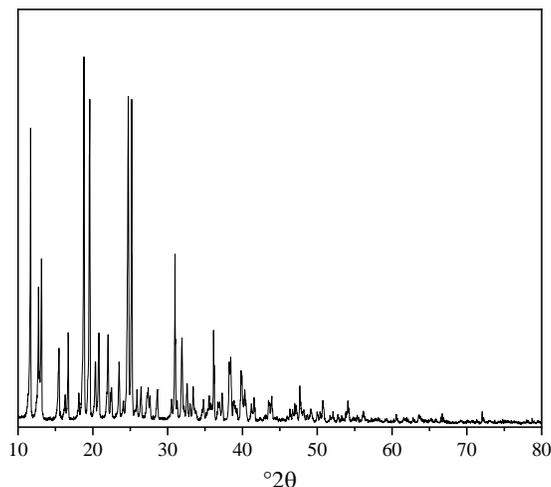


Figura 3.5. DRX del polvo de sacarosa.

3.3.3 Estudio de la degradación térmica del sólido obtenido a partir del proceso de entrecruzamiento

En la Figura 3.6 se presenta la curva termogravimétrica en atmósfera de N₂ correspondiente al MP-SSO entrecruzado. Como consecuencia del tratamiento térmico al que es sometido el polímero precerámico entrecruzado se produce su conversión a la fase inorgánica.

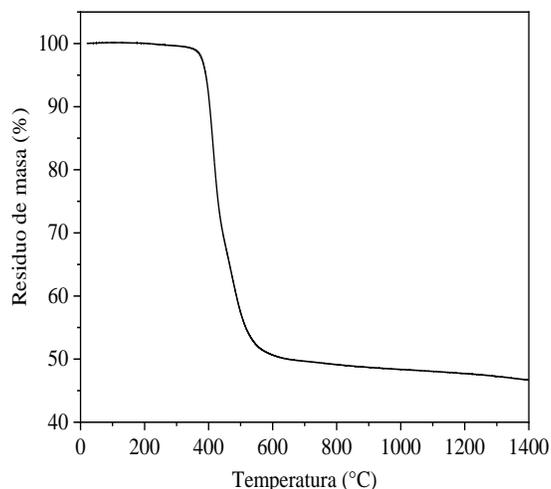


Figura 3.6. Curva termogravimétrica del MP-SSO entrecruzado en atmósfera de N₂.

De acuerdo a la curva obtenida, hasta 360 °C se registró una muy pequeña pérdida de masa (1 %) que se atribuye a la eliminación del agua que proviene principalmente de la condensación de los grupos silanoles residuales en el polímero precerámico entrecruzado. Entre esta temperatura y 550 °C, se determinó la mayor pérdida de masa (46,8 %), la cual se corresponde con la liberación de oligómeros de bajo peso molecular y grupos metacrilatos provenientes del MP-SSO. Por último, entre 550 y 1400 °C, se registró una pérdida de masa de 6,5 %, la cual se puede atribuir a la liberación de CO (principalmente, entre 550 y 650 °C), de varios hidrocarburos, en particular, metano (entre ~ 600 y 900 °C), debido a la ocurrencia de reacciones de escisión y redistribución de enlaces organometálicos (por ej. ruptura homolítica de enlaces Si-C, C-C y C-H), e hidrógeno (entre 650 y 1200 °C) [8][86][115] y de SiO (a partir de 1250 °C) asociado, particularmente, a la descomposición del oxocarburo de silicio amorfo formado a partir del polímero precerámico [106].

A partir de los resultados obtenidos se desprende que el polímero precerámico entrecruzado presenta un rendimiento cerámico (relación porcentual entre la masa de residuo cerámico y la masa del polímero precerámico) de 46,7 %. Es sabido que el grado de entrecruzamiento alcanzado en el polímero precerámico tiene una influencia directa en su rendimiento cerámico [8]. Así, el valor obtenido, el cual resulta un poco alejado de los valores más altos registrados (~ 70-85 %) para polímeros precerámicos de tipo polisiloxano altamente entrecruzados, se considera consistente con el hecho de que el polímero precerámico obtenido luego de la reacción de entrecruzamiento presenta grupos silanoles residuales que indican que el entrecruzamiento no ha sido completo (Capítulo 2, Figura 2.3) [2][123].

Teniendo en cuenta el rango de temperaturas de pirólisis utilizado (1000-1200°C) para la obtención de polvos prepirolizados [114][115] y el análisis de la curva termogravimétrica obtenida, junto con datos extraídos de la literatura [2][86][123], se seleccionaron la temperatura (900 °C) y el tiempo (2 h) de tratamiento para la obtención del material de relleno. Hasta la temperatura seleccionada ocurren la mayoría de las reacciones que involucra la transformación de un material híbrido a uno inorgánico y se registró casi la totalidad (96,2 %) de la pérdida de masa que ocurre hasta 1400 °C.

3.3.4 Caracterización del polvo a emplear como material de relleno

El polvo que se empleará como material de relleno, presentó una densidad picnométrica de $1,9 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$.

En la Figura 3.7 se presenta la distribución de tamaños de partículas del material de relleno preparado. El polvo presentó una distribución granulométrica mucho más amplia ($W = 2,39$) y un diámetro medio ($D_{50} = 28 \text{ }\mu\text{m}$) marcadamente menor que los valores determinados para los porógenos estudiados.

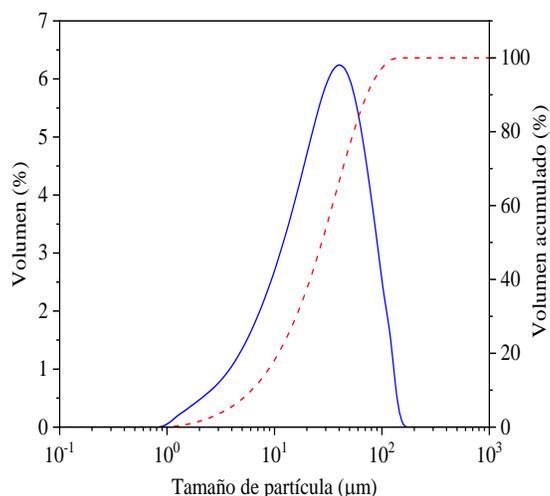


Figura 3.7. Distribución de tamaños de partículas del material de relleno.

En la figura se observa también la presencia de una pequeña cantidad ($\sim 10\%$ vol.) de partículas con tamaños mayores a $74\ \mu\text{m}$ (malla N° 200) que podría asociarse a la formación de aglomerados de las partículas más finas ($< 2\text{-}3\ \mu\text{m}$).

En la Figura 3.8 se presenta el espectro de ATR-FTIR obtenido del material de relleno. La banda ancha ubicada en $1030\ \text{cm}^{-1}$ se asoció al estiramiento/flexión del enlace Si-O-Si (superposición de los picos correspondientes a la vibración en $1100\text{-}1010\ \text{cm}^{-1}$) [137][138].

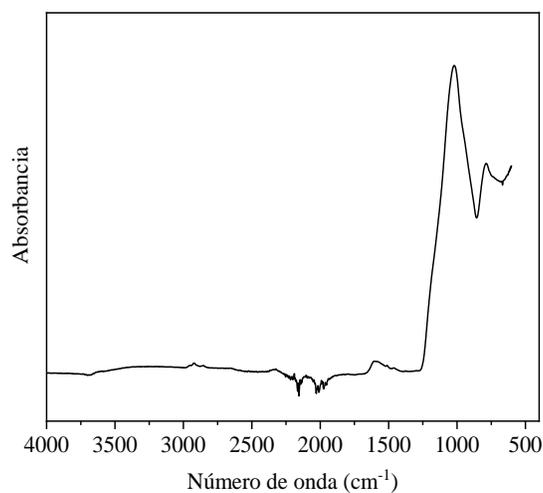


Figura 3.8. Espectro de ATR-FTIR del material de relleno.

Sumado a esto, se registraron, un pico en 790 cm^{-1} , el cual se asocia a vibraciones del enlace Si-C [139][140], y una banda de muy baja intensidad en 1620 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento y flexión asimétrica del doble enlace C=C del grupo metacriloxi.

En el diagrama de DRX (Figura 3.9) del material de relleno, se observó un pico ancho de baja intensidad (característico de un material amorfo) situado entre 13 y $40^\circ 2\theta$, que corresponde a la zona de los picos de difracción más intensos característicos de un material basado en SiOC, junto a otro de intensidad aún más baja entre 40 y $50^\circ 2\theta$ que se corresponde con la zona en la cual se ubica uno de los picos característicos del carbono libre de tipo grafito (el pico de difracción más intenso correspondiente al plano 002, el cual se ubica en $26,5^\circ 2\theta$, no se pudo identificar debido que se encuentra en el rango de los picos más intensos de un oxycarburo de silicio).

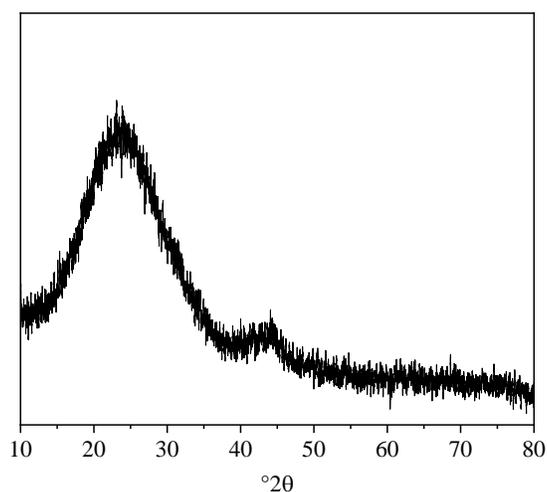


Figura 3.9. Diffractograma del material de relleno obtenido.

Por otro lado, la fase de carbono libre presente en el material pirolizado se evaluó por espectroscopia Raman. La fundamentación teórica y descripción de las características que pueden presentar los espectros obtenidos para el carbono libre que se forma durante la pirólisis se expondrá en el Capítulo 5.

En el espectro obtenido (Figura 3.10) se registraron las dos bandas principales características de los espectros de carbono desordenado: la banda D localizada en 1335 cm^{-1} , la cual está prohibida en una estructura perfecta de grafito, y la banda G, ubicada

en 1601 cm^{-1} , relacionada con el estiramiento en el plano de pares de átomos de carbono sp^2 . Adicionalmente, se observaron dos bandas solapadas de menor intensidad en 2680 cm^{-1} (banda 2D) y 2911 cm^{-1} (banda D+G), las cuales se asocian a carbonos con un cierto grado de desorden, una banda en 1528 cm^{-1} (banda D'') que se corresponde con la fracción de carbono amorfo del material y una última banda en 1240 cm^{-1} (banda T) que se atribuye a la presencia de enlaces C-C $\text{sp}^3\text{-sp}^2$ y dobles enlaces C-C, que indicarían que en el material de relleno, el carbono se encuentra en un estado con un cierto grado de desorden.

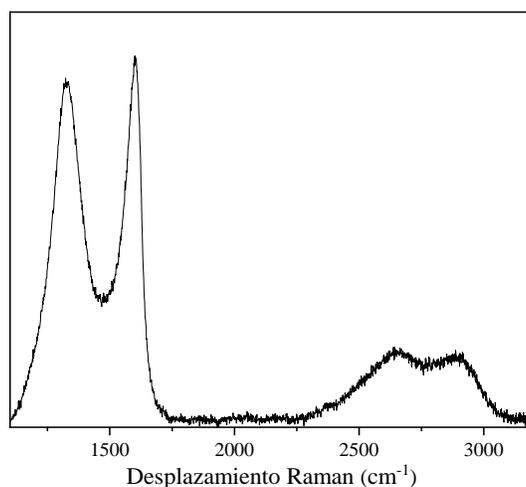


Figura 3.10. Espectro Raman del material de relleno.

Por último, en la Figura 3.11 se presenta una imagen de SEM del material de relleno preparado. En la imagen se observan partículas angulares de morfología irregular, con algunos bordes facetados y otros más redondeados junto a aglomerados formados por las partículas más finas.

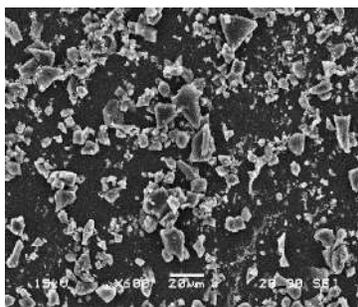


Figura 3.11. Imagen de SEM del polvo empleado como material de relleno.

Sumado a esto, por EDS se determinó que el polvo obtenido posee una composición química basada en Si (15,2 %), O (27,9 %) y C (~ 56,9 %), de manera que su fórmula química es $\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{3,7}$, con un contenido de carbono libre de 42,9 % peso. El hecho de haber obtenido para el material de relleno una relación O/Si mayor (1,8) que la esperada (1,5) para un oxocarburo de silicio ($\text{SiO}_{1,5}\text{C}_{0,25}$) derivado de un polisiloxano completamente condensado que no ha experimentado aún el reordenamiento de enlaces Si-O/Si-C, se puede explicar si se considera la presencia de los restos de grupos éster determinada a partir del análisis del espectro de ATR-FTIR (Figura 3.8). Por otro lado, teniendo en cuenta que el error en la determinación de átomos livianos por esta técnica es mayor que para aquéllos que poseen pesos atómicos más elevados, se estimó el contenido de carbono libre a partir de la cuantificación mediante LECO del carbono total liberado (23,13 % peso) cuando se somete la muestra a 1500 °C en atmósfera de oxígeno, y de la pérdida de masa (29,20 % peso) hasta 1200 °C, mediante análisis termogravimétrico en aire. El valor más alto determinado por ATG se atribuyó a la remoción de los grupos éster residuales por degradación oxidativa, no contemplada en la medición por LECO. Asumiendo que la pérdida de masa medida por LECO es $x\text{C}$ y la correspondiente al ATG se debe a $\text{SiO}_{1,5}\text{C}_{0,25} + x\text{C} + y\text{O}$, y considerando la diferencia (~ 6 %) entre ambas técnicas, se obtuvo a partir de $(x\text{C} + y\text{O})/m_{\text{inicial}} = 6\%$ y $x\text{C}/m_{\text{inicial}} = 23,13\%$, la siguiente fórmula química para el material de relleno: $\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{1,75}$, la cual expresa un contenido de carbono libre (25,45 % peso) menor que el determinado por EDS; siendo semejante la cantidad de oxígeno obtenida por EDS y por ATG/LECO. El menor valor obtenido por LECO estaría indicando que una fracción del carbono formado no fue removida de la matriz amorfa. Se ha reportado que cuando el carbono se encuentra embebido en una fase continua de oxocarburo de silicio no resulta fácilmente oxidado durante la pirólisis del material híbrido a 1200 °C [141] y que la formación de una capa de sílice sobre la superficie del oxocarburo de silicio impide que ocurra una rápida oxidación [142]. Así, sobre la base de lo mencionado, y considerando, además, que las partículas de relleno no poseen porosidad abierta que posibilite el contacto entre el carbono y el oxígeno, se puede explicar el valor más bajo de carbono total obtenido por LECO. A partir del análisis expuesto, se consideró que el material de relleno podría poseer entre ~ 26 y 43 % peso de carbono libre.

Ambas composiciones determinadas para el material de relleno ($\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{3,7}$ y $\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{1,75}$) se pueden ubicar en el diagrama composicional ternario SiOC (Figura 3.12), el cual se

presenta como una herramienta útil que posibilita la descripción de los distintos oxycarburos de silicio. Este diagrama se puede dividir en regiones composicionales que tienen en cuenta cuáles son los elementos que están presentes en exceso respecto de las composiciones estequiométricas. La región denominada *exceso de oxígeno* es termodinámicamente inestable y los materiales cuyas composiciones se ubican en la región llamada *exceso de silicio* resultan muy raros. Las verdaderas composiciones de una fase de oxycarburo de silicio, las cuales pueden describirse mediante la siguiente fórmula estequiométrica: $\text{SiO}_x\text{C}_{(1-x/2)}$ ($0 < x < 2$), se encuentran sobre la línea que conecta los compuestos SiO_2 y SiC provenientes de los diagramas binarios silicio-oxígeno y silicio-carbono, respectivamente; sin embargo, lo más habitual es hallar materiales que son mezclas de SiOC y C en la región rotulada *exceso de carbono*. Estos dos últimos tipos de materiales (SiOC puros y composiciones con exceso de C) son los que generalmente se denominan oxycarburos de silicio [143]. En particular, para el caso de un silsesquioxano, las composiciones de los materiales de SiOC que pueden obtenerse sólo pueden ubicarse sobre la línea punteada indicada en el diagrama (Figura 3.12), ya que la relación O/Si es igual a 1,5. En el caso del material de relleno, el desplazamiento de su composición de la línea punteada se explica considerando los grupos metacrilato de la cadena orgánica que incrementarían, en particular, la proporción de oxígeno, aunque no debe dejar de mencionarse la presencia de grupos silanoles residuales.

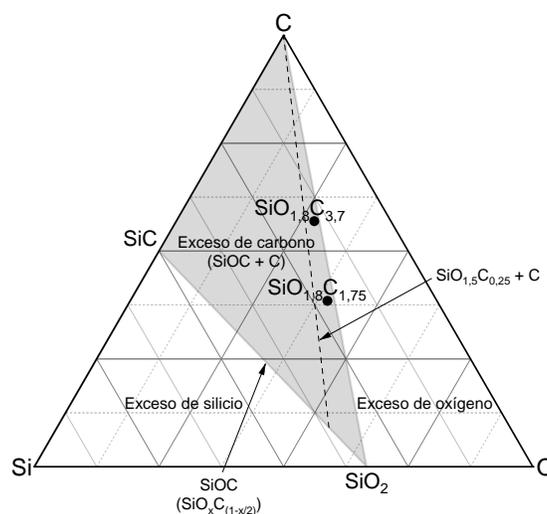


Figura 3.12. Diagrama composicional ternario SiOC.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se abordó la selección, el acondicionamiento granulométrico y la caracterización fisicoquímica de cuatro porógenos (partículas de sacarosa, polietilenglicol en polvo, dextrina y microesferas de parafina), cuyo uso en el desarrollo de cuerpos cerámicos porosos en 'bulk' por consolidación directa de polímeros precerámicos resulta inédito, y de un polvo prepirolizado como material de relleno. Diferentes combinaciones de porógeno/material de relleno hasta el presente no evaluadas, se emplearán en el procesamiento por la vía directa de los cuerpos cerámicos porosos a partir del polímero precerámico líquido sintetizado con el fin de retener la integridad estructural de las piezas luego de la pirólisis y desarrollar una porosidad controlada.

Para la selección de la temperatura (900 °C) y el tiempo (2 h) de tratamiento empleados en la preparación del material de relleno se tuvo en cuenta, principalmente, el rango de temperaturas de pirólisis utilizado (1000-1200 °C) para la obtención de polvos prepirolizados y el análisis de la curva termogravimétrica obtenida en N₂ hasta 1400 °C, a partir del cual se determinó que: (a) el polímero precerámico entrecruzado térmicamente en presencia de la amina presentó un rendimiento cerámico de 46,7 %, y (b) hasta 900 °C se registra el 96,2 % de la pérdida de masa debido a la ocurrencia de la mayoría de las reacciones que involucra la transformación de un material híbrido a uno inorgánico.

El acondicionamiento granulométrico al que fueron sometidos los polvos de sacarosa (molienda, desaglomeración y tamizado por mallas N° 200 y 140) y de polietilenglicol (tamizado empleando las mismas mallas para obtener el mismo corte granulométrico que en el caso de sacarosa) se diseñó con la premisa de favorecer la generación de poros con tamaños inferiores a 200 µm. La granulometría del material de relleno se acondicionó por molienda (molino planetario a 1020 rpm, 30 min) y tamizado por malla N° 200 para obtener la fracción granulométrica < 74 µm, previamente elegida a partir de la valuación del desempeño de un corte más grueso.

A partir del análisis de los principales resultados obtenidos con respecto a la caracterización fisicoquímica de estos materiales (porógenos y polvo prepirolizado), se concluye que:

✓ Agentes porógenos

– Los cuatro porógenos seleccionados registraron pérdidas de masa en aire hasta 300 °C superiores (> 50 % en masa) a la que presentó el sólido obtenido a partir de la reacción de entrecruzamiento térmico en presencia de la amina hasta la misma temperatura (16,3 % en masa), de manera que se asumió que estos porógenos podrían desempeñarse como agentes formadores de poros en el procesamiento de cuerpos cerámicos tridimensionales empleando el polímero precerámico sintetizado. El MP-SSO entrecruzado térmicamente con amina presentó la máxima pérdida de masa entre ~ 300 y 500 °C y una pérdida de masa total de 71,7 % hasta 670 °C, dejando un residuo de 28,3 %.

La degradación térmica de las partículas de sacarosa ocurrió en cuatro etapas (210-236 °C: 17,4 %; 236-300 °C: 31,2 %; 300-460 °C: 29,5 % y 460-535 °C: 21,1 %), obteniéndose un residuo másico (coque y cenizas) de 0,45 %. En el caso del PEG y la parafina, la descomposición térmica comenzó en 160 y 170 °C, respectivamente, registrándose la mayor pérdida de masa entre 210 y 280 °C (74,8 %) para el PEG, y entre 230 y 310 °C (76,9 %) para la parafina, y un residuo másico menor a 1 % para ambos porógenos. La dextrina presentó una descomposición térmica en tres etapas (35-135 °C: 9,4 %; 240-305 °C: 47,7 % y 350-500 °C: 26,6 %) sin pérdidas de masa adicionales desde la máxima temperatura de la tercera etapa hasta la máxima temperatura registrada (1000 °C) y un residuo másico menor al 1 %.

– Los valores de las densidades determinadas para la sacarosa ($1,60 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$) y las esferas de parafina ($0,79 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$) se ubicaron en el rango de los valores reportados para estos materiales.

– Los porógenos estudiados presentaron espectros de ATR-FTIR que se caracterizaron por la presencia de las bandas típicas de las diferentes vibraciones correspondientes a los enlaces presentes en cada material.

– Las distribuciones de tamaños de partículas de la sacarosa, las cuales presentaron una morfología prismática irregular con bordes facetados, y de las esferas de parafina, se caracterizaron por poseer valores muy cercanos de tamaño medio ($D_{50\text{sacarosa}} = 110 \text{ }\mu\text{m}$; $D_{50\text{parafina}} = 121 \text{ }\mu\text{m}$) y de amplitud ($W_{\text{sacarosa}} = 0,84$; $W_{\text{parafina}} = 0,86$), mientras que la

distribución granulométrica del PEG resultó mucho más angosta y presentó un tamaño medio menor ($D_{50} = 87 \mu\text{m}$). En el caso de la dextrina, cuyas partículas presentaron una morfología equiaxial con bordes facetados, la distribución granulométrica fue bimodal (fracción gruesa $\sim 55 \%$: $8\text{-}20 \mu\text{m}$; fracción fina $\sim 45 \%$: $< 7 \mu\text{m}$).

✓ Material de relleno

– El polvo prepirolizado a emplear como material de relleno presentó una densidad picnométrica de $1,9 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ y una distribución granulométrica que resultó mucho más amplia ($W = 2,39$) y con un diámetro medio ($D_{50} = 28 \mu\text{m}$) mucho menor que los valores determinados para los porógenos estudiados. Además, se determinó la presencia de partículas con tamaños mayores a $74 \mu\text{m}$ ($\sim 10 \%$ vol.) que se atribuyó a la formación de aglomerados de las partículas más finas. Las partículas resultaron angulares de morfología irregular con algunos bordes facetados y otros más redondeados.

– En el espectro de ATR-FTIR se determinó la presencia de enlaces Si-O-Si (banda ancha en 1030 cm^{-1}), Si-C (pico en 790 cm^{-1}) y C=C del grupo metacriloxi (banda de muy baja intensidad en 1620 cm^{-1}).

– En el difractograma obtenido se registró un pico ancho de baja intensidad entre 13 y $40^\circ 2\theta$, característico de un material amorfo basado en SiOC, y otro de intensidad aún más baja entre 40 y $50^\circ 2\theta$ que se corresponde con la zona en la cual se ubica uno de los picos característicos del carbono libre de tipo grafito.

– La presencia de las bandas D y G en el espectro Raman obtenido, características de los espectros de carbono desordenado, y de las bandas 2D, D+G, D' y T, indicó que el carbono libre en el material de relleno se encuentra en un estado con un cierto grado de desorden.

– De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de la cuantificación mediante ATG/LECO y por EDS (técnica que permitió determinar que la composición química del material de relleno está basada en Si, O y C), se consideró que el polvo prepirolizado posee entre ~ 26 y 43% peso de carbono libre, respectivamente, siendo entonces las correspondientes fórmulas químicas: $\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{1,75}$ y $\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{3,7}$.

CAPÍTULO 4:
CONFORMADO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CUERPOS HÍBRIDOS

4.1 Introducción

En el contexto de la novedosa, aunque poco estudiada, ruta de procesamiento de materiales cerámicos derivados de polímeros (PDCs) que involucra la consolidación directa de un polímero precerámico líquido a partir de la reacción entrecruzamiento, y su posterior pirólisis, el estudio del uso combinado de agentes porógenos y de un material de relleno inerte con el fin de obtener cuerpos cerámicos en 'bulk', como el propuesto en este trabajo de Tesis, se presenta como un primer abordaje inédito, ya que hasta el presente, sólo se ha reportado, en unos pocos trabajos, el uso de porógenos y relleno reactivo junto con polímeros precerámicos sólidos [81][97][103][144]. Tal como se mencionó en el Capítulo 3, la propuesta de usar en conjunto, un porógeno y un material de relleno, tiene como objetivo solucionar las cuestiones claves por las que resulta inviable la conversión directa de un cuerpo híbrido tridimensional a uno cerámico; estas son, el desarrollo incontrolable de porosidad, la elevada contracción que experimenta el cuerpo y la formación de fisuras. Así, se espera que, el porógeno genere canales en la pieza por donde puedan escapar los gases liberados durante la pirólisis, y que el relleno permita disminuir la contracción volumétrica y aumentar la cantidad de componente inorgánico en la pieza final luego de la transformación polímero-cerámico [1].

De acuerdo a los trabajos que han sido publicados, al emplear polímeros precerámicos sólidos, junto con agentes porógenos [5][55][77][87][81][83][145] y/o material de relleno [81][97][103][144], el conformado de los cuerpos fue llevado a cabo, en general, por técnicas de compactación como prensado uniaxial, tanto a temperatura ambiente como en caliente, las cuales limitan la geometría de las piezas. En muchos de estos estudios, se han empleado mezclas de polisiloxanos sólidos, microsferas expandibles [144] o microperlas de PMMA [55][77][87][81][83][97][103] como agente porógeno, y algún polvo reactivo (Al_2O_3 , talco, CaO, MgO) [81][97][103][144] como material de relleno, preparadas por vía seca, húmeda (por ejemplo en etanol o isopropanol) [81][97][103] o en caliente [77]. Una vez obtenidos los compactos, se ha indicado la relevancia de tratarlos térmicamente en aire con el objetivo de promover la reacción de entrecruzamiento del polímero precerámico. De esa manera, se permite que la estructura porosa formada se mantenga durante el tratamiento térmico de pirólisis, en el cual ocurre, la descomposición del porógeno, la conversión polímero-cerámico, y en el caso de emplear algún relleno reactivo, la reacción entre este y la

SiO₂ que deriva del polímero precerámico basado en Si. Si bien, en general, los cuerpos obtenidos luego del proceso de entrecruzamiento, son directamente pirolizados a elevadas temperaturas, en algunos trabajos se incluye, además, tal como se mencionó en el Capítulo 3, una etapa de calcinación a menor temperatura con el fin de controlar la remoción por degradación oxidativa del agente porógeno empleado [77][87][81][83]. A pesar de la importancia que tiene el control de esta etapa para minimizar la formación de fisuras durante la pirólisis, en general, en un escaso número de trabajos se ha abordado el estudio de este proceso y la caracterización de los cuerpos calcinados obtenidos [87][83].

Por su parte, el uso de polímeros precerámicos líquidos, incluso con agentes porógenos y material de relleno, permite ampliar el espectro de métodos que pueden ser utilizados para el conformado a la vez que brinda la posibilidad de obtener cuerpos con geometrías más complejas. De este modo, no sólo se pueden obtener cuerpos a través de un proceso de colaje, habitualmente empleado en el campo de los cerámicos, sino también, haciendo uso de técnicas de conformado convencionales de materiales poliméricos. Así, el empleo de polímeros precerámicos líquidos otorga mayor flexibilidad durante el procesamiento y menores requerimientos de temperatura durante la etapa de consolidación [53][70][71]. En este contexto, los procesos de colaje y de entrecruzamiento controlan no sólo la calidad de la unión del cuerpo híbrido consolidado, sino también, en parte, la del cuerpo cerámico. A través de la optimización de la relación de mezclado de los componentes y la metodología experimental que permita alcanzar una dispersión homogénea de las partículas en el polímero precerámico [76][77], y de las condiciones de entrecruzamiento, se han obtenido cuerpos en 'bulk' con dimensiones relativamente grandes [70].

Hasta el presente, no se ha reportado el empleo de polímeros precerámicos líquidos con un agente porógeno y algún material de relleno, en forma conjunta. Sin embargo, se ha abordado, aunque en muy pocos trabajos, el estudio de sistemas en los que se utilizan polímeros precerámicos líquidos con uno u otro agente [71][80][85][86][90][93].

Así, en el primer grupo, se destacan los trabajos de Konneger et al. [71][85] y Cerný et al. [90], en los cuales se presenta el desarrollo de cuerpos cerámicos porosos a partir de la consolidación directa a temperatura de polisilazano y polisiloxanos con microperlas o polvo fino de polietileno de ultra-alto peso molecular (20-40 % vol., 10-30 µm), o gránulos

de almidón de maíz (5-15 % peso, 11 μm), y posterior, tratamiento de pirólisis en atmósfera controlada con el fin de promover la eliminación del porógeno y la conversión a la fase cerámica. A pesar de que la eliminación del porógeno por degradación térmica se puede también llevar a cabo, al igual que en el caso de emplear polímeros precerámicos sólidos, por calentamiento en atmósfera de aire o inerte (lo cual depende del tipo de porógeno o polímero precerámico empleados) a una temperatura tal que la descomposición del polímero sea mínima, lo que favorecería la liberación controlada de gases y reduciría la posible formación de fisuras, no se ha reportado en la literatura, en el contexto de la ruta de consolidación directa, esta metodología de remoción del porógeno. A partir de los estudios llevados a cabo por estos autores, se destaca la importancia de controlar la temperatura y la velocidad de calentamiento empleada durante el proceso de entrecruzamiento debido a que es esencial para suprimir la formación de grietas en el cuerpo en 'bulk', durante la pirólisis. Si la reacción de entrecruzamiento resulta más completa, el cuerpo presenta una mayor resistencia mecánica, aunque esto también conduce a un aumento de la fragilidad del material, promoviendo así la formación de grietas secundarias y defectos superficiales. Además, puede ocurrir la formación de burbujas debido a la evaporación del polímero líquido, cuya extensión es determinada por la temperatura a la cual se lleva a cabo el entrecruzamiento, la presión del ambiente y la viscosidad del polímero [72]. También debe tenerse en cuenta que los esfuerzos creados durante la reacción entrecruzamiento como consecuencia de diferencias en los coeficientes de expansión entre el polímero precerámico y el agente porógeno, son otra de las causas por las que se pueden formar grietas en el cuerpo consolidado [71][85]. Por otro lado, es conveniente evaluar la incidencia del tipo de porógeno y las cantidades incorporadas, en el grado de avance de la reacción de entrecruzamiento, y el volumen y características de la porosidad desarrollada [90].

Con respecto a los estudios reportados sobre el desarrollo de cuerpos porosos en 'bulk', por consolidación directa de sistemas basados en polímeros precerámicos líquidos y material de relleno, los mismos se circunscriben sólo a dos artículos [113][117], en los cuales se consolidaron cuerpos a partir de mezclas de polisiloxanos y agregado de cantidades variadas (10-40 % peso) de distintos rellenos inertes (nanopartículas de SiO_2 [113] o polvo micrométrico de SiC [117]), y pirolizaron a elevadas temperaturas para obtener cuerpos porosos basados en SiOC. La presencia del relleno permitió reducir la contracción

volumétrica de los cuerpos y evitó la formación de fisuras superficiales visibles, tal como era esperado. Sin embargo, se desprende de uno de los artículos mencionados [117], la relevancia de estudiar los posibles efectos de la presencia del relleno, en el proceso de entrecruzamiento del polímero precerámico. En este sentido, Chen et al. [117], determinaron que, en las condiciones en las que trabajaron, el polímero precerámico entrecruzó con la superficie oxidada (SiO_2) de las partículas de relleno, lo cual derivó en un incremento del rendimiento cerámico.

Sumado a lo anteriormente mencionado, el procesamiento de materiales cerámicos derivados de polímeros (PDCs) que involucra la consolidación directa a partir de la reacción entrecruzamiento, tanto de sistemas basados en un polímero precerámico líquido o formulados con agregado de agentes porógenos o material de relleno, como de aquéllos como los que se propone estudiar en este trabajo de Tesis, demanda la caracterización del comportamiento reológico durante la transición líquido-sólido. El control y predicción de las propiedades reológicas en esta etapa del procesamiento es sumamente importante para establecer la calidad final del producto cerámico [59]. La variación de la elasticidad y viscosidad de los sistemas compuestos con la temperatura y el tiempo durante el proceso de consolidación asociado a la reacción de entrecruzamiento, influencia las propiedades del cuerpo consolidado, además de las del material cerámico final. Es sabido que, desde un punto vista reológico, la resistencia de la red formada durante el proceso de entrecruzamiento es caracterizada por la magnitud de los módulos dinámicos. De esta manera, el estudio del comportamiento al flujo y de las propiedades viscoelásticas del sistema de partida, en relación con las variables críticas que controlan esta etapa, y con la presencia del agente porógeno y/o material de relleno, resulta relevante para alcanzar la optimización del desarrollo de cuerpos híbridos en 'bulk' sin defectos [58][146].

No se dispone de información reportada en la literatura sobre el comportamiento reológico de sistemas basados en polímeros precerámicos líquidos con agregado de porógeno y/o relleno. El escaso número de artículos publicados se refieren a estudios reológicos llevados a cabo con polímeros precerámicos sólidos fundidos a los que se ha incorporado un material de relleno (13-25 % de un polvo de MoSi_2 con 2 μm de tamaño medio [58] o 10 % vol. de un polvo prepirolizado de 9,1 μm [147]) o un porógeno (gránulos de almidón [90]), y a otro, en el que tanto el polímero precerámico como el agente porógeno (2-50 % peso de partículas de

polietileno de baja densidad) [99] son fundidos. Si bien no se cuenta con un volumen considerable de resultados, los estudios publicados indican que la presencia del relleno puede o no modificar las propiedades reológicas del sistema. Balan y Riedel [58], evaluaron el proceso de entrecruzamiento de diferentes mezclas mediante la respuesta de los módulos dinámicos (G' y G'') en función del tiempo y la temperatura, analizando la incidencia de diferentes cantidades de relleno y velocidades de calentamiento, entre otras variables. A partir de estos ensayos, cuantificaron la evolución de la resistencia de la red formada durante el proceso de entrecruzamiento y establecieron que el material de relleno, y más aún al incrementar su concentración, aumenta la velocidad de proceso de entrecruzamiento. Tian y Ma [147], estudiaron la variación de la viscosidad del polímero precerámico, con y sin agregado de relleno, en función de la temperatura, y determinaron que la presencia del polvo prepirolizado (material de relleno) no afectó la temperatura de 'onset' de entrecruzamiento, aunque se registraron mayores viscosidades al aumentar más la temperatura en acuerdo con el progreso del grado de entrecruzamiento. Finalmente, Cerný et al. [90] determinaron que la presencia de los gránulos de almidón retrasa el inicio la reacción de policondensación del polímero precerámico.

4.2 Parte experimental

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir: (a) del diseño de los sistemas polímero precerámico/porógeno y polímero precerámico/porógeno/relleno y evaluación de las mezclas preparadas en condiciones experimentales previamente determinadas, (b) del estudio de las etapas de consolidación directa de las mezclas previamente seleccionadas y calcinación de los cuerpos híbridos para la remoción de los porógenos, y (c) de la caracterización de los cuerpos híbridos porosos obtenidos. Como agentes porógenos se emplearon los polvos acondicionados granulométricamente de sacarosa, PEG, dextrina y las esferas de parafina, como agentes porógenos, y el polvo obtenido por pirólisis del polímero precerámico y acondicionado, como material de relleno.

4.2.1 Diseño y preparación de los sistemas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno

La elección de las cantidades de porógeno (20, 30 y 40 % vol.) que se incorporarán al polímero precerámico sintetizado se sustentó sobre la premisa de obtener cuerpos híbridos con diferentes porcentajes de porosidad total, principalmente interconectada. Para ello se consideró en conjunto la información reportada en la literatura para sistemas constituidos por polímeros precerámicos líquidos y agentes porógenos orgánicos (partículas sólidas con tamaños en el rango micro) del tipo de los que se emplean en este trabajo de Tesis [71][85], y resultados preliminares obtenidos a partir de la calcinación de cuerpos híbridos para la remoción de sacarosa (se determinó que un porcentaje inferior al 20 % vol. no evita la formación de fisuras durante el tratamiento térmico). Además, se tuvo en cuenta que, al aumentar la cantidad de porógeno, se incrementa tanto el grado de interconexión entre las partículas como la cantidad de puntos de discontinuidad en la matriz polimérica. El primer efecto mencionado facilitaría la eliminación de los gases generados durante la calcinación, mientras que el segundo, dificultaría el avance de la reacción de entrecruzamiento del polímero precerámico.

En una primera etapa, con el objetivo de evaluar el desempeño de los porógenos en el mezclado con el MP-SSO sintetizado, se prepararon mezclas del polímero precerámico con agregado de la mínima (20 % vol.) y máxima (40 % vol.) cantidad considerada de cada

porógeno. Para la preparación de las correspondientes mezclas (MP-SSO/porógeno) se empleó un mezclador de paletas de alta intensidad (Cole Palmer Stir-Pak, Estados Unidos) y una baja velocidad de rotación (100 rpm) para minimizar la formación de burbujas. Posteriormente al mezclado de los componentes, las mezclas se desairearon bajo vacío durante 10 min a fin de remover las burbujas que se pudieron haber formado durante el mezclado. A partir de los resultados obtenidos, se decidió continuar el trabajo de Tesis empleando como porógenos, las partículas de sacarosa y las esferas de parafina, previamente acondicionadas.

Para la elección de las cantidades de polvo prepirolizado (10 y 20 % vol.) que se empleará en la formulación de los sistemas constituidos por el polímero precerámico, uno de los porógenos seleccionados (20-40 % vol. de sacarosa o parafina) y el material de relleno, se tuvo en cuenta, en principio, la información reportada en la literatura para sistemas constituidos por polímeros precerámicos líquidos y un relleno inerte en polvo [113][117], ya que no se dispone en la literatura de datos correspondientes a sistemas del tipo del estudiado en este trabajo (polímero precerámico líquido y un polvo prepirolizado como material de relleno) y pruebas preliminares llevadas a cabo sobre el desempeño de los componentes (porógeno y relleno) en el mezclado con el MP-SSO. A su vez, las características que presentaron los cuerpos híbridos porosos obtenidos luego del tratamiento de calcinación realizado sobre los cuerpos preparados con sacarosa y parafina determinaron que los sistemas MP-SSO/porógeno/relleno, formulados con 20 % vol. de porógeno, no fuesen considerados. Así, se trabajó con las mezclas constituidas por el MP-SSO/porógeno (30 y 40 % vol.) y agregado de material de relleno (10 y 20 % vol.). Las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno se prepararon incorporando, en primer lugar, el agente porógeno, y luego el material de relleno. El mezclado de los dos componentes se realizó empleando las condiciones experimentales y metodología mencionadas para la preparación de las mezclas con porógeno, excepto que, a partir de la evaluación del comportamiento al mezclado de los dos componentes juntos, se estableció la necesidad de incorporar solvente a las mezclas.

En la Tabla 4.1 se presentan las composiciones de los sistemas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno formulados.

Tabla 4.1. Composiciones de los sistemas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno.

Sistemas	Porógeno		Relleno		Nomenclatura
	% vol.	% peso	% vol.	% peso	
MP-SSO/sacarosa	20	25,2	0	0	S20
	30	36,6	0	0	S30
	40	47,3	0	0	S40
MP-SSO/parafina	20	14,2	0	0	P20
	30	22,1	0	0	P30
	40	30,7	0	0	P40
MP-SSO/sacarosa/relleno	30	33,0	20	26,0	S30R20
	40	44,9	10	13,3	S40R10
MP-SSO/parafina/relleno	30	19,6	20	31,3	P30R20
	40	28,7	10	17,2	P40R10

4.2.2 Evaluación del comportamiento reológico de los sistemas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno

A partir de la realización de ensayos reológicos en condiciones rotacionales se evaluaron las propiedades de flujo a 20 °C (curvas de η vs. $\dot{\gamma}$) de los sistemas MP-SSO/sacarosa (S20, S30 y S40) y MP-SSO/parafina (P20, P30 y P40) empleando el mismo equipo y las condiciones experimentales que se utilizaron para el estudio de las propiedades de flujo del MP-SSO sintetizado (punto 1.2, Capítulo 1). Sin embargo, durante los ensayos rotacionales llevados a cabo para evaluar el comportamiento al flujo de los sistemas MP-SSO/porógeno/relleno, se presentaron dificultades asociadas a la naturaleza del fluido y a la existencia de discontinuidades en el perfil de flujo de corte. Así, resultó evidente la expulsión de material fuera de la región comprendida entre los platos de medición que se asoció a la ocurrencia de la migración radial de fluido por fuerzas centrífugas, la cual se da para un valor crítico de velocidad de deformación que depende inversamente de la densidad del fluido (los sistemas con material de relleno, además de porógeno, poseen mayores densidades, y en consecuencia, un menor valor crítico de velocidad de deformación) [148]. Asimismo, no se puede descartar la ocurrencia de deslizamiento en la pared asociado al

desarrollo de un área en las proximidades de la superficie del plato que posee una concentración menor de partículas (depleción en la pared; normalmente, el tamaño de esta capa es al menos del orden del radio de las partículas), y, por ende, presenta una viscosidad mucho menor, que en el seno del material. Como consecuencia de esto, se genera a través del espacio de medición un gradiente de corte discontinuo (más alto en la cercanía de la superficie del plato, rica en solvente, y más bajo en el volumen). Visto macroscópicamente, no hay adhesión a la pared; por lo tanto, no se pueden determinar las propiedades reológicas absolutas [149].

Adicionalmente, con el objetivo de evaluar la influencia de las partículas de porógeno, y de éstas junto con el material de relleno, en el proceso de entrecruzamiento (cinética y características del gel) del MP-SSO con amina, se estudió el comportamiento reológico en condiciones oscilatorias de los sistemas polímero precerámico/porógeno (20-40 % vol.) y polímero precerámico/porógeno con agregado de la máxima proporción considerada de material de relleno (S30R20 y P30R20). Las mezclas a estudiar se prepararon usando las condiciones experimentales y metodología mencionadas previamente; luego, se adicionó, como catalizador básico, 10 % vol. de TETA (el porcentaje de amina incorporado se calculó en relación al volumen total de polímero precerámico), y se homogeneizó con los otros componentes, empleando un mezclador de paletas a 100 rpm durante 10 min. A partir de los ensayos reológicos dinámicos llevados a cabo empleando las distintas mezclas se obtuvieron las correspondientes curvas de G' y G'' en función del tiempo a 20 °C. Al igual que en el caso del polímero precerámico, se consideró que el tiempo de gel de los sistemas con porógeno y con porógeno y relleno corresponde al punto de cruce entre las curvas de G' y G'' . La influencia de la temperatura sobre el tiempo de gel de los sistemas con sacarosa se estimó por cálculo a partir de considerar una dependencia exponencial con la temperatura. Las condiciones experimentales empleadas ($\gamma = 0,2$ % y $\omega = 0,5$ rad/s) para estos ensayos se determinaron teniendo en cuenta los ensayos diseñados para el polímero precerámico (Capítulos 1 y 2).

4.2.3 Consolidación directa de las mezclas y caracterización de los cuerpos híbridos obtenidos

En una primera etapa, se abordó el estudio de la consolidación directa de las mezclas preparadas del polímero precerámico con el agregado de 20, 30 y 40 % vol. de cada uno de los porógenos seleccionados (partículas de sacarosa y esferas de parafina) y de 10 % vol. del catalizador (TETA) con el objetivo de obtener cuerpos híbridos en forma de discos. Para ello, las mezclas preparadas empleando la metodología y condiciones experimentales detalladas (punto 4.2.1), se vertieron en los moldes de poliacetal (3,2 cm de diámetro y 3 cm de altura) que se utilizaron para el estudio del proceso de entrecruzamiento del MP-SSO y se consolidaron en condiciones de temperatura y tiempo que dependieron del porógeno empleado. Así, las mezclas con sacarosa se consolidaron en una estufa eléctrica a 60 °C, 1,5 h y a 20 °C, 24 h, mientras que las preparadas con parafina, sólo se trataron a 20 °C durante el mismo tiempo (24 h).

En una segunda etapa, se estudió la consolidación de las mezclas preparadas (S30R20, S40R10, P30R20 y P40R10) con el polímero precerámico, y agregado en forma secuencial de porógeno, solvente (se empleó 33,3 % vol. de alcohol isopropílico anhidro en los sistemas con sacarosa/relleno y 20 % vol. de etanol absoluto en los sistemas con parafina), material de relleno y 10 % vol. del catalizador (TETA), para obtener cuerpos híbridos, también en forma de discos. Así, las mezclas preparadas empleando la metodología y las condiciones experimentales mencionadas (punto 4.2.1), se vertieron en moldes de poliacetal para su consolidación, la cual se llevó a cabo a 20 °C durante 24 h en estufa eléctrica. Las condiciones de temperatura y tiempo empleadas para la consolidación de los cuerpos híbridos, se determinaron teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de los ensayos reológicos oscilatorios. Particularmente, en el caso de los cuerpos híbridos obtenidos a partir de las mezclas con porógeno y relleno, se tuvieron en cuenta, además, los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los cuerpos preparados con porógeno.

La caracterización de los cuerpos híbridos obtenidos se realizó por inspección visual y microscopía óptica (Lupa estereoscópica, Zeiss, Alemania).

4.2.4 Estudio del proceso de calcinación y caracterización de los cuerpos híbridos porosos

En primer lugar, se abordó el estudio de la remoción de los agentes porógenos (sacarosa y parafina) por calcinación de los cuerpos híbridos y la caracterización de los cuerpos híbridos porosos obtenidos.

Para el diseño del tratamiento térmico a emplear se consideraron los resultados obtenidos a partir del análisis conjunto de las curvas de termogravimétricas correspondientes a los porógenos y al MP-SSO (punto 3.3.1, Capítulo 3). Así, el tratamiento de calcinación de los cuerpos híbridos preparados a partir de las mezclas MP-SSO/porógeno se llevó a cabo en una mufla eléctrica a 300 °C durante 1 h en aire, empleando una velocidad de calentamiento muy lenta (1 °C/min) para minimizar la generación de fisuras debido a la eliminación de un volumen considerable de sustancias gaseosas.

En segundo lugar, se estudió la calcinación de los cuerpos consolidados a partir de las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno empleando el ciclo térmico utilizado en los cuerpos con porógeno.

Para llevar a cabo estos estudios se emplearon muestras prismáticas que se obtuvieron por corte de los discos híbridos obtenidos (longitud = 1,13 ± 0,03 cm, ancho = 1,02 ± 0,03 cm y espesor = 0,8 ± 0,1 cm).

La caracterización textural de los cuerpos híbridos porosos obtenidos se realizó por inspección visual, medidas de densidad aparente (ρ_{c-a}) y porosidad abierta (% P_{c-a}) (método de Arquímedes en etanol absoluto) y cálculo de la porosidad total (% P_{c-T}) y cerrada (% P_{c-c}) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\rho_{c-a} = \frac{m_1 * \rho_L}{m_3 - m_2} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$\%P_{c-a} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} * 100 \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$\%P_{c-T} = \left(1 - \frac{\rho_{c-a}}{\rho_{PIC}}\right) * 100 \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$\%P_{c-c} = \%P_{c-T} - \%P_{c-a} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

donde m_1 es la masa de la muestra seca, m_2 es la masa de la muestra sumergida, m_3 es la masa de la muestra saturada y ρ_L es la densidad del líquido empleado (etanol absoluto) a la temperatura de medición. Para el cálculo de las porosidades totales, se emplearon los valores de las densidades correspondientes a los sistemas en polvo calcinados determinados por picnometría en alcohol isopropílico anhidro.

Además, se determinaron los valores de contracción volumétrica ($\%\Delta V_c$) de los cuerpos híbridos a partir de la medición con calibre de las dimensiones de los cuerpos sin calcinar y calcinados, y las pérdidas de masa ($\%\Delta m_c$), a partir de medidas de peso de los cuerpos obtenidos antes y después del tratamiento térmico. Para ello se emplearon las ecuaciones 4.5 y 4.6, respectivamente:

$$\%\Delta V_c = \left(\frac{V_c - V_i}{V_i} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$\%\Delta m_c = \left(\frac{m_c - m_i}{m_i} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 4.6}$$

donde V_i es el volumen del cuerpo sin calcinar y V_c es el volumen del cuerpo calcinado, y, m_i y m_c , son las masas de los cuerpos sin calcinar y calcinados, respectivamente. Adicionalmente, se realizaron ensayos de ATG empleando el ciclo de calcinación diseñado a partir de los cuales se determinaron las pérdidas de masa en función de la temperatura para cada sistema.

Por último, las microestructuras porosas desarrolladas luego del tratamiento de calcinación se analizaron por SEM en superficie de fractura de los cuerpos. A partir de las imágenes capturadas se obtuvieron las correspondientes imágenes binarias, las cuales se emplearon para obtener las distribuciones de tamaños de poros y los valores de los parámetros básicos que caracterizan el tamaño y la morfología de los poros desarrollados. Así, el análisis de las imágenes correspondientes se llevó a cabo usando un programa Image Pro Plus, versión 6.0, y se determinaron los valores promedio y la desviación estándar de los parámetros estadísticos que caracterizan a las distribuciones: diámetro medio de poros (D_{50}) y ancho de la distribución (W), siendo $W = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$, donde D_{10} y D_{90} son los

diámetros para el 10 y el 90 % en número de poro, respectivamente. Sumado a esto, se determinaron los valores medios de la circularidad de los poros ($4\pi A/P^2$) a partir de mediciones del área (A) y del perímetro (P) de cada objeto, y de la relación de aspecto (relación entre los diámetros de Feret máximo y mínimo). La circularidad se consideró como una medida del grado de esfericidad de los poros (un valor de 1 corresponde a un círculo perfecto, mientras que cuando dicho valor se va aproximando a 0 indica que la forma es cada vez más elongada), mientras que la relación de aspecto indica la elongación del objeto.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Sistema polímero precerámico/porógeno

4.3.1.1 Evaluación de las mezclas MP-SSO/porógeno

Las mezclas preparadas con el agregado de ambas cantidades (20 y 40 % vol.) de sacarosa o parafina presentaron una distribución homogénea de las partículas en el volumen de polímero precerámico. Sin embargo, las mezclas obtenidas con los polvos de PEG y dextrina resultaron muy inhomogéneas.

En particular, a partir del agregado de la máxima cantidad considerada (40 % vol.) de dextrina al polímero precerámico no se pudo obtener una mezcla coherente. Las diferencias en los valores de las densidades de los porógenos respecto a la del polímero precerámico (25, 35, 11 y 20 % para sacarosa, parafina, PEG y dextrina, respectivamente) no explican el diferente desempeño al mezclado que se determinó entre la sacarosa y la parafina, por un lado, y el PEG y la dextrina, por otro. Sin embargo, el pobre mezclado alcanzado a partir de la incorporación de PEG y dextrina podría ser explicado si se consideran los valores de los parámetros que caracterizan a las distribuciones granulométricas de cada porógeno (punto 3.3.2, Capítulo 3) y su incidencia en la viscosidad de la mezcla. Así, para el caso del PEG, la pequeña amplitud de su distribución granulométrica ($W_{PEG} = 0,53$, $W_{sacarosa} = 0,84$, $W_{parafina} = 0,86$ y $W_{dextrina} = 2,39$), que determinaría, un bajo grado de empaquetamiento de sus partículas, justificaría el incremento de la viscosidad de la mezcla y, en consecuencia, la obtención de un pobre mezclado de las partículas. En el caso de la dextrina, el pequeño tamaño medio de partícula ($D_{50dextrina} = 11 \mu\text{m}$, $D_{50sacarosa} = 110 \mu\text{m}$, $D_{50parafina} = 120 \mu\text{m}$, $D_{50PEG} = 87 \mu\text{m}$) ocasionaría el aumento de la viscosidad de la mezcla. Además, no se descarta la formación de algunos aglomerados por asociación de las partículas más pequeñas ($< 5 \mu\text{m}$). De esta manera, los resultados obtenidos determinaron que sólo las partículas de sacarosa y las esferas de parafina, previamente acondicionadas, hayan sido empleadas finalmente como agentes porógenos en el desarrollo de los cuerpos cerámicos porosos.

4.3.1.2 Estudio del comportamiento reológico de las mezclas MP-SSO/porógeno

A partir de los ensayos reológicos realizados en condiciones rotacionales se evaluó el comportamiento al flujo de las mezclas preparadas por agregado de sacarosa o parafina al polímero precerámico mediante la determinación de las curvas de viscosidad (Figura 4.1) y los valores de viscosidad aparente a $0,01 \text{ s}^{-1}$ ($\eta_{0,01}$) y a 130 s^{-1} (η_{130}) (Tabla 4.2). Debido a que el sistema estudiado resulta escasamente perturbado cuando se lo somete a una muy baja velocidad de deformación, se considera que la viscosidad aparente determinada a $0,01 \text{ s}^{-1}$ caracteriza al sistema en una condición similar al reposo. Por su parte el valor de viscosidad aparente determinado a 130 s^{-1} permite caracterizar al sistema a una velocidad de deformación equivalente a la empleada durante el mezclado de los componentes. Además, a partir de las curvas reológicas obtenidas en los primeros ensayos se estableció que a partir de $\sim 150 \text{ s}^{-1}$ comienzan a ser significativos los efectos de fractura de borde y de calentamiento viscoso asociado a fricción interna, los cuales pueden causar que la medición de los valores de viscosidad aparente no sea confiable (se registró, en mayor o menor medida dependiendo de la concentración y tipo de porógeno, una caída abrupta de la viscosidad a partir de una determinada velocidad de deformación).

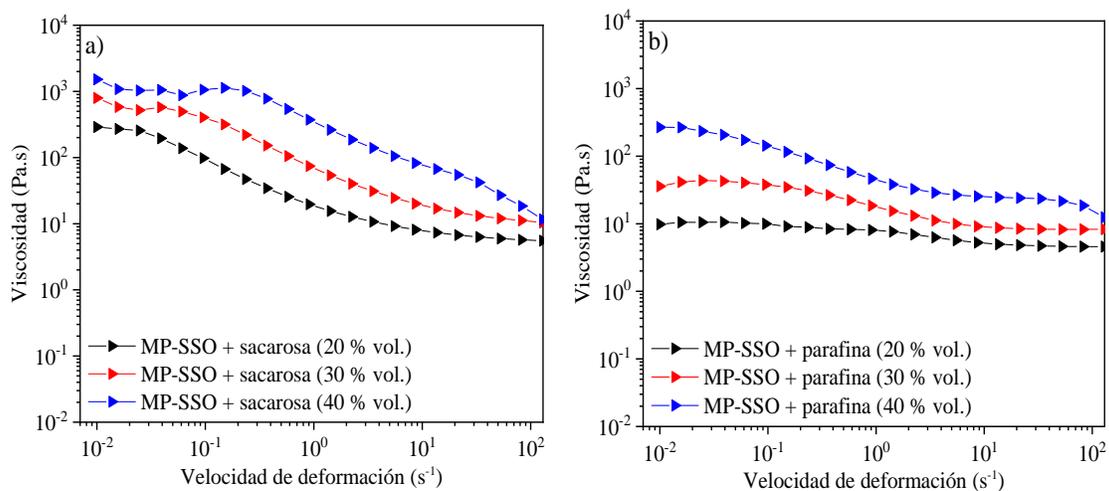


Figura 4.1. Curvas de viscosidad para los sistemas MP-SSO/sacarosa (a) y MP-SSO/parafina (b).

Tabla 4.2. Valores de viscosidad aparente (η_a) a $0,01 \text{ s}^{-1}$ ($\eta_{0,01}$) y 130 s^{-1} (η_{130}) para las mezclas MP-SSO/sacarosa y MP-SSO/parafina.

η_a (Pa.s)	MP-SSO/sacarosa			MP-SSO/parafina		
	S20	S30	S40	P20	P30	P40
$\eta_{0,01}$	289	794	1520	9,8	35,9	268
η_{130}	5,5	10,4	11,6	4,6	8,3	12,4

De acuerdo a los resultados obtenidos (Figura 4.1 y Tabla 4.2) para los dos sistemas estudiados, se determinó que como consecuencia de la incorporación de ambos porógenos al MP-SSO se produce un significativo aumento de la viscosidad aparente en todo el rango de velocidades de deformación estudiadas, aunque en mayor medida a bajas velocidades, respecto de la que presenta el polímero precerámico ($\eta_{0,01}$ y η_{130} para el MP-SSO ~ 2 Pa.s). A su vez, se determinó que para cada sistema estudiado, las viscosidades aumentaron al incrementar el contenido de porógeno; comportamiento que ha sido reportado en la literatura para otro tipo de sistemas [146]. A partir de estos resultados, se puede inferir que la presencia de los porógenos, más aún de las partículas de sacarosa, condujo a un marcado cambio en el comportamiento reológico registrado para el polímero precerámico. Así, los sistemas con porógeno estudiados presentaron un claro comportamiento fluidificante cuyo grado de pseudoplasticidad dependió del tipo y concentración de porógeno. Las diferencias porcentuales determinadas entre los valores de $\eta_{0,01}$ y η_{130} correspondientes a las mezclas con sacarosa (98, 98,7 y 99,2 % para 20, 30 y 40 % vol., respectivamente) y con parafina (53, 77 y 95 % para 20, 30 y 40 % vol., respectivamente), indicarían que el grado de pseudoplasticidad es mayor en las mezclas con sacarosa, y que el comportamiento reológico resulta mucho más dependiente de la concentración de porógeno en el caso de emplear las esferas de parafina. Considerando que la disminución de la viscosidad al incrementar la velocidad de deformación se puede asociar a la ruptura de estructuras formadas por las partículas de porógeno y las cadenas poliméricas, y al alineamiento de éstas en la dirección del flujo, los resultados obtenidos al emplear uno u otro porógeno se pueden atribuir a diferencias en el grado de interacción entre los porógenos y las cadenas poliméricas, y en la morfología de los polvos que se emplean como porógenos. Un mayor grado de interacción

entre los porógenos y las cadenas poliméricas puede promover la formación de estructuras, incluso más fuertes cuanto mayor sean las fuerzas de interacción, lo cual conduciría a un mayor grado de pseudoplasticidad, mientras que una mayor esfericidad de las partículas ejercería una menor fricción, y, en consecuencia, disminuiría la resistencia a fluir. Sobre la base de lo mencionado, el comportamiento determinado (viscosidades más altas y mayor pseudoplasticidad) para los sistemas con sacarosa se puede asociar con la presencia de estructuras formadas a partir de interacciones por puente de hidrógeno con los OH residuales del polímero precerámico y a la morfología irregular de sus partículas [90]. Para el caso de los sistemas con parafina, la diferente naturaleza química del porógeno respecto del polímero precerámico, así como la esfericidad de sus partículas, sustentarían un bajo grado de interacción con las cadenas poliméricas, y el hecho de que éste sea sólo significativo para altas concentraciones del porógeno.

Por otro lado, se evaluó la influencia del agregado de los porógenos, al polímero precerámico en presencia de amina, sobre la variación de las propiedades viscoelásticas de las mezclas asociada al proceso de entrecruzamiento del polímero. Así, en las Figuras 4.3a y 4.3b se muestran las curvas de G' y G'' en función del tiempo obtenidas a 20 °C para las mezclas con sacarosa y parafina, respectivamente. A partir de las curvas obtenidas para los sistemas estudiados se determinaron los valores de tiempo de gel (t_{gel}) y de los módulos viscoelásticos (G' y G'') en este punto (Tabla 4.3). Por un lado, se analizó la influencia de la concentración creciente de cada porógeno sobre los parámetros determinados (t_{gel} , G' y G''), y por otro, se estimaron para los sistemas con sacarosa, los valores de tiempo de gel a 60 °C considerando que la dependencia del tiempo de gel con la temperatura se puede describir por una relación de tipo Arrhenius [150]. En este último caso, se asumió que la energía de activación del proceso de entrecruzamiento del polímero precerámico no es afectada por la presencia de sacarosa.

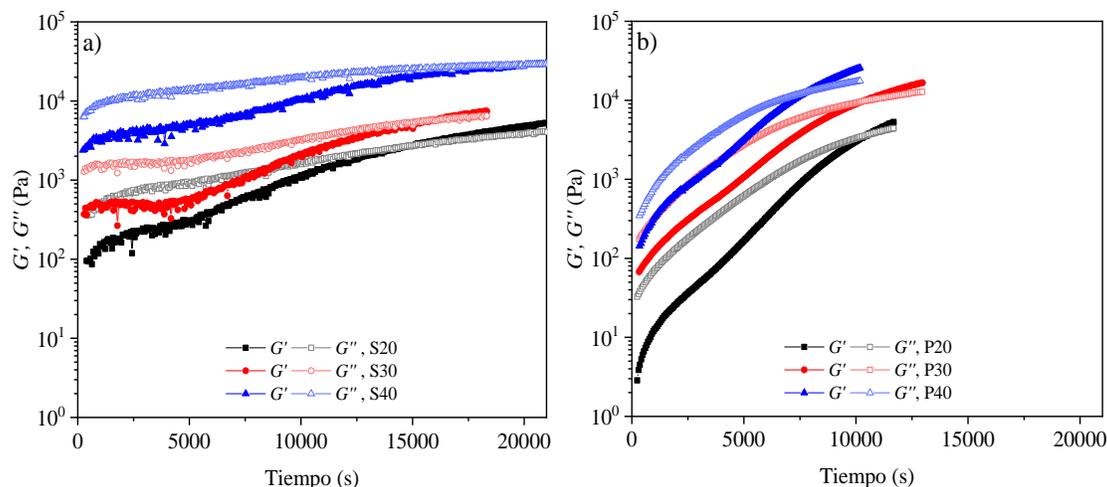


Figura 4.3. Curvas de G' y G'' vs. tiempo correspondientes a las mezclas MP-SSO/sacarosa (a) y MP-SSO/parafina (b), determinadas a 20 °C.

Tabla 4.3. Valores de tiempo de gel (t_{gel}) y de G' y G'' determinados para los sistemas MP-SSO/sacarosa y MP-SSO/parafina.

Sistemas	t_{gel} (s)	$G' = G''$ (Pa)
S20	14885	2720
S30	15821	5760
S40	20675	29200
P20	10481	3640
P30	10267	9655
P40	7750	12500

De forma similar a lo determinado a partir de las curvas de G' y G'' correspondientes al MP-SSO a 20 °C (punto 2.3.2.2, Capítulo 2), un análisis general de las curvas obtenidas para las mezclas de MP-SSO con ambos tipos de porógeno, indica que estos sistemas compuestos se comportaron inicialmente como un líquido (los valores de G' fueron inferiores a los de G'') hasta que se alcanzaron los correspondientes puntos de cruce ($G' = G''$) considerados como puntos de gel de cada mezcla, a partir de los cuales, los módulos de almacenamiento permanecieron, en mayor o menor medida dependiendo del porógeno, ligeramente por

encima de los valores del módulo de pérdida, lo cual es consistente con un estado de gel (comportamiento como sólido). Además, en general, la presencia de los porógenos en el MP-SSO, y más aún cuanto mayor fue la concentración empleada, determinó un aumento significativo de las magnitudes de ambos módulos respecto de los valores determinados para el MP-SSO. Sumado a esto, si se comparan los resultados obtenidos para las mezclas con sacarosa y parafina, el crecimiento de los valores de ambos módulos (G' y G''), en el rango de tiempo analizado, resultó mucho más marcado en las mezclas con parafina, aunque se registraron en los sistemas con sacarosa, valores iniciales más altos de los módulos dinámicos.

En lo que respecta a los valores de tiempo de gel obtenidos a 20 °C para los sistemas con porógeno estudiados (Tabla 4.3), se determinó que resultaron mayores o menores que el determinado para el polímero precerámico (12000-13000 s), dependiendo del tipo de porógeno empleado (15000-21000 s, para las mezclas con sacarosa y 10500-7800 s, para las mezclas con parafina). La presencia de cantidades crecientes de sacarosa en el MP-SSO causó el aumento del tiempo de gel obtenido para el polímero precerámico, siendo este efecto más pronunciado cuando la concentración fue 40 % vol. (para 20 y 30 % vol. se determinó un tiempo de gel de ~ 15000 s y para 40 % vol. ~ 21000 s). Por su parte, en las mezclas con parafina, el aumento de la concentración generó la disminución del tiempo de gel, siendo también este efecto más marcado para el máximo contenido de parafina estudiado (de 10500 a 7800 s).

Para el análisis del comportamiento de las curvas registradas luego del punto de cruce, se consideraron los valores de tangente de pérdida ($\tan \delta_{t_{1200}}$) para un tiempo que supera en 1200 s al tiempo de gel (t_{gel}). Un valor pequeño de este parámetro significa que la componente elástica del material es significativamente elevada. En el caso particular de un sólido elástico ideal, las pérdidas disipativas son nulas, con lo cual G'' y $\tan \delta$ son iguales a cero, y la respuesta del esfuerzo está en fase con la deformación ($\delta = 0$). Por su parte, los sistemas puramente viscosos no pueden almacenar energía elástica por lo que G' es igual a cero y el ángulo de fase entre la deformación y el esfuerzo es de 90°. Así, los valores promedio de $\tan \delta_{t_{1200}}$ obtenidos para los sistemas estudiados (0,95 y 0,83 para los sistemas con sacarosa y parafina, respectivamente) determinaron valores de ángulo de fase (δ)

ligeramente inferiores a 45° indicando que las estructuras de gel formadas se comportarían más como sólidos elásticos que como líquidos viscosos. Por otro lado, el hecho de que el valor obtenido de este parámetro para el gel de MP-SSO sin presencia de porógeno ($\tan \delta_{t1200} = 0,87$) se encuentre entre los valores correspondientes a los geles desarrollados a partir de los sistemas con sacarosa y parafina, respectivamente, indica que cada porógeno modifica de un modo diferente la estructura del gel desarrollado.

Por último, los valores de tiempo de gel estimados para 60°C a partir de una relación de tipo Arrhenius entre el tiempo de gel y la temperatura para cada uno de los sistemas con sacarosa se encuentran en el rango entre 2100 y 2880 s.

Sobre la base de lo mencionado, el proceso de entrecruzamiento del polímero precerámico resultó afectado de forma diferente por los porógenos incorporados. De acuerdo a los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta la naturaleza química de los porógenos, se propone que las partículas de sacarosa actuarían como puntos de discontinuidad en la estructura de gel retrasando el avance del proceso de entrecruzamiento, y, por ende, el desarrollo de la estructura de gel. La formación de uniones por puente de hidrógeno entre los oxígenos de la sacarosa y los OH residuales en el polímero precerámico podría dificultar la condensación de los grupos silanoles. Por su parte, las esferas de parafina actuarían como puntos de anclaje durante el desarrollo de la estructura tridimensional. En ambos casos, se asume que los geles desarrollados incluyen a las partículas de porógeno. Considerando los valores correspondientes a la tangente de pérdida y ángulo de fase, el gel desarrollado en presencia de las partículas de sacarosa presentaría una rigidez menor que aquél desarrollado por el polímero precerámico sin este porógeno, mientras que a partir del agregado de parafina se formaría un gel más rígido. De este modo, las partículas de sacarosa incorporando puntos de discontinuidad en la red causarían la pérdida de elasticidad, mientras que las esferas de parafina actuando como puntos de anclaje reforzarían la red polimérica.

4.3.1.3 Consolidación directa de las mezclas MP-SSO/porógeno y caracterización de los cuerpos híbridos

A la luz de los resultados obtenidos a partir de los ensayos reológicos, y teniendo en cuenta el tipo de porógeno a emplear, se establecieron las condiciones experimentales (temperatura

y tiempo) a utilizar en la etapa de consolidación directa de las mezclas para obtener cuerpos híbridos en forma de discos. Así, teniendo en cuenta que si se emplea 60 °C se reduce el tiempo de gel, y que el volumen del sistema de partida que se debe emplear para obtener los discos es significativamente mayor que el que se utiliza en los ensayos reológicos, con el consiguiente incremento del tiempo que se requiere para que la estructura de gel se forme en todo el volumen, se decidió consolidar cuerpos híbridos con sacarosa a 60 °C, 1,5 h y cuerpos híbridos con parafina a 20 °C, 24 h. Con fines comparativos también se consolidaron cuerpos con sacarosa a 20 °C, 24 h.

Los cuerpos híbridos en forma de discos obtenidos por consolidación directa de las mezclas S20, S30 y S40 a 60 °C, 1,5 h presentaron segregación de las partículas de sacarosa promovida por la disminución de la viscosidad del polímero con la temperatura. Sin embargo, en los cuerpos híbridos obtenidos a 20 °C, 24 h a partir de las mezclas con sacarosa (S20, S30 y S40) y las correspondientes al sistema con parafina (P20, P30 y P40) no se observó la segregación de los porógenos ni la formación de aglomerados con lo cual se infiere que la distribución de los porógenos resultó homogénea (Figura 4.4). Sobre la base de los resultados obtenidos, se determinó la conveniencia de consolidar las mezclas con ambos tipos de porógenos a 20 °C, durante 24 h.

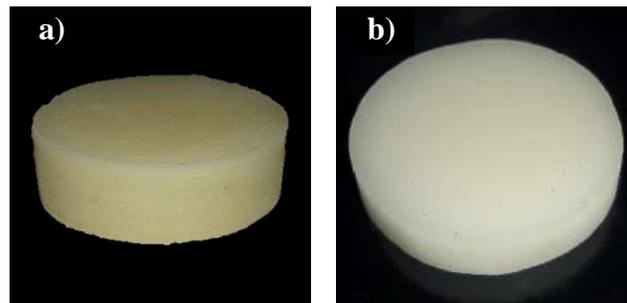


Figura 4.4. Cuerpos híbridos típicos obtenidos a partir de mezclas MP-SSO/sacarosa (a) y MP-SSO/parafina (b).

4.3.1.4 Obtención y caracterización de los cuerpos híbridos porosos

Estudio del proceso de calcinación

En la Figura 4.5 se presentan las curvas termogravimétricas obtenidas para las muestras preparadas con ambos porógenos junto con las curvas correspondientes a los componentes individuales de cada sistema (MP-SSO sólido entrecruzado, sacarosa y parafina). En la Tabla 4.5 se presentan las pérdidas de masa que experimentaron las muestras obtenidas a partir de las mezclas MP-SSO/sacarosa y MP-SSO/parafina, las cuales se determinaron a partir de las curvas termogravimétricas obtenidas y de las medidas de peso, antes y después de la calcinación. Asimismo, se incluye también en la tabla, las pérdidas de masa obtenidas por cálculo para las mismas muestras, para lo cual se consideraron las pérdidas de masa de los componentes individuales y sus proporciones en la mezcla.

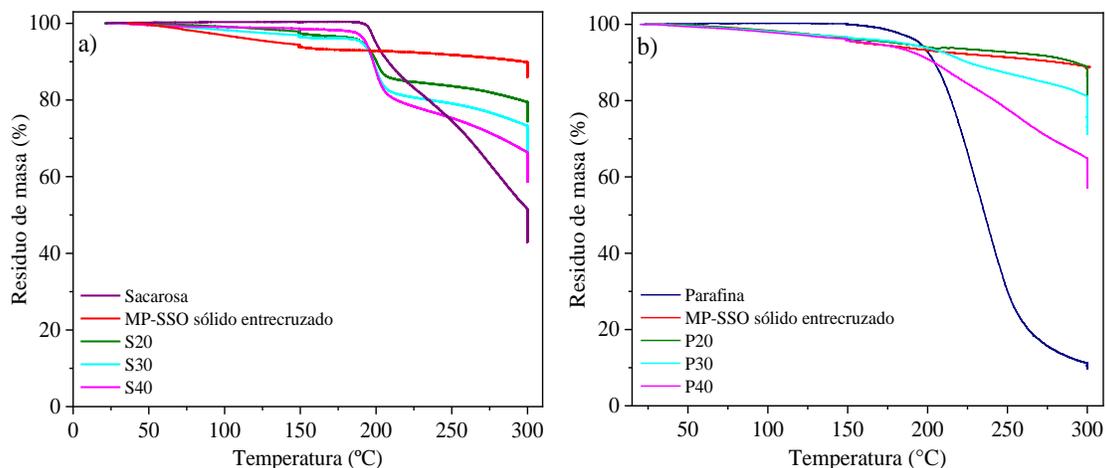


Figura 4.5. Curvas de pérdida de masa en función de la temperatura para las muestras correspondientes a los sistemas MP-SSO/sacarosa (a) y MP-SSO/parafina (b).

Tabla 4.4. Pérdidas de masa (%) por calcinación de las muestras correspondientes a los sistemas MP-SSO/sacarosa y MP-SSO/parafina.

Pérdida de masa (%)	MP-SSO/sacarosa			MP-SSO/parafina		
	S20	S30	S40	P20	P30	P40
por ATG	-25,6	-33,3	-41,3	-20,2	-28,9	-42,9
calculada	-24,9	-29,8	-34,4	-24,5	-30,5	-37,1

A partir de las curvas de ATG correspondientes a los componentes individuales, se determinaron residuos por calcinación de 43,3, 8,7 y 86,7 % en masa para sacarosa, parafina y MP-SSO sólido entrecruzado, respectivamente. Tal como se esperaba, las pérdidas de masa determinadas a partir de las curvas de ATG correspondientes a las muestras de los sistemas MP-SSO/sacarosa y MP-SSO/parafina, aumentaron con la proporción de cada porógeno (Tabla 4.4). Además, estos valores de pérdidas de masa fueron, excepto para las muestras con 30 % vol. de parafina y, más aún, con 20 % vol. de parafina, mayores que los valores calculados (se determinaron diferencias de ~ 1,5-7,5 % para las muestras preparadas con sacarosa o parafina), lo cual se puede atribuir a una mayor pérdida de material híbrido durante la calcinación. Estas diferencias resultaron mucho más significativas en las muestras preparadas con el máximo contenido de porógeno (S40 y P40), lo que podría explicarse si se considera que la pérdida de la matriz híbrida se favorecería a medida que la remoción de cantidades crecientes de porógeno conduce a la formación de canales interconectados a la superficie. Teniendo esto en cuenta, el hecho de que las pérdidas de masa registradas, especialmente para las muestras preparadas con 20 % vol. de parafina, resultaran menores que los valores calculados, podría estar indicando que, en estas muestras, el grado de interconexión entre los poros haya sido insuficiente para promover la eliminación completa del porógeno. Asimismo, a partir de las curvas obtenidas por ATG se determinó que la presencia de porógeno en las muestras de los sistemas estudiados generó una elevada velocidad de degradación a temperaturas cercanas a los 200 °C, mientras que a partir de 220 °C las pérdidas de masa resultaron más lentas y fueron controladas por la descomposición de la matriz híbrida.

Por último, se determinaron también las pérdidas de masa por medidas de peso, antes y después del tratamiento de calcinación en mufla. Los valores absolutos obtenidos (~29-42 % peso para las muestras del sistema MP-SSO/sacarosa y ~21-46 % peso para las correspondientes al sistema MP-SSO/parafina) resultaron, en general, levemente mayores que los registrados por ATG. Este resultado se puede atribuir a la ocurrencia de pérdidas de masa durante el enfriamiento de los cuerpos cuya calcinación fue llevada a cabo en mufla.

Caracterización de los cuerpos híbridos porosos

Los cuerpos híbridos porosos obtenidos por calcinación a partir del empleo de ambos porógenos presentaron buena integridad estructural para su manipulación sin presencia de fisuras superficiales (Figura 4.6), a excepción de los cuerpos con 20 % vol. de parafina, en los cuales se observó hinchamiento y presencia de fisuras, lo que podría estar relacionado con una baja proporción de porógeno cuya remoción no condujo a la formación de canales (porosidad interconectada) que facilitarían la liberación controlada de los gases generados durante este tratamiento térmico.



Figura 4.6. Cuerpos híbridos porosos típicos obtenidos por calcinación de las muestras preparadas empleando sacarosa (a) y parafina (b).

En la Figura 4.7 se presenta una imagen de SEM de la microestructura del cuerpo híbrido poroso obtenido a partir del sistema P20, en la cual se puede observar claramente el desarrollo de fisuras a lo largo del espesor del cuerpo. Teniendo en cuenta este resultado, se decidió descartar el empleo del sistema P20 para el desarrollo de los materiales cerámicos.

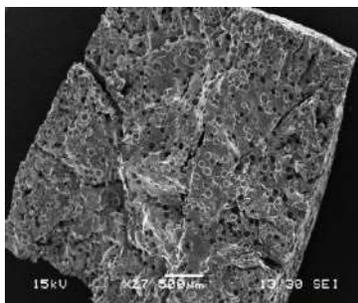


Figura 4.7. Imagen de SEM del cuerpo híbrido poroso obtenido por calcinación a partir del sistema P20.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores promedio y desviación estándar de la densidad aparente (ρ_{c-a}), porosidades total ($\%P_{c-T}$), abierta ($\%P_{c-a}$) y cerrada ($\%P_{c-c}$), grado de interconexión ($GI = P_{c-a}/P_{c-T}$), y contracción volumétrica ($\%\Delta V_c$) obtenidos para los cuerpos calcinados.

Tabla 4.5. Valores promedio y desviación estándar de densidad aparente (ρ_{c-a}), porosidades total ($\%P_{c-T}$), abierta ($\%P_{c-a}$) y cerrada ($\%P_{c-c}$), grado de interconexión (GI) y contracción volumétrica ($\%\Delta V_c$) para los cuerpos híbridos porosos obtenidos.

Muestras	ρ_{c-a} (g/cm ³)	$\%P_{c-T}$	$\%P_{c-a}$	$\%P_{c-c}$	GI	$\%\Delta V_c$
S20	0,99 ± 0,01	31 ± 1	22 ± 1	9 ± 1	0,71	-12 ± 1
S30	0,82 ± 0,03	44 ± 2	40 ± 2	4,0 ± 0,4	0,91	-12 ± 2
S40	0,68 ± 0,02	53 ± 1	52 ± 1	1,4 ± 0,2	0,98	-13 ± 2
P30	0,84 ± 0,01	45 ± 1	35 ± 2	10 ± 1	0,78	-19 ± 2
P40	0,75 ± 0,03	51 ± 2	46 ± 1	6 ± 3	0,90	-27 ± 2

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determinó que, en todos los casos, los valores de las porosidades totales fueron mayores que el contenido de porógeno agregado, lo cual está de acuerdo con el hecho de que no sólo la remoción del porógeno genera porosidad en los cuerpos, sino que también se pierde una cierta cantidad de matriz híbrida. Adicionalmente, no se descarta la presencia de burbujas en los cuerpos que estarían

aportando al volumen total de poros determinados, ya sea como resultado de un mojado incompleto del porógeno por el polímero precerámico durante el mezclado o de la oclusión de los gases generados durante el calentamiento. Por otro lado, el grado de interconexión determinado incrementó con el contenido de porógeno presente en los cuerpos antes de la calcinación. Este hecho puede en parte explicar el aumento de las pérdidas de masa que experimentaron los cuerpos por calcinación con el incremento del contenido de porógeno en las mezclas de partida. Si se comparan los resultados obtenidos a partir del empleo de cada porógeno, es evidente que los cuerpos calcinados que fueron preparados a partir de las mezclas con 30 y 40 % vol. de sacarosa presentaron valores de porosidad abierta y un grado de interconexión mayores que los correspondientes a los cuerpos calcinados preparados con parafina, en los cuales fue muy significativa la formación de poros cerrados (10-6 %). Por otro lado, cuando se empleó 20 % vol. de sacarosa para preparar los cuerpos híbridos, se obtuvieron cuerpos calcinados con las más bajas porosidades total y abierta, es decir con el grado de interconexión más bajo (0,71).

En cuanto a los valores de contracción volumétrica obtenidos, los cuerpos preparados a partir de las mezclas con cantidades crecientes de sacarosa, y posteriormente, calcinados presentaron valores absolutos similares (~ 12-13 %), sin embargo, los cuerpos preparados con 30 y 40 % vol. de parafina, experimentaron durante la calcinación una mayor contracción, la cual aumentó con el contenido de porógeno (19 y 27 %, para P30 y P40, respectivamente). En el caso de los cuerpos preparados con sacarosa, la similitud de los valores de $\% \Delta V_c$ obtenidos podría deberse a la ocurrencia simultánea de dos efectos contrapuestos, cuyas magnitudes individuales incrementarían con la concentración del porógeno. Por un lado, el aumento del contenido de sacarosa en el sistema de partida conduce al aumento del grado de interconexión entre poros y de la pérdida de masa luego de la calcinación; en consecuencia, llevaría al incremento de la contracción del cuerpo. Sin embargo, la formación de uniones fuertes entre la sacarosa y el gel polimérico podría restringir dicha contracción a expensas de generar más porosidad abierta si se asume que las partículas de sacarosa imponen una restricción local en la contracción de la matriz, más aún cuanto mayor sea la cantidad incorporada [117]. Por su parte, en los cuerpos preparados con parafina, el hecho de haber obtenido valores de contracción volumétrica mayores que los determinados en los correspondientes cuerpos preparados con sacarosa y que estos valores

hayan crecido con el incremento de parafina, se relacionaría con las pérdidas de masa y la formación de poros interconectados que se producen durante el proceso de calcinación, en mayor medida al aumentar el contenido de porógeno. En este caso, la fusión de las esferas de parafina durante el proceso de calcinación sumado al bajo grado de interacción con el polímero precerámico, son factores que favorecerían la ocurrencia de una libre contracción.

En la Figura 4.8 se presentan imágenes de SEM típicas de las microestructuras de los materiales calcinados en superficie de fractura.

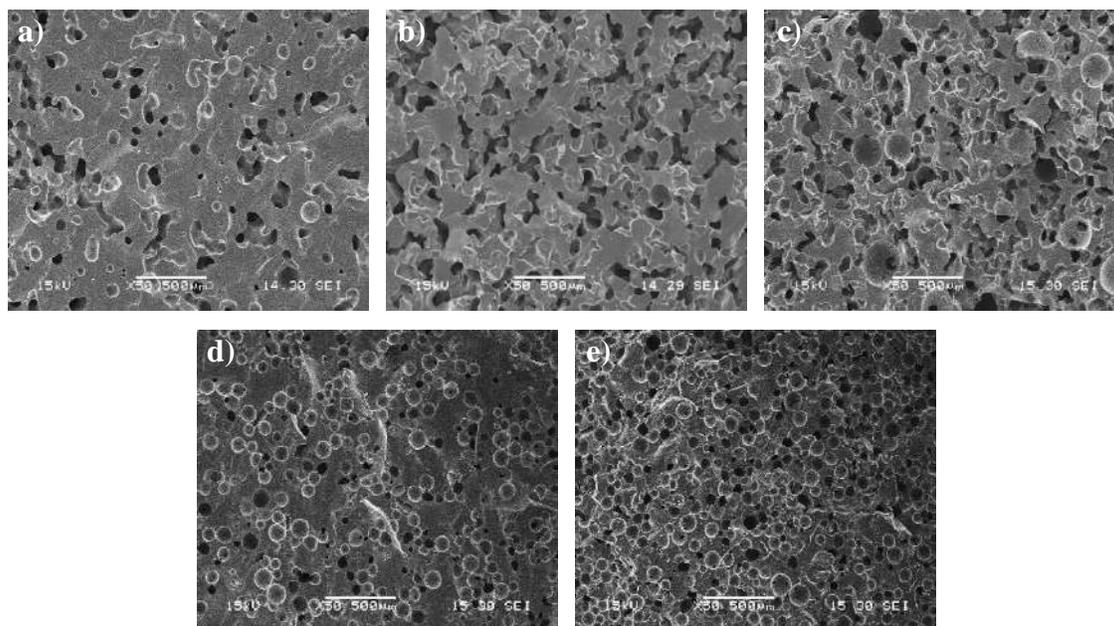


Figura 4.8. Imágenes de SEM típicas de las microestructuras desarrolladas en los cuerpos híbridos porosos correspondientes a los sistemas: a) S20, b) S30, c) S40, d) P30 y e) P40.

De acuerdo a las micrografías de SEM, se observó un significativo aumento de la porosidad con el incremento de la cantidad de porógeno empleado, lo cual está de acuerdo con los valores de porosidad total determinados (Tabla 4.5). Además, la morfología de la mayoría de los poros desarrollados es consistente con la forma de las partículas de cada tipo de porógeno empleado. En particular, en los cuerpos porosos obtenidos a partir de las mezclas con sacarosa (Figuras 4.8a, 4.8b y 4.8c) se desarrollaron cavidades con morfología irregular cuya interconexión aumentó con el porcentaje de porógeno incorporado debido al aumento de la superficie de contacto de las partículas. En la microestructura correspondiente a la

muestra S20 se observó una escasa proporción de poros muy poco interconectados, en acuerdo con el bajo valor de GI determinado. Además, y especialmente en las microestructuras correspondientes a las muestras S30 y S40, se observó la presencia de celdas con elevada esfericidad y tamaños entre ~ 110 y $340 \mu\text{m}$ que se atribuyen a burbujas formadas durante el mezclado y que permanecieron atrapadas en la matriz híbrida formada a partir de la reacción de entrecruzamiento. Por su parte, en los cuerpos calcinados obtenidos a partir de las mezclas con parafina (Figuras 4.8c y 4.8d), se desarrollaron mayoritariamente cavidades esféricas interconectadas a través de la formación de ventanas (Figuras 4.9a y 4.9b, correspondientes a los sistemas P30 y P40, respectivamente). No se descarta que algunas de las celdas presentes correspondan a burbujas. Debido a la similitud que existe entre la morfología y el tamaño de los poros generados a partir de la remoción del porógeno y de aquéllos asociados a burbujas, resulta muy difícil distinguir entre ellos.

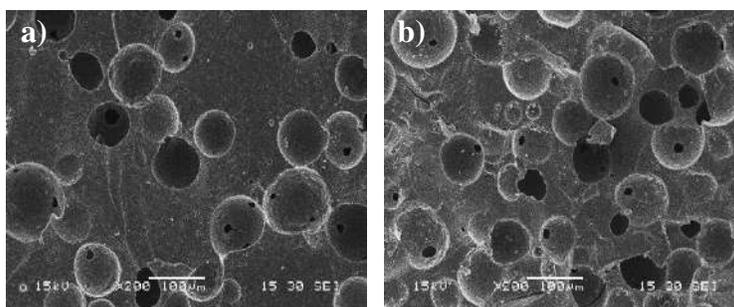


Figura 4.9. Imágenes de SEM típicas de cavidades con ventanas desarrolladas a partir de los sistemas: a) P30 y b) P40.

En la Figura 4.10 se muestran las distribuciones acumuladas de tamaños de poros obtenidas para los cuerpos calcinados y en la Tabla 4.6 se reportan los valores promedio y desviación estándar de los parámetros que caracterizan el tamaño y morfología de los poros desarrollados.

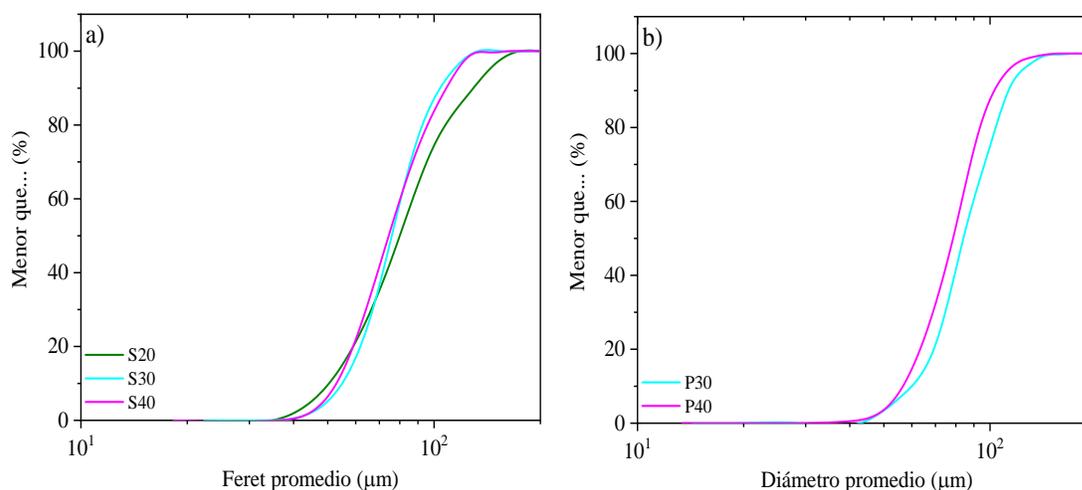


Figura 4.10. Curvas de distribución acumulada de tamaños de poros representativas de las muestras calcinadas obtenidas a partir de los sistemas con sacarosa (a) y parafina (b).

Tabla 4.6. Parámetros característicos de las distribuciones de tamaños de poros (D_{50} y W) y de la morfología de los poros (circularidad y relación de aspecto).

Muestras	D_{50} (μm)	W	Circularidad	Relación de aspecto
S20	80 ± 3	$0,95 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,3$
S30	76 ± 2	$0,6 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,4$
S40	75 ± 5	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$
P30	84 ± 2	$0,62 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,1$
P40	79 ± 1	$0,6 \pm 0,1$	$0,92 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,1$

El análisis de las distribuciones de tamaños de poros obtenidas indica que, en los cuerpos calcinados obtenidos a partir de los sistemas estudiados, el diámetro medio (D_{50}) de los poros desarrollados por remoción del porógeno resultó inferior a los correspondientes tamaños medio de partícula de los porógenos ($D_{50sacarosa} = 110 \mu\text{m}$ y $D_{50parafina} = 120 \mu\text{m}$), lo cual es consistente con el hecho de que los cuerpos experimentan una cierta contracción durante la calcinación. Además, todas las distribuciones de tamaños de poros obtenidas resultaron notablemente estrechas ($W < 1$), lo cual evidencia que los poros desarrollados presentaron un

elevado grado de uniformidad en lo que respecta a su tamaño. Por otro lado, también se estableció que el incremento del contenido de sacarosa en el sistema de partida no afectó significativamente el tamaño medio de los poros (se determinó un tamaño de $\sim 77 \mu\text{m}$ para S20, S30 y S40), mientras que el aumento de la cantidad de parafina generó la disminución del tamaño medio de poro respecto del obtenido para P30. Estos resultados están de acuerdo con el comportamiento que experimentaron estos cuerpos durante el tratamiento de calcinación. La contracción volumétrica de las muestras con sacarosa resultó, en parte, impedida por la propia presencia del porógeno; sin embargo, en el caso de las muestras con parafina, la ocurrencia de una libre contracción, la cual aumentó con el incremento del contenido de este porógeno, podría justificar el menor tamaño medio de poro determinado en las muestras calcinadas correspondientes al sistema P40. En lo que respecta a la morfología de los poros, los valores promedio de la circularidad y la relación de aspecto determinados están de acuerdo con el hecho que las cavidades presentes en los cuerpos calcinados correspondientes a los sistemas con sacarosa poseen un menor grado de esfericidad ($\sim 0,8$) y mayor elongación ($\sim 1,6$) que las desarrolladas en los cuerpos calcinados preparados a partir de los sistemas con parafina, en los cuales se determinaron para estos parámetros, valores muy cercanos a 1 ($\sim 0,93$ para la circularidad y 1,2 para la relación de aspecto). Los valores de estos parámetros no fueron afectados por las distintas proporciones de porógeno empleadas en los sistemas de partida.

4.3.2 Sistema polímero precerámico/porógeno/relleno

4.3.2.1 Evaluación de las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno

Considerando que en S20 el grado de interconexión fue muy bajo, los sistemas con relleno se formularon con 30 % vol. de porógeno y 20 % vol. de relleno (designados como S30R20 y P30R20 para sistemas con sacarosa y parafina, respectivamente), y con 40 % vol. de porógeno y 10 % vol. de relleno (denominados como S40R10 y P40R10 para sistemas con sacarosa y parafina, respectivamente).

A partir de la incorporación del material de relleno a las mezclas de MP-SSO/porógeno, más aún cuando se empleó la máxima cantidad, se obtuvieron mezclas inhomóneas, lo cual determinó la necesidad de incorporar solvente cuyo tipo y cantidad dependió de la

naturaleza/proporción de cada porógeno. Para ello, en primer lugar, se seleccionaron los solventes a emplear, teniendo en cuenta que el mismo no debe disolver al porógeno ni al polímero precerámico, y luego, a partir de pruebas experimentales, se determinaron las mínimas cantidades que garantizaran la obtención de mezclas homogéneas. De este modo, se trabajó con 33,3 % vol. de alcohol isopropílico anhidro en las mezclas preparadas con sacarosa y 20 % vol. de etanol absoluto en las mezclas con parafina.

4.3.2.2 Estudio del comportamiento reológico de las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno

En primer lugar, se evaluó la influencia del material de relleno sobre la variación de las propiedades viscoelásticas de las mezclas MP-SSO/porógeno asociadas al proceso de entrecruzamiento del polímero. En la Figura 4.11 se presentan las curvas de los módulos dinámicos en función del tiempo para las mezclas S30R20 y P30R20.

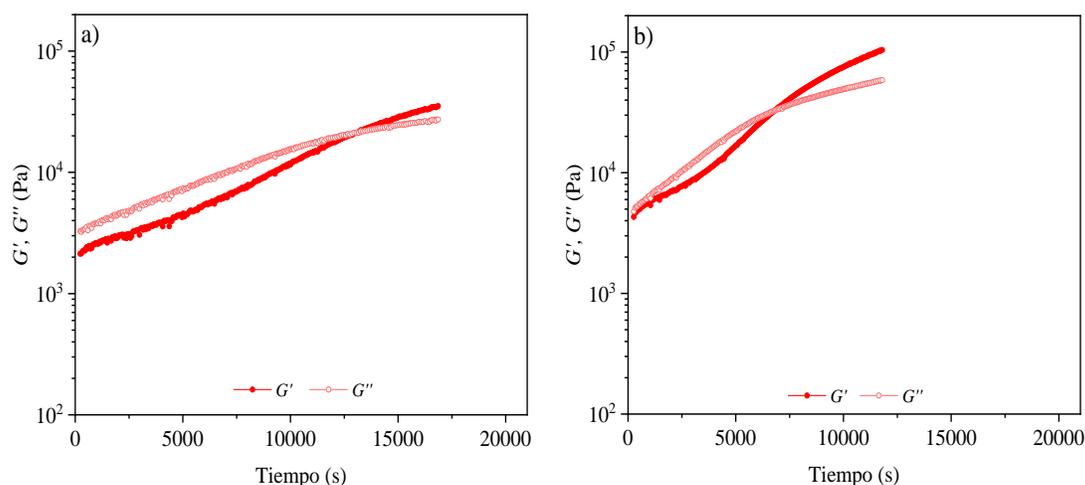


Figura 4.11. Curvas de G' y G'' vs. tiempo para las mezclas: a) S30R20 y b) P30R20.

El comportamiento general de las curvas de G' y G'' vs. tiempo obtenidas para los dos sistemas con relleno resultó similar al obtenido en los sistemas con porógeno únicamente, evaluados previamente (punto 4.3.1.2). Sin embargo, desde el punto de vista cuantitativo, si bien los valores del módulo de almacenamiento obtenidos antes del cruce de las curvas resultaron inferiores a los del módulo de pérdida, las diferencias entre las magnitudes

de ambos módulos fueron mucho más pequeñas que las registradas para las mezclas preparadas sólo con porógeno. Además, para las mezclas con relleno y porógeno (tanto con sacarosa como parafina), se registraron módulos dinámicos con valores de mucha mayor magnitud, lo que indicaría que el material de relleno ejerce un efecto marcado en el comportamiento viscoelástico del sistema. Asimismo, los valores de los módulos en el punto de gel fueron significativamente mayores (21200 y 32700 Pa para las mezclas S30R20 y P30R20, respectivamente) que los obtenidos en las mezclas sin relleno (5760 y 9655 Pa para S30 y P30, respectivamente). Esto indicaría que la red que se forma presenta, desde el punto de vista reológico, una mayor resistencia, dada por la magnitud del módulo elástico [59]. Por otro lado, la presencia del material de relleno causó la disminución de los t_{gel} respecto de los determinados para las mezclas con 30 % vol. de porógeno (Tabla 4.3); siendo esta reducción mucho más marcada para la mezcla con parafina (13068 y 6806 s, para las mezclas con sacarosa y parafina, respectivamente). Si bien, no se dispone en la literatura de datos reportados sobre estudios reológicos de mezclas de polímeros precerámicos líquidos con agregado de porógeno y material de relleno, un comportamiento similar al determinado en este trabajo de Tesis fue reportado cuando se evaluó la reología de un sistema constituido por un polímero fundido y un polvo de relleno reactivo [59]. Además, si se considera el t_{gel} determinado para el polímero precerámico (12000-13000 s), se puede inferir que el avance del proceso de entrecruzamiento está controlado por la acción conjunta de cada porógeno y del material de relleno, el cual actuaría como punto de anclaje promoviendo el desarrollo de un gel en cuya estructura tridimensional se incluyen también las partículas de porógeno. La acción del material de relleno como punto de anclaje en los geles desarrollados se refleja también en los valores de las tangentes de pérdida determinadas para los dos sistemas con material de relleno estudiados (0,91 y 0,79 para S30R20 y P30R20, respectivamente), los cuales fueron inferiores a los valores de los geles obtenidos a partir de los sistemas sólo con porógeno (0,95 y 0,83, para los sistemas con sacarosa y parafina, respectivamente). Estos resultados indicarían, que la presencia del relleno en la estructura del gel causa un ligero incremento en la rigidez de la estructura tridimensional.

4.3.2.3 Consolidación directa de las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno y caracterización de los cuerpos híbridos

Los cuerpos híbridos en forma de discos consolidados con la incorporación de los porógenos seleccionados y la adición del material de relleno presentaron buena integridad estructural para su manipulación y una distribución homogénea de las partículas en el polímero precerámico. Por inspección visual y microscopía óptica no se detectaron fisuras a lo largo del espesor de los cuerpos preparados. En la Figura 4.12 se muestran cuerpos híbridos típicos obtenidos a partir de uno de los sistemas con relleno estudiados, y con sacarosa o parafina, como porógeno.

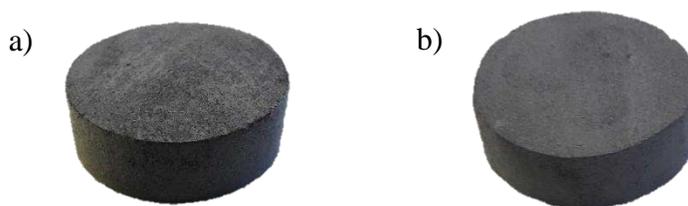


Figura 4.12. Cuerpos híbridos típicos obtenidos a partir de las mezclas MP-SSO/sacarosa/relleno (a) y MP-SSO/parafina/relleno (b).

4.3.2.4 Obtención y caracterización de los cuerpos híbridos porosos

Estudio del proceso de calcinación

A partir del análisis de las curvas termogravimétricas obtenidas para los cuerpos preparados por consolidación de los sistemas MP-SSO/porógeno/relleno (Figuras 4.13a y 4.13b) empleando el ciclo de calcinación diseñado, se estudió la remoción de los porógenos en presencia del material de relleno durante el tratamiento de calcinación. En estas figuras se incluyeron, con fines comparativos, las curvas correspondientes al MP-SSO sólido entrecruzado en las condiciones empleadas para la consolidación de los cuerpos (20 °C, 24/72h) y al material de relleno. En la Tabla 4.7 se reportan las pérdidas de masa que experimentaron las muestras S30R20, S40R10, P30R20 y P40R10 determinadas a partir de las curvas termogravimétricas obtenidas junto con las pérdidas de masa obtenidas por cálculo, para lo cual se consideraron las pérdidas de los componentes individuales y sus proporciones en la mezcla.

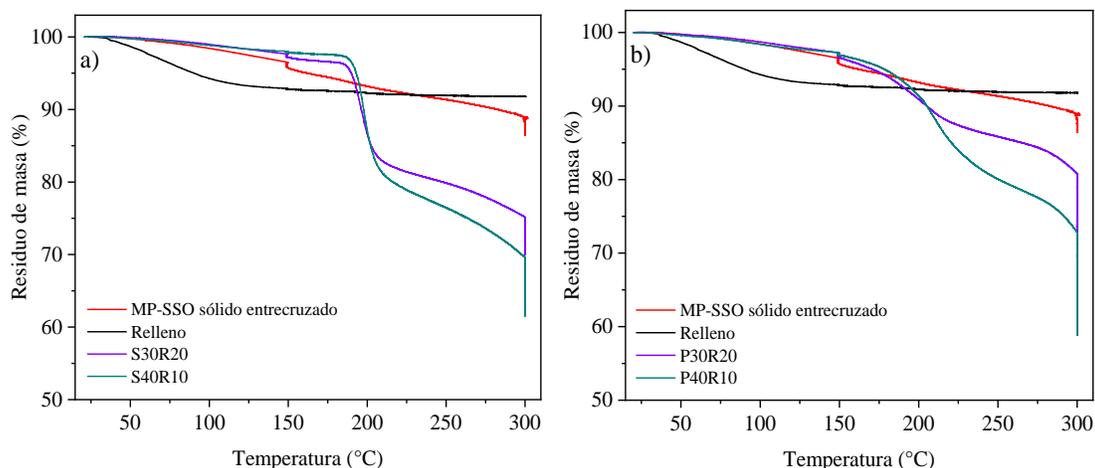


Figura 4.13. Curvas de pérdida de masa en función de la temperatura para las muestras correspondientes a los sistemas MP-SSO/sacarosa/relleno (a) y MP-SSO/parafina/relleno (b).

Tabla 4.7. Pérdidas de masa (%) por calcinación de las muestras correspondientes a los sistemas MP-SSO/sacarosa/relleno y MP-SSO/parafina/relleno.

Pérdida de masa (%)	MP-SSO/sacarosa/relleno		MP-SSO/parafina/relleno	
	S30R20	S40R10	P30R20	P40R10
por ATG	-30,1	-38,4	-30,5	-41,2
calculada	-25,4	-31,9	-25,3	-33,7

En la curva correspondiente al material de relleno, mostrada en la Figura 4.13, se registró una pérdida de masa total absoluta de 8,2 %, la cual se atribuye, principalmente, a la eliminación de una pequeña cantidad de residuos orgánicos y carbono libre.

Para los sistemas estudiados, los valores de pérdida de masa obtenidos por ATG resultaron, en general, menores (se determinaron diferencias de ~ 3 % para las muestras preparadas con sacarosa o parafina) que los determinados a partir de los ensayos de ATG correspondientes a los sistemas con porógeno ya que las masas de cada porógeno y de la matriz híbrida presentes en los sistemas con relleno fueron un poco menores. Asimismo, estos valores resultaron mayores (se determinaron diferencias de ~ 5-7,5 % para las muestras

preparadas con sacarosa o parafina, siendo estos valores muy similares a los obtenidos a partir de las muestras preparadas sólo con porógeno) que los obtenidos por cálculo. Este resultado, indicaría que, en esta etapa del procesamiento, la presencia del material de relleno no ejerce ningún efecto sobre las pérdidas de masa asociadas principalmente a la remoción del porógeno.

Por su parte, las pérdidas de masa absolutas determinadas por medidas de peso, antes y después del tratamiento de calcinación en mufla resultaron respecto de las registradas por ATG, levemente mayores, para los cuerpos preparados con relleno y sacarosa (~ 39-46 %), y similares en el caso de las muestras correspondientes a los sistemas con relleno y parafina (~ 26-38 %). Tal como se mencionó cuando se estudió la calcinación de los cuerpos preparados sólo con porógeno, la ocurrencia de pérdidas de masa durante el enfriamiento de los cuerpos cuya calcinación fue realizada en mufla podría explicar las diferencias determinadas.

Caracterización de los cuerpos híbridos porosos

Los cuerpos híbridos porosos obtenidos por calcinación a partir del empleo de los sistemas formulados con sacarosa o parafina, y material de relleno presentaron buena integridad estructural para su manipulación sin presencia de fisuras superficiales (Figura 4.14).

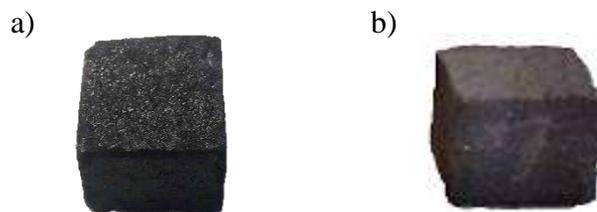


Figura 4.14. Cuerpos híbridos porosos típicos obtenidos por calcinación de las muestras preparadas empleando sacarosa (a) y parafina (b), junto con material de relleno.

Los valores de densidad aparente (ρ_{c-a}), porosidades total ($\%P_{c-T}$), abierta ($\%P_{c-a}$) y cerrada ($\%P_{c-c}$), grado de interconexión (GI) y contracción volumétrica ($\%\Delta V_c$) obtenidos para los cuerpos calcinados se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Valores promedio y desviación estándar de densidad aparente (ρ_{c-a}), porosidades total ($\%P_{c-T}$), abierta ($\%P_{c-a}$) y cerrada ($\%P_{c-c}$), grado de interconexión (GI) y contracción volumétrica ($\%\Delta V_c$) para los cuerpos híbridos porosos obtenidos.

Muestras	ρ_{c-a} (g/cm ³)	$\%P_{c-T}$	$\%P_{c-a}$	$\%P_{c-c}$	GI	$\%\Delta V_c$
S30R20	0,90 ± 0,02	41 ± 1	40 ± 2	2 ± 1	0,98	-14 ± 3
S40R10	0,71 ± 0,02	54 ± 1	53 ± 2	1 ± 1	0,98	-16 ± 2
P30R20	0,98 ± 0,03	39 ± 2	31 ± 3	8 ± 1	0,79	-8 ± 2
P40R10	0,77 ± 0,02	52 ± 1	46 ± 2	6 ± 1	0,88	-14 ± 2

De acuerdo a los resultados obtenidos, la incorporación del material de relleno en las mezclas preparadas tanto con sacarosa como con parafina, no produjo ningún cambio significativo en los valores de las porosidades abiertas que presentaron los cuerpos calcinados. Este hecho, sumado a que las porosidades totales tampoco fueron afectadas por la presencia del material de relleno, determinó que los valores de grado de interconexión no varíen respecto de los obtenidos para las muestras calcinadas correspondientes a los sistemas formulados sólo con porógeno.

En cuanto a la contracción volumétrica experimentada por los cuerpos preparados con porógeno y relleno durante la calcinación, se determinó que sólo cuando se empleó parafina como porógeno, el agregado de relleno, en particular de 20 % vol., redujo los valores de este parámetro respecto de los obtenidos en los correspondientes cuerpos calcinados preparados sólo con el porógeno ($\Delta V_c = -19$ y -27 %, para P30 y P40, respectivamente). Este resultado se puede explicar si se asume que las partículas de relleno presentes dificultan la libre contracción de los cuerpos.

A la luz de estos resultados, el material de relleno en los cuerpos híbridos sólo resultó relativamente efectivo para disminuir la contracción volumétrica de los cuerpos durante la calcinación cuando se empleó en conjunto con las esferas de parafina.

En la Figura 4.15 se muestran imágenes de SEM típicas de las microestructuras de los materiales calcinados en superficie de fractura obtenidos a partir de los sistemas MP-SSO/sacarosa/relleno y MP-SSO/parafina/relleno.

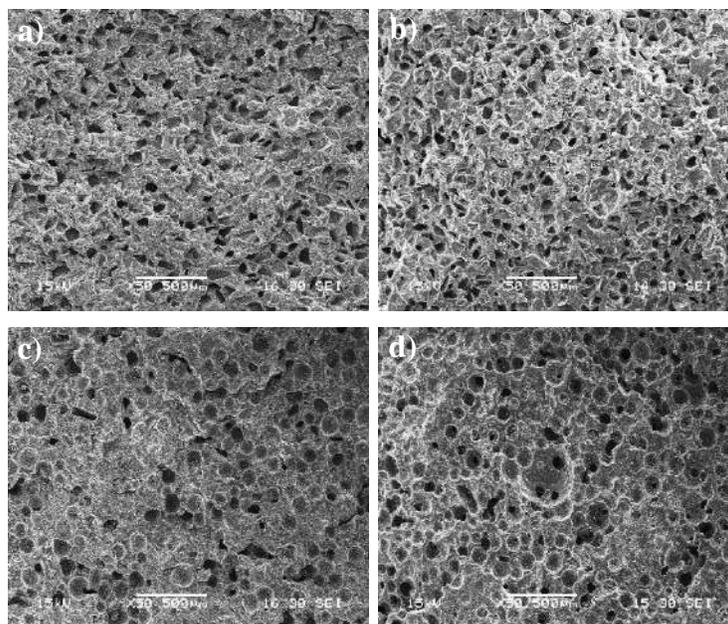


Figura 4.15. Imágenes de SEM de las microestructuras típicas desarrolladas en los cuerpos híbridos porosos correspondientes a los sistemas: a) S30R20, b) S40R10, c) P30R20 y d) P40R10.

A partir del análisis global de las micrografías de SEM (Figura 4.15), puede considerarse que la presencia de material de relleno (independientemente de su cantidad) en los cuerpos híbridos preparados, tanto con sacarosa como con parafina, no generó, luego del tratamiento de calcinación, un cambio significativo en la cantidad, tipo y características morfológicas de los poros desarrollados, en acuerdo con los datos reportados previamente en la Tabla 4.7 y aquéllos que se presentarán en la Tabla 4.9. Sin embargo, se observa claramente en todas las muestras el desarrollo de una matriz con mayor rugosidad que se asocia a la presencia de las partículas de relleno. Debido al tipo de microestructura porosa desarrollada, fue imposible abordar un análisis en cuanto al tipo y características de los canales que generan la interconexión entre las cavidades. En particular, en las muestras calcinadas correspondientes a los sistemas con parafina, dada la similitud morfológica y de tamaño con los poros asociados a la remoción de este porógeno, no se descarta la formación de una cierta cantidad de burbujas asociadas a la presencia de los gases producidos durante la calcinación que permanecieron ocluidos.

En la Figura 4.16 se muestran las distribuciones acumuladas de tamaños de poros obtenidas para los cuerpos calcinados y en la Tabla 4.9 se reportan los valores promedio y desviación estándar de los parámetros que caracterizan el tamaño y morfología de los poros desarrollados.

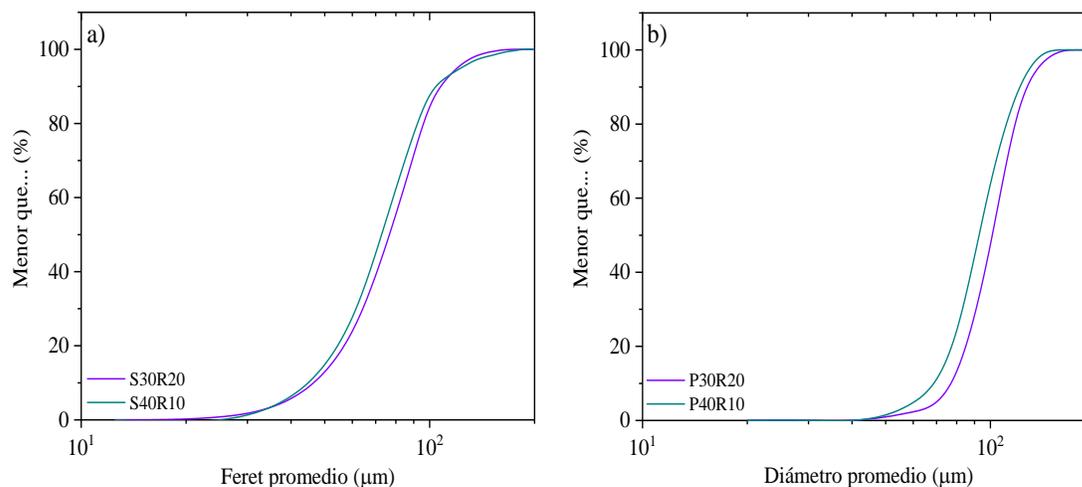


Figura 4.16. Curvas de distribución acumulada de tamaños de poros representativas de las muestras calcinadas obtenidas a partir de los sistemas con sacarosa (a) o parafina (b), y material de relleno.

Tabla 4.9. Parámetros característicos de las distribuciones de tamaños de poros (D_{50} y W) y de la morfología de los poros (circularidad y relación de aspecto).

Muestras	D_{50} (µm)	W	Circularidad	Relación de aspecto
S30R20	77 ± 3	$0,80 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,5$
S40R10	73 ± 2	$0,80 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,4$
P30R20	101 ± 4	$0,5 \pm 0,1$	$0,92 \pm 0,04$	$1,2 \pm 0,1$
P40R10	93 ± 1	$0,56 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,1$

El análisis de las distribuciones de tamaños de poros obtenidas en los cuerpos calcinados correspondientes a los sistemas con porógeno y material de relleno indicó que, sólo cuando se empleó parafina como porógeno, la presencia del material de relleno generó un cambio en los diámetros medio (D_{50}) de los poros desarrollados por remoción del porógeno, aunque las

amplitudes de las distribuciones resultaron muy similares. Específicamente, se determinó que las cavidades desarrolladas presentaron un tamaño significativamente mayor (Tabla 4.9) que aquéllas formadas en los cuerpos calcinados correspondientes a los sistemas preparados sólo con este porógeno (Tabla 4.6). En las muestras P30R20 y P40R10, la ocurrencia de una contracción impedida por la presencia de las partículas de relleno explicaría el aumento del tamaño medio de los poros registrado en estos cuerpos. Por otro lado, al igual que lo determinado en estos últimos sistemas, el incremento de parafina condujo a la disminución del tamaño medio de los poros en acuerdo con el aumento de la contracción volumétrica experimentada.

En lo que respecta a la morfología de los poros, el material de relleno (independientemente de su cantidad) no afectó los parámetros que caracterizan la morfología de los poros desarrollados. Así, se obtuvieron valores promedio de la circularidad ($\sim 0,8$ y $0,93$ para los cuerpos calcinados correspondientes a los sistemas con relleno y sacarosa o parafina, respectivamente) y la relación de aspecto ($\sim 1,7$ y $1,2$ para los cuerpos calcinados correspondientes a los sistemas con relleno y sacarosa o parafina, respectivamente) similares a los obtenidos en los cuerpos calcinados correspondientes a los sistemas preparados sólo con porógeno.

4.4 Conclusiones

Los estudios realizados sobre el diseño de los sistemas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno, la evaluación y selección de las mezclas preparadas en las condiciones experimentales previamente determinadas, las etapas de consolidación directa de las mezclas seleccionadas y calcinación de los cuerpos híbridos, y la caracterización de los cuerpos híbridos porosos obtenidos derivaron en las siguientes conclusiones principales respecto de:

✓ Mezclas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno

– El comportamiento al mezclado de los porógenos estudiados (sacarosa, PEG, dextrina y esferas de parafina) en las cantidades preestablecidas (20 y 40 % vol.) determinó que sólo el polvo de sacarosa y las esferas de parafina, previamente acondicionados, hayan sido seleccionados como agentes porógenos para el desarrollo de los cuerpos cerámicos porosos. Las mezclas preparadas con 20 y 40 % vol. de cada uno de estos agentes resultaron homogéneas. Por el contrario, cuando se empleó PEG o dextrina, las mezclas resultantes fueron muy inhomogéneas, mientras que para la máxima cantidad (40 % vol.) de dextrina con la cual fue imposible obtener una mezcla coherente. El pobre mezclado de estos porógenos en el polímero precerámico se atribuyó a la elevada viscosidad que presentaron estos sistemas resultante de las características de las correspondientes distribuciones granulométricas; en particular, la muy escasa amplitud ($W = 0,53$) en el caso del PEG y el pequeño tamaño medio de partícula ($D_{50} = 11 \mu\text{m}$) para el polvo de dextrina.

La incorporación de 20 % vol. de material de relleno en las mezclas de MP-SSO/sacarosa o MP-SSO/parafina (30 % vol. de porógeno) condujo al desarrollo de sistemas inhomogéneos, determinando la necesidad de incorporar una adecuada cantidad de solvente para garantizar la obtención de mezclas homogéneas. Así, se seleccionó alcohol isopropílico anhidro para las mezclas preparadas con sacarosa y etanol absoluto para aquéllas con parafina, y se determinaron las mínimas cantidades (33,3% vol. de alcohol isopropílico anhidro y 20 % vol. de etanol) requeridas para obtener mezclas homogéneas.

– Con el agregado de sacarosa o parafina al MP-SSO se produjo un significativo aumento de la viscosidad aparente en todo el rango de velocidades de deformación estudiadas, aunque este efecto fue más marcado a bajas velocidades y al incrementar el contenido de porógeno. Las mezclas MP-SSO/porógeno presentaron un claro comportamiento fluidificante cuyo grado de pseudoplasticidad fue mayor en las mezclas con sacarosa y mucho más dependiente de la concentración de porógeno cuando se emplearon las esferas de parafina, lo cual se atribuyó a diferencias en el grado de interacción entre los porógenos y las cadenas poliméricas, y a la distinta morfología de las partículas. Las viscosidades más altas y la mayor pseudoplasticidad determinada para los sistemas con sacarosa se asoció con la presencia de estructuras formadas por puentes de hidrógeno con los OH residuales del polímero precerámico y a la morfología irregular de sus partículas, mientras que para el caso de los sistemas con parafina, la diferente naturaleza química del porógeno respecto del polímero precerámico, así como la esfericidad de sus partículas, determinaron el bajo grado de interacción con las cadenas poliméricas, y el hecho de que éste sea sólo significativo para las más altas concentraciones del porógeno.

El comportamiento al flujo de las mezclas con relleno (S30R20 y P30R20) fue imposible de estudiar debido a que durante la realización de los ensayos rotacionales se presentaron dificultades asociadas a la naturaleza del fluido y a la existencia de discontinuidades en el perfil de flujo de corte. Ocurrió la migración radial de fluido por fuerzas centrífugas y deslizamiento en la pared asociado a depleción.

– De acuerdo a las curvas de G' y G'' en función del tiempo, todas las mezclas se comportaron inicialmente como un líquido (G' menor que G'') y posteriormente, a partir de los correspondientes puntos de cruce ($G' = G''$) que se consideraron como los puntos de gel de cada mezcla, mostraron un comportamiento como sólido (G' ligeramente mayor que G''). La presencia de los porógenos en el MP-SSO, en particular de parafina, causó el aumento de los valores de los módulos determinados para el polímero precerámico, más aún cuanto mayor fue la concentración empleada.

Los valores de tiempo de gel (t_{gel}) obtenidos para las mezclas resultaron diferentes al determinado para el MP-SSO y muy dependientes del tipo y concentración de porógeno empleado. La presencia de sacarosa incrementó ($t_{gel} = 15000-21000$ s) los tiempos de gel

del MP-SSO (12000-13000 s), más aún cuanto mayor fue su concentración, mientras que en el caso de parafina los tiempos de gel fueron inferiores (10500-7800 s) a los del polímero precerámico y disminuyeron con el aumento de su concentración. Sobre la base de los valores de $\tan \delta_{t_{1200}}$ obtenidos para las mezclas con sacarosa (0,95) y con parafina (0,83) se asumió que las estructuras de gel formadas se comportan más como sólidos elásticos que como líquidos viscosos. Adicionalmente, debido a que el valor de este parámetro para el gel de MP-SSO fue intermedio ($\tan \delta_{t_{1200}} = 0,87$) entre los valores de los geles desarrollados a partir de las mezclas, se asumió que cada porógeno modificó de un modo diferente la estructura del gel de MP-SSO desarrollado, es decir que el proceso de entrecruzamiento del polímero precerámico resultó afectado de forma diferente por los porógenos incorporados. Se propuso que: (a) las partículas de sacarosa actúan como puntos de discontinuidad en la estructura de gel retrasando el avance del proceso de entrecruzamiento y, en consecuencia, el desarrollo de la estructura de gel debido a la formación de uniones por puente de hidrógeno entre los oxígenos de la sacarosa y los OH residuales en el polímero precerámico que dificultaría la condensación de los grupos silanoles, y (b) las esferas de parafina actúan como puntos de anclaje durante el desarrollo de la estructura tridimensional. Se asumió que los geles desarrollados incluyen a las partículas de porógeno y se estableció que la incorporación de puntos de discontinuidad en la red del MP-SSO causó la pérdida de elasticidad gel (menor rigidez), mientras que la de los puntos de anclaje reforzó la red polimérica (gel más rígido).

El comportamiento general de las curvas de G' y G'' vs. tiempo para las mezclas con relleno (S30R20 y P30R20) fue similar al obtenido en los sistemas solamente con porógeno si bien, desde el punto de vista cuantitativo, el material de relleno ejerció un efecto marcado en el comportamiento viscoelástico. Se determinó que las diferencias entre las magnitudes de ambos módulos fueron mucho más pequeñas que las registradas para las mezclas preparadas sólo con porógeno, aunque alcanzaron valores un orden de magnitud mayor. Las mezclas con relleno presentaron valores de los módulos en el punto de gel significativamente mayores (21200 y 32700 Pa para las mezclas S30R20 y P30R20, respectivamente) que los obtenidos en las mezclas sin relleno (5760 y 9655 Pa para S30 y P30, respectivamente), lo cual indica que las redes formadas, desde el punto de vista reológico, presentaron una mayor resistencia dada por la magnitud del módulo elástico. Los valores del t_{gel} para las mezclas MP-SSO/porógeno/relleno (13068 y 6806 s, para las mezclas con sacarosa y parafina,

respectivamente) fueron inferiores que los correspondientes a las mezclas preparadas sólo con 30 % vol. de porógeno. Teniendo en cuenta el valor de t_{gel} determinado para el polímero precerámico (12000-13000 s), se infirió que el avance del proceso de entrecruzamiento está controlado por la acción conjunta de cada porógeno y del material de relleno que actúa como punto de anclaje (se determinó que los valores de $\tan \delta_{t1200}$ fueron inferiores a los valores de los geles obtenidos a partir de los sistemas sólo con porógeno) promoviendo el desarrollo de un gel algo más rígido en cuya estructura tridimensional se incluyen también las partículas de porógeno.

✓ Cuerpos híbridos porosos obtenidos a partir de las mezclas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno

– Se determinó la conveniencia de consolidar las mezclas preparadas a 20 °C, descartándose el empleo de una mayor temperatura (60 °C) para llevar a cabo la consolidación de las mezclas con sacarosa, evitando así la segregación de las partículas. Los cuerpos híbridos obtenidos a partir de los sistemas con porógeno y porógeno/relleno presentaron buena integridad estructural (no se observaron fisuras a lo largo del espesor) para su manipulación y una distribución homogénea de las partículas en el polímero precerámico.

– Las pérdidas de masa determinadas por termogravimetría para los sistemas MP-SSO/sacarosa y MP-SSO/parafina aumentaron con la proporción de cada porógeno. La presencia de porógeno generó una elevada velocidad de degradación a ~ 200 °C, mientras que a partir de 220 °C las pérdidas de masa ocurrieron a una velocidad más lenta y estuvieron controladas por la descomposición de la matriz híbrida.

La presencia del material de relleno no ejerció ningún efecto sobre las pérdidas de masa asociadas principalmente a la remoción del porógeno.

En todos los sistemas estudiados se consideró la ocurrencia de una cierta pérdida de masa durante el ciclo de enfriamiento del tratamiento de calcinación.

– Todos los cuerpos híbridos porosos obtenidos por calcinación presentaron buena integridad estructural para su manipulación sin presencia de fisuras superficiales, a excepción de aquéllos que fueron preparados con 20 % vol. de parafina y sin material de relleno, en los

cuales se observó hinchamiento y presencia de fisuras, motivo por el cual se descartó el empleo del sistema P20 para el desarrollo de los materiales cerámicos.

Las porosidades totales fueron mayores que el contenido de porógeno agregado, hecho que se atribuyó al aporte de porosidad generada por la pérdida de una cierta cantidad de matriz híbrida y a la presencia de burbujas.

El grado de interconexión entre poros fue determinado por el tipo y cantidad de porógeno. Dicho parámetro, el cual resultó muy bajo para S20, aumentó cuando se empleó 30 o 40 % vol. de porógeno. Los cuerpos calcinados preparados a partir de las mezclas con éstas últimas cantidades de sacarosa presentaron mayores valores de porosidad abierta y de grado de interconexión que los correspondientes a los cuerpos calcinados preparados con parafina, en los cuales fue muy significativa la formación de poros cerrados.

Los valores de contracción volumétrica obtenidos para los cuerpos calcinados preparados a partir de las mezclas con cantidades crecientes de sacarosa resultaron similares entre sí (~ -13 %), mientras los valores correspondientes a los cuerpos calcinados preparados con 30 y 40 % vol. de parafina aumentaron con el contenido de porógeno (-19 y -27 % para P30 y P40, respectivamente) y fueron superiores a los de los cuerpos con sacarosa. En el primer caso, el resultado obtenido se atribuyó a dos efectos contrapuestos; por un lado, al aumento del grado de interconexión entre poros y a la pérdida de masa luego de la calcinación que conducen al incremento de la contracción del cuerpo, y por otro, a la formación de uniones fuertes entre la sacarosa y el gel polimérico que podría restringir dicha contracción a expensas de generar más porosidad abierta. En el otro caso, el aumento de la contracción volumétrica de los cuerpos se atribuyó a la ocurrencia de una libre contracción debido a la fusión de las esferas de parafina durante el proceso de calcinación junto al bajo grado de interacción con el polímero precerámico.

La incorporación del material de relleno no produjo ningún cambio significativo en los valores de las porosidades abiertas y totales que presentaron los cuerpos calcinados, de modo que no se modificaron los valores del grado de interconexión.

Sólo cuando se usó parafina como porógeno, el agregado de relleno, en particular 20 % vol., fue efectivo para disminuir la contracción volumétrica de los cuerpos calcinados respecto de

la obtenida en los cuerpos calcinados preparados sólo con porógeno, debido a que las partículas de relleno dificultan la libre contracción de los cuerpos.

– La morfología de los poros desarrollados fue consistente con la que presentaron las partículas de cada tipo de porógeno empleado.

A partir de las mezclas con sacarosa se desarrollaron cuerpos con cavidades irregulares (grado de esfericidad de 0,8 y relación de aspecto de 1,6) cuya interconexión aumentó con la cantidad de porógeno incorporada junto a algunas celdas con elevada esfericidad y tamaños entre ~ 110 y $340 \mu\text{m}$ que se atribuyeron a burbujas formadas durante el mezclado. Al emplear las mezclas con parafina se desarrollaron mayoritariamente cavidades esféricas (0,93 de circularidad y 1,2 de relación de aspecto) interconectadas a través de ventanas.

Los poros desarrollados por remoción del porógeno ($D_{50sacarosa} = 110 \mu\text{m}$ y $D_{50parafina} = 120 \mu\text{m}$) presentaron un elevado grado de uniformidad en lo que respecta a sus tamaños, siendo estos inferiores a los correspondientes tamaños medio de partícula de los porógeno debido al hecho de que los cuerpos experimentan una cierta contracción durante la calcinación. El aumento del contenido de sacarosa no afectó significativamente el tamaño medio de los poros ($\sim 77 \mu\text{m}$ para S20, S30 y S40), mientras que el aumento de la cantidad de parafina generó la disminución del tamaño medio de poro respecto del obtenido para P30, en acuerdo con el comportamiento que experimentaron estos cuerpos durante el tratamiento de calcinación.

La presencia de relleno (independientemente de su cantidad) en los cuerpos híbridos preparados, tanto con sacarosa como con parafina, no generó, luego del tratamiento de calcinación, un cambio significativo en la cantidad, tipo y características morfológicas de los poros desarrollados. Sólo cuando se empleó parafina como porógeno, el relleno promovió el desarrollo de cavidades con mayor tamaño debido, posiblemente, a la ocurrencia de una contracción impedida por la presencia de las partículas de relleno. De todos modos, al incrementar el contenido de parafina, se produjo la disminución del tamaño medio de los poros en acuerdo con el aumento de la contracción volumétrica.

PARTE III:
CUERPOS CERÁMICOS POROSOS

CAPÍTULO 5:
DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CUERPOS CERÁMICOS
POROSOS

5.1 Introducción

La última etapa del procesamiento de PDCs se centra en el proceso de transformación polímero-cerámico, el cual se lleva a cabo cuando el precursor utilizado es sometido a alta temperatura en atmósfera controlada, inerte o reactiva (tratamiento de pirólisis). Durante este proceso, es decir, a medida que el polímero precerámico es paulatinamente convertido en un material inorgánico, en principio amorfo, ocurren diferentes reacciones químicas con un grado variable de complejidad, las cuales, en muchos casos, son acompañadas por la eliminación de un volumen considerable de diferentes subproductos gaseosos.

Específicamente, durante el tratamiento de un polímero precerámico de tipo polisiloxano $-\text{[SiR}^1\text{R}^2-\text{O}]_n-$ (por ejemplo, un silsesquioxano como el sintetizado y usado en este trabajo de Tesis) en atmósfera inerte se producen reacciones de condensación entre los grupos Si-OH y Si-OR (entre 100 y 400 °C), de ceramización (entre 400 y 1000 °C), de redistribución de enlaces (entre 600-1400 °C) y, como consecuencia de la presencia de carbono libre, de reducción carbotermal (a temperaturas superiores a 1450 °C), las cuales se describirán en el punto 5.1.1 [1][82][151]. Así, a temperaturas superiores a 800 °C se pueden obtener materiales basados en SiOC, que pueden mantenerse amorfos hasta ~ 1200 °C [152], en los cuales la relación O/Si puede ser variada. A su vez, de acuerdo a los grupos sustituyentes (R^1 y R^2) unidos al Si en el polímero precerámico, la relación C/Si puede ser también controlada [1][125]. La elevada energía y estabilidad de los enlaces Si-O y la debilidad de aquéllos formados por Si-R determinan que, durante el proceso de conversión polímero-cerámico, no ocurra la ruptura de los enlaces Si-O, y que las uniones Si-R sean reemplazadas por enlaces Si-C de mayor estabilidad [153]. De esta forma, a temperaturas inferiores a los 1000 °C no hay pérdida de silicio ni de oxígeno [143], de acuerdo al hecho de que las uniones Si-O-Si presentes en el polímero precerámico permanecen en el material cerámico, mientras que la formación de enlaces Si-C a partir de la incorporación de carbono en la red inorgánica ocurre a temperaturas mayores a 1450 °C [19][154].

De esta manera, materiales basados en SiOC presentan, a temperaturas por encima de los 800 °C, una distribución al azar de enlaces Si-O y Si-C, donde no se encuentran

presentes uniones Si-Si ni C-O (las unidades estructurales pueden ser SiO_4 , SiCO_3 , SiC_2O_2 , SiC_3O y SiC_4 , siendo la proporción de cada una de ellas determinada por la relación O/Si en el SiOC), cuya matriz amorfa evoluciona a temperaturas de ~ 1400 °C a una mezcla de SiO_2 y SiC, y una fase de carbono libre (definido como el carbón no enlazado al átomo de silicio en el material cerámico), de tipo 'grafito amorfo', que forma 'clusters' (nano-dominios de carbono) que refuerzan la red vítrea tridimensional [143]. A 1500 °C, la sílice reacciona con el carbono libre formando más carburo de silicio y especies volátiles, mientras que, a 1600 °C, el material cerámico posee una pequeña proporción de oxígeno remanente y está constituido principalmente por carburo de silicio y carbono. La composición química y proporción de las fases formadas por efecto del tratamiento térmico en atmósfera inerte dependen considerablemente de la estructura del polímero precerámico inicial y, más específicamente, de la naturaleza y cantidad de los grupos sustituyentes [141][155]. Por ejemplo, es sabido que la presencia de grupos insaturados en su estructura, como el precursor sintetizado en este trabajo, puede incrementar la proporción de carbono libre en el material final [19]. Esta fase juega un rol importante en la estabilidad de las fases amorfas y nanocristalinas, y puede influir notablemente en las propiedades, tales como, la conductividad eléctrica y la resistencia a la oxidación, especialmente cuando se crea una microestructura jerárquica en el material cerámico. Existen varios reportes en los cuales las excelentes propiedades de estos materiales amorfos, tales como alta durabilidad química en medios agresivos y resistencia a la cristalización, se ha atribuido a la presencia de este tipo de carbono y a su distribución en la red amorfa. Por otro lado, también se ha reportado que la fase de carbono libre puede actuar como barrera de difusión y, por lo tanto, podría dificultar o retardar la formación de las fases cristalinas a temperaturas inferiores a 1200 °C [156].

Una representación de la estructura de los materiales a temperaturas entre 800 y 1000 °C se presenta en la Figura 5.1.

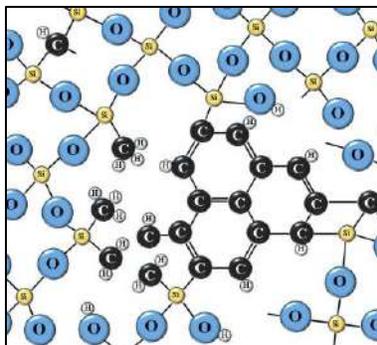


Figura 5.1. Representación de la estructura de un SiOC a temperaturas entre 800-1000 °C [157].

La composición química de una fase metaestable de oxycarburo de silicio puede describirse mediante la fórmula estequiométrica $\text{SiO}_x\text{C}_{(1-x/2)}$ ($0 < x < 2$).

En el caso particular de materiales de oxycarburo de silicio ricos en carbono, como los que se desarrollaron en este trabajo, el carbono se distribuye al azar homogéneamente en la matriz amorfa a temperaturas hasta ~ 1200 °C. A mayores temperaturas, se ha reportado que la distribución del carbono es inhomogénea a escala nanométrica, pudiendo describirse la microestructura del material como una red de percolación de carbono encapsulando dominios de SiOC, los cuales se descomponen con el aumento de la temperatura en regiones ricas en sílice y nanocristales de SiC formados, principalmente, a partir de reacciones de redistribución de enlaces Si-C y Si-O en estado sólido, más que por la ocurrencia de la reacción de reducción carbotermal [158–160].

La presencia de enlaces Si-C fortalece la estructura constituida por enlaces Si-O, con lo cual se espera que las propiedades físicas y químicas directamente relacionadas a la estructura de la red amorfa, tal como el módulo elástico, dureza, densidad, viscosidad, temperatura de transición vítrea y durabilidad química, aumenten con la cantidad de carbono incorporado a la red [1][110][161]. Tanto la relación O/Si presente en el precursor cerámico utilizado, como la proporción de carbono libre y su compleja nanoestructura determinan las principales propiedades a alta temperatura de este tipo de materiales, entre ellas su elevada estabilidad química y térmica, así como también, su elevada resistencia a la oxidación y buenas propiedades mecánicas tales como su baja velocidad de ‘creep’ [1][110][151][156][161].

De acuerdo con lo mencionado previamente, los materiales cerámicos basados en SiOC se presentan como potenciales candidatos para ser usados en sistemas de energía, ambientales y micro- o nanoelectrónicos, y en diversas tecnologías de la información, y como componentes biomédicos, baterías de Li-ion y sensores de gas, entre otros [156][162].

Sumado a lo anterior, la fabricación de este tipo de materiales con elevada porosidad (≥ 50 %) amplía su campo de aplicación de tal manera que pueden también ser usados como aislantes térmicos, filtros para gases calientes o metales fundidos, armazones fuertes para la ingeniería de tejidos, paneles estructurales livianos y electrodos, entre otros [51][80][163][164]. La presencia de SiC en el material final otorga excelentes propiedades mecánicas y capacidad estructural a elevadas temperaturas, buena resistencia a la oxidación a temperatura y al choque térmico, y alta estabilidad física y química [163][165][166].

La estructura cristalina del SiC (cada átomo de Si con hibridación sp^3 está unido a cuatro átomos de carbono) da lugar a la existencia de más de 250 politipos que se diferencian en la secuencia de apilamiento a lo largo del eje c de la red. El politipo denominado β -SiC es cúbico y cristaliza a temperaturas menores a 1700 °C, mientras que las estructuras hexagonales y romboédricas son referidas como α -SiC y se forman a temperaturas mayores a 1700 °C (existen 45 politipos, de los cuales los más comunes son el 6H, 4H y 15R) [165][167]. La transformación del politipo β - a los politipos α - depende de las condiciones termodinámicas, aunque las diferencias en entalpía no son muy significativas, por lo cual, usualmente ocurre la formación simultánea de una variedad de politipos. La formación de α -SiC es causada por la creación de defectos de apilamiento en el β -SiC que actúan como núcleos para su cristalización. La insuficiente movilidad de los átomos a temperaturas menores a 1600 °C no permite el reacomodamiento de las regiones cristalinas formadas por el polimorfo α - en cristales de β -SiC, o al menos lo afecta drásticamente [167].

A la luz de lo expuesto previamente, es claro que la conversión de un polímero precerámico en un material cerámico implica que se lleve a cabo un complejo proceso, el cual debe ser rigurosamente controlado, especialmente, cuando el objetivo final es obtener cuerpos cerámicos tridimensionales, como en el presente trabajo. En este sentido, la

temperatura final, atmósfera (tipo y caudal), velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia a la máxima temperatura, son parámetros experimentales que juegan un rol clave en el proceso de conversión del polímero precerámico, y, en consecuencia, ejercen un efecto significativo en el cuerpo cerámico final determinando sus características composicionales y microestructurales, y, por ende, sus propiedades.

En particular, el tipo de atmósfera (inerte o reactiva) puede modificar la composición química resultante del cerámico, aun cuando rellenos reactivos no estén presentes en el sistema de partida. En los procesos de pirólisis la atmósfera comúnmente utilizada suele ser inerte (por ejemplo, Ar) o reactiva (por ejemplo, N₂) [19]. El contenido de oxígeno en el gas inerte es de particular importancia ya que puede conducir a la eliminación no deseada de fracciones en el material que contienen carbono. Sumado a esto, la presión del gas también causa un fuerte efecto. Por ejemplo, el tratamiento térmico bajo vacío favorece la formación y la cristalización del SiC [1]. Por otro lado, una elevada velocidad de calentamiento promueve la formación de porosidad en el cuerpo y baja el rendimiento del proceso de conversión polímero-cerámico. Además, en el caso particular de cuerpos híbridos tridimensionales sin agregado de algún porógeno, se pueden generar fisuras asociadas a la liberación de gases generados durante el proceso de transformación polímero-cerámico.

5.1.1 Evolución de fases durante el proceso de conversión polímero-cerámico activado térmicamente

Durante el proceso de pirólisis de un cuerpo híbrido en atmósfera inerte, es decir, a medida que el polímero precerámico es convertido en un material inorgánico, ocurren diferentes reacciones químicas con un grado variable de complejidad, muchas de las cuales se producen simultáneamente en determinados intervalos de temperatura. Como ya se mencionó en el punto anterior, tales reacciones comprenden la condensación de grupos silanoles residuales o grupos alcoxi no hidrolizados, las cuales ocurren hasta una temperatura máxima de 400 °C, la mineralización o ceramización entre 400 y 1000 °C, y la redistribución o intercambio de enlaces Si-O/Si-O y Si-O/Si-C en el rango de temperaturas entre 600 y 1400 °C [19].

Las reacciones de ceramización involucran la ruptura homolítica de enlaces Si-R, C-C y C-H que da lugar a la generación de radicales libres (en particular, ≡Si• y ≡C•) y a la

formación de especies volátiles tales como hidrógeno y compuestos orgánicos de bajo peso molecular, entre ellos metano. La combinación de radicales $\equiv\text{Si}\cdot$ y $\equiv\text{C}\cdot$ conduce a la formación de la fase de oxcarburo de silicio. Sumado a esto, a partir de la unión de radicales alifáticos, y posterior, deshidrogenación, se forma carbono de tipo grafito o carbono libre [123][168].

Por su parte, la ocurrencia de reacciones de redistribución a temperaturas superiores a 600 °C en polisiloxanos involucran el intercambio de enlaces Si-O/Si-O y Si-O/Si-C [123].

A partir de la pirólisis de un polímero precerámico con un grado de entrecruzamiento alto o medio, como el silsesquioxano sintetizado en este trabajo de Tesis, se obtiene un rendimiento cerámico mayor que el que se alcanza con un polímero precerámico de tipo polisiloxano pero con estructura lineal. En este último caso, se produce una mezcla de oligómeros cíclicos (fundamentalmente de tres o cuatro unidades cíclicas de Si-O), que produce la depolimerización del polisiloxano. En cambio, cuando el grado de entrecruzamiento es mayor, si bien no se descarta que puedan ocurrir reacciones de depolimerización, la redistribución de enlaces Si-O resulta más impedida, particularmente, por la falta de movilidad de las cadenas.

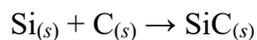
Tal como fue mencionado, a temperaturas superiores a 1200 °C se produce un reordenamiento de enlaces Si-O/Si-C y, como resultado de este proceso, se favorece la formación de las unidades SiO_4 y SiC_4 . Esta segregación impulsa la ocurrencia de la reacción de reducción carbotermal, en la cual la sílice reacciona con el carbono de tipo grafito para formar carburo de silicio. La temperatura a la que tiene lugar esta reacción (> 1450 °C) y su grado de avance, dependen de muchos factores, entre los que se encuentran las características del oxcarburo de silicio y de la fase de carbono libre. El carburo de silicio cristaliza en la forma del polimorfo β -, sin embargo, la sílice permanece amorfa incluso a temperaturas tan altas como 1500 °C [19][141].

La ecuación global que describe la reacción de reducción carbotermal es:

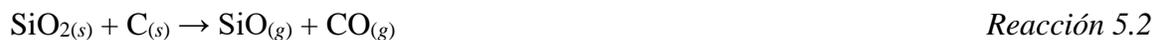


La formación de la fase β -SiC por reducción carbotermal puede ocurrir por dos mecanismos: sólido-sólido y sólido-gas.

En el primer caso, tiene lugar una reacción entre silicio sólido y carbón, previa ocurrencia de la reacción de desproporción de la fase gaseosa de monóxido de silicio en silicio y sílice, como se indica a continuación:



Por su parte el mecanismo sólido-gas involucra tres reacciones que a menudo ocurren en forma simultánea en las que interviene también el monóxido de silicio gaseoso como un reactivo intermedio. Las reacciones asociadas a este mecanismo estarían dadas de la siguiente manera:



Además, el dióxido de carbono formado puede reaccionar con carbono residual y generar monóxido de carbono de acuerdo con la siguiente reacción:



Así, la formación de SiC ocurre hasta que se consume completamente el monóxido de silicio (SiO). La reacción 5.2 es la que limita la velocidad de la reacción global. Luego, una vez que se generan grandes cantidades de SiO y CO, las restantes reacciones pueden avanzar fácilmente [169].

Es evidente que el proceso global por el cual el polímero precerámico evoluciona con el aumento de la temperatura a la fase cerámica involucra la separación de fases debido a la ocurrencia de reacciones de reordenamiento y la evolución de especies gaseosas asociada a las reacciones de descomposición; reacciones que pueden tener lugar simultáneamente y conducen a la cristalización de SiC [8].

En particular, para oxcarburos de silicio con una elevada proporción de carbono libre, como se infiere ocurrirá en este estudio dadas las características del polímero precerámico utilizado (ver punto 3.3.4, Capítulo 3; a partir de la composición del oxcarburo de silicio presente en el material de relleno, se estima que el contenido de carbono libre es de ~ 55 %),

se completará la reducción cuantitativa de sílice a carburo de silicio (reacción 5.1), mientras que en el caso de que el material posea poca cantidad de carbono libre, la mencionada reacción no ocurrirá en forma completa.

Es sabido que el SiC puede cristalizar con diferentes morfologías, ya sea en forma de cristales o nanoestructuras de una dimensión como 'whiskers', 'nanorods', nanotubos y 'nanowires' con variadas formas (hexagonal, tipo bambú, tipo perla, tipo aguja, entre otros) [170–172], las cuales pueden presentar unos pocos nanómetros de diámetro y varios micrómetros de longitud [166]. Se ha reportado también que si bien el β -SiC formado por reducción carbotermal puede presentarse en forma de 'whiskers' o partículas esféricas, ambos tipos pueden diferenciarse en la cantidad de defectos que poseen. Los 'whiskers', en general, presentan una densidad de defectos de apilamiento mucho mayor que la que poseen las partículas. Sumado a esto, los resultados han demostrado que la morfología en la que cristaliza el SiC está influenciada principalmente por la presión total del sistema; en particular, cuanto mayor es la presión parcial de CO mayor es la tendencia a formar 'whiskers' de SiC. Además, al incrementar la temperatura se favorece el desarrollo de 'whiskers', en particular, con pequeña longitud o la presencia de partículas con diámetros más grandes [172]. A su vez, la existencia de las diferentes morfologías del β -SiC obtenido por reducción carbotermal parece estar estrechamente relacionada a los diferentes mecanismos de crecimiento [170]. El SiC formado a través del mecanismo sólido-gas, especialmente que involucra la reacción entre SiO y CO, presenta una morfología de tipo 'whisker' con una elevada densidad de defectos de apilamiento, mientras que el SiC formado por el mecanismo sólido-sólido se presenta como partículas esféricas con baja densidad de defectos. La existencia de diferentes morfologías en un mismo material indica que varias de las reacciones presentadas pueden haber ocurrido competitivamente, siendo la presión parcial de SiO diferente en las diferentes partes del material y determinante de la reacción más favorecida. De este modo, si la presión de SiO es elevada se promueve la reacción de desproporción y, en consecuencia, el desarrollo de partículas de SiC a partir de la ocurrencia de la reacción sólido-sólido [170][173].

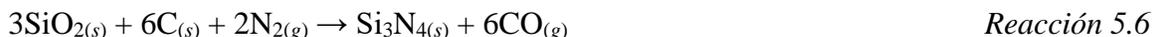
Además de tener en cuenta los diferentes campos de aplicación de los materiales porosos de SiC, el hecho que su cristalización esté asociada al desarrollo de variadas morfologías, entre ellas nanoestructuras unidimensionales, tales como nanofibras o 'nanowires', abre aún

más el abanico de posibles usos. Las excelentes propiedades mecánicas (tales como resistencia a la fractura y tenacidad [174]) que pueden presentar los 'nanowires' de SiC los convierten en destacados candidatos para ser usados también como una fase de refuerzo en matrices poliméricas o metálicas [174][175]. Por otro lado, la presencia de estas nanoestructuras puede incrementar notablemente el área superficial específica del material creando además una porosidad adicional en los rangos de tamaños macro-, meso o micro, e incluso nano que determinan que estos materiales también puedan ser usados en sistemas de adsorción de gases y en catálisis.

Sumado a lo anteriormente mencionado sobre la evolución del polímero precerámico a las fases cerámicas por efecto de la temperatura, y tal como se expuso en el punto 4.1, el empleo de una atmósfera reactiva (por ejemplo, N₂) en el proceso de pirólisis, como la usada en este trabajo de Tesis, puede determinar la formación de otras fases (por ejemplo, nitruro de silicio y oxinitruro de silicio) asociadas a la ocurrencia de diferentes reacciones.

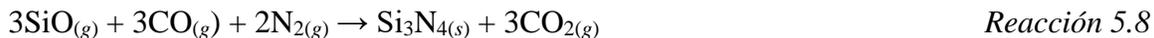
El nitruro de silicio (Si₃N₄) existe en la forma de dos politipos hexagonales, denominados α- y β-. En general, se considera que el α-Si₃N₄ es la fase metaestable a baja temperatura, la cual transforma a β-Si₃N₄ (fase estable) a temperaturas mayores (en general, mayores a 1300 °C). Ha sido reportado que la presencia de diferentes fases amorfas intermedias, ya sea tanto ricas en carbono (Si-O-C) como en nitrógeno (Si-O-N), dicta la formación de cada polimorfo [176].

En general, el nitruro de silicio se obtiene a partir de la reacción de reducción carbotermal en presencia de N₂ de acuerdo a la siguiente reacción [176][177]:



Esta reacción involucra múltiples pasos y comienza con la liberación de monóxido de silicio, el cual actúa como un intermediario gaseoso. Los estudios reportan que su cinética es lenta, lo cual se debe a que existe, desde el punto de vista termodinámico, un límite superior de temperatura que resulta menor al de la formación de SiC [176].

En presencia de SiO, el Si₃N₄ se puede formar por nucleación heterogénea de acuerdo a la reacción 5.7, aunque se ha reportado que el crecimiento de los cristales ocurre por un proceso en fase gaseosa de acuerdo a la reacción 5.8 [176][178]:



El CO_2 reacciona con carbono (reacción 5.5) para liberar CO . La nucleación de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ocurre principalmente por medio de la reacción 5.7, tempranamente cuanto mayor es la cantidad de SiO cerca del carbono. El posterior crecimiento de estos núcleos ocurre a través de un proceso en fase gaseosa (reacción 5.8) [178]. De esta manera, es claramente comprensible la necesidad de disponer de SiO para el avance de ambos procesos (nucleación y crecimiento), y el hecho de que juega un rol dominante en el proceso global. Si bien el mecanismo de la reacción global aún no se esclarecido, y existe mucha controversia respecto a factores que impactan en la formación de ambas fases de Si_3N_4 , se ha acordado a partir de investigaciones llevadas a cabo que el paso que limita la velocidad del proceso y la cinética de reacción, es la formación del polimorfo $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ por reacción en fase gaseosa involucrando monóxido de silicio entre 1300 y 1500 °C [177]. Se ha indicado que la nucleación de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, está asociada con la presencia de carbón y el oxcarburo de silicio (por ejemplo, en forma de pelusa), mientras el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ se relaciona con la presencia de un intermediario amorfo de oxinitruro de silicio [35]; siendo en este caso favorecido al incrementar la temperatura, particularmente por encima de 1300 °C [179], o extender el tiempo de tratamiento en atmósfera de N_2 (reacción 5.9 [180]).



Adicionalmente, cuando la presión local de SiO es elevada, el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ permanece estable hasta la temperatura a la cual ocurre la reacción de reducción carbotermal del Si_3N_4 :

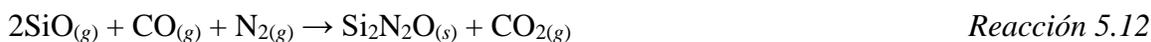
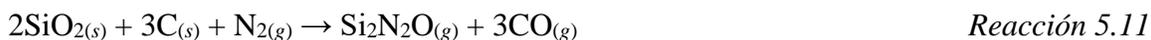


Esta reacción ocurre a temperaturas mayores a 1400 °C y demanda tiempos de reacción prolongados [1][179][181].

Por otro lado, durante la pirólisis de un oxcarburo de silicio en atmósfera de N_2 también se puede formar oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) como una fase intermedia del proceso global a temperaturas por debajo de ~ 1400 °C, dependiendo de la duración de la reacción [179][181]. Se ha reportado que la cristalización de residuos amorfos de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ derivados de la pirólisis en N_2 de polímeros precerámicos puede resultar en diferentes productos, ya sea

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ o mezclas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ dependiendo de la relación C:O. Mientras una alta relación C:O involucra el consumo de oxígeno durante la cristalización, y por lo tanto, determina la formación de Si_3N_4 , una baja proporción conduce a la formación de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [178]; aunque también se ha mostrado que esta última fase no se formará a menos que esté presente una fase líquida [177].

La formación de esta fase puede también generarse a partir de las reacciones 5.11 [181] y 5.12 [182]:



En lo que respecta a las distintas formas en las que cristaliza el nitruro de silicio, se han reportado para el polimorfo α - cristales equiaxiales, los cuales pueden presentar cierta porosidad y cuyo crecimiento se asocia a la presencia de carbono en sus alrededores, y 'nanowires', así como, la formación de cristales elongados de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, cuya formación se ha relacionado a la presencia de una fase amorfa intermedia de oxinitruro de silicio [176].

Tal como se ha mencionado previamente y como lo demuestran algunos estudios estructurales reportados en la literatura, el carbono en los materiales pirolizados, además de estar enlazado al silicio, se encuentra en su mayoría enlazado a otros átomos de carbono para formar nano-dominios de carbono libre con hibridación sp^2 , en general, presentes como carbono turbostrático o láminas de grafeno, cuya organización afecta la nanoestructura del material cerámico resultante. La gran versatilidad de los materiales de carbono surge de la dependencia de sus propiedades físicas con la proporción relativa de enlaces sp^2 (presentes en los materiales de grafito) y sp^3 (presentes en el diamante). Además, existen muchas formas de carbonos sp^2 enlazados con diferentes grados de ordenamiento grafítico que van desde grafito microcristalino a carbono amorfo o vítreo, el cual puede contener una mezcla de carbonos con hibridación sp^2 , sp^3 e incluso sp^1 . Los parámetros claves en estos materiales son, el contenido de carbono sp^3 , el 'clustering' de la fase sp^2 , que permite justificar las diferentes propiedades físicas de materiales de carbono amorfos que poseen igual contenido de carbono sp^3 , y la orientación de la fase sp^2 , entre otros [183][184].

En este contexto, la espectroscopia Raman es una técnica no destructiva muy útil para la caracterización de carbonos cristalinos, nanocristalinos, desordenados y amorfos, de modo que posibilita la examinación integral de las características microestructurales de la fase de carbono libre desarrollada en los materiales pirolizados obtenidos a partir de un polímero precerámico [156][183–185]. En particular, la espectroscopia Raman visible es más sensible a los sitios de carbono sp^2 que la espectroscopia Raman UV, la cual permite la determinación directa del enlace sp^3 . En el caso puntual de carbonos desordenados, como los que se desarrollan en los materiales estudiados, los cuales poseen sitios sp^2 y sp^3 , sus espectros Raman dependen del ordenamiento de los sitios sp^2 y sólo indirectamente de la fracción de carbono sp^3 . En este tipo de carbonos, se puede distinguir un ordenamiento en un rango medio dado por los enlaces π , el cual, cuando es maximizado, forma estados alineados, anillos aromáticos de seis átomos o ‘clusters’ gráfiticos de anillos aromáticos (láminas de grafeno).

El espectro Raman visible de carbonos desordenados está dominado por la presencia de los sitios sp^2 porque la excitación resuena con los enlaces π y caracterizado por dos bandas, denominadas banda G y banda D. En la Figura 5.2 se presenta un espectro típico característico de carbonos desordenados en la que se incluyen los ajustes lorentzianos a los modos de vibración.

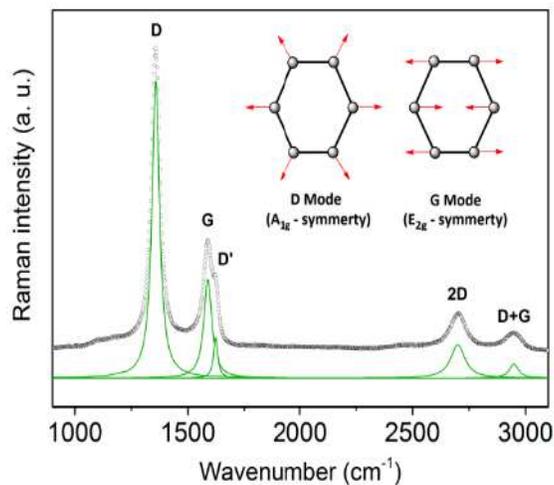


Figura 5.2. Espectro Raman típico de carbonos desordenados [186].

La banda G, la cual involucra el movimiento de estiramiento en el plano de pares de átomos de carbono sp^2 , aparece entre 1500 y 1630 cm^{-1} . Este modo no se asocia únicamente con la presencia de anillos hexagonales de manera que ocurre en todos los sitios sp^2 . Por el contrario, la banda D corresponde a un modo de vibración de respiración en anillos aromáticos hexagonales que aparece en $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ y que depende de la energía de excitación del fotón, el cual sólo se activa en presencia de desorden (esto indica que esta vibración está prohibida en una estructura perfecta de grafito). Se registran también otras bandas de menor intensidad que representan el sobretono de la banda D (banda 2D en 2700 cm^{-1} , la cual está siempre presente en muestras libre de defectos), así como también, sobretonos o una combinación de bandas (T+D, D+G y 2G, ubicadas entre 2400 y 3200 cm^{-1}). Dependiendo de la organización estructural de los materiales, estas bandas pueden variar su intensidad, posición y ancho. La existencia de otras dos bandas, banda T (hombro en $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ atribuido a la presencia de carbonos sp^2 y sp^3 y dobles enlaces carbono-carbono) y banda D'' (banda en $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la fracción de carbono amorfo) se asocia a la presencia de bordes en las láminas de grafito y desviación de su planaridad, a la existencia de poros y a la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 [156].

Los espectros Raman obtenidos para carbonos amorfos se pueden interpretar usando un modelo fenomenológico de tres estados. En general, para su análisis se considera la incorporación de una serie de defectos en una lámina infinita de grafito ordenado (conocida como trayectoria de amorfización) que otorgan desorden del ángulo de enlace, desorden de la longitud de enlace e hibridación de los orbitales. El 'clustering' de la fase sp^2 , el desorden de enlace, la presencia de anillos o cadenas de carbono sp^2 y la proporción entre carbonos sp^2 y sp^3 , son los factores que determinan la forma del espectro. A medida que se incrementa el desorden, los grupos de carbono sp^2 resultan más pequeños, luego topológicamente desordenados y finalmente cambian de la configuración de anillo a cadena. Así, los tres estados de la trayectoria de amorfización son: (1) grafito (100 % de carbono sp^2) a grafito nanocristalino (grafito NC), (2) grafito nanocristalino (grafito NC) a carbono amorfo (C-a, ~ 20 % de carbono sp^3), y (3) carbono amorfo (C-a) a carbono amorfo tetraédrico (C-ta, $\sim 85\%$ de carbono sp^3) (Figura 5.3).

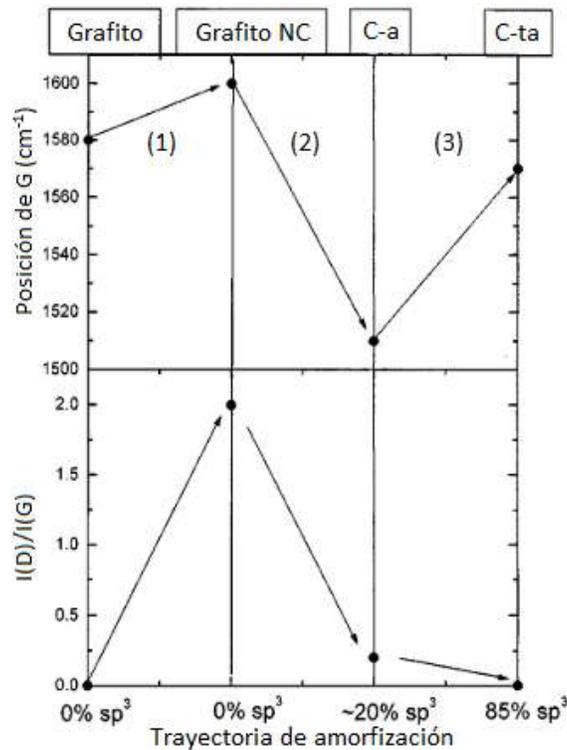


Figura 5.3. Trayectoria de amorfización en la que se muestra la variación esquemática de la posición de la banda G y de la relación I_D/I_G [183].

Los principales efectos sobre la evolución del espectro Raman en el estado 1 son el corrimiento de la banda G a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, la cual no muestra dispersión, y la aparición de la banda D cuya intensidad aumenta siguiendo la relación entre las intensidades de ambas bandas (I_D/I_G) dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \tag{Ecuación 5.1}$$

donde C es un coeficiente que depende de la longitud de onda del láser utilizado (si λ es 514 nm, entonces $C(\lambda)$ es $\sim 44 \text{ \AA}$) y L_a es el diámetro del 'cluster' o también denominado como tamaño lateral del cristal (el mínimo valor para el cual se ha verificado la ecuación es 20 \AA) [183]. Analizando más en profundidad los cambios que se producen en el espectro, en particular aquéllos relacionados a la banda G, se ha determinado que el desplazamiento de esta banda es consecuencia de la aparición de un segundo pico (banda D') en 1620 cm^{-1} que,

sumado a G, da la apariencia de una banda desplazada. La presencia de D' está generalmente relacionada con materiales de grafito defectuoso o nanocristalino.

En el estado 2 los defectos son progresivamente incorporados (se incorpora desorden topológico en la capa de grafito) en la capa de grafito. Los enlaces son aun principalmente sp^2 , pero como resultan más débiles o se incorporan sitios sp^3 en la estructura compuesta sólo de anillos hexagonales, los modos vibracionales se ablandan, lo cual conduce al corrimiento de la banda G hacia menores números de onda ($\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$) y al aumento de la dispersión de esta banda. El final de este estado corresponde a un carbono desordenado que consiste en anillos de carbono sp^2 distorsionados o anillos de otros órdenes (por ejemplo, de 5, 7 y 8 carbonos) con un contenido máximo de carbono sp^3 de $\sim 20 \%$. Aumentando los defectos y reduciendo el valor de L_a por debajo de 2 nm, el número de anillos ordenados decrece y en consecuencia disminuye también la intensidad de la banda D. Como el pico G sólo se relaciona al estiramiento de los enlaces sp^2 , se mantiene su intensidad y la relación I_D/I_G disminuye al incrementar la amorfización. Así, es evidente que la ecuación 5.1 no es válida en este estado en el cual la relación de intensidades es proporcional al número de anillos ordenados el cual tiende a cero. En su reemplazo, Ferrari et al. [183] propusieron la siguiente relación:

$$\frac{I_D}{I_G} = C'_{(\lambda)} L_a^2 \quad \text{Ecuación 5.2}$$

donde C' (514 nm) es $\sim 0,0055$. Otro efecto adicional en el espectro Raman es la ausencia de picos de segundo orden, aunque aparece una pequeña loma entre 2400 y 3100 cm^{-1} .

Por último, en el estado 3, el contenido de carbono sp^3 aumenta hasta alcanzar $\sim 85 \%$, mientras los sitios sp^2 cambian gradualmente su conformación de anillos a cadenas. Los estados π se localizan, principalmente, en cadenas olefínicas (los dobles enlaces carbono-carbono son más cortos y tienen mayor frecuencia de vibración que los enlaces aromáticos) y, eventualmente, en dímeros embebidos en una matriz de carbono sp^3 . Así, los principales efectos en el espectro Raman son el corrimiento de la banda G a $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ debido al confinamiento de los electrones π en cadenas más cortas, y la relación entre I_D e I_G que tiende a cero debido a la ausencia de anillos. Además, el sesgo de la banda G es casi nulo cuando el contenido de carbono sp^3 es alto y ocurre dispersión de este modo.

En resumen, el comportamiento de la banda G, en cuanto a la posición e intensidad, en los tres estados no muestra una única relación entre la posición y el contenido de carbono sp^3 , ya que esta cantidad puede aumentar o disminuir con el incremento de enlaces sp^3 sin afectar la posición. Por su parte, la relación de intensidades entre las bandas D y G se presenta como un parámetro clave para cuantificar la fase sp^3 , excepto para el estado 1 en el cual la cantidad de sp^3 se mantiene constante. Los principales cambios en el espectro Raman son impulsados por la evolución de los 'clusters' sp^2 y no por el aumento de enlaces sp^3 .

Otra cuestión que aún no ha sido clarificada y que ha generado diferentes opiniones es si la relación de intensidades debería referirse a la relación entre las alturas de los picos o si es el área de las bandas el parámetro que debería ser considerado. Generalmente, cuando se emplea una función lineal asimétrica y una lorentziana para ajustar las bandas se han considerado las alturas de los picos, mientras que aquéllos que utilizan funciones gaussianas han reportado las relaciones de las áreas de las bandas. No obstante, si bien las diferencias no son significativas cuando se trata de grafito desordenado, sí lo son en el caso de carbonos amorfos. En este caso, la amplitud de la banda D se correlaciona con la distribución de los 'clusters' con diferentes órdenes y dimensiones, de modo que la información sobre los anillos menos distorsionados está en la intensidad máxima y no en el ancho. Anillos con órdenes diferentes a seis tienden a disminuir la altura de la banda D, e incrementar su ancho.

La trayectoria de amorfización mencionada deriva a partir de la incorporación de desorden en carbonos relativamente ordenados o para deposiciones a temperatura ambiente. Sin embargo, también se podría analizar lo que sucede si se sigue una trayectoria de ordenamiento desde el carbono amorfo tetraédrico al grafito, por ejemplo, como ocurriría en una deposición a alta temperatura y en tratamientos de 'annealing' posteriores a la deposición, entre otros, en los cuales se favorece el 'clustering' de sitios sp^2 en anillos aromáticos bastante ordenados. Así, ocurren dos procesos fundamentales: (a) la conversión de los sitios sp^3 en sitios sp^2 y, (b) el aumento del tamaño de los 'clusters' de sp^2 y el eventual ordenamiento de la fase sp^2 en anillos. Asimismo, en el contexto de este trabajo de Tesis, también merece ser analizado el efecto de la temperatura de pirólisis en las características del espectro Raman anteriormente descritas. En este caso, los procesos mencionados se separan de modo que el crecimiento de los 'clusters' ocurre a una temperatura menor que la conversión de los sitios sp^2 , lo cual causa histéresis. Esta histéresis ocasiona que no haya una

única relación entre las intensidades relativas de las bandas D y G o entre la posición de la banda G y la proporción de sp^3 , lo cual implica que la espectroscopia Raman no es una técnica segura para obtener el contenido de sp^3 . Con el aumento de la temperatura, la banda G se desplaza a mayores frecuencias en el estado 2, mientras que en el estado 1 permanece invariante o se desplaza a menores frecuencias [183][184].

Sobre la base de lo mencionado, es evidente que la transformación del polímero precerámico en función de la temperatura y con el control de una atmósfera reactiva implica el avance de un proceso altamente complejo en el que las variables fisicoquímicas intervinientes determinarán las fases y sus morfologías desarrolladas. Más aún, no puede dejar de mencionarse que la presencia de un cierto volumen de poros, por ejemplo, como consecuencia de la incorporación de porógeno en los cuerpos de partida, pueda constituir un factor adicional de incidencia en la evolución del polímero precerámico a las fases cerámicas, así como también, en sus características.

5.1.2 Materiales cerámicos porosos derivados de polímeros precerámicos

Tal como se ha mencionado en el Capítulo 4 de este trabajo, no se dispone de información en la literatura sobre el desarrollo y caracterización de cuerpos cerámicos porosos obtenidos por consolidación directa de mezclas compuestas por un polímero precerámico líquido, un agente porógeno y algún material de relleno inerte, y posterior tratamiento de pirólisis a elevada temperatura en atmósfera controlada. Si bien la información más relevante que se ha recabado durante el desarrollo de este trabajo de Tesis y que se relaciona con los aspectos anteriormente mencionados en materiales cerámicos derivados de polisiloxanos líquidos con agentes porógenos o algún material de relleno no es abundante, indica la importancia de abordar un estudio sistemático y controlado del proceso de pirólisis, y su correlación con el entrecruzamiento del precursor, con el fin de controlar el desarrollo de una porosidad jerárquica y de fases con composición específica, tanto cristalinas como amorfas, que determinen propiedades únicas. En este contexto, en general, las temperaturas de pirólisis que han sido empleadas no superan los 1200 °C mientras las atmósferas seleccionadas son siempre N_2 [71][85][86][90][115][187] o Ar [85][114][117], de modo que una variedad de materiales amorfos basados en SiOC son desarrollados. En sólo tres trabajos se abordó el

estudio de materiales pirolizados a 1400/1450 °C en atmósfera de Ar [80][114] o N₂ [188] en los que se determinó la cristalización de SiC y la presencia de carbono libre.

Los materiales porosos cerámicos desarrollados a partir del empleo de mezclas del precursor líquido con algún agente porógeno (20-40 % vol. de microperlas o polvo fino de polietileno de ultra-alto peso molecular con tamaños entre 10 y 30 µm; 5-14 % de gránulos de almidón con tamaños entre 10 y 60 µm y polidimetilsiloxano), como por ejemplo aquéllos reportados por Konneger et al [48][85], Cerný et al. [90], Vakifametoglu et al. [86] y Wu et al. [80], presentan una red de poros abiertos interconectados por ventanas (poros con tamaños mucho más pequeños que las cavidades que forman la red) y grietas, creada por la presencia de las partículas de porógeno, cuyo volumen total (40-50 % [71][87][88] o 70-90 % [80][90]) resulta mayor que la fracción de porógeno empleado debido a espumado por liberación de alguna fase gaseosa asociada, por ejemplo, a la reacción de entrecruzamiento y a la formación durante la conversión pirolítica, ya sea de una porosidad adicional dentro de la matriz, de burbujas producto de un mojado incompleto del porógeno o de grietas. Al incrementar la temperatura de entrecruzamiento, lo cual conduce a un mayor grado de entrecruzamiento del polímero precerámico, se generan poros de menor tamaño y más uniformes, si bien, en general, los tamaños de estas cavidades están determinados por los tamaños del agente porógeno. En algunos materiales cuando son pirolizados a bajas temperaturas (entre 600 y 800 °C) se genera también en la estructura de la matriz una porosidad transitoria en los rangos meso o micro que contribuye a desplazar las distribuciones de tamaños de poros hacia tamaños menores a 50 nm y a incrementar el área superficial específica de los materiales [80] [85]. Esta porosidad tiende a ser removida cuando se incrementa la temperatura de pirólisis debido, por ejemplo, a la contracción de los poros por flujo viscoso [80][86].

En cuanto a los estudios reportados sobre los materiales desarrollados a partir de sistemas con algún material de relleno inerte (10-30 % peso de nanopartículas de SiO₂ amorfa con tamaños entre 15 y 20 nm [189], 17 % vol. de polvo micrométrico de SiC [117][190] o resinas prepirolizadas [115][147][191], y posteriormente, pirolizados a temperaturas relativamente bajas (hasta 1200 °C) en atmósfera controlada (en general de Ar o N₂), indican que el empleo de relleno ejerce una influencia significativa en la contracción de los cuerpos y la generación de fisuras. Al aumentar la concentración de relleno se previene la formación de macrogrietas

debido a que disminuyen los esfuerzos térmicos en el cuerpo y se reduce la contracción de los cuerpos pirolizados manteniéndose relativamente invariante el rendimiento cerámico. Sin embargo, si bien al incrementar la temperatura de pirólisis se favorece la cristalización de SiC, se produce un aumento de la contracción del cuerpo y disminución del rendimiento cerámico para una determinada proporción de relleno asociada a la pérdida de volátiles (por ejemplo, monóxido de carbono). Por otro lado, debido a que el relleno impone una restricción local a la contracción de la matriz, se puede producir la formación de microgrietas que permiten que los esfuerzos internos se relajen evitando la formación de macrogrietas [117]. De acuerdo a estudios reportados [117][187][191], la reducción de la contracción del cuerpo durante el tratamiento de pirólisis se puede también atribuir a la formación de porosidad (por ejemplo, mesoporosidad o microporosidad) debido a la descomposición del precursor, la cual resulta muy afectada por el grado de entrecruzamiento del polímero precerámico. La presencia de esta micro- o mesoporosidad, la cual es mayor en cuerpos pirolizados a baja temperatura, genera materiales con elevadas superficies específicas, más aún cuando las temperaturas de pirólisis son bajas [187][191]. También se ha reportado que el material de relleno inhibe la contracción del cuerpo causada por flujo viscoso de la matriz permitiendo así que ocurra la liberación de los gases que se generan durante la pirólisis a elevada temperatura debido a la creación de una estructura porosa jerárquica [115]. Por otro lado, la velocidad de pirólisis también incide en la formación y el contenido de mesoporosidad en el material pirolizado. Así, una elevada velocidad de pirólisis provoca una fuerte degradación del área específica y reduce la estabilidad térmica del material [191]. En cuanto al tamaño medio de partícula del relleno, Tian et al. [190] estableció que un aumento del tamaño en un rango determinado conduce a materiales con mayor porosidad asociada a poros regulares homogéneamente distribuidos (al emplear un polvo de SiC con partículas de tamaño menor a 5 μm se obtuvieron materiales con una distribución inhomogénea de poros).

5.2 Parte experimental

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de los estudios realizados sobre el proceso de transformación polímero-cerámico y los materiales cerámicos porosos desarrollados. Específicamente, se estudió: (a) la evolución textural, fisicoquímica y microestructural, de los cuerpos híbridos porosos obtenidos a partir de las mezclas preparadas con porógeno y porógeno/relleno, de acuerdo con lo especificado en el Capítulo 4, en función de la temperatura y con control de la atmósfera, y (b) la resistencia a la oxidación a elevada temperatura de los materiales que presentaron las mejores propiedades. En particular, se analizó la incidencia de la temperatura y del material de relleno en las microestructuras y características de la porosidad desarrollada con vistas a su empleo en catálisis, energía y medio ambiente.

Para estudiar el proceso de transformación polímero-cerámico y con el objetivo de obtener cuerpos cerámicos porosos con composiciones químicas y microestructuras controladas, los cuerpos híbridos porosos obtenidos por calcinación se trataron térmicamente empleando el siguiente ciclo: (a) calentamiento a 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C y permanencia de 2 h a dicha temperatura, (b) calentamiento a 3 °C/min desde 900 °C hasta la temperatura máxima de pirólisis y permanencia de 4 h a esta temperatura, y (c) enfriamiento a 3 °C/min hasta temperatura ambiente. En el ciclo térmico se empleó una velocidad de calentamiento y de enfriamiento lenta con el fin de minimizar la formación de grietas durante la pirólisis de los cuerpos. El rango de temperaturas máximas de pirólisis fue 1300-1500 °C. Tanto las temperaturas, como el tiempo, considerados se seleccionaron sobre la base de la información extraída de la literatura con el fin de promover la formación de SiOC, SiC y Si₃N₄ a partir de la ocurrencia de las reacciones químicas detalladas en el punto 5.1.1. Los tratamientos térmicos se realizaron sobre muestras prismáticas (longitud = 1,1 ± 0,1 cm, ancho = 1,0 ± 0,1 cm y espesor = 0,8 ± 0,1 cm) empleando un horno eléctrico de cámara (RHF 17/6S, Carbolite, Reino Unido) con elementos calefactores de MoSi₂ y flujo de N₂ (pureza > 99,999%) de 0,5 l/min, el cual se reguló mediante un caudalímetro. Previamente a cada tratamiento térmico de pirólisis, se realizó vacío en la cámara del horno. Para nombrar a las muestras pirolizadas se consideró la nomenclatura usada para indicar el sistema que se emplea en su preparación y la temperatura máxima de pirólisis (por ejemplo: S20-1300).

La caracterización textural de los cuerpos obtenidos a las diferentes temperaturas se realizó por inspección visual, medidas de densidad aparente (ρ_{p-a}) y porosidad abierta ($\%P_{p-a}$), las cuales se llevaron a cabo por el método de Arquímedes en etanol absoluto de acuerdo a las ecuaciones 4.1 y 4.2, respectivamente, de contracción volumétrica ($\%\Delta V_p$) de los cuerpos cerámicos a partir de la medición con calibre de las dimensiones de los cuerpos calcinados y posteriormente pirolizados, y de las pérdidas de masa ($\%\Delta m_p$) a partir de medidas de peso de los cuerpos calcinados y pirolizados. Para el cálculo de los valores de contracción volumétrica y de la pérdida de masa se emplearon las ecuaciones 5.3 y 5.4, respectivamente:

$$\%\Delta V_p = \left(\frac{V_p - V_c}{V_c} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

$$\%\Delta m_p = \left(\frac{m_p - m_c}{m_c} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 5.4}$$

donde V_c es el volumen del cuerpo calcinado y V_p es el volumen del cuerpo pirolizado, y m_c y m_p son las masas de los cuerpos calcinados y pirolizados, respectivamente.

La caracterización fisicoquímica de los materiales desarrollados en función de la temperatura de pirólisis incluyó el estudio de la evolución de las fases cristalinas con la temperatura de pirólisis a partir del análisis de los correspondientes patrones de difracción de rayos X (difractómetro X'Pert PRO, Panalytical) obtenidos empleando la radiación $\text{CuK}\alpha$, 40 mA, 40 kV, y una velocidad de $1^\circ 2\theta/\text{min}$. Con el objetivo de profundizar sobre el proceso de conversión polímero-cerámico se realizaron ensayos de ATG en flujo de N_2 (100 ml/min) a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1400°C en un equipo de análisis termogravimétrico DSC-TGA (modelo SDT Q600, TA Instruments, Estados Unidos) que posee acoplado un espectrómetro de masas (Discovery MS, TA Instruments, Estados Unidos), a partir de los cuales se pueden analizar los gases formados durante el tratamiento térmico.

La caracterización de la fase de carbono libre se realizó sobre las muestras en polvo a partir del análisis de los espectros Raman obtenidos empleando un espectrómetro Raman (inVia Reflex, Renishaw) equipado con un microscopio óptico (Renishaw Microscope - RE 04) y usando un láser de diodo de $\lambda = 514 \text{ nm}$ y una potencia de láser de 10 %. La deconvolución de los espectros obtenidos se realizó mediante el programa

OriginPro 2018 (OriginLab Corporation) empleando funciones gaussianas y, en acuerdo con lo recomendado en la literatura [183], se consideraron las intensidades integradas (áreas) para obtener la relación I_D/I_G . Sumado a esto, la cantidad de carbono total en los materiales pirolizados se determinó a partir del empleo de un analizador automático de carbono LECO (CR-12, LECO Corp, Estados Unidos) mediante la combustión completa del material en polvo llevada a cabo a 1500 °C en atmósfera de O₂ puro. Antes de la determinación del contenido de CO₂ mediante un detector de infrarrojo de estado sólido, se eliminaron la humedad y las cenizas.

Para completar el análisis de las fases desarrolladas se empleó la técnica de resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹Si con desacople de protones y rotación al ángulo mágico (espectrómetro de sólidos Bruker Avance II 300 operado a 10 KHz, con un tiempo de repetición de 60 s). Para ello, se emplearon las muestras en polvo. En los espectros obtenidos, los desplazamientos químicos fueron referenciados a la señal del 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sodio (DSS). En este caso, la deconvolución de las bandas obtenidas se realizó empleando el programa (Fityk 0.9.8), pero para el ajuste de cada banda se empleó una función gaussiana.

Las microestructuras porosas desarrolladas en función de la temperatura de pirólisis se analizaron por SEM en superficie de fractura de los cuerpos. Sumado a esto, por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés; Apollo 40 SDD, EDAX, Estados Unidos) se estudió la composición química elemental de los cristales y las nanoestructuras formadas. Sólo en el caso de las microestructuras desarrolladas en los cuerpos pirolizados preparados a partir de los sistemas con porógeno (sin agregado de material de relleno) se pudieron determinar los valores promedio y la desviación estándar de los parámetros básicos que caracterizan el tamaño (diámetro medio de poros, D_{50} y ancho de la distribución, W) y la morfología de los poros (circularidad y relación de aspecto) a partir del análisis de las correspondientes imágenes binarias (Image Pro Plus 6.0) obtenidas.

Adicionalmente, los valores del área superficial específica y las distribuciones de tamaños de las ventanas que conectan las cavidades se determinaron a partir de las curvas de adsorción/desorción de N₂ obtenidas a 77 K (ASAP 2000, Micromeritics, Estados Unidos) y

por porosimetría de intrusión de Hg (AUTOPORE III 9410, Micromeritics, Estados Unidos), respectivamente. La superficie específica se obtuvo a partir de los datos de adsorción de N₂ por el método multipunto de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Asimismo, a partir de los datos de adsorción de N₂, se obtuvieron los volúmenes de poros en los rangos meso y micro. Previamente a la determinación de las curvas de adsorción, las muestras en polvo se desgasificaron bajo vacío a 200 °C durante 24 h. Se emplearon muestras en polvo para disminuir la limitación de difusión dentro del período de tiempo del ensayo. Los volúmenes correspondientes a los poros totales y a los microporos se obtuvieron con la regla de Gurvich a $p/p^0 = 0,98$ y con el método Dubinin-Radushkevich, respectivamente, mientras que el volumen correspondiente a los mesoporos se obtuvo por diferencia entre los volúmenes determinados experimentalmente.

Por último, con el objetivo de evaluar la resistencia a la oxidación de los materiales pirolizados, se llevaron a cabo ensayos térmicos (ATD y ATG) en aire a 10 °C/min hasta 1200 °C, con un tiempo de permanencia de 2 h a la máxima temperatura, sobre muestras en 'bulk'.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Estudio del proceso de pirólisis y caracterización textural, fisicoquímica y microestructural de los cuerpos cerámicos porosos

La totalidad de los cuerpos S20 obtenidos por pirólisis fracturaron durante el tratamiento térmico, lo cual podría estar relacionado con la generación de un número elevado de fisuras como consecuencia de la liberación de un volumen considerable de gases en muestras que presentaron, luego de la calcinación, la menor porosidad y el grado de interconexión más bajo (Tabla 4.5). Este resultado indica que la incorporación de 20 % vol. de sacarosa al MP-SSO no sería suficiente para generar vías de escape adecuadas para los gases formados durante la pirólisis. Por su parte, los cuerpos S30-1300/1400 y S40-1300/1400 presentaron buena integridad estructural para su manipulación sin distorsión ni presencia de fisuras superficiales, mientras que cuando el proceso de pirólisis se llevó a cabo a 1500 °C, sólo la totalidad de las muestras S40 permanecieron intactas (en el caso de las muestras S30-1500, ~ 10-15 % fracturaron durante el tratamiento), presentando muy buena integridad estructural para su manipulación. En cuanto a las muestras P30-1300/1400 y P40-1300/1400, los resultados no fueron muy alentadores ya que, tanto para P30 como P40, y más aún cuando se empleó 1400 °C, se determinó un porcentaje elevado (mayor a 25 %) de muestras fracturadas. En estos materiales, la libre contracción que ocurre durante la calcinación sumado al hecho de que estos cuerpos calcinados, en particular aquéllos preparados a partir del sistema P30, presentaron valores de grado de interconexión menores que los obtenidos en los correspondientes cuerpos calcinados preparados con sacarosa, serían los factores que sustentarían la escasa integridad alcanzada en los cuerpos pirolizados. Teniendo en cuenta estos resultados, las muestras P30 y P40 no se pirolizaron a 1500 °C.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los cuerpos pirolizados preparados sólo con agregado de cada porógeno, y a resultados preliminares obtenidos con respecto a cuerpos tratados entre 1300-1500 °C, los cuerpos calcinados preparados con sacarosa o parafina, y material de relleno, se pirolizaron a 1300 y 1400 °C. Todos los cuerpos S30R20-1300, S40R10-1300, P30R20-1300 y P40R10-1300 presentaron buena integridad para su manipulación sin fisuras superficiales ni distorsión. Sin embargo, cuando la temperatura de pirólisis se incrementó a 1400 °C, se determinó que únicamente la totalidad de las muestras

S40R10 no fracturaron durante el tratamiento (cabe mencionar que el 10 % de los cuerpos S30R20 y P40R10, y al menos el 25 % de los cuerpos P30R20, se rompieron durante este tratamiento térmico). Estos resultados también son consistentes con los valores registrados del grado de interconexión de los cuerpos calcinados (Tabla 4.8).

Teniendo en cuenta los resultados presentados hasta este punto se decidió avanzar en la caracterización textural, fisicoquímica y microestructural de las muestras S30-1300/1400/1500, S40-1300/1400/1500, S30R20-1300/1400, S40R10-1300/1400, P30R20-1300 y P40R10-1300/1400, ya que el porcentaje de cuerpos de estos sistemas que no fracturaron durante los tratamientos de pirólisis considerados fue mayor a 85 %. En la Figura 5.4 se muestra una foto de un cuerpo pirolizado típico.



Figura 5.4. Cuerpo típico obtenido por pirólisis.

5.3.1.1 Materiales cerámicos porosos obtenidos a partir de sistemas con sacarosa

En la Tabla 5.1 se presentan los valores promedio y desviación estándar de la densidad aparente (ρ_{p-a}), porosidad abierta ($\%P_{p-a}$), contracción volumétrica ($\%\Delta V_p$) y pérdida de masa ($\%\Delta m_p$) obtenidos para las muestras pirolizadas que fueron preparadas a partir del empleo de sacarosa como porógeno.

Los resultados obtenidos (Tabla 5.1) para las muestras S30-1300 y S40-1300 indican que las porosidades abiertas medidas (40-51 %), las cuales no se modificaron respecto de los valores determinados para los correspondientes cuerpos calcinados (38-53 %, Tabla 4.5), aumentaron significativamente con el incremento de la temperatura hasta alcanzar valores de ~ 70 % cuando la temperatura fue 1500 °C (S30-1500 y S40-1500). Además, tal como era esperable, los cuerpos híbridos calcinados experimentaron durante el proceso de pirólisis la pérdida de una cierta cantidad de masa y contracción en volumen, las cuales dependen, en parte, de las condiciones a las que se realiza el tratamiento (en particular, la temperatura), asociada a la ocurrencia de las reacciones de condensación, ceramización, redistribución de

enlaces y reducción carbotermal (ver punto 5.1.1), a partir de las cuales se forman diferentes especies volátiles.

Tabla 5.1. Valores promedio y desviación estándar de ρ_{p-a} , $\%P_{p-a}$, $\%\Delta V_p$ y $\%\Delta m_p$ para los cuerpos pirolizados preparados con sacarosa.

Muestras	ρ_{p-a} (g/cm ³)	$\%P_{p-a}$	$\%\Delta V_p$	$\%\Delta m_p$	
S30	1300	1,02 ± 0,02	42 ± 2	-54 ± 1	-47 ± 1
	1400	0,87 ± 0,02	52 ± 2	-55 ± 1	-57 ± 1
	1500	0,64 ± 0,02	70 ± 1	-56 ± 1	-69 ± 1
S40	1300	0,86 ± 0,01	50 ± 1	-50 ± 1	-44 ± 1
	1400	0,77 ± 0,03	56 ± 2	-50 ± 1	-53 ± 1
	1500	0,62 ± 0,02	68 ± 2	-51 ± 1	-63 ± 2

El hecho de que las porosidades abiertas alcanzadas luego de la pirólisis a 1300 °C no aumentaran respecto de las obtenidas en las muestras calcinadas se puede explicar si se tiene en cuenta que, durante la pirólisis, estos cuerpos experimentaron simultáneamente la menor pérdida de masa y una elevada contracción en volumen; este último parámetro se mantuvo relativamente invariante en los cuerpos pirolizados a las otras dos temperaturas más elevadas. El incremento de las pérdidas de masa sin la ocurrencia de cambios significativos en la contracción volumétrica de los cuerpos con el incremento de la temperatura de pirólisis es consistente con el aumento de las porosidades de los cuerpos pirolizados. Adicionalmente, los valores de porosidad determinados en los cuerpos S40 pirolizados a las tres temperaturas resultaron, en general, mayores que los correspondientes a los cuerpos S30, en acuerdo con lo determinado en los cuerpos calcinados.

En la Figura 5.5 se muestran imágenes típicas de SEM capturadas a baja magnificación de las microestructuras en superficie de fractura correspondientes a las muestras S30-1300/1400/1500 y S40-1300/1400/1500.

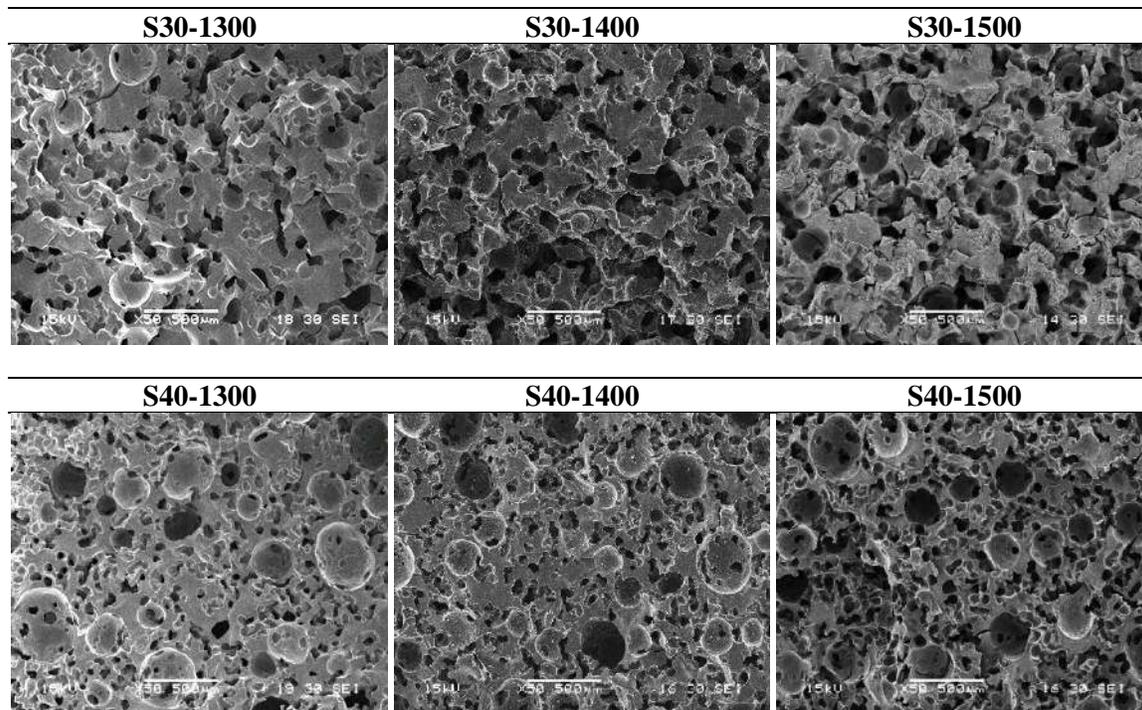


Figura 5.5. Imágenes de SEM de las microestructuras típicas correspondientes a los cuerpos pirolizados preparados con sacarosa.

En las micrografías de SEM obtenidas para S30 y S40 se observa, en concordancia con las porosidades determinadas (Tabla 5.1), el aumento de la porosidad con el incremento de la temperatura de pirólisis, siendo más evidente en las imágenes correspondientes a S30. En todas las muestras, la distribución de la porosidad fue homogénea a lo largo del espesor. Debido a las características de las microestructuras porosas desarrolladas, no se observan claramente las diferencias en porosidad determinadas entre los cuerpos S30 y S40 pirolizados a la misma temperatura. Particularmente, en las imágenes de SEM de los cuerpos S30-1500, se observa la presencia de microfisuras en la matriz, probablemente ocasionadas por la liberación de un gran volumen de fases gaseosas debido a la elevada temperatura de pirólisis empleada en este caso, en un cuerpo en el que se infiere que la formación de canales interconectados no fue suficiente para restringir su formación. La presencia de fisuras en esta muestra podría explicar el hecho de que en estas muestras se hayan medido valores de porosidad abierta ($70 \pm 1 \%$) del orden de los determinados en los cuerpos pirolizados a la misma temperatura, pero preparados con el máximo contenido de porógeno.

La morfología irregular de la mayoría de los poros desarrollados en los cuerpos pirolizados resultó muy similar a la desarrollada en los cuerpos calcinados preparados con la misma proporción de sacarosa. Además, al igual que en los cuerpos calcinados, se observó la presencia de algunas burbujas (celdas con elevada esfericidad y tamaños entre 180 y 450 μm) formadas durante la preparación de las mezclas de partida.

Con el objetivo de analizar los tamaños que presentan las cavidades formadas durante la pirólisis, se obtuvieron las distribuciones de tamaños en número para las muestras S30-1300/1400/1500 y S40-1300/1400/1500. En la Figura 5.6 se muestran las distribuciones acumuladas de tamaños de poros obtenidas a partir del análisis de las imágenes de SEM, y en la Tabla 5.2, se reportan los valores promedio y desviación estándar de los parámetros que caracterizan el tamaño y la morfología de los poros desarrollados.

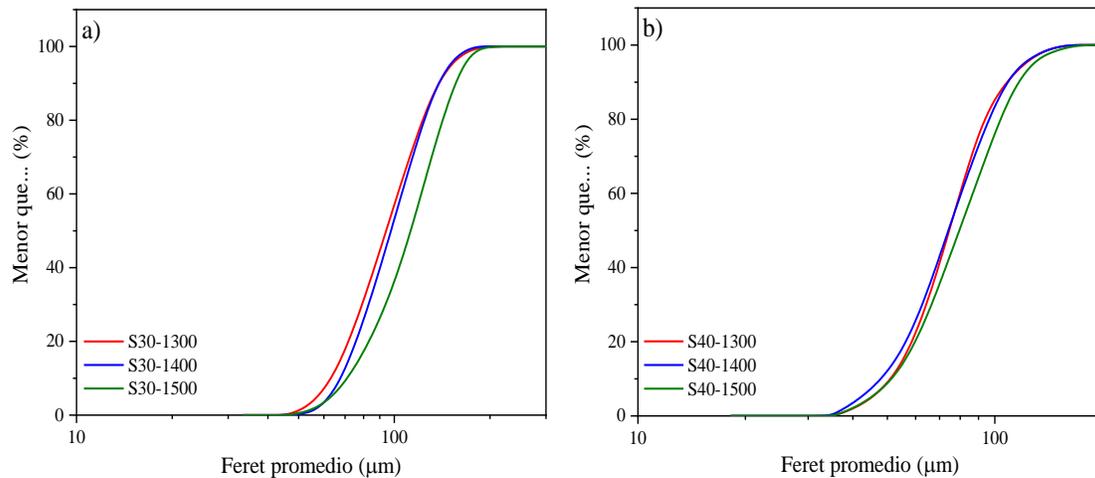


Figura 5.6. Curvas de distribución acumulada de tamaños de poros representativas de las muestras: a) S30-1300/1400/1500 y b) S40-1300/1400/1500.

Tabla 5.2. Valores promedio y desviación estándar de los parámetros característicos de las distribuciones de tamaños (D_{50} y W) y de la morfología de los poros (circularidad y relación de aspecto) en las muestras S30 y S40 pirolizadas a 1300, 1400 y 1500 °C.

Muestras	D_{50} (μm)	W	Circularidad	Relación de aspecto	
S30	1300	95 ± 2	$0,73 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,5$
	1400	99 ± 1	$0,68 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,5$
	1500	114 ± 1	$0,70 \pm 0,01$	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,4$
S40	1300	76 ± 2	$0,76 \pm 0,01$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$
	1400	75 ± 1	$0,80 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$
	1500	80 ± 3	$0,79 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$

El análisis de las distribuciones de tamaños de poros obtenidas indica que, como consecuencia de la pirólisis, el diámetro medio (D_{50}) de los poros desarrollados aumentó respecto del obtenido en los correspondientes cuerpos calcinados (Tabla 4.6), siendo este incremento mucho más marcado para S30 ($74\text{-}78 \mu\text{m}$ para las muestras calcinadas, y $93\text{-}115 \mu\text{m}$ para S30-1300/1400/1500). Asimismo, para las muestras S30 calcinadas se determinó un marcado crecimiento del tamaño medio de poros con la temperatura de pirólisis, mientras que para las muestras S40, si bien la tendencia de los valores indicaría un comportamiento similar, la magnitud del aumento fue mucho menor. Los restantes parámetros determinados (W , circularidad y relación de aspecto), en particular la circularidad y la relación de aspecto, presentaron valores similares a los obtenidos en los correspondientes cuerpos calcinados. De acuerdo con estos valores, se considera que los poros desarrollados presentaron un elevado grado de uniformidad en cuanto a su tamaño ($W < 1$) y alta relación de aspecto ($>> 1$) que se corresponde con el desarrollo de poros con una circularidad < 1 .

De este modo, los resultados obtenidos indican que el efecto del tratamiento de pirólisis, particularmente de la temperatura empleada, sobre el tamaño de los poros resulta significativo para el menor el contenido de porógeno en el sistema de partida. Estos resultados se podrían explicar considerando la fracción en volumen de poros desarrollados, y el balance entre los efectos contrapuestos que ejercen las pérdidas de masa y la contracción volumétrica de los cuerpos durante la pirólisis sobre la porosidad final. Así, en los cuerpos

pirolizados a 1300 °C, los cuales alcanzaron porosidades similares a la de los cuerpos calcinados, los resultados del efecto de los factores mencionados en S30 y S40 se explican a partir de los siguientes argumentos: para S30, se considera que ocurre principalmente, (a) la contracción de los poros más pequeños presentes en los cuerpos calcinados, y (b) el crecimiento de poros de gran tamaño a partir, en particular, de la descomposición de la matriz; mientras que en S40, ocurriría (a) la contracción de los poros más pequeños, y (b) la creación de nuevos poros con tamaños del orden del D_{50} debido, en particular, a la pérdida de la matriz. En otras palabras, los cuerpos S30-1300 contienen un número menor de poros de mayor tamaño que las muestras calcinadas, los cuales crecen con el aumento de la temperatura de pirólisis debido al mayor peso que tiene la pérdida de masa (en estos cuerpos se registraron mayores pérdidas de masa que en los cuerpos S40) de la matriz frente a la contracción (este parámetro se mantuvo aproximadamente constante en función de la temperatura de pirólisis y resultó algo mayor que para S40). Por su parte, los cuerpos S40-1300 poseen un número similar de poros con tamaños semejantes a los de los cuerpos calcinados que no crecieron significativamente con la temperatura de pirólisis. Este hecho se atribuye a la menor incidencia que ejerce la pérdida de masa respecto de la contracción, ya que en estos cuerpos obtenidos con 40 % vol. de sacarosa, la fracción de la matriz es más pequeña que en los cuerpos preparados con 30 % vol.

Los difractogramas correspondientes a los materiales S30 y S40 pirolizados a las temperaturas consideradas se muestran en la Figura 5.7. En los difractogramas correspondientes a las muestras S30-1300 y S40-1300 se observó la presencia de dos bandas de baja intensidad, una más amplia entre 13 y 40 °2 θ que corresponde a la zona de los picos de difracción característicos de la fase de oxycarburo de silicio amorfo y de la fase de carbono libre de tipo grafito (26,2 °2 θ) o carbono turbostrático (75-1621), y otra de menor intensidad entre 40 y 50 °2 θ que es la región donde se encuentra otro pico de difracción (44,4 °2 θ) de la fase de carbono libre. Estos resultados son consistentes con la formación de un material amorfo basado en SiOC y carbono libre, particularmente, a partir de la ceramización de la matriz híbrida. A 1400 °C, se determinó la formación incipiente de β -SiC (29-1129), principalmente en las muestras S40, así como también la presencia de una fase amorfa de oxycarburo de silicio y de carbono libre de tipo grafito (se aprecian las bandas de baja intensidad presentes en las muestras pirolizadas a 1300 °C). No se puede asegurar la

formación de α - Si_3N_4 (fase metaestable a $T < 1300$ °C) debido a la baja cristalinidad de las fases desarrolladas y al solapamiento de sus picos de difracción de mayor intensidad con la banda de baja intensidad del oxycarburo de silicio (pico de difracción de α - Si_3N_4 en 31 ° 2θ) y con el pico más intenso de β -SiC ubicado en $35,6$ ° 2θ (el pico de difracción de α - Si_3N_4 en $35,4$ ° 2θ presenta una intensidad relativa de 99 %); además, no se descarta que se hayan formado unos pocos núcleos de cristalización de α -SiC (31-1231) y β - Si_3N_4 (33-1160) y la formación de oxinitruro de silicio amorfo (47-1627).

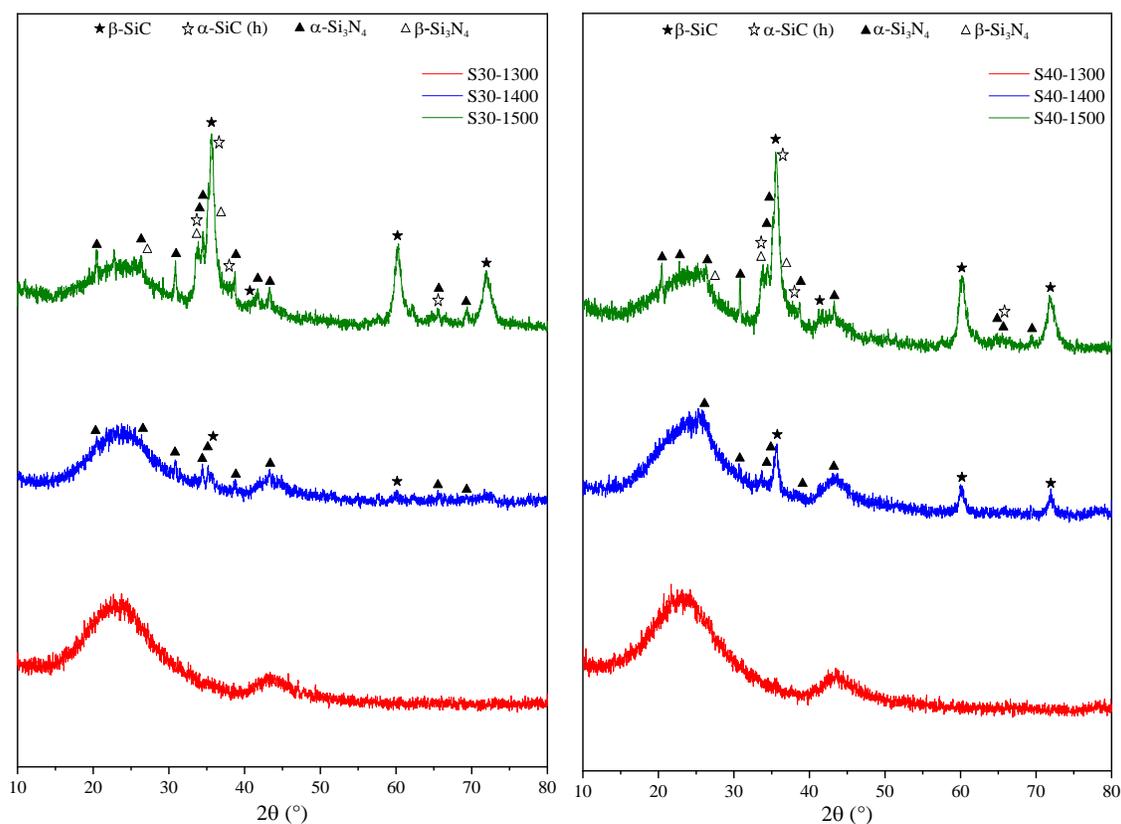


Figura 5.7. Difractogramas de las muestras S30 y S40 pirolizadas a 1300, 1400 y 1500 °C.

Al aumentar la temperatura a 1500 °C se promovió, tanto en S30 como en S40, la cristalización de β -SiC y α - Si_3N_4 . Si bien se observó el aumento en la intensidad de los picos de difracción característicos de estas fases y la disminución de la banda atribuida al oxycarburo de silicio, se determinó un mayor crecimiento del

pico de difracción de β -SiC correspondiente al plano 111 ($35,6^\circ 2\theta$), en acuerdo con datos publicados [175] (en S40-1500, el pico en $35,6^\circ 2\theta$ se incrementó 130 %, mientras que el de $60,1$ y $71,9^\circ 2\theta$, aumentaron 80 y 50 %, respectivamente). Además, ocurrió la formación incipiente de α -SiC y β -Si₃N₄, especialmente en las muestras S40. La formación, de β -SiC (fase estable a $T < 1700^\circ\text{C}$) se puede atribuir fundamentalmente a la ocurrencia de las reacciones de redistribución de enlaces que impulsan el avance incipiente de la reacción de reducción carbotermal. Por su parte, la formación de α -Si₃N₄ (fase metaestable a $T < 1300^\circ\text{C}$), la cual se asocia a la presencia de carbono y oxocarburo de silicio, se puede relacionar principalmente con la ocurrencia de la reacción 5.7 en la que interviene el N₂ de la atmósfera, por lo que su grado de avance dependerá de la difusión de este gas desde la superficie y a través del interior de todo el volumen del cuerpo. La presencia de este polimorfo (α -Si₃N₄) a temperaturas mayores que 1300°C , en especial a 1500°C , podría indicar la existencia de una elevada presión local de monóxido de silicio (SiO) que estabilizaría a este polimorfo hasta temperaturas mayores que 1400°C , a las cuales puede ocurrir la reducción carbotermal del Si₃N₄ para formar SiC [1][179][181]. De todos modos, de acuerdo a los difractogramas obtenidos, no se aprecia la disminución en la intensidad de los picos de este polimorfo de nitruro de silicio a expensas del aumento de la intensidad de los picos de SiC que indique que esta reacción ha ocurrido en un grado avanzado. Respecto a la posible cristalización del politipo α -SiC a temperaturas inferiores a la cual es estable ($T > 1700^\circ\text{C}$), estaría indicando que el β -SiC formado posee defectos de apilamiento que, como ya se mencionó en el punto 5.1, actuarían como núcleos promoviendo su cristalización, y la poca movilidad de los átomos a estas temperaturas (por ej. 1500°C) dificultaría su transformación a β -SiC. De esta manera, ambas fases pueden coexistir en las muestras pirolizadas a las temperaturas más altas, en particular a 1500°C . Si bien es sabido que el politipo β -SiC defectuoso presenta un pico de difracción en $33,6^\circ 2\theta$, en este estudio no se pudo comprobar su formación debido a que en esta posición se encuentra uno de los picos de difracción más intensos del β -Si₃N₄ ($33,7^\circ 2\theta$).

El estudio de la fase de carbono libre de tipo grafito generada en las muestras pirolizadas preparadas sólo con porógeno se profundizó a partir del análisis de los espectros Raman

(Figura 5.8) correspondientes a las muestras S40 pirolizadas hasta la máxima temperatura considerada (1500 °C).

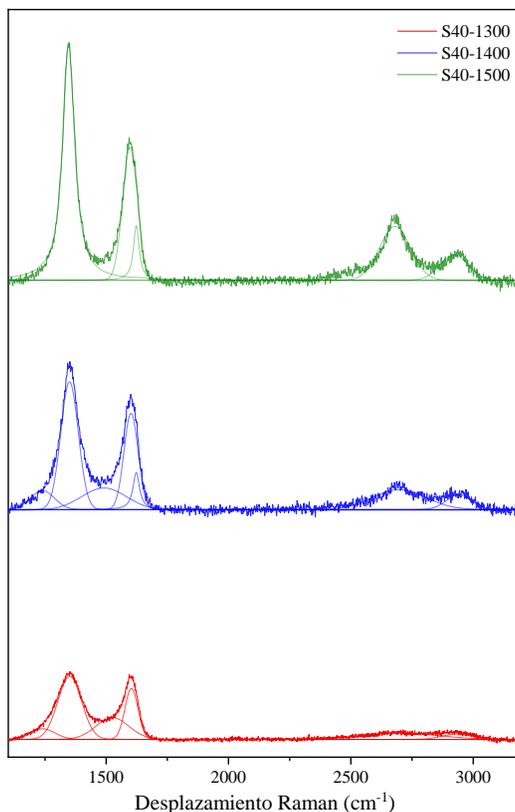


Figura 5.8. Espectros Raman de las muestras S40-1300/1400/1500.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores de los desplazamientos y de las intensidades relativas de las bandas D y G.

Tabla 5.3. Desplazamientos e intensidades (*I*) relativas de las bandas D y G para las muestras S40 pirolizadas.

Muestras	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	<i>I_D</i> / <i>I_G</i>	
S40	1300	1351	1603	2,26
	1400	1351	1602	1,65
	1500	1346	1598	1,17

En los tres espectros Raman obtenidos se observaron las bandas D y G, características del carbono libre de tipo grafito, las cuales presentaron la mayor intensidad, junto a otras de mucha menor intensidad que corresponden a sobretonos de la banda D (banda 2D en $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, la cual se observa en muestras libres de defectos) o a una combinación de esta banda con la banda G (banda D+G en $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$). Los valores de I_D/I_G obtenidos a cada temperatura se encuentran en el rango de los valores válidos (se ha reportado que resultan válidos valores de hasta ~ 4 cuando se emplean las intensidades integradas a partir de un ajuste gaussiano) [183]. Con el aumento de la temperatura, se determinó la disminución de la relación entre las intensidades de las dos bandas principales (de 2,26 a 1,17) que puede relacionarse, dependiendo del estado de amorfización en que se encuentre, con un aumento en la organización del carbono o con un incremento del desorden en su estructura, y un corrimiento muy leve de las posiciones de ambas bandas hacia números de onda menores (Tabla 5.3). Además, al aumentar la temperatura de pirólisis, las bandas 2D y D+G crecieron en intensidad y resultaron más definidas, lo cual indicaría la ocurrencia de un ordenamiento en la estructura del carbono con la temperatura. Adicionalmente, sólo en la muestra pirolizada a la menor temperatura se determinó la presencia de la banda D'', la cual presentó una muy baja intensidad, mientras que en ninguna de las deconvoluciones de los espectros se observó la banda T, la cual aparece generalmente en $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ y que se atribuye a la presencia de enlaces C-C $\text{sp}^3\text{-sp}^2$ y dobles enlaces C-C, con lo cual se asume que la fase de carbono formado a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta un bajo grado de desorden y que este decrece con el incremento de la temperatura. En las muestras pirolizadas a 1400 y $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, se determinó una banda en $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ que se corresponde con la banda D', cuya presencia se relaciona generalmente con materiales de grafito defectuoso o nanocristalino.

Sobre la base de los resultados obtenidos en cuanto a la evolución del carbono libre con la temperatura de pirólisis (muy leve corrimiento de la banda G a menores número de onda, desaparición de la banda D'', decrecimiento de la relación I_D/I_G y de las intensidades de las bandas 2D y D+G, y aparición de la banda D'), se asume que la fase formada es del tipo grafito nanocristalino (estado 1) y evolucionaría a grafito conforme se incrementa la temperatura. Así, de acuerdo a la ecuación 5.1, y considerando el valor de C (514 nm) dado por la relación propuesta por Cançado et al. [192], el tamaño lateral (o también denominado, diámetro del 'cluster' de carbono) de los cristales a 1300 , 1400 y $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ resultó 7,4, 10,2 y

13,8 nm, respectivamente, lo cual indicaría que el aumento de la temperatura de pirólisis ocasiona el crecimiento de los 'clusters' sp^2 . Es decir que, con el aumento de la temperatura de pirólisis, se desarrolla una fase de carbono de tipo grafito nanocristalino más ordenado y con 'clusters' de mayor tamaño. Si bien en la literatura se han reportado resultados similares a los expuestos, se han encontrado interpretaciones de los resultados obtenidos que contradicen los fundamentos teóricos dados sobre el proceso de amorfización del carbono, y ponen en evidencia que el análisis sobre la evolución de esta fase con la temperatura no siempre es abordado de forma correcta [178].

Teniendo en cuenta las fases desarrolladas en función de las temperaturas estudiadas y las reacciones que explicarían su formación, y con el fin de profundizar aún más en el estudio del proceso de transformación polímero-cerámico de los cuerpos híbridos preparados con sacarosa, se abordó, en primer lugar, el análisis por SEM de las microestructuras desarrolladas empleando una magnificación mayor que la utilizada en las micrografías de la Figura 5.5. Así, en la Figura 5.9 se presentan imágenes de SEM típicas correspondientes a los cuerpos S40-1300, S40-1400 y S40-1500.

De acuerdo con las imágenes de SEM obtenidas, en la muestra S40-1300 no se determinó el desarrollo de nanoestructuras, lo cual está de acuerdo con las fases identificadas por DRX. En la imagen de SEM correspondiente a la muestra S40-1400 se puede apreciar el desarrollo incipiente de unas pocas nanoestructuras de una dimensión en el interior de una de las cavidades/poros, las cuales se presentan como 'whiskers' con un diámetro medio de $0,28 \pm 0,09 \mu\text{m}$. Al incrementar la temperatura de pirólisis a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, se observan manojos de 'whiskers' de SiC (composición estimada por EDS), los cuales corresponderían a β -SiC, que crecen desde la pared de los poros/cavidades alcanzando un diámetro medio ($0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$) mayor que a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ y se disponen en arreglos altamente desordenados, y cristales hexagonales facetados cuya composición estimada por EDS corresponde a Si_3N_4 (sus características morfológicas sugiere que se trata del polimorfo α - [176]), los cuales se presentan junto a los 'whiskers' en el interior de las cavidades o depositados sobre las paredes de los poros. De acuerdo a las determinaciones por EDS no se descarta, en algunos cristales, la presencia de carbono en solución sólida [193]. Las características morfológicas que presentaron los 'whiskers' desarrollados con la temperatura a partir del crecimiento

preferencial en la dirección cristalográfica 111, resultan consistentes con el aumento determinado en la intensidad del pico de difracción correspondiente a este plano al incrementar la temperatura [175]. De acuerdo a estos resultados, merece destacarse que, a diferencia de los resultados reportados por otros autores [178][179], en este estudio no fue necesario el empleo de catalizadores (por ej. FeCl_2 o CoCl_2) para lograr el desarrollo y crecimiento de nanoestructuras.

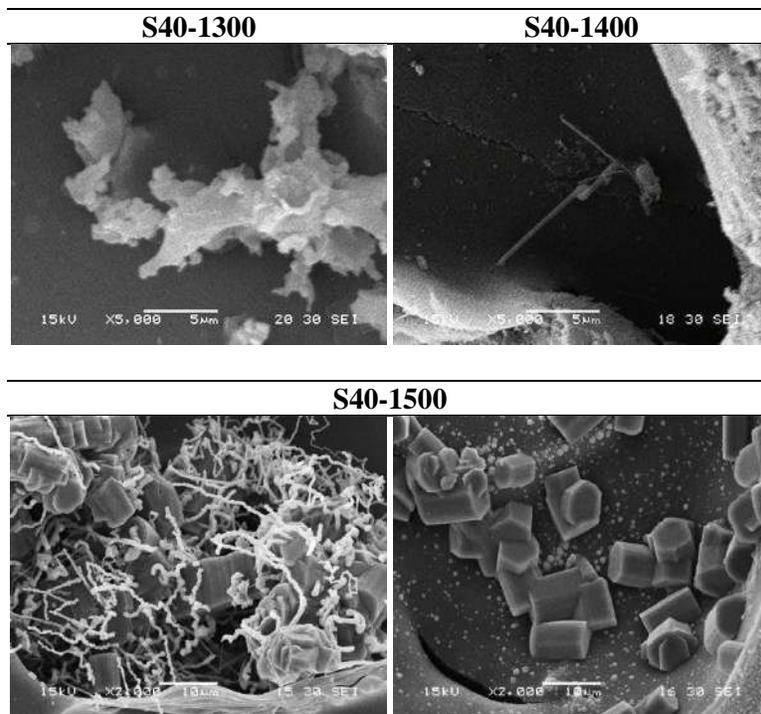


Figura 5.9. Imágenes de SEM de las muestras pirolizadas a alta magnificación. Detalle de las nanoestructuras y cristales desarrollados en las muestras pirolizadas preparadas con sacarosa.

Sumado a lo anterior, y con el objetivo de completar la caracterización de la porosidad desarrollada, se determinaron para la muestra S40-1500, la distribución de tamaños de poros abiertos por porosimetría de intrusión de Hg (Figura 5.10), las curvas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 5.9), y el valor de superficie específica (BET).

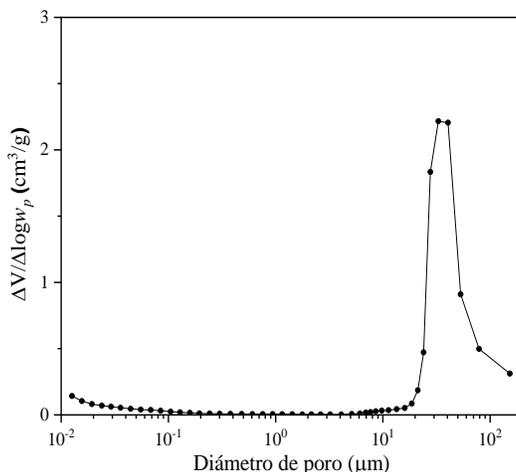


Figura 5.10. Distribución de tamaños de poros obtenida por porosimetría de intrusión de Hg para la muestra S40-1500.

De acuerdo a la distribución obtenida por porosimetría de Hg, y teniendo en cuenta los resultados del análisis de las imágenes de SEM y la determinación del valor medio del radio mínimo (23 μm), se considera que el D_{50} (33,5 μm) determinado para la población mayoritaria de poros se corresponde, principalmente, con las interconexiones (canales denominados *ventanas*) formadas por las dimensiones más pequeñas de los poros que se generan a partir de la remoción de las partículas de sacarosa durante los tratamientos térmicos. No se descarta que también se asocien a las ventanas que interconectan burbujas, las cuales presentan tamaños que son más pequeños que el de las celdas. Este tipo de poros (cavidades de gran tamaño interconectadas por canales de menor tamaño), presentan un comportamiento típico denominado *efecto cuello de botella*, que se manifiesta cuando el mercurio accede a una gran cavidad a través de un canal estrecho, detectándose la intrusión de un gran volumen de mercurio en poros pequeños. También parece estar presente en la distribución una segunda población de poros con tamaños menores a 100 nm. Si bien, se pudieron observar por SEM (Figura 5.11), aunque con limitada claridad, poros en la pared de la cavidad con tamaños en el rango meso (no se descarta que también se hayan formado microporos) que fueron generados a partir de la descomposición de la matriz involucrando la eliminación de parte del carbono libre que se encuentra formando 'clusters' con tamaños de $\sim 13,8$ nm, según lo determinado a partir del análisis de los espectros Raman, la presencia

de meso- y microporosidad ($< 2 \text{ nm}$) recién se confirmó a partir del análisis de la correspondiente isoterma de adsorción de N_2 obtenida (Figura 5.12).

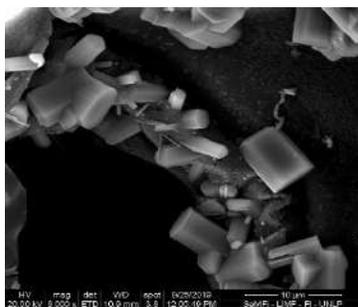


Figura 5.11. Imagen de SEM que muestra la presencia de meso-poros en la pared de la cavidad.

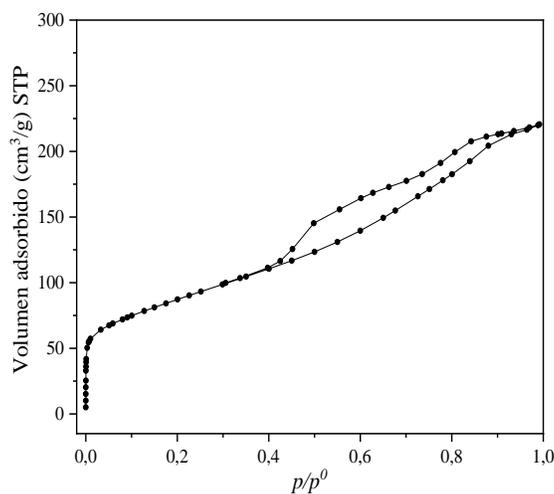


Figura 5.12. Isotherma de adsorción de N_2 para la muestra S40-1500.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir del análisis de las curvas de adsorción-desorción de N_2 , se determinó en este material la coexistencia de un volumen de mesoporos de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ y de microporos igual a $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ que explicaría la elevada superficie específica ($313 \text{ m}^2/\text{g}$) obtenida, la cual resultó mayor a la registrada en varios trabajos publicados por otros autores sobre el tema del presente estudio [80][178][191]. Las características de la isoterma de adsorción, tales como la presencia de un ciclo de histéresis entre las curvas de adsorción y desorción, que desde el punto de vista operacional inicia

cuando se alcanza la presión de vapor de saturación y cierra a bajas presiones relativas (más precisamente, para $p/p^0 = 0,40$), se corresponden con la presencia de mesoporos con morfología de tipo 'slit-shaped'. Adicionalmente, el marcado aumento del volumen adsorbido a valores muy bajos de p/p^0 es consistente con la presencia de microporosidad. Si bien se ha reportado en la literatura [178][189][191] el desarrollo de meso- y microporosidad (por ej. asociada con los intersticios que se forman entre las nanoestructuras desarrolladas en el interior de los macroporos, o microporos generados en la matriz a partir de su descomposición) en materiales obtenidos por pirólisis de polímeros precerámicos del tipo siloxano con agregado de algún agente porógeno, las temperaturas utilizadas fueron generalmente menores a 1500 °C, determinándose una disminución del volumen de microporos en la matriz con la temperatura de pirólisis debido, por ejemplo, a procesos de flujo viscoso que se activan en muchos casos a temperaturas relativamente bajas [85][86]. Es así que la formación principalmente de microporos en las muestras preparadas con sacarosa y pirolizadas a 1500 °C, constituye un resultado novedoso en el contexto del estudio del procesamiento y desarrollo de materiales cerámicos a partir de polímeros precerámicos. En este caso, y sobre la base de lo mencionado, se considera que la meso- y microporosidad se relaciona con la presencia de poros generados en la matriz a partir de su descomposición, los cuales no experimentaron una significativa contracción durante la pirólisis llevada a cabo a elevada temperatura. Esto último podría explicarse si se considera que en las muestras preparadas con sacarosa, en las que se determinó luego de la calcinación un porcentaje más alto de residuo másico con una proporción de carbono mayor que el de las muestras preparadas con parafina (Capítulo 3), el carbono libre residual que deja la pirólisis de las partículas de sacarosa (carbono nanocristalino) podría actuar como un "nano-relleno", impidiendo la contracción de los poros y, de este modo, posibilitando su permanencia en el material final [191]. A la luz de estos resultados, se destaca que los materiales cerámicos porosos S40-1500 poseen una arquitectura porosa jerárquica trimodal formada por micro- y mesoporos localizados en la matriz, cuya presencia determina la elevada superficie específica obtenida, y macroporos generados a partir del porógeno empleado, en los cuales se encuentran confinados cristales de Si_3N_4 y nanoestructuras de SiC.

Por otra parte, en este punto del análisis resulta relevante considerar que la presencia de una morfología de tipo 'whisker', estaría indicando que la formación de SiC por reducción

carbotermal ocurre por el mecanismo sólido-gas que involucra la generación de SiO y CO. Asimismo, el desarrollo de cristales hexagonales de Si₃N₄ debería asociarse a la ocurrencia de las reacciones en las que interviene SiO y C o CO (reacciones 5.7 y 5.8). De este modo, la confirmación experimental de la formación de monóxido de silicio y monóxido de carbono sustentaría aún más la ocurrencia del mecanismo sólido-gas para la cristalización de las fases basadas en silicio. Con este objetivo, se abordaron ensayos termogravimétricos en los que se hizo uso de la espectrometría de masas para la identificación in situ de las especies volátiles que se forman durante el proceso de pirólisis hasta 1400 °C. Como resultado de estos ensayos se obtuvieron curvas muy similares a la del MP-SSO entrecruzado (punto 3.3.3), en la que se determinó una pérdida promedio de masa total de 45 % (valor que resulta un 18 % menor del valor presentado en la Tabla 5.1, lo cual es consistente con el hecho de que en este caso el ensayo termogravimétrico es dinámico), la cual ocurrió en dos etapas: la primera pérdida (~ 22 %) entre ~ 250 y 500 °C, y la segunda, en la que tuvo lugar la máxima pérdida (~ 34 %), entre 500 y 1400 °C.

El análisis simultáneo por espectrometría de masa durante el tratamiento térmico reveló que las pérdidas de masa (Tabla 5.1) registradas entre 50-550 °C, 300-700 °C y 500-900 °C se asocian a la liberación de agua (m/e = 18, 17) [168], hidrocarburos (metano/metilo/metileno, m/e = 16, 15, 14; etilo, m/e = 29; vinilo, m/e = 27) [158][189][194][195] e hidrógeno (m/e = 2) [155][168][189][194][195], respectivamente, los cuales se forman a partir de reacciones de condensación, ceramización y redistribución. Sumado a esto, entre 600 y 1400 °C se determinó un valor de m/e = 28 que puede asociarse, principalmente, a la remoción de monóxido de carbono [196] generado a partir de las reacciones de redistribución y reducción carbotermal, aunque no se descarta que, a temperaturas de ~ 550 °C, haya ocurrido también la liberación de otras especies, tales como C₂H₄ [197]. Por último, entre 300 y 500 °C y a una temperatura mayor a 1100 °C, se registró un valor de m/e = 44 que se puede atribuir a la remoción de dióxido de carbono [198] y de monóxido de silicio [196], cuya formación, en particular de SiO en el rango de temperaturas altas, se relaciona con la ocurrencia de la reacción de reducción carbotermal. Sin embargo, el hecho de no haber determinado un valor de m/e = 12, el cual se asocia a la formación de C⁺² a partir de CO₂ [141], confirma que la pérdida de masa (m/e = 44) registrada a una temperatura mayor a 1100 °C se atribuye a la liberación de SiO. Asimismo, la determinación

de $m/e = 44$ en el intervalo de temperaturas menores que la requerida para que ocurra la reducción carbotermal se relaciona a la liberación de CO_2 formado por la descomposición de grupos metacrilato residuales, la cual ocurre principalmente por un mecanismo de radicales libres [199]. También, la ocurrencia de este mecanismo llevaría a la liberación de olefinas (por ejemplo, C_2H_4). Es importante tener en cuenta que la absorción de alguna de las especies volátiles en el material pirolizado poroso puede ser una de las causas que origine algún tipo de error en la determinación experimental [141]. De todos modos, los resultados obtenidos estarían apoyando que, en los cuerpos calcinados estudiados, la reacción de reducción carbotermal ocurre por un mecanismo sólido-gas.

Por último, se profundizó aún más el estudio de la composición que presentó el material S40-1500. Para ello, y con el objetivo de cuantificar las fases presentes, se abordó el análisis del espectro RMN de ^{29}Si (Figura 5.13).

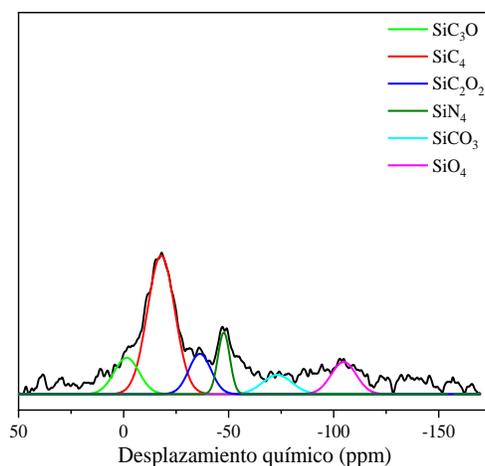


Figura 5.13. Espectro RMN de ^{29}Si de la muestra S40-1500.

En los espectros obtenidos se registraron seis picos anchos de diferente intensidad en los rangos de desplazamiento químico característicos de las especies asociadas a las fases de oxicarbonuro de silicio (SiC_3O , SiC_2O_2 , SiCO_3 y SiO_4 [200]), β -SiC (SiC_4) y Si_3N_4 (SiN_4) [200–203], siendo, en este último caso, muy difícil de distinguir entre los dos tipos de polimorfos. Además, no se observó alguna señal en -15/-16 ppm que indicaría la presencia del politipo α -SiC [204][205]. Este politipo se caracteriza por presentar espectros

con tres señales escasamente separadas, las cuales, por tal motivo, pueden aparecer solapadas [205].

A partir de las áreas porcentuales correspondientes a oxycarburo de silicio (suma de las áreas de los picos de cada especie SiO_xC_y), SiC_4 y a la tercera parte de SiN_4 , se calcularon los números de moles de $\text{SiO}_x\text{C}_{(1-x/2)}$, SiC (en este caso, se asumió que las unidades SiC_4 no forman parte del oxycarburo de silicio, aportando así sólo al SiC) y Si_3N_4 . Asimismo, para determinar la fórmula química del oxycarburo de silicio formado en la muestra, se emplearon los valores de las áreas de los picos asignados a las especies que aportan oxígeno (SiC_3O , SiC_2O_2 , SiCO_3 y SiO_4). Los correspondientes números de moles del carbono libre se obtuvieron a partir de las medidas del contenido de carbono total medido por la técnica LECO (49,74 %). De acuerdo a los cálculos realizados, la composición (% en moles) del material pirolizado a 1500 °C puede expresarse como sigue: 11,2 % SiC + 0,7 % Si_3N_4 + 9,5 % $\text{SiO}_{1,2}\text{C}_{0,4}$ + 78,6 % C. Este resultado indica que este material posee una proporción mayoritaria de carbono libre, siendo mucho mayor las cantidades de SiC y de la fase de oxycarburo de silicio, que la de Si_3N_4 . Sobre la base de este resultado, se puede asumir que, las fases presentes en este material pirolizado son consistentes con los resultados obtenidos a partir del análisis del correspondiente difractograma y del espectro de EDS.

5.3.1.2 Materiales cerámicos porosos obtenidos a partir de sistemas porógeno-relleno

En primer lugar, se analizó la influencia del material de relleno incorporado al sistema de partida con porógeno sobre las características texturales de los cuerpos pirolizados en comparación con las de los preparados sólo con sacarosa, determinándose que: (a) para ambos porcentajes de relleno (10 y 20 %), los valores de porosidad abierta aumentaron notablemente (Tabla 5.4) a cada temperatura de pirólisis, siendo de ~ 80 % a la máxima temperatura de pirólisis, los cuales resultaron significativamente más altos que los obtenidos en los cuerpos calcinados (40-54 %; Tabla 4.8), (b) la pérdida de masa de los cuerpos pirolizados aumentó sólo cuando la temperatura fue de 1400 °C (de ~ 55 a 65 %) y, además, los valores registrados en los cuerpos S30R20-1300/1400 y S40R10-1300/1400 resultaron similares, y (c) la contracción en volumen de los cuerpos pirolizados a cada temperatura

disminuyó significativamente (se determinó una disminución entre 48-38 % y 24-22 %, para 20 y 10 % vol. de relleno, respectivamente), en mayor medida cuando se incorporó al sistema de partida la mayor cantidad de relleno.

Tabla 5.4. Valores promedio y desviación estándar de ρ_{p-a} , $\%P_{p-a}$, $\%\Delta V_p$ y $\%\Delta m_p$ para los cuerpos pirolizados preparados con porógeno y material de relleno.

Muestras		ρ_{p-a} (g/cm ³)	$\%P_{p-a}$	$\%\Delta V_p$	$\%\Delta m_p$
S30R20	1300	0,74 ± 0,03	64 ± 2	-28 ± 2	-46 ± 1
	1400	0,53 ± 0,01	79 ± 1	-34 ± 1	-64 ± 1
S40R10	1300	0,69 ± 0,02	62 ± 2	-37 ± 1	-44 ± 1
	1400	0,47 ± 0,01	81 ± 1	-41 ± 2	-65 ± 1
P30R20	1300	0,67 ± 0,03	70 ± 2	-26 ± 1	-55 ± 2
P40R10	1300	0,62 ± 0,03	71 ± 1	-35 ± 1	-56 ± 3
	1400	0,40 ± 0,01	86 ± 1	-38 ± 2	-70 ± 2

En lo que respecta a los cuerpos P30R20-1300 y P40R10-1300/1400, se determinaron valores de porosidad abierta (68-87 %) y de pérdida de masa (53-72 %) a cada temperatura, ligeramente más altos que los determinados en los correspondientes cuerpos pirolizados preparados con sacarosa y relleno. Los valores de la contracción volumétrica que presentaron los cuerpos P30R20-1300 y P40R10-1300/1400 resultaron del orden de los correspondientes cuerpos pirolizados preparados con sacarosa. Además, el aumento de la temperatura de pirólisis no condujo a un aumento muy significativo de este parámetro, lo cual indicaría que, si bien el relleno cumple una función inactiva, la generación de la porosidad adicional podría restringir la contracción del cuerpo. En otras palabras, la reducción de la contracción volumétrica de los cuerpos se logra a expensas de generar una porosidad adicional en el esqueleto. Asimismo, podría también considerarse que la contracción de la matriz durante la pirólisis puede producir la formación de microgrietas, las cuales se verían como parte de la porosidad adicional generada en los cuerpos pirolizados preparados con relleno, y causarían la relajación de esfuerzos internos previniendo la formación de macrogrietas [117][190].

De acuerdo a estos resultados se infiere que la presencia de material de relleno promueve, durante el proceso de pirólisis, la formación de porosidad adicional a partir de la descomposición de la matriz híbrida discontinua producto de la separación del material de relleno y dicha matriz. En la Figura 5.14 se presenta un esquema en el que se muestra la disposición propuesta para el material de relleno, que determinaría su modo de acción durante el tratamiento de pirólisis de los materiales en estudio.

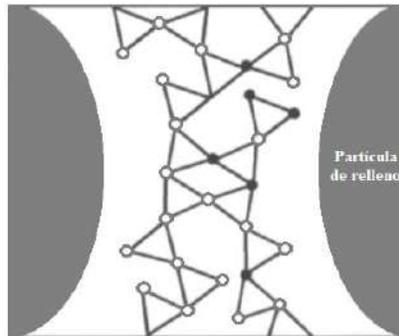


Figura 5.14. Esquema que ilustra la disposición propuesta del material de relleno.

En las Figuras 5.15 y 5.16 se muestran imágenes típicas de SEM capturadas a baja magnificación de las microestructuras en superficie de fractura correspondientes a las muestras S30R20-1300/1400 y S40R10-1300/1400, y P30R20-1300 y P40R10-1300/1400, respectivamente.

A partir del análisis de las imágenes de SEM con baja magnificación (Figuras 5.15 y 5.16) correspondientes a los cuerpos pirolizados preparados con material de relleno, se corroboró el aumento de la porosidad respecto de la desarrollada en los cuerpos preparados sólo con porógeno, aunque este incremento no resultó tan evidente con el aumento de la temperatura de pirólisis. Sí se apreció en estos materiales una textura superficial mucho más rugosa y, en particular en las muestras que fueron preparadas con parafina y pirolizadas a 1400 °C, zonas en las que la microestructura está enmascarada lo cual hace más difícil su análisis si no se incrementa la magnificación.

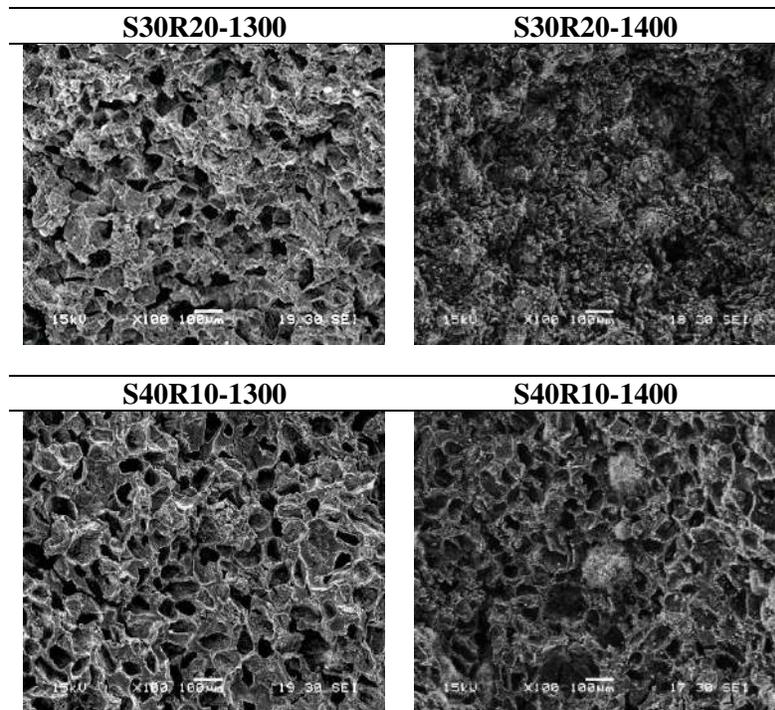


Figura 5.15. Imágenes de SEM de las microestructuras típicas correspondientes a los cuerpos pirolizados preparados con sacarosa y material de relleno.

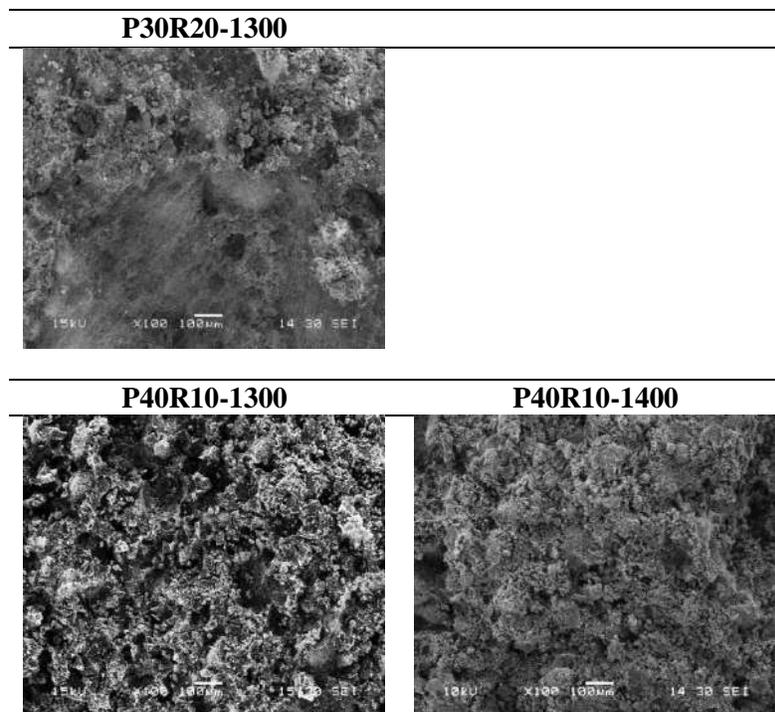


Figura 5.16. Imágenes de SEM de las microestructuras típicas correspondientes a los cuerpos pirolizados preparados con parafina y material de relleno.

Al igual que en los materiales pirolizados preparados con el agregado sólo de porógeno, se analizaron los tamaños de las cavidades para las muestras S30R20-1300, S40R10-1300 y S40R10-1400 (la presencia de zonas borrosas que enmascaró las microestructuras de las muestras S30R20-1400, P40R10-1300 y P40R10-1400 impidió que las cavidades pudieran ser caracterizadas), para lo cual se obtuvieron las correspondientes distribuciones de tamaños en número (Figura 5.17). En la Tabla 5.5, se presentan los valores promedio y desviación estándar de los parámetros que caracterizan el tamaño y la morfología de las cavidades desarrollados.

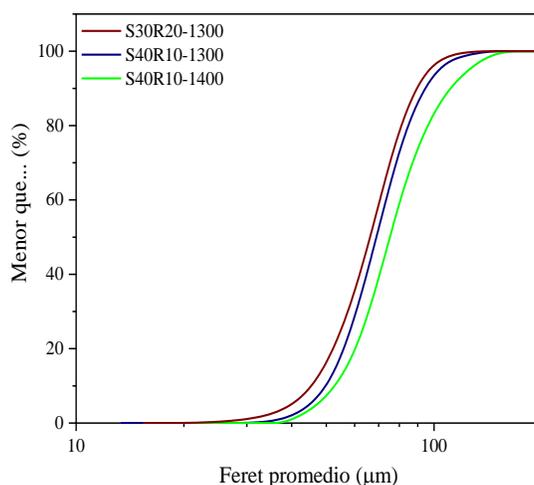


Figura 5.17. Distribuciones acumuladas de los tamaños de poros desarrollados en las muestras S30R20-1300, S40R10-1300 y S40R10-1400.

Tabla 5.5. Valores promedio y desviación estándar de los parámetros característicos de las distribuciones de tamaños (D_{50} y W) y de la morfología de los poros (circularidad y relación de aspecto) en las muestras S30R20-1300 y S40R10 pirolizadas a 1300 y 1400 °C.

Muestras	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	W	Circularidad	Relación de aspecto
S30R20-1300	46 ± 2	67 ± 1	91 ± 3	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,4$
S40R10-1300	51 ± 3	70 ± 2	96 ± 2	$0,64 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$
S40R10-1400	54 ± 1	76 ± 1	112 ± 3	$0,78 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$

Considerando los resultados obtenidos a partir del análisis de las distribuciones de tamaños de poros obtenidas, se asume que la presencia de 10 % vol. de material de relleno en las muestras preparadas con sacarosa y pirolizadas a las dos temperaturas estudiadas, no determinó un cambio muy significativo en los parámetros que caracterizan el tamaño y la morfología de los macro poros analizados a partir de las imágenes de SEM. Este resultado indica que tanto el tamaño como la morfología de estas macrocavidades están determinados sólo por el porógeno (partículas de sacarosa). Es decir, que los poros analizados no corresponden a la porosidad adicional generada en la matriz debido a la presencia del relleno o, en última instancia, no fueron afectados por lo que sucede en la matriz híbrida de estos materiales a partir de su descomposición.

Con el fin de evaluar el efecto del material de relleno incorporado en los sistemas preparados con sacarosa o parafina sobre la evolución de las fases con la temperatura de pirólisis, se abordó el análisis de los difractogramas obtenidos mediante DRX (Figuras 5.18 y 5.19).

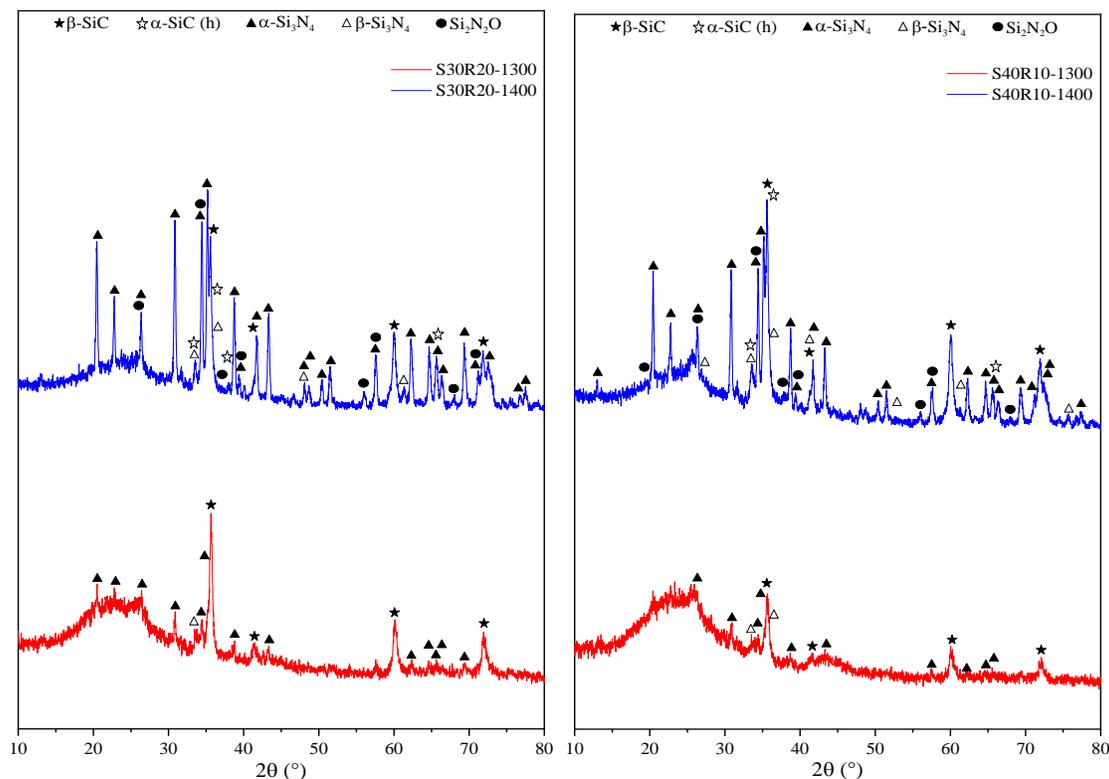


Figura 5.18. Difractogramas de las muestras S3OR20 y S4OR10 pirolizadas a 1300 °C y a 1300 y 1400 °C, respectivamente.

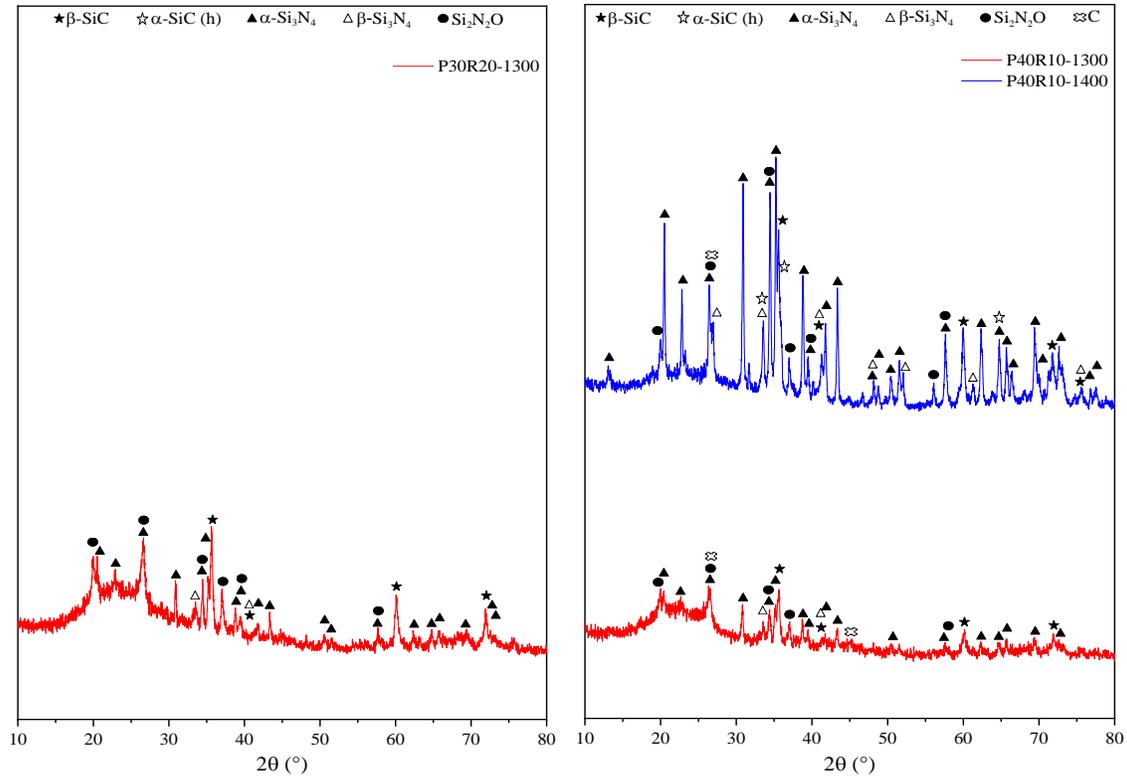


Figura 5.19. Difractogramas de las muestras P30R20 y P40R10 pirolizadas a 1300 °C y a 1300 y 1400 °C, respectivamente.

La presencia del material de relleno en los cuerpos pirolizados preparados con sacarosa promovió la cristalización de β -SiC y α -Si₃N₄ a una temperatura menor (a 1300 °C ya se determinó la formación incipiente de estas fases) que lo determinado en los cuerpos pirolizados preparados sólo con el porógeno (en estos materiales, la cristalización de β -SiC y α -Si₃N₄ se registró en los materiales pirolizados a 1400 °C). Adicionalmente, en las muestras pirolizadas que fueron preparadas con mayor contenido de relleno, los picos atribuidos a α -Si₃N₄ alcanzaron una intensidad algo mayor que los asignados a β -SiC. Sumado a lo anterior, el aumento de la temperatura a 1400 °C condujo a la cristalización de una fase de oxinitruro de silicio, la cual es muy probable que haya estado presente en estado amorfo en las muestras pirolizadas a 1300 °C. Se determinó también que el aumento de la temperatura de pirólisis causó un mayor desarrollo de estas fases, alcanzando un grado de cristalinidad más alto (se registraron picos más intensos y más agudos). Los resultados obtenidos podrían explicarse asumiendo que, por un lado, a partir de la

descomposición del material de relleno (polvo prepirolizado basado en oxycarburo de silicio y carbono libre) se genera SiO a una temperatura menor (por ATG/masa del material de relleno se registró un valor de $m/e = 44$ atribuido a SiO a partir de 900 °C) a la que se forma por descomposición del oxycarburo de silicio amorfo proveniente del polímero precerámico y, por otro, que el N₂ de la atmósfera difunde más fácilmente al interior de los cuerpos debido a la formación de la porosidad adicional que se genera en estos cuerpos. Al igual que en las muestras S30-1300/1400 y S40-1300/1400, se determinó la presencia de la banda principal de baja intensidad atribuida al oxycarburo de silicio amorfo y a la fase de carbono libre de tipo grafito, cuya intensidad disminuyó con el aumento de la temperatura, así como también se registraron a 1400 °C picos de muy baja intensidad atribuidos a β -Si₃N₄ (la formación de esta fase a 1300 °C no fue concluyente), siendo aún dudosa la presencia del polimorfo α -SiC.

En cuanto a los materiales P30R20-1300 y P40R10-1300 (Figura 5.19), se determinaron las mismas fases (β -SiC y α -Si₃N₄, como fases cristalinas principales) que en los materiales pirolizados a la misma temperatura preparados con sacarosa y relleno, pero presentaron una mayor cristalinidad. Además de estas fases se determinó, aún en los materiales pirolizados a 1300 °C, la presencia de oxinitruro de silicio. El aumento de la temperatura hasta 1400 °C en los cuerpos P40R10, condujo a un incremento en la intensidad de los picos de difracción, siendo este aumento mucho más significativo en los picos correspondientes a las fases de nitruro de silicio (α - y β -Si₃N₄ y Si₂N₂O), lo cual indica que en este material se promovió el avance de las reacciones en las que interviene la atmósfera (reacciones 5.7 y 5.8). Este resultado indica que, en el caso de las muestras preparadas con parafina y relleno, se estaría generando en los poros formados durante los tratamientos térmicos, una presión parcial de N₂ más alta que en el caso de los cuerpos preparados con sacarosa y relleno, pirolizados a la misma temperatura. Asimismo, debido a que el residuo másico porcentual determinado en los cuerpos calcinados preparados con sacarosa contiene una mayor proporción de carbono (además, se determinó, un porcentaje mayor de residuo) que el de las muestras preparadas con parafina (punto 3.3.1, Capítulo 3), se infiere que en los cuerpos S40R10 se generaría una mayor presión parcial de CO (a temperaturas > 600 °C) respecto a la de N₂, que impulsaría la formación de SiC a partir del avance de las reacciones 5.4 y 5.5 [172]. Adicionalmente, el

contenido total de carbono determinado por LECO en las muestras pirolizadas a 1400 °C (28 % para S40R10 y 3 % para P40R10) constituye otra evidencia experimental que refuerza la explicación dada.

Considerando las fases desarrolladas en función de la temperatura, y sobre la base, de las reacciones que explican su formación, así como también, teniendo en cuenta lo mencionado sobre las imágenes de SEM obtenidas con baja magnificación (Figuras 5.15 y 5.16), se abordó el análisis de las microestructuras desarrolladas empleando en este caso una magnificación mayor que la utilizada previamente. Así, se presentan en las Figuras 5.20 a 5.23, imágenes de SEM típicas con alta magnificación de las muestras S30R20, S40R10, P30R20 y P40R10 pirolizadas a las dos temperaturas estudiadas.

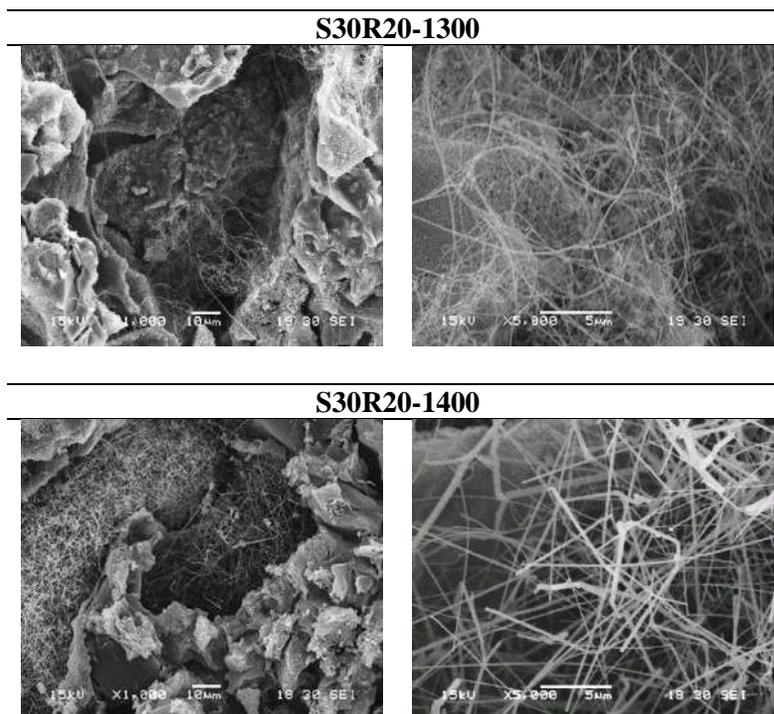


Figura 5.20. Imágenes de SEM a alta magnificación de las muestras S30R20 pirolizadas a 1300 y 1400 °C.

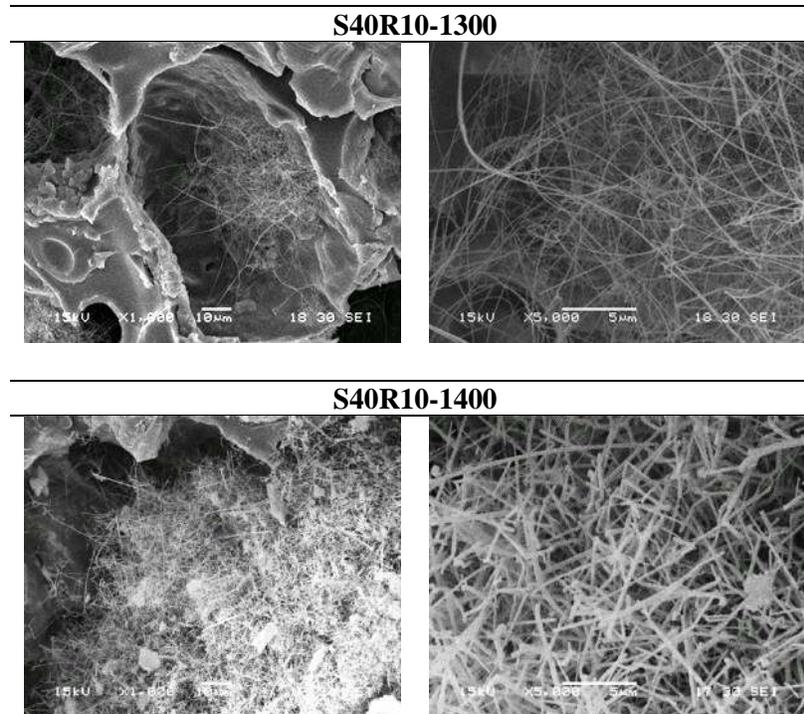


Figura 5.21. Imágenes de SEM a alta magnificación de las muestras S40R10 pirolizadas a 1300 y 1400 °C.

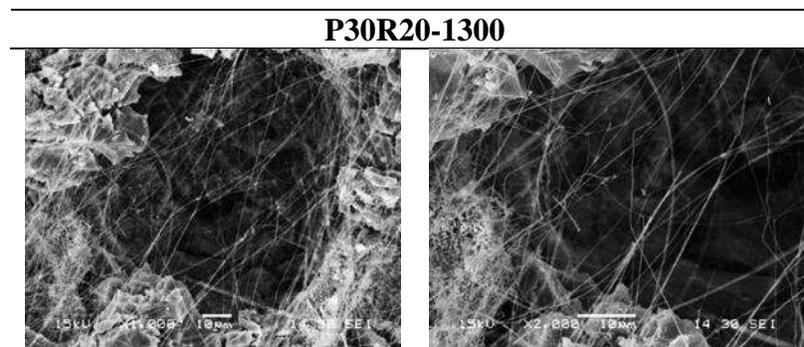


Figura 5.22. Imágenes de SEM a alta magnificación de las muestras P30R20 pirolizadas a 1300 °C.

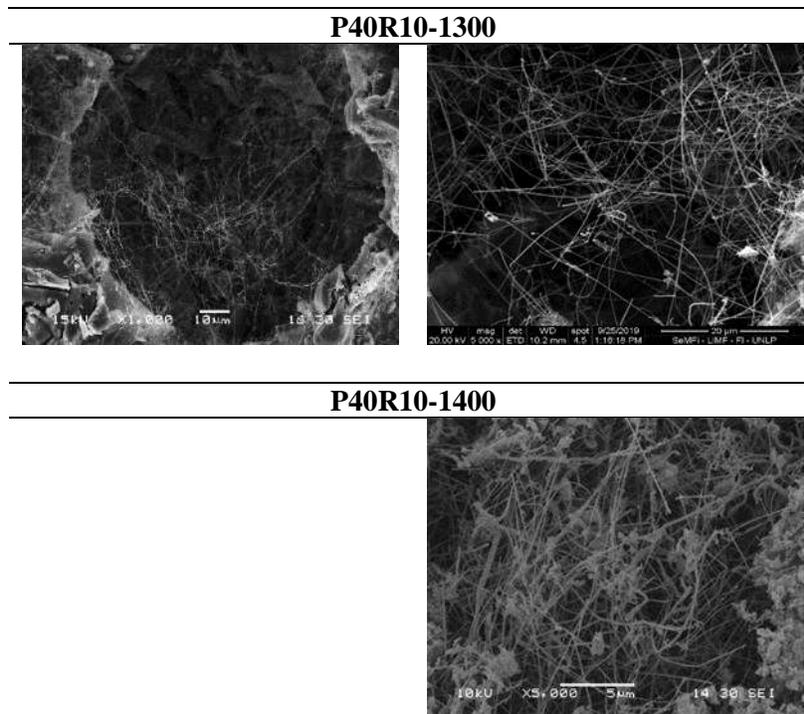


Figura 5.23. Imágenes de SEM a alta magnificación de las muestras P40R10 pirolizadas a 1300 y 1400 °C.

En las imágenes obtenidas se aprecia un significativo desarrollo de las nanoestructuras en los materiales preparados con el material de relleno. Este resultado se podría relacionar con la formación de porosidad adicional en la matriz, en particular, altamente interconectada, la cual actuaría como canal conductor de los volátiles generados (en otras palabras, se comportaría como una especie de *chimenea*) (Figura 5.24) conforme avanza el proceso de transformación polímero-cerámico, y en la que se concentrarían los productos gaseosos reactivos. Estas nanoestructuras se disponen en las cavidades, aunque no exclusivamente, sin adoptar un arreglo ordenado, formando, en algunos casos, manojos, cuya densidad de empaquetamiento aumentó con el aumento de la temperatura.

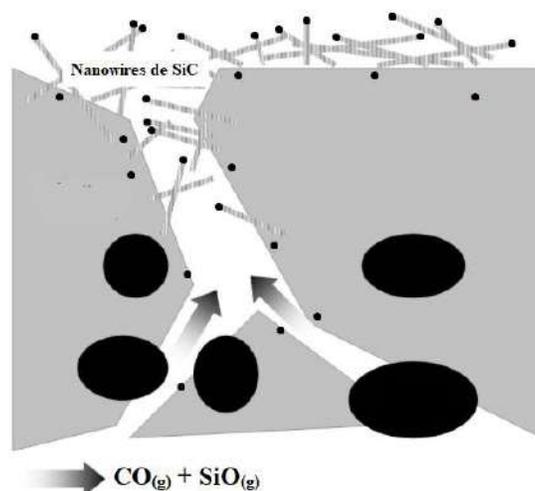


Figura 5.24. Esquema que ilustra la función de un canal conductor.

Asimismo, se observó un aumento del diámetro medio de los ‘whiskers’ con el incremento de la temperatura (150 ± 50 nm, 130 ± 40 nm, 170 ± 50 nm y 160 ± 50 nm para S30R20-1300, S40R10-1300, P30R20-1300 y P40R10-1300, respectivamente; 260 ± 90 nm, 260 ± 70 nm y 180 ± 50 nm para S30R20-1400, S40R10-1400 y P40R10-1400, respectivamente) y una marcada disminución de este parámetro con respecto a lo observado en los cuerpos preparados sólo con sacarosa y pirolizados a 1500 °C (diámetro medio de 700 nm) debido, muy probablemente, a la elevada temperatura de pirólisis de estas últimas muestras. Las características morfológicas que presentaron las nanoestructuras desarrolladas a cada temperatura resultaron similares entre los cuerpos preparados con sacarosa o parafina y relleno siendo, en general, ligeramente más pequeños los ‘whiskers’ desarrollados en las muestras preparadas con parafina y pirolizadas a cada temperatura. Por otro lado, se estimó por EDS que en las muestras S40R10-1400 se desarrollaron principalmente ‘whiskers’ de SiC, mientras que en las muestras P40R10-1400 las nanoestructuras fueron principalmente de Si_3N_4 .

A la luz de los resultados obtenidos en los materiales que fueron preparados con porógeno y relleno, se seleccionaron las muestras S40R10-1300/1400 y P40R10-1300/1400 para continuar profundizando sobre los materiales desarrollados. De este modo, se analizaron, en primer lugar, las distribuciones de tamaños de poros obtenidas por porosimetría de intrusión de Hg (Figura 5.25) y las correspondientes curvas de adsorción-desorción de N_2

(Figura 5.26), en la cual se incluye, con fines comparativos, la isoterma correspondiente al material S40-1500.

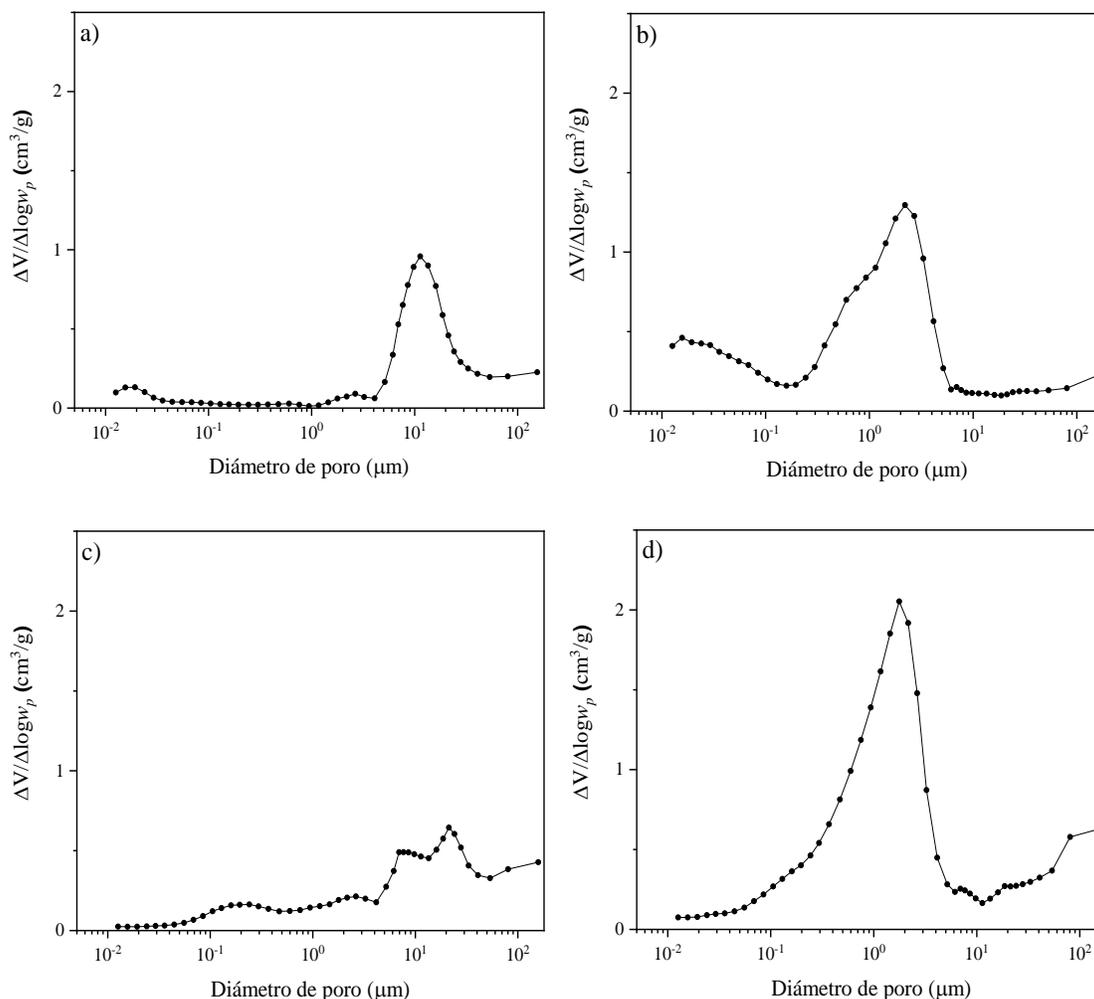


Figura 5.25. Distribuciones de tamaños de poros obtenidas por porosimetría de intrusión de Hg para las muestras: a) S40R10-1300, b) S40R10-1400, c) P40R10-1300 y d) P40R10-1400.

De acuerdo con las distribuciones de poros, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir del análisis de las imágenes de SEM (Figura 5.15 y 5.16), se considera que los diámetros medios correspondientes a las poblaciones mayoritarias de los materiales pirolizados a 1300 °C (13,8 μm para S40R10-1300 y 19,9 μm para P40R10-1300) se refieren, principalmente, a las interconexiones (*ventanas*) generadas entre las cavidades

formadas a partir de la remoción de los porógenos. Dichas interconexiones se asocian a las discontinuidades que origina el relleno en el matriz, las cuales constituyen la porosidad adicional generada en estos materiales. También, se determinaron otras dos poblaciones minoritarias de poros con tamaños $< 3-4 \mu\text{m}$. En estas poblaciones, los poros de mayor tamaño podrían asociarse a las interconexiones más estrechas, mientras que los de menor tamaño corresponderían a los huecos que se forman entre las nanoestructuras con tamaños medios de 130 o 160 nm, dependiendo de las muestras consideradas (S40R10-1300 y P40R10-1300), las cuales adoptaron arreglos al azar más densos que en S40-1500. Sumado a esto, las distribuciones obtenidas para los materiales pirolizados a 1400°C muestran el desarrollo de una población mayoritaria de poros con tamaños significativamente menores ($1,3$ y $1,8 \mu\text{m}$ para S40R10-1400 y P40R10-1400, respectivamente) que los determinados en las muestras a 1300°C . Dichos poros podrían atribuirse a las interconexiones determinadas por la eliminación del porógeno y la presencia del relleno, las cuales disminuyeron su tamaño con el aumento de la temperatura debido a una posible densificación de la matriz, y a los huecos entre las nanoestructuras desarrolladas, las cuales experimentaron un cierto crecimiento (260 y 180 nm) y se dispusieron en arreglos que presentan un mayor grado de empaquetamiento. De acuerdo a estos resultados, el tipo de porógeno no ejerció una influencia significativa en las características de las distribuciones obtenidas, en particular, en el rango macro (> 50 nm) de tamaños de poros.

Para analizar la porosidad en los rangos de tamaños meso y micro se obtuvieron las curvas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 5.26).

De acuerdo con los resultados obtenidos, la incorporación del material de relleno en los sistemas de partida condujo a la reducción de la microporosidad y del volumen de mesoporos, respecto de lo obtenido en S40-1500, que explica los menores valores de superficie específica alcanzados en estos materiales pirolizados (121 y $72 \text{ m}^2/\text{g}$ para S40R10-1300 y P40R10-1300, respectivamente, y 11 y $7 \text{ m}^2/\text{g}$ para S40R10-1400 y P40R10-1400, respectivamente).

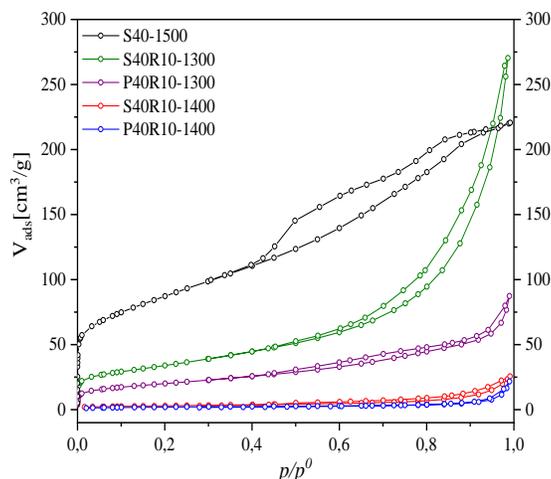


Figura 5.26. Curvas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales cerámicos S40R10-1300/1400 y P40R10-1300/1400. Se incluye a modo comparativo la isoterma correspondiente al material S40-1500.

Los efectos mencionados se acrecentaron notablemente cuando la temperatura de pirólisis fue 1400 °C, derivando en la eliminación de los microporos. Además, se determinó que los materiales obtenidos a partir de los sistemas con sacarosa presentaron volúmenes mayores de micro ($0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ a 1300 °C) y mesoporos ($0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ a 1300 °C y $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$ a 1400 °C) que los correspondientes materiales preparados con parafina ($0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$ es el volumen de microporos a 1300 °C, y $0,08$ y $0,02$ son los volúmenes de mesoporos a 1300 y 1400 °C, respectivamente).

En las curvas obtenidas se observa un aumento gradual del volumen de N_2 adsorbido hasta un valor de p/p^0 mayor a $0,6$ - $0,8$ y, a continuación, un marcado incremento a valores altos de presiones relativas, lo cual se asocia a la presencia de macroporos. La histéresis en todas las curvas obtenidas indica la formación de mesoporos en los materiales pirolizados. Además, la disminución de los valores de volumen de N_2 adsorbido da cuenta de la menor superficie específica de estos materiales respecto de S40-1500.

Sobre la base del análisis microestructural realizado, los resultados obtenidos podrían explicarse asumiendo que los microporos y, principalmente, los mesoporos se asocian con los intersticios formados entre los 'whiskers', y que el desarrollo y crecimiento de estas nanoestructuras con la temperatura, generaría empaquetamientos con huecos de menor

tamaño. Además, debe considerarse que una parte de los microporos formados, los cuales pueden también asociarse con la remoción de la matriz, pueden ser removidos como consecuencia del 'microcracking' de la matriz asociado a la generación de la porosidad adicional cuando se adiciona el material de relleno [191].

A la luz de estos resultados, se destaca que los materiales cerámicos porosos obtenidos a la temperatura de pirólisis más baja (1300 °C), fueron los que presentaron las mejores propiedades para ser empleados, por ejemplo, en la captura de nanopartículas y en catálisis [178]. En particular, la superficie específica del material S40R10-1300 (121 m²/g), asociada principalmente al desarrollo de nanoestructuras de tipo 'whiskers' de SiC, resultó del orden incluso superior a datos reportados en la literatura para materiales cerámicos obtenidos a partir de polímeros precerámicos del tipo del empleado en este trabajo [115][178]. Si bien no debe dejar de mencionarse que se han obtenido materiales con valores más altos de superficie de específica, hay que tener en cuenta que en esos casos se emplearon polvos nanométricos como material de relleno [113].

Al igual que en el caso de los cuerpos pirolizados preparados sólo con la incorporación de sacarosa, se adquirió información sobre la evolución estructural del carbono libre formado en función de la temperatura de pirólisis a partir del análisis de los espectros Raman correspondientes a las muestras S40R10-1300/1400 y P40R10-1300/1400 (Figura 5.27). En la Tabla 5.6 se presentan los desplazamientos correspondientes a las bandas principales (D y G) y la relación de intensidades integradas.

De acuerdo a las características de los espectros obtenidos (tipos de bandas y posiciones, Figura 5.27 y Tabla 5.6), la presencia del material de relleno en las muestras S40 ocasionó una disminución significativa de las relaciones entre las intensidades de las bandas D y G en los materiales pirolizados a 1400 °C, respecto de lo obtenido en los cuerpos S40. Asimismo, tanto para S40R10 como P40R10, la disminución de las relaciones I_D/I_G al aumentar la temperatura, las cuales resultaron similares entre ambos tipos de muestras, fue mucho más marcada que en el caso de S40. Sumado a esto, con el aumento de la temperatura se registraron cambios similares en las características y posiciones de las restantes bandas.

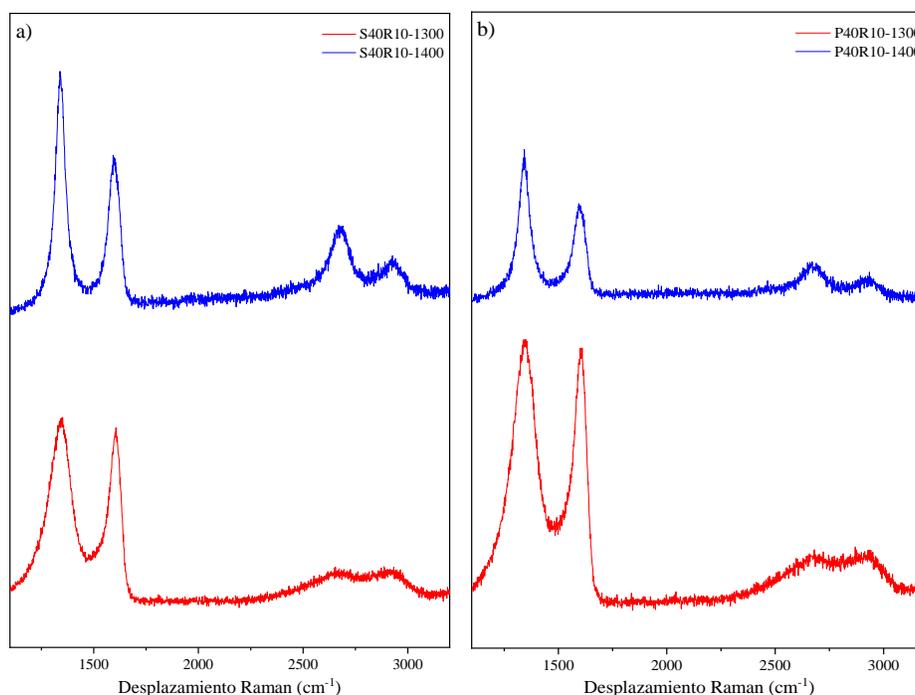


Figura 5.27. Espectros Raman de las muestras: a) S40R10-1300/1400 y b) P40R10-1300/1400.

Tabla 5.6. Desplazamientos e intensidades (I) relativas de las bandas D y G para las muestras S40R10 y P40R10 pirolizadas.

Muestras		D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	I_D/I_G
S40R10	1300	1346	1606	2,26
	1400	1340	1598	1,32
P40R10	1300	1348	1605	2,31
	1400	1341	1598	1,31

Así, si bien no se dispone de datos sobre los materiales pirolizados preparados sólo con parafina se infiere, de acuerdo a los resultados obtenidos, que en estos materiales la presencia de relleno causaría un efecto similar. Teniendo en cuenta que la incorporación del material de relleno en los sistemas de partida no ocasiona otro cambio significativo en las características de los espectros obtenidos en los materiales preparados sólo con sacarosa, se puede asumir que su presencia sólo promueve la grafitización del carbono de tipo grafito

nanocrystalino formado durante el tratamiento de pirólisis a la máxima temperatura evaluada. Así, en ambos tipos de materiales pirolizados a 1300 °C, se determinó el desarrollo de ‘clusters’ de carbono con diámetros (7,2 y 7,0 nm para S40R10-1300 y P40R10-1300, respectivamente) del orden del determinado en S40, que experimentaron un mayor desarrollo al aumentar la temperatura a 1400 °C (12,3 nm para S40R10-1400 y P40R10-1400). Un dato experimental que sustentaría, en parte, el análisis realizado es el valor obtenido de la relación I_D/I_G (1,21) para el material de relleno pirolizado a 1400 °C, el cual resultó significativamente inferior a los determinados para el material de relleno (2,41) y para el material híbrido (2,00) pirolizado a 1400 °C.

Continuando con el estudio sobre los materiales cerámicos desarrollados, se profundizó aún más el estudio de las composiciones que presentaron en función de la temperatura de pirólisis, para lo cual se cuantificaron las fases presentes en los materiales S40R10-1300/1400 a partir del análisis de los espectros RMN de ^{29}Si (Figura 5.28). La elección de estas muestras permitió que el estudio se lleve a cabo sobre muestras preparadas sin y con material de relleno, y pirolizadas a todas las temperaturas consideradas.

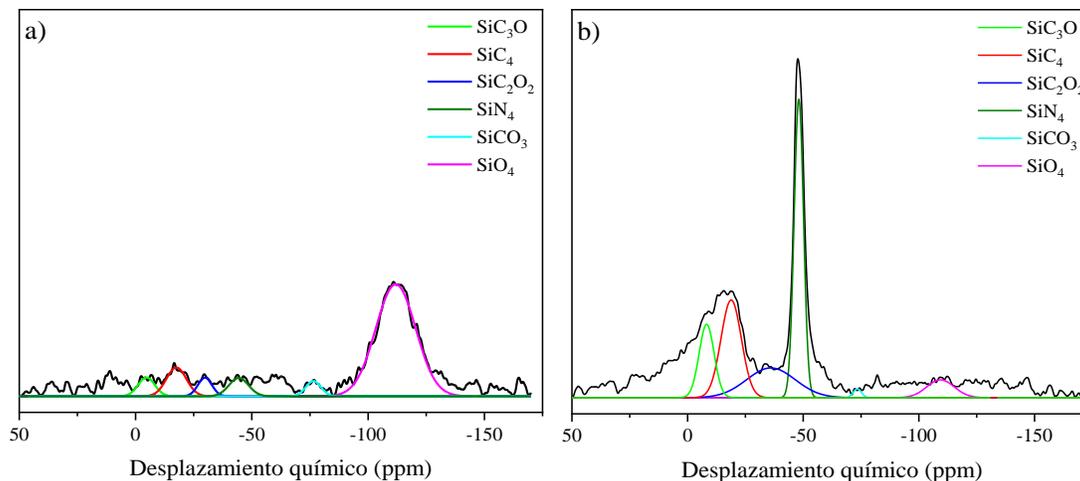


Figura 5.28. Espectros RMN de ^{29}Si de las muestras S40R10-1300 (a) y S40R10-1400 (b).

En los espectros obtenidos se registraron, al igual que en la muestra S40-1500, los picos correspondientes a las especies asociadas a las fases de oxycarburo de silicio (SiC_3O , SiC_2O_2 , SiCO_3 y SiO_4), β -SiC (SiC_4) y Si_3N_4 (SiN_4). En estos materiales tampoco se observó alguna

señal en -15/-16 ppm que indicaría la presencia del polítipo α -SiC. De acuerdo a los cálculos realizados a partir de estos espectros empleando las mismas consideraciones que en el caso de la muestra S40-1500 y las medidas del contenido de carbono total medido por la técnica LECO (49,74 % para S40 1500 °C, 23,77 % para S40R10 1300 °C y 28,15 % para S40R10 1400 °C), las composiciones (% en moles) de los materiales pirolizados estudiados pueden expresarse como sigue: S40R10-1300 = 4 % SiC + 0,83 % Si₃N₄ + 37 % SiO_{1,8}C_{0,1} + 58,1 % C y S40R10-1400 = 12,6 % SiC + 5,9 % Si₃N₄ + 19,7 % SiOC_{0,5} + 61,8 % C. Sobre la base de estos resultados, se desprende que la evolución del material con la temperatura de pirólisis cuando está presente el material de relleno en el material de partida, resultó también consistente con los resultados obtenidos a partir del análisis de los correspondientes difractogramas y de los espectros de EDS. En estas muestras, las proporciones de SiC y Si₃N₄ aumentaron con la temperatura, más aún, la fase de nitruro, junto con un leve aumento de la proporción de carbono libre y la disminución de la cantidad de oxocarburo de silicio, el cual se enriquece en carbono.

5.3.1.3 Evaluación de la estabilidad oxidativa de los materiales cerámicos porosos

El estudio de la resistencia a la oxidación se realizó sobre los materiales S40-1500, S40R10-1300/1400 y P40R10-1300/1400.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, en particular, en relación a los estudios de resistencia a la oxidación llevados a cabo con vidrios de oxocarburo de silicio, debe tenerse en cuenta que un número considerable de variables (por ejemplo, composición, temperatura de pirólisis, temperatura de oxidación y forma física de las muestras, tales como polvo, monolito, entre otras) afecta directamente el comportamiento de estos materiales cuando son sometidos a alta temperatura en atmósfera oxidante, limitando la posibilidad de comparar los resultados obtenidos entre diferentes estudios [19][206]. En lo que respecta a este estudio, en particular, el comportamiento de los distintos materiales desarrollados frente a la oxidación va a estar relacionado con su composición, la cual está determinada por la concentración y naturaleza del polímero precerámico, el tipo de porógeno y material de relleno adicionado y por la historia térmica del material, y con la microestructura (volumen de porosidad, tamaño y morfología de poros, y superficie específica). Asimismo, los fenómenos que se producen

durante los tratamientos de oxidación de materiales del tipo de los desarrollados en este trabajo, dependen significativamente de la temperatura considerada. Para temperaturas entre 400 y 800°C, la reacción que ocurre principalmente es la combustión del carbono libre, la cual da lugar a la liberación de dióxido de carbono y agua, según la siguiente reacción:



la cual está asociada a una determinada pérdida de masa. Cuanto más homogéneamente embebido esté el carbono de tipo grafito en la matriz de SiOC, más difícil resulta su oxidación [141]. Para temperaturas más altas que 800°C, se ha reportado [19][141] la ocurrencia de la reacción de oxidación del SiOC, la cual conduce a una ligera ganancia en peso, según se representa en la siguiente reacción:



También, a estas temperaturas, puede ocurrir la oxidación del carburo de silicio, de acuerdo a la siguiente reacción:



Así, se ha determinado mediante estudios de difracción de rayos X la formación de una capa de cristobalita en la superficie externa del material que actúa como una barrera térmica dificultando la difusión de las especies gaseosas (O_2 y CO , CO_2) [19].

En resumen, a las temperaturas más bajas domina la oxidación del carbono libre generando más porosidad en el material, facilitando consecuentemente el acceso del oxígeno a la muestra y permitiendo que ocurra, a mayores temperaturas, la oxidación de los enlaces Si-C, incluso de aquéllos enlaces Si-C presentes en el oxicarburo de silicio, a una velocidad que se equipara con la de la primera reacción cuanto más alta es la temperatura.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, en primer lugar, se analizarán los eventos que ocurrieron en las muestras durante los ensayos de oxidación realizados. Así, en la Figura 5.29 se presentan las curvas de ATD típicas obtenidas en muestras pirolizadas a 1300 y 1400 °C.

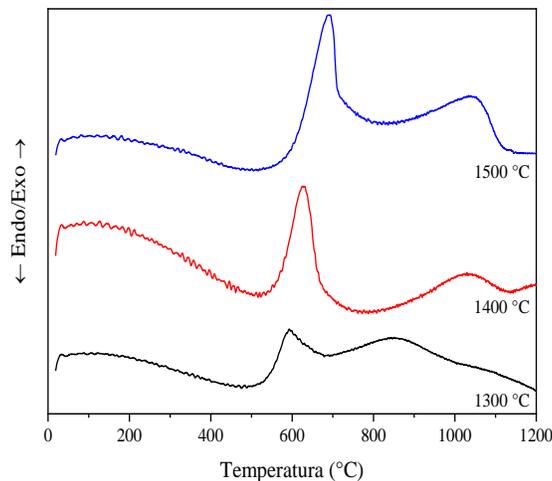


Figura 5.29. Curvas de ATD típicas correspondientes a muestras pirolizadas a 1300, 1400 y 1500 °C.

En estas figuras se observaron tres bandas: (a) un primer máximo en 600-690 °C, (b) un segundo máximo en 820-850 °C, el cual no apareció en las muestras tratadas a 1400 °C y a 1500 °C, y (c) un tercer máximo en 1030-1110 °C, los cuales se asociaron a la oxidación del carbono libre, a la oxidación de enlaces Si-C presentes en el oxycarburo de silicio y a la oxidación de enlaces Si-C del SiC y Si-N del Si₃N₄ desarrollados en los materiales pirolizados, respectivamente. La presencia del pico en 820-850 °C en las muestras pirolizadas a 1300 °C está de acuerdo con el hecho de que estas muestras poseen un mayor contenido de SiOC.

En la Tabla 5.7 se presentan los valores de las variaciones de masa respecto de la masa inicial de muestra ($\% \Delta m / m_0$) obtenidos a diferentes temperaturas a partir de los ensayos termogravimétricos llevados a cabo en aire, y en la Figura 5.30 se grafican dichos valores en función de la temperatura. Las temperaturas consideradas se seleccionaron teniendo en cuenta los cambios en los valores de $\% \Delta m / m_0$ registrados en los rangos de temperaturas en los cuales ocurren los eventos previamente mencionados.

Tabla 5.7. Valores de $\% \Delta m/m_0$ determinados a partir de los ensayos de ATG en aire.

T ensayo (°C)	$\% \Delta m/m_0$				
	S40-1500	S40R10-1300	S40R10-1400	P40R10-1300	P40R10-1400
550	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0
700	-30,0	-17,0	-18,0	-1,8	-0,9
930	-52,7	-33,1	-16,0	-9,6	0,2
1200	-45,2	-33,0	-2,2	-3,2	12,8
1200, 2 h	-45,2	-33,8	5,3	-1,7	25,4

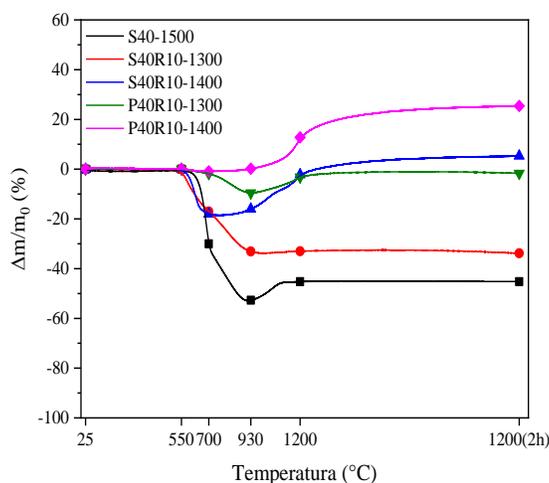


Figura 5.30. Variación de $\% \Delta m/m_0$ con la temperatura.

De acuerdo a los resultados obtenidos, hasta 550 °C no se registró ninguna variación en las masas de las muestras evaluadas; a 700 °C los valores de registrados de $\% \Delta m/m_0$, los cuales indican la ocurrencia de una abrupta pérdida de masa asociada a la reacción de oxidación del carbono libre (en este estudio, las fuentes del carbono libre son no sólo el polímero precerámico sino también el material de relleno y el porógeno empleado, principalmente las partículas de sacarosa), siguieron la misma tendencia que el contenido de carbono determinado por LECO para cada muestra (49,74, 23,77, 28,15, 9,96 y 3,04 % para S40-1500, S40R10-1300, S40R10-1400, P40R10-1300 y P40R10-1400, respectivamente). Se podría estimar la cantidad de C que se oxidó para cada muestra hasta 700-800 °C a partir

de su composición, considerando que hasta esa temperatura lo único que ocurre es la oxidación del C: S40-1500: 14,25 %; S40R10-1300: 3,8 % y S40R10-1400: 4,37 %.

El análisis de los valores de $\% \Delta m / m_0$ determinados a 930 °C junto con los resultados obtenidos por ATD indican que en las muestras pirolizadas a 1300 °C (S40R10-1300 y P40R10-1300) podría estar ocurriendo, además, la oxidación de un cierto número de enlaces Si-C carbono presentes en el oxycarburo de silicio, que compensaría en parte la pérdida de masa asociada a la oxidación del carbono libre (la oxidación de estos enlaces haría que disminuya la velocidad de pérdida de masa en un rango de temperatura entre 700-930 °C). Estos resultados indican que a partir de ~ 930-950 °C, las velocidades de las dos reacciones serían comparables. Se debe tener en cuenta que las muestras P40R10-1300, además de poseer un contenido de carbono libre significativamente más bajo que las muestras preparadas con sacarosa, presentaron, de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX, un mayor desarrollo de las fases cristalinas y una banda asociada al SiOC de menor intensidad que en las muestras S40R10-1300, lo cual justificaría los menores valores de $\% \Delta m / m_0$ registrados para estas muestras [51]. Teniendo en cuenta que la pérdida de carbono libre genera la formación de porosidad adicional en las muestras, la cual aumenta la velocidad de oxidación, entonces la menor proporción de carbono y SiOC en las muestras preparadas con parafina podría retrasar la entrada de O₂ incrementando la resistencia a la oxidación. Por su parte, se considera que en la muestra S40-1500, la cual presentó el mayor contenido de carbono libre continuaría ocurriendo mayoritariamente la oxidación de este carbono hasta esta temperatura (930 °C). En cuanto a las muestras S40R10-1400 y P40R10-1400, y en mucha menor medida en S40-1500, para las cuales se determinó un significativo desarrollo de las fases cristalinas y una importante disminución de la fase amorfa de SiOC, también estaría ocurriendo la oxidación de un cierto número de enlaces Si-C del SiC y Si-N del Si₃N₄ y la formación de una barrera de SiO₂, lo que condujo a una cierta ganancia de peso y ralentiza la difusión de oxígeno en la muestra impidiendo que la oxidación se produzca rápidamente en todo el material. A la máxima temperatura de ensayo (1200 °C), y de acuerdo con los valores de $\% \Delta m / m_0$ determinados, se consideró que la formación de SiO₂ a partir de la oxidación de enlaces de Si-C y Si-N fue el evento que ocurrió mayoritariamente, en particular en las muestras pirolizadas a 1400 °C. Cabe mencionar que es sabido que la velocidad de crecimiento de la capa de SiO₂ y su espesor son mayores que los

correspondientes a la bicapa ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{SiO}_2$) que se forma sobre Si_3N_4 . De todos modos, pueden ocurrir también los otros eventos mencionados de manera que, dependiendo del aporte de cada uno de ellos, se observará constancia en los valores de $\% \Delta m/m_0$, o una pérdida o ganancia de masa, comportamiento que no se modificó significativamente durante el tiempo de permanencia que estuvieron las muestras a la máxima temperatura considerada.

Sumado a lo anteriormente mencionado, en particular la concentración y morfología de la distribución del carbono en el material (formación de una red de percolación) [110] cuya eliminación durante el ensayo de oxidación aumenta la porosidad y el área superficial, debe también tenerse en cuenta que las muestras pirolizadas presentaron diferentes características microestructurales (volumen, morfología, tamaños y grado de interconexión de poros, presencia de 'whiskers' con diferentes tamaños y variados empaquetamientos) que determinaron valores de superficie específica muy diferentes, lo cual también influye en el proceso de oxidación [207]. En los materiales que presentaron elevada superficie específica (S40-1500, S40R10-1300 y P40R10-1300) prevalecieron los eventos que ocurren a las temperaturas más bajas y que determinan la ocurrencia de una determinada pérdida de masa, mientras que en aquéllos con menor superficie específica (S40R10-1400 y P40R10-1400), y a la vez mayor cantidad de enlaces Si-C (y Si-N), la formación de enlaces Si-O a mayores temperaturas resultó ser más significativa determinando una mayor ganancia de peso. Además, los mayores cambios en la composición asociados a la pérdida de carbono y oxidación de los enlaces Si-C se dieron en la primera hora de ensayo (se registraron las mayores velocidades de pérdida de masa entre 600 y 700 °C), siendo estos cambios más significativos para las composiciones con mayor porcentaje de carbono inicial (S40-1500, S40R10-1300 y S40R10-1400). A la luz de este análisis, se puede asumir que los materiales estudiados serían más estables una vez superado este rango de temperaturas ya que, a las más altas temperaturas, la velocidad de oxidación de los enlaces Si-C sería del mismo orden que la de oxidación de C, y se formaría la capa de sílice que disminuiría la velocidad de difusión del oxígeno hacia el interior de la muestra inhibiendo el avance de la oxidación de la muestra. Sin embargo, debe también considerarse que, si en los materiales existen dominios ricos en carbono, estos pueden a menudo disminuir la resistencia a la oxidación al romper la capa protectora de sílice o promover la evolución de CO y SiO [142]. Por otro lado, un mayor desarrollo de SiC y Si_3N_4 frente a la fase de carbono libre aumentaría la resistencia a la

oxidación del material, ya que sobre sus superficies se formaría la capa pasivadora de SiO_2 . No obstante, es primordial tener en cuenta que la presencia de estas fases, principalmente SiC, se asocia al desarrollo de nanoestructuras que en muchos de los materiales pirolizados generan una elevada superficie específica, produciendo dos efectos contrapuestos.

Teniendo en cuenta las características que presentaron los materiales cerámicos porosos desarrollados a partir del estudio realizado se considera que, en particular, aquéllos que alcanzaron elevadas superficie específica y porosidad jerárquica en los rangos micro y meso, pueden proporcionar una funcionalidad avanzada para aplicaciones en catálisis, extracción, separación o adsorción a alta temperatura, destacándose su uso como sustratos para catalizadores, adsorbentes de gases, dispositivos capaces de almacenamiento selectivo y liberación de constituyentes en ambientes agresivos o soluciones contaminadas, y módulos para limpieza de gases [191][208]. Una alta superficie específica acelera la ocurrencia de las reacciones superficiales ya que se incrementa el área de contacto entre el sustrato y la fase activa. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la menor resistencia a la oxidación a alta temperatura de los materiales que presentaron los valores más altos de superficie específica limita su aplicación en catálisis oxidativa, mientras que, bajo condiciones no oxidantes, incluso a temperatura, su elevada estabilidad textural podría considerarse una fortaleza [178][208].

Sobre la base de lo mencionado, se considera que el material S40-1500, cuya composición química se basó mayoritariamente en carbono libre, con oxicarbono de Si y SiC, como fases secundarias, y el cual presentó una muy elevada superficie específica, asociada a la presencia de un volumen considerable de micro y meso poros, que determinaron su estabilidad oxidativa hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, posee las condiciones adecuadas para ser empleado en el área de catálisis y medio ambiente, en diferentes dispositivos ingenieriles que operen hasta $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$. También, se asume que los materiales S40R10-1300 y P40R10-1300, los cuales presentaron una estabilidad oxidativa similar o algo mayor a S40-1500, son por sus altas superficies específicas, potenciales candidatos a ser empleados en áreas tecnológicas y en condiciones similares a las consideradas para S40-1500.

La considerable disminución de la superficie específica registrada en P40R10-1400, asociada a la pérdida de los microporos y reducción de la mesoporosidad, junto con el

elevado desarrollo de las fases cristalinas no-oxídicas y la escasa cantidad de carbono libre, que determinaron su elevada estabilidad oxidativa hasta temperaturas (~ 900 °C) mucho más altas que la alcanzada en los materiales previamente mencionados, o incluso la ganancia de masa hasta la máxima temperatura analizada (1200 °C), son algunas de las características que hacen factible su empleo en campos donde la demanda principal sea extender la máxima temperatura de uso. El material S40R10-1400 con una superficie específica mucho menor que el obtenido a 1300 °C, pero mayor que la alcanzada en el material P40R10-1400, el cual posee estabilidad oxidativa hasta ~ 600 °C y un mayor desarrollo de las fases cristalinas no oxídicas y de carbono libre que S40R10-1300 que determina tanto la leve pérdida de masa entre ~ 600 y 900 °C como la pequeña ganancia registrada a partir de ~ 900 °C, se presenta como una alternativa viable para que podría cubrir el requerimiento de un material con una superficie específica algo mayor que la alcanzada en P40R10-1400.

5.4 Conclusiones

A partir de los estudios realizados sobre el proceso de transformación de las mezclas MP-SSO/porógeno y MP-SSO/porógeno/relleno, y de las caracterizaciones textural, fisicoquímica y microestructural de los materiales cerámicos porosos desarrollados, así como de la evaluación de su resistencia a la oxidación en caliente, se arribó a las siguientes conclusiones principales respecto de:

✓ Materiales obtenidos a partir de los sistemas MP-SSO/porógeno

– El tipo y cantidad de porógeno incorporado al polímero precerámico (MP-SSO), y la temperatura de pirólisis empleada, fueron factores críticos que determinaron la factibilidad de obtener cuerpos cerámicos porosos tridimensionales con buena integridad estructural para su manipulación sin distorsión ni presencia de fisuras superficiales, así como también las características de las microestructuras porosas y fases desarrolladas.

La incorporación de 20 % vol. de sacarosa resultó insuficiente para generar vías de escape adecuadas para los gases formados durante la pirólisis, por lo que no se obtuvieron piezas con las propiedades antes mencionadas. Cuando se empleó 30 y 40 % vol. de sacarosa, se obtuvo un porcentaje mayor a 85 % de cuerpos pirolizados a 1300, 1400 y 1500 °C con características adecuadas, mientras que con 30 y 40 % vol. de parafina y las mismas temperaturas, se obtuvo un elevado porcentaje de piezas fracturadas (mayor a 25 %), por lo cual no se continuó el estudio de estos sistemas.

– El aumento del contenido de sacarosa en las mezclas causó el incremento de la porosidad abierta en los cuerpos pirolizados a las tres temperaturas. Además, los valores de porosidad aumentaron con el incremento de la temperatura y a 1400 o 1500 °C resultaron mayores (valores máximos de ~ 70 %) que los de los cuerpos calcinados. A su vez, al aumentar la temperatura de pirólisis, incrementaron las pérdidas de masa, pero no se registraron cambios significativos en la contracción volumétrica de los cuerpos, lo cual explica el aumento de las porosidades en los cuerpos pirolizados. Las microestructuras desarrolladas se caracterizaron por la presencia de poros distribuidos homogéneamente a lo largo del espesor, con una morfología irregular y alta relación de aspecto, muy similar a la observada en los cuerpos

calcinados preparados con la misma proporción de sacarosa, y con tamaños uniformes que crecieron con la temperatura de pirólisis.

– En los materiales pirolizados a 1300 °C, se determinó la formación de una fase amorfa de oxicarbono de silicio y carbono turbostrático a partir de la ceramización de la matriz híbrida. El aumento de la temperatura promovió la cristalización de β -SiC (su formación se asoció a la ocurrencia de las reacciones de redistribución de enlaces que impulsan la reducción carbotermal) y α -Si₃N₄ (su formación se relacionó con la presencia de carbono y oxicarbono de silicio, y la intervención de la atmósfera), y la disminución de la fase no cristalina. Además, principalmente en las muestras S40, ocurrió la formación incipiente de α -SiC y β -Si₃N₄. Se consideró que la presencia de α -Si₃N₄ a temperaturas mayores que 1300 °C indica la existencia de una elevada presión local de monóxido de silicio (SiO). Sin embargo, no se pudo determinar la ocurrencia en un grado avanzado de la reducción carbotermal del α -Si₃N₄ para formar SiC. Por su parte, se asumió la coexistencia del politipo α -SiC a temperaturas inferiores a la cual es estable y el politipo β -SiC defectuoso, aunque su formación no pudo comprobarse analizando el difractograma obtenido.

A partir de los resultados obtenidos se decidió profundizar la caracterización de los materiales cerámicos desarrollados por pirólisis del sistema formulado con 40 % vol. de sacarosa:

– Se abordó el estudio de la fase de carbono libre formada, determinándose por espectroscopia Raman que dicha fase es del tipo grafito nanocristalino y evoluciona con la temperatura hacia una fase más ordenada y con 'clusters' sp² de mayor tamaño (~ 13,8 nm para S40-1500).

– Se estableció el desarrollo y crecimiento de nanoestructuras de una dimensión sin el empleo de catalizadores. En la muestra S40 pirolizada a 1400 °C, se determinó la formación incipiente de unos pocos 'whiskers' de β -SiC en el interior de una de las cavidades, los cuales crecieron con el aumento de la temperatura desde la pared de las cavidades formando manojos que adoptaron arreglos altamente desordenados. A 1500 °C, también se observaron cristales hexagonales facetados de α -Si₃N₄ sobre las paredes de los poros; aunque no se descarta que algunos de ellos posean carbono en solución sólida. Tanto la presencia de una

morfología de tipo 'whisker' para el SiC como el desarrollo de cristales hexagonales de Si₃N₄ resultaron consistentes con la ocurrencia, en el primer caso, de la reacción reducción carbotermal por el mecanismo sólido-gas que involucra la generación de SiO y CO y, en el segundo, de las reacciones en las que interviene reactivos gaseosos. A partir del análisis del espectro RMN de ²⁹Si se determinó la composición del material (11,2 % SiC + 0,7 % Si₃N₄ + 9,5 % SiO_{1,2}C_{0,4} + 78,6 % C) siendo el carbono libre el componente mayoritario.

– Se consideró que las interconexiones (ventanas con $D_{50} = 33,5 \mu\text{m}$) entre cavidades corresponden a las dimensiones más pequeñas de los poros generados a partir de la remoción de las partículas de sacarosa durante la pirólisis. También, se estableció en este material la formación de mesoporos con morfología de tipo 'slit-shaped' ($0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$) en la pared de las cavidades debido a la descomposición de la matriz y a la eliminación de parte de los 'clusters' de carbono libre, y su coexistencia con un cierto volumen de microporos ($0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$) asociados con los intersticios que se forman entre las nanoestructuras o la descomposición de la matriz, lo cual determina la elevada superficie específica alcanzada ($313 \text{ m}^2/\text{g}$). La presencia, principalmente, de microporos en el material pirolizado a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual constituye un resultado novedoso, se atribuyó al tipo de porógeno empleado, proponiéndose que el carbono nanocristalino residual que deja la pirólisis de las partículas de sacarosa actúa como un "nano-relleno" impidiendo la contracción de los poros y, de este modo, posibilitando su permanencia en el material final.

√ Materiales obtenidos a partir de los sistemas MP-SSO/porógeno/relleno

– La incorporación de material de relleno en los sistemas formulados determinó cambios significativos en las características texturales, fisicoquímicas y microestructurales de los materiales cerámicos desarrollados.

Todos los cuerpos pirolizados a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ preparados con porógeno (30 y 40 % vol.) y relleno (10 y 20 % vol.) presentaron buena integridad para su manipulación sin fisuras superficiales ni distorsión. Para todos los sistemas estudiados, excepto P30R20, el porcentaje de cuerpos pirolizados que no fracturaron durante la pirólisis a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ fue siempre mayor a 85 %, destacándose que la totalidad de los cuerpos S40R10 no fracturaron a esa temperatura.

– La presencia de material de relleno promovió, durante el proceso de pirólisis, la formación de porosidad adicional a partir de la descomposición de la matriz híbrida discontinua producto de la separación del material de relleno y dicha matriz, así como también el desarrollo de las fases cristalinas a menores temperaturas. Además, se registraron mayores pérdidas de masa a partir de 1400 °C y menores valores de contracción en volumen.

Para los materiales preparados con sacarosa y relleno, los valores de porosidad abierta resultaron significativamente más altos que los obtenidos en los cuerpos calcinados y aumentaron notablemente con la temperatura, alcanzando valores máximos de ~ 80 % a 1400 °C. El aumento de la pérdida de masa en los cuerpos pirolizados a 1400 °C respecto de aquéllos obtenidos sin relleno, resultó similar en todas las muestras, independientemente del contenido de sacarosa y relleno empleados, mientras, la contracción en volumen a cada temperatura disminuyó significativamente, y en mayor medida, cuando se incorporó al sistema de partida, la mayor cantidad de relleno. Cuando se empleó parafina como porógeno, se determinaron valores de porosidad abierta y de pérdida de masa a cada temperatura, ligeramente más altos que los determinados en los correspondientes cuerpos pirolizados preparados con sacarosa y relleno. La contracción volumétrica que presentaron los cuerpos fue del orden de la de los cuerpos pirolizados preparados con sacarosa y relleno. El aumento de la temperatura de pirólisis no condujo a un aumento muy significativo de este parámetro; es decir la reducción de la contracción volumétrica de los cuerpos se logró a expensas de generar una porosidad adicional en el esqueleto, incluso se consideró la formación de microgrietas, que causarían la relajación de esfuerzos internos previniendo la formación de macrogrietas.

– Para ambas proporciones de relleno, la cristalización de las fases de β -SiC y α -Si₃N₄ fue promovida a una temperatura menor que la determinada en los cuerpos pirolizados preparados sólo con el porógeno, mientras el empleo de la máxima cantidad condujo a un mayor desarrollo de α -Si₃N₄ respecto de la fase de β -SiC. Adicionalmente, se determinó a partir del análisis por DRX la presencia de oxcarburo de silicio amorfo y de carbono libre de tipo grafito, así como también se registraron a 1400 °C picos de muy baja intensidad atribuidos a β -Si₃N₄, siendo dudosa la presencia del polimorfo α -SiC. El aumento de la temperatura a 1400 °C también condujo a la cristalización de una fase de oxinitruro de silicio

debido a que, por un lado, a partir de la descomposición del material de relleno se genera SiO a una temperatura menor a la que se forma por descomposición del oxycarburo de silicio amorfo proveniente del polímero precerámico y, por otro, que el N₂ de la atmósfera difunde más fácilmente al interior de los cuerpos debido a la formación de la porosidad adicional que se genera en estos cuerpos. Cuando se empleó parafina como porógeno en combinación con el material de relleno, se determinaron las mismas fases que en los materiales pirolizados a la misma temperatura preparados con sacarosa y relleno, pero con una mayor cristalinidad y diferentes proporciones. A 1400 °C, se determinó un incremento en la intensidad de los picos de difracción, principalmente en aquéllos correspondientes a las fases de nitruro de silicio (α - y β -Si₃N₄ y Si₂N₂O), considerándose que, en este caso, se genera una presión parcial de N₂ más alta que en el caso de los cuerpos preparados con sacarosa y relleno (en estos materiales se infirió que se genera una mayor presión parcial de CO respecto a la de N₂, que impulsa la formación de SiC) pirolizados a la misma temperatura.

– Las nanoestructuras, principalmente de SiC para S40-R10-1400 y de Si₃N₄ para P40R10-1400, presentaron un mayor desarrollo cuando se emplearon los sistemas con relleno, lo cual se relacionó con la formación de la porosidad adicional interconectada en la matriz que actúa como canal conductor de los volátiles generados conforme avanza el proceso de transformación polímero-cerámico y concentrador de los gases reactivos. Estas nanoestructuras, que resultaron más finas que en el caso de los materiales preparados sólo con sacarosa, se dispusieron no sólo en las cavidades formando, en algunos casos, manojos, cuya densidad de empaquetamiento aumentó con el incremento de la temperatura. A su vez, el aumento de temperatura generó el aumento del diámetro medio de los ‘whiskers’ desarrollados. El tipo de porógeno empleado no fue determinante de las características morfológicas que presentaron las nanoestructuras desarrolladas a cada temperatura.

– Las interconexiones entre las cavidades generadas a partir de la remoción del porógeno se asociaron a las discontinuidades que origina el relleno en el matriz y a la eliminación del porógeno. El aumento de la temperatura causó la disminución significativa de su tamaño debido a una posible densificación de la matriz.

El tipo de porógeno no ejerció una influencia significativa en las características de las interconexiones y huecos formados entre los arreglos de las nanoestructuras, en particular, en el rango macro (> 50 nm).

– Se determinó la reducción de la meso y microporosidad, más aún al aumentar la temperatura de pirólisis, derivando en la eliminación de los microporos, respecto de lo obtenido en S40-1500, lo cual explicó los menores valores de superficie específica alcanzados en estos materiales pirolizados (121 y 72 m^2/g para S40R10-1300 y P40R10-1300, respectivamente, y 11 y 7 m^2/g para S40R10-1400 y P40R10-1400, respectivamente). En este caso, el tipo de porógeno influyó el volumen formado de poros en los rangos micro y meso; a partir de los sistemas con sacarosa se obtuvieron volúmenes mayores de micro y mesoporos que los correspondientes materiales preparados con parafina. Los microporos y, principalmente, los mesoporos se asociaron con los intersticios formados entre los 'whiskers'. Asimismo, se consideró que una parte de los microporos formados, los cuales se relacionaron también con la remoción de la matriz, fueron removidos como consecuencia del 'microcracking' de la matriz asociado a la generación de la porosidad adicional.

– Los materiales cerámicos porosos obtenidos a 1300 °C, fueron los que presentarían las mejores propiedades para ser empleados, por ejemplo, en la captura de nanopartículas y en catálisis. En particular, el material S40R10-1300 presentó una superficie específica superior a la reportada en la literatura para materiales cerámicos obtenidos a partir de polímeros precerámicos del tipo del empleado en este trabajo.

– En lo que respecta a la fase de carbono libre, se asumió que el relleno sólo promueve la grafitización del carbono de tipo grafito nanocristalino formado durante el tratamiento de pirólisis a la máxima temperatura evaluada.

– La cuantificación de las fases presentes en los materiales S40R10 pirolizados a 1300 y 1400 °C a partir del análisis de los espectros de RMN de ^{29}Si fue consistente con los resultados obtenidos a partir del análisis de los correspondientes difractogramas y de los espectros de EDS. Las proporciones de SiC (4 % para S40R10-1300 y $12,6$ % para S40R10-1400) y Si_3N_4 ($0,83$ % para S40R10-1300 y $5,9$ % para S40R10-1400) aumentaron con la temperatura, especialmente la fase de nitruro, junto con un leve aumento de la

proporción de carbono libre (58,1 % a 1300 °C y 61,8 % a 1400 °C) y la disminución de la cantidad de oxcarburo de silicio (37 % a 1300 °C y 19,7 % a 1400 °C), el cual se enriquece en carbono.

– Por último, los estudios realizados sobre la resistencia a la oxidación de los materiales S40-1500, S40R10-1300, S40R10-1400, P40R10-1300 y P40R10-1400 indicaron que esta propiedad depende, principalmente, de las fases presentes y de las características de la porosidad generada.

Se determinó que a partir de 700 °C ocurrió una abrupta pérdida de masa asociada a la reacción de oxidación del carbono libre aportado por el polímero precerámico, el material de relleno y el porógeno empleado, principalmente las partículas de sacarosa. A ~ 900 °C, en las muestras S40R10-1300 y P40R10-1300 ocurrió, además, la oxidación de un cierto número de enlaces Si-C carbono presentes en el oxcarburo de silicio, que compensa en parte la pérdida de masa asociada a la oxidación del carbono libre; esto indica que, a partir de esta temperatura, las velocidades de las dos reacciones serían comparables. Las muestras preparadas con parafina con una menor proporción de carbono libre y SiOC, evidenciaron una mayor resistencia a la oxidación. En las muestras S40R10-1400 y P40R10-1400, y en mucha menor medida en S40-1500, también estaría ocurriendo la oxidación de un cierto número de enlaces Si-C del SiC y Si-N del Si₃N₄ y la formación de una barrera de SiO₂, que conduce a una cierta ganancia de peso y ralentiza la difusión de oxígeno en la muestra impidiendo que la oxidación se produzca rápidamente en todo el material. A 1200 °C, se consideró que la formación de SiO₂ a partir de la oxidación de enlaces de Si-C y Si-N fue el evento que ocurrió mayoritariamente, en particular en las muestras pirolizadas a 1400 °C.

Se consideró que el material S40-1500, cuya composición química se basó mayoritariamente en carbono libre, con oxcarburo de Si y SiC, como fases secundarias, y el cual presentó una muy elevada superficie específica, que determinaron su estabilidad oxidativa hasta 600 °C, posee las condiciones adecuadas para ser empleado en el área de catálisis y medio ambiente, en diferentes dispositivos ingenieriles que operen hasta ~ 600 °C.

Se asumió que los materiales S40R10-1300 y P40R10-1300, los cuales presentaron una estabilidad oxidativa similar o algo mayor a S40-1500, son por sus altas superficies específicas, potenciales candidatos a ser empleados en áreas tecnológicas y en condiciones

similares a las consideradas para S40-1500. En el caso que se desee extender la máxima temperatura de uso hasta ~ 900 °C, se consideró al material P40R10-1400 como un potencial candidato, mientras que S40R10-1400 se presentó como una alternativa viable si se requiere un material con una superficie específica algo mayor y buena estabilidad oxidativa entre 600 y 900 °C.

CONSIDERACIONES FINALES

Los estudios llevados a cabo para el desarrollo de este trabajo de Tesis derivaron en resultados inéditos que permitieron dar cumplimiento al objetivo general y los objetivos particulares planteados.

El análisis en forma integral de los resultados obtenidos posibilitó el avance del conocimiento de las relaciones que se ponen en juego entre el procesamiento de materiales cerámicos porosos derivados de polímeros precerámicos, la microestructura y propiedades que derivó en el desarrollo de cuerpos cerámicos tridimensionales basados en SiOC/SiC/Si₃N₄/C con microestructuras porosas jerárquicas cuyas características y resistencia a la oxidación a alta temperatura resultaron adecuadas para su uso en catálisis y medio ambiente. Este logro se alcanzó abordando exhaustivamente el estudio de aspectos claves relacionados al específico comportamiento y a las propiedades del polímero precerámico basado en silicio (polisilsesquioxano) empleado, así como de aquéllos referidos a la consolidación directa de las mezclas polímero precerámico/porógeno/relleno previamente diseñadas, a la calcinación y pirólisis controlada de los cuerpos, a la caracterización fisicoquímica y microestructural de los cerámicos porosos desarrollados, y a la evaluación de su resistencia a la oxidación en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos pusieron en evidencia que no sólo la elección del polímero precerámico es determinante de las características microestructurales y la estabilidad oxidativa de los materiales desarrollados, tal como se ha reportado en la literatura, sino también la adición al polímero de sustancias que actúan como porógeno o como material de relleno, cuyas características y concentración fueron factores claves que ejercieron un marcado efecto, y las condiciones experimentales (temperatura y atmósfera) de pirólisis.

Teniendo en cuenta el reto experimental que implicaba la fabricación de piezas en 'bulk' a partir de un polímero precerámico líquido se destaca, en primer lugar, el hecho de haber obtenido cuerpos híbridos porosos tridimensionales sin defectos a partir del control de la etapa de consolidación directa de las mezclas constituidas por el silsesquioxano sintetizado y partículas de sacarosa (20, 30 y 40 % vol.) o esferas de parafina (30 y 40 % vol.), así como con cada uno de estos porógenos (30 y 40 % vol.) y el polvo obtenido por pirólisis del

polímero sintetizado (20 y 10 % vol.) como material de relleno, y del tratamiento de calcinación, lo cual se consiguió considerando los resultados derivados de los estudios reológicos y térmicos llevados a cabo con los sistemas formulados.

En cuanto a las hipótesis planteadas en relación a las ventajas de usar algún agente porógeno y material de relleno, se comprobó que el agregado de los porógenos seleccionados permitió, a través de su eliminación a temperaturas menores a la de la degradación térmica de la matriz, la generación de poros y canales en la pieza posibilitando el escape de los gases liberados durante la calcinación y pirólisis. Por su parte, la adición conjunta un porógeno con el material de relleno redujo la contracción volumétrica sólo durante la pirólisis, y favoreció el desarrollo de las fases inorgánicas cristalinas de SiC y Si₃N₄, la cristalización de una fase de oxycarburo de silicio y la formación de porosidad adicional a partir de la descomposición de la matriz híbrida discontinua producto de la separación del material de relleno y dicha matriz; sin embargo, produjo mayores pérdidas de masa a partir de 1400 °C. El tipo de porógeno empleado en combinación con el material de relleno fue clave para determinar las fases principales y su cristalinidad en los materiales finales. Así, el uso de sacarosa impulsó la formación de β-SiC, mientras que el empleo de parafina favoreció el desarrollo de las fases basadas en Si, N y O (α- y β-Si₃N₄ y Si₂N₂O). Adicionalmente, el relleno promovió la grafitización del carbono de tipo grafito nanocristalino formado durante la pirólisis a la máxima temperatura evaluada.

El hecho de haber obtenido materiales cerámicos con porosidad jerárquica, en particular con poros en los rangos micro y meso, sin el empleo de catalizadores, es otro resultado que merece ser destacado. En el material pirolizado a 1500 °C preparado a partir del sistema formulado con 40 % vol. de sacarosa, el cual presentó carbono libre de tipo grafito nanocristalino como el componente mayoritario, y oxycarburo de Si y SiC como fases secundarias, se determinó la formación de mesoporos con morfología de tipo 'slit-shaped' en la pared de las cavidades, que se atribuyó a la descomposición de la matriz y a la eliminación de parte de los 'clusters' de carbono libre, y su coexistencia con microporos que se asociaron con los intersticios formados entre las nanoestructuras de tipo 'whisker' desarrolladas en el interior de las macro cavidades o con la descomposición de la matriz, lo cual determinó que este material presentara la superficie específica más elevada. También se estableció que los poros más pequeños, generados a partir de la remoción de las partículas de sacarosa durante

la pirólisis, constituyeron las ventanas entre las cavidades. En este punto fue relevante la acción del porógeno, ya que se propuso que el carbono nanocristalino residual de la pirólisis de las partículas de sacarosa actúa como un “nano-relleno” impidiendo que ocurra la contracción de los microporos a esta elevada temperatura. Su composición química y muy elevada superficie específica determinaron su estabilidad oxidativa hasta 600 °C.

La presencia del material de relleno en los sistemas de partida promovió, adicionalmente a la temperatura, el desarrollo de los ‘whiskers’, aunque más finos, cuya composición, no así sus características morfológicas, dependió del porógeno empleado (SiC en las muestras preparadas con sacarosa y Si₃N₄ en aquéllas preparadas con parafina). La formación de la porosidad adicional interconectada en la matriz que actúa como canal conductor de los volátiles generados por el proceso de transformación polímero-cerámico y concentrador de los gases reactivos explicó este comportamiento. En estos materiales, las interconexiones entre las cavidades no sólo se asociaron a los poros generados por el porógeno, sino también a las discontinuidades que originó el relleno en la matriz. Sin embargo, se registró la reducción de la meso y microporosidad y la eliminación de los microporos en los materiales pirolizados a 1400 °C, lo cual determinó que estos materiales presentasen menores valores de superficie específica. Además, estos materiales mostraron una mayor estabilidad oxidativa, más aún cuando la temperatura de pirólisis fue de 1400 °C. A su vez, el tipo de porógeno influenció el volumen formado de poros en los rangos micro y meso; en los materiales pirolizados preparados con sacarosa se obtuvieron volúmenes mayores de micro y mesoporos que en los correspondientes materiales preparados con parafina.

A la luz de los principales resultados obtenidos se considera que el material S40-1500 fue el que presentó las características adecuadas (composición química basada mayoritariamente en carbono libre, con oxicarbono de Si y SiC, como fases secundarias, y elevadas superficie específica y porosidad jerárquica en los rangos micro y meso) para ser empleado en diferentes dispositivos ingenieriles que operen hasta 600 °C en el área de catálisis y medio ambiente. Por su parte, y de acuerdo a la elevada superficie específica y a las características de las nanoestructuras determinadas en los materiales cerámicos porosos obtenidos a 1300 °C, se asumió que estos materiales presentarían las mejores propiedades para ser empleados, por ejemplo, en la captura de nanopartículas y en catálisis. Si además se tiene en cuenta que estos materiales presentaron una estabilidad oxidativa similar o algo mayor a S40-1500,

se consideran que resultan potenciales candidatos a ser empleados en áreas tecnológicas y en condiciones similares a las consideradas para S40-1500. Por su parte, el material P40R10-1400 resultó un potencial candidato si lo que se busca es extender la máxima temperatura de uso hasta 900 °C, mientras que S40R10-1400 se presentó como una alternativa viable si se requiere un material con una superficie específica algo mayor y buena estabilidad oxidativa entre 600 y 900 °C.

Futuras investigaciones que permitan profundizar sobre el comportamiento mecánico y las propiedades térmicas, aún a alta temperatura, de los materiales obtenidos y la caracterización de la fase de carbono libre formado, permitirán completar la evaluación de los materiales porosos desarrollados con vistas a su empleo, no sólo en los campos tecnológicos ya mencionados, sino también en otras de las áreas en las cuales los materiales cerámicos porosos derivados de polímeros precerámicos resultan potencialmente adecuados.

Por último, se considera que este trabajo de Tesis ha sentado las bases científico/tecnológicas para el diseño y fabricación de cuerpos cerámicos tridimensionales con microestructuras porosas jerárquicas para su uso en catálisis y medio ambiente a partir de polímeros precerámicos líquidos basados en silicio, y se prevé que el conocimiento generado derive en investigaciones que aborden el estudio de nuevos sistemas con vistas al desarrollo de materiales cerámicos con otras composiciones y microestructuras porosas que permitan ampliar el campo de aplicación. La comprensión de los comportamientos individuales e interacciones entre el polímero, los porógenos y el material de relleno en las distintas etapas del procesamiento es una de las principales contribuciones de este trabajo de Tesis que brinda el marco teórico a partir del cual se pueden diseñar racionalmente y desarrollar nuevos materiales cerámicos derivados de polímeros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù, “Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics,” *Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 7, pp. 1805–1837, 2010.
- [2] E. Ionescu, “Polymer-Derived Ceramics,” in *Ceramics Science and Technology*, R. Riedel and I.-W. Chen, Eds. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 457–500.
- [3] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, and A. Klonczynski, “Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics Synthesis,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 114, pp. 425–444, 2006.
- [4] S. Bernard, K. Fiaty, D. Cornu, P. Miele, and P. Laurent, “Kinetic modeling of the polymer-derived ceramics route: Investigation of the thermal decomposition kinetics of poly[B-(methylamino)borazine] precursors into boron nitride,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 18, pp. 9048–9060, 2006.
- [5] C. Vakifahmetoglu, D. Zeydanli, and P. Colombo, “Porous polymer derived ceramics,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 106, pp. 1–30, 2016.
- [6] V. Bakumov, M. Schwarz, and E. Kroke, “Emulsion processing of polymer-derived porous Si/C/(O) ceramic bodies,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 13, pp. 2857–2865, 2009.
- [7] G. Mera and E. Ionescu, “Silicon-Containing Preceramic Polymers,” *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, no. 4, pp. 1–33, 2013.
- [8] C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan, and R. Riedel, “Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: ‘All-Rounder’ materials for advanced structural and functional applications,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 11, pp. 4817–4856, 2018.
- [9] G. Kickelbick, “Silsesquioxanes,” *Struct. Bond.*, vol. 155, pp. 1–28, 2014.

- [10] R. G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, "Silicon Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications. Chapter 6: Polysilsesquioxanes. H. Baney, X. Cao.," pp. 157–184, 2000.
- [11] G. Kickelbick, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [12] N. P. Bansal and A. R. Boccaccini, *Ceramics and Composites Processing Methods. Part II Chemical Methods, The American Ceramic Society, Chapter 7, "Polymer Processing and Ceramics"*, 235-270. E. Ionescu, R. Riedel. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [13] P. Innocenzi, G. Brusatin, S. Licoccia, M. L. Di Vona, F. Babonneau, and B. Alonso, "Controlling the Thermal Polymerization Process of Hybrid Organic-Inorganic Films Synthesized from 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane and 3-Aminopropyltriethoxysilane," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 25, pp. 4790–4797, 2003.
- [14] P. Eisenberg *et al.*, "Cagelike precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes," *Macromolecules*, vol. 33, no. 6, pp. 1940–1947, 2000.
- [15] S. Dirè, E. Borovin, and F. Ribot, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. 2016.
- [16] P. Eisenberg, R. Erra-Balsells, Y. Ishikawa, J. C. Lucas, H. Nonami, and R. J. J. Williams, "Silsesquioxanes derived from the bulk polycondensation of [3-(methacryloxy)propyl]trimethoxysilane with concentrated formic acid: Evolution of molar mass distributions and fraction of intramolecular cycles," *Macromolecules*, vol. 35, no. 4, pp. 1160–1174, 2002.
- [17] G. Li, L. Wang, H. Ni, and C. U. Pittman, "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review," *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 11, no. 3, pp. 123–154, 2001.
- [18] N. Hüsing, "Sol-Gel Processing of Ceramics," in *Ceramics Science and Technology*, R. Riedel and I.-W. Chen, Eds. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 121–140.

- [19] M. A. Mazo F., “Nuevo Procedimiento de Obtención de Vidrios de Oxicarbono. Estudio de los Mecanismos del Proceso,” Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- [20] A. A. El Hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, B. Casal, and J. C. Galván, “Preparation of sol-gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: Study of the hydrolysis and condensation reactions,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1875–1883, 2011.
- [21] W. E. Wallace, C. M. Guttman, and J. M. Antonucci, “Polymeric silsesquioxanes: Degree-of-intramolecular-condensation measured by mass spectrometry,” *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 6, pp. 2219–2226, 2000.
- [22] D. P. Fasce, R. J. J. Williams, F. Méchin, J. P. Pascault, M. F. Llauro, and R. Pétiaud, “Synthesis and characterization of polyhedral silsesquioxanes bearing bulky functionalized substituents,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 15, pp. 4757–4763, 1999.
- [23] E. Rikowski and H. C. Marsmann, “Cage-rearrangement of silsesquioxanes,” *Polyhedron*, vol. 16, no. 19, pp. 3357–3361, 1997.
- [24] S. V. Asmussen, S. L. Giudicessi, R. Erra-Balsells, and C. I. Vallo, “Synthesis of silsesquioxanes based in (3-methacryloxypropyl)-trimethoxysilane using methacrylate monomers as reactive solvents,” *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 9, pp. 1815–1823, 2010.
- [25] R. Moreno, *Reología de Suspensiones Cerámicas*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- [26] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook: for user of rotational and oscillatory rheometers*, 2nd ed. Hannover: Vincentz Network P.O. Box 62 47, 30062, 2006.
- [27] D. Hadjistamov, “Determination of the Onset of Shear Thinning of Polydimethylsiloxane,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, pp. 2356–2364, 2008.
- [28] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction of Rheology*. Amsterdam: Elsevier B.V, 1989.

- [29] M. M. Mrokowska and A. Krztoń-Maziopa, “Viscoelastic and shear-thinning effects of aqueous exopolymer solution on disk and sphere settling,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, 2019.
- [30] H. A. Barnes, *A handbook of elementary rheology*, 1st ed. Aberystwyth: Universidad de Gales, 2000.
- [31] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1994.
- [32] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1980.
- [33] H. Münstedt, *Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials Filled Polymers and Polymer Blends*. München: Carl Hanser Verlag, 2016.
- [34] D. Hadjistamov, “Oscillatory measurements of silicone oils - Loss and storage modulus master curves,” *Rheol. Acta*, vol. 35, no. 4, pp. 364–368, 1996.
- [35] T. Takahashi, J. Kachta, and H. Münstedt, “Melt rheology and structure of silicone resins,” *Rheol. Acta*, vol. 40, no. 5, pp. 490–498, 2001.
- [36] M. J. Owen, “3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane,” *ACS Symp. Ser.*, pp. 47–56, 2013.
- [37] Y. Abe, Y. Honda, and T. Gunji, “Preparation and Properties of Silicon-Containing Polymer Hybrids from,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 12, pp. 749–753, 1998.
- [38] Y. Bautista, A. Gozalbo, S. Mestre, and V. Sanz, “Improvement in char strength with an open cage silsesquioxane flame retardant,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 6, 2017.
- [39] N. Nishiyama, K. Horie, and T. Asakura, “Hydrolysis and condensation mechanisms of a silane coupling agent studied by ^{13}C and ^{29}Si NMR,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 4, pp. 1619–1630, 1987.
- [40] J. Peng *et al.*, “Can an intact and crystalline octakis(methacryloxypropyl) silsesquioxane be prepared by hydrolysis-condensation of a trimethoxysilane precursor,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 14, pp. 7124–7131, 2014.

- [41] M. A. Fanovich, S. A. Pellice, P. G. Galliano, and R. J. J. Williams, "Organic/inorganic hybrid materials based on silsesquioxanes derived from (3-methacryloxypropyl) trimethoxysilane and their blends with vinyl ester resins," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 45–52, 2002.
- [42] R. M. Joshi, "Heats of Polymeric Reactions. 3. Methacrylic, Acrylic, and Vinyl esters, and Some Alternating Copolymerization Systems," *Die Makromol. Chemie*, vol. 66, no. 1, pp. 114–125, 1963.
- [43] K. Kobayashi, C. I. Huang, and T. P. Lodge, "Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions," *Macromolecules*, vol. 32, no. 21, pp. 7070–7077, 1999.
- [44] V. Reschke, R. K. Bordia, F. Scheffler, and M. Scheffler, "Rheology and crosslinking of a low-viscosity SiOC preceramic polymer," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 6, pp. 7620–7625, 2016.
- [45] J. Zeschky *et al.*, "Polysilsesquioxane derived ceramic foams with gradient porosity," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 927–937, 2005.
- [46] B. V. M. Kumar and Y. W. Kim, "Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: A review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 4, 2010.
- [47] P. Colombo, T. Gambaryan-Roisman, M. Scheffler, P. Buhler, and P. Greil, "Conductive Ceramic foams from preceramic polymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 10, pp. 2265–2268, 2001.
- [48] P. Colombo, R. Riedel, G. D. Sorarù, and H.-J. Kleebe, *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructures to Applications*. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010.
- [49] Y. Blum, G. D. Sorarù, A. P. Ramaswamy, D. Hui, and S. M. Carturan, "Controlled mesoporosity in SiOC via chemically bonded polymeric 'spacers,'" *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 9, pp. 2785–2792, 2013.
- [50] P. Colombo, M. Griffoni, and M. Modesti, "Ceramic Foams from a Preceramic Polymer and Polyurethanes: Preparation and Morphological Investigations," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 195–199, 1998.

- [51] P. Colombo and M. Modesti, "Silicon oxycarbide foams from a silicone preceramic polymer and polyurethane," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 103–111, 1999.
- [52] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [53] X. Li *et al.*, "Highly effective free-radical-catalyzed curing of hyperbranched polycarbosilane for near stoichiometric SiC ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 3, pp. 1041–1048, 2019.
- [54] S. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd ed. Missouri: Wiley Interscience Publication, 1993.
- [55] C. Vakifahmetoglu *et al.*, "Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 8, pp. 3281–3290, 2009.
- [56] I. H. Updegraff, "Unsaturated Polyester Resins," in *Handbook of Composites*, G. Lubin, Ed. Connecticut: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1982, pp. 17–37.
- [57] C. Balan, K. W. Völger, E. Kroke, and R. Riedel, "Viscoelastic properties of novel silicon carbodiimide gels," *Macromolecules*, vol. 33, no. 9, pp. 3404–3408, 2000.
- [58] C. Balan and R. Riedel, "Rheological investigations of a polymeric precursor for ceramic materials: Experiments and theoretical modeling," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 2, pp. 561–567, 2006.
- [59] R. Harshe, C. Balan, and R. Riedel, "Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: Bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 12, pp. 3471–3482, 2004.
- [60] H. H. Winter and F. Chambon, "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 30, no. 2, pp. 367–382, 1986.
- [61] C. Balan and R. Riedel, "Sol - Gel modelling associated with the rheology of polymeric precursors of ceramic materials," *Appl. Rheol.*, vol. 13, no. 5, pp. 251–258, 2003.
- [62] R. Chavez, E. Ionescu, C. Balan, and R. Riedel, "Effect of Ambient Atmosphere on Crosslinking of Polysilazanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, pp. 794–802, 2010.

- [63] Q. Zhang, X. Huang, X. Wang, X. Jia, and K. Xi, "Rheological study of the gelation of cross-linking polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)/PU composites," *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 5, pp. 1282–1291, 2014.
- [64] C. Wang, J. Wang, C. B. Park, and Y. W. Kim, "Cross-linking behavior of a polysiloxane in preceramic foam processing," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 15, pp. 4913–4915, 2004.
- [65] E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parciannelo, E. Storti, and P. Colombo, "Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 1927–1956, 2014.
- [66] E. Ionescu, H. J. Kleebe, and R. Riedel, "Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): Preparative approaches and properties," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 15, pp. 5032–5052, 2012.
- [67] P. Colombo, E. Bernardo, and G. Parciannelo, "Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized active fillers," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 3, pp. 453–469, 2013.
- [68] S. S. Hossain, S. Sarkar, N. K. Oraon, and A. Ranjan, "Pre-ceramic polymer-derived open/closed cell silicon carbide foam: microstructure, phase evaluation, and thermal properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 21, pp. 9865–9878, 2016.
- [69] Z. Zhao *et al.*, "Preparation and the effects of ion irradiation on bulk SiOC ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 832–837, 2019.
- [70] D. Su *et al.*, "Pyrolytic transformation of liquid precursors to shaped bulk ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 6, pp. 1503–1511, 2010.
- [71] T. Konegger, L. F. Williams, and R. K. Bordia, "Planar, Polysilazane-Derived Porous Ceramic Supports for Membrane and Catalysis Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 10, pp. 3047–3053, 2015.
- [72] N. Janakiraman and F. Aldinger, "Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 163–173, 2009.

- [73] P. Greil, "Active-filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 835–848, 1995.
- [74] P. Greil, "Polymer derived engineering ceramics," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 339–348, 2000.
- [75] Y. Hong, J. Zhou, and D. Yao, "Porogen templating processes: An overview," *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME*, vol. 136, no. 3, pp. 1–18, 2014.
- [76] K. Lu, "Porous and high surface area silicon oxycarbide-based materials - A review," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 97, pp. 23–49, 2015.
- [77] M. Shibuya, T. Takahashi, and K. Koyama, "Microcellular ceramics by using silicone preceramic polymer and PMMA polymer sacrificial microbeads," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 119–124, 2007.
- [78] Y. W. Kim, Y. J. Jin, Y. S. Chun, I. H. Song, and H. D. Kim, "A simple pressing route to closed-cell microcellular ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 8, pp. 921–925, 2005.
- [79] J. H. Eom and Y. W. Kim, "Fabrication of silicon oxycarbide foams from extruded blends of polysiloxane, Low-Density Polyethylene (LDPE), and polymer microbead," *Met. Mater. Int.*, vol. 13, no. 6, pp. 521–525, 2007.
- [80] J. Wu, Y. Li, L. Chen, Z. Zhang, D. Wang, and C. Xu, "Simple fabrication of micro/nano-porous SiOC foam from polysiloxane," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 14, pp. 6542–6545, 2012.
- [81] E. Bernardo, E. Tomasella, and P. Colombo, "Development of multiphase bioceramics from a filler-containing preceramic polymer," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 4, pp. 1415–1421, 2009.
- [82] P. Colombo, "Engineering porosity in polymer-derived ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1389–1395, 2008.
- [83] P. Colombo and E. Bernardo, "Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 16, pp. 2353–2359, 2003.

- [84] Y. W. Kim, S. H. Kim, H. D. Kim, and C. B. Park, "Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 18, pp. 5647–5652, 2004.
- [85] T. Konegger, R. Patidar, and R. K. Bordia, "A novel processing approach for free-standing porous non-oxide ceramic supports from polycarbosilane and polysilazane precursors," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 9, pp. 2679–2683, 2015.
- [86] C. Vakifahmetoglu and P. Colombo, "A direct method for the fabrication of macroporous SiOC ceramics from preceramic polymers," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 3, pp. 256–259, 2008.
- [87] P. Colombo, E. Bernardo, and L. Biasetto, "Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin," *Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 1, pp. 152–154, 2004.
- [88] Y. Wei, "Synthesis and Characterization of Polymer-derived Porous SiCN Ceramics," University of Central Florida, 2008.
- [89] M. M. Hassan, T. Takahashi, and K. Koyama, "Preparation and characterisation of SiOC ceramics made from a preceramic polymer and rice bran," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1207–1217, 2013.
- [90] M. Černý *et al.*, "Si-O-C ceramic foams derived from polymethylphenylsiloxane precursor with starch as foaming agent," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 13, pp. 3427–3436, 2015.
- [91] J. Pan, J. Pan, X. Cheng, X. Yan, Q. Lu, and C. Zhang, "Synthesis of hierarchical porous silicon oxycarbide ceramics from preceramic polymer and wood biomass composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 249–256, 2014.
- [92] T. J. Fitzgerald, V. J. Michaud, and A. Mortensen, "Processing of microcellular SiC foams - Part II Ceramic foam production," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 1037–1045, 1995.
- [93] T. Prenzel, K. Döge, R. P. O. Motta, M. Wilhelm, and K. Rezwan, "Controlled hierarchical porosity of hybrid ceramics by leaching water soluble templates and pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 6, pp. 1501–1509, 2014.

- [94] J. H. Eom, Y. W. Kim, and S. Raju, "Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 1, no. 3, pp. 220–242, 2013.
- [95] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Processing routes to macroporous ceramics: A review," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 6, pp. 1771–1789, 2006.
- [96] R. Ahmad, J.-H. Ha, and I.-H. Song, "Processing Methods for the Preparation of Porous Ceramics," *J. Korean Powder Metall. Inst.*, vol. 21, no. 5, pp. 389–398, 2014.
- [97] Y. W. Kim, H. D. Kim, and C. B. Park, "Processing of microcellular mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 12, pp. 3311–3315, 2005.
- [98] Y.-W. Kim, C. Wang, and C. B. Park, "Processing of Porous Silicon Oxycarbide Ceramics from Extruded Blends of Polysiloxane and Polymer Microbead," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 115, no. 7, pp. 419–424, 2007.
- [99] C. Wang, J. Wang, C. B. Park, and Y. W. Kim, "Fabrication of cellular and microcellular ceramics with controllable open-cell content from polysiloxane-LDPE blends: I. Compounding and Foaming," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 8, pp. 2854–2861, 2007.
- [100] P. Greil, "Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, pp. 1905–1914, 1998.
- [101] L. Fiocco and E. Bernardo, "Novel cordierite foams from preceramic polymers and reactive oxide fillers," *Mater. Lett.*, vol. 159, pp. 98–101, 2015.
- [102] X. Wang, J. Wang, and H. Wang, "Preparation, structural evolution, and performance of heat-resistant organosilicon polymer adhesives for joining SiC ceramics," *J. Adhes.*, vol. 95, no. 2, pp. 85–102, 2019.
- [103] G. Parciannello, E. Bernardo, and P. Colombo, "Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 8893–8899, 2013.
- [104] E. Bernardo and P. Colombo, "Advanced oxide ceramics from a preceramic polymer and fillers," *Soft Mater.*, vol. 4, no. 2–4, pp. 175–185, 2006.

- [105] E. Bernardo, P. Colombo, and S. Hampshire, “Advanced ceramics from a preceramic polymer and nano-fillers,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 5, pp. 843–849, 2009.
- [106] G. D. Sorarù, H. J. Kleebe, R. Ceccato, and L. Pederiva, “Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of filled polymethylsiloxane gels,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 14–15, pp. 2509–2517, 2000.
- [107] R. Riedel, L. Toma, C. Fasel, and G. Miehe, “Polymer-derived mullite-SiC-based nanocomposites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 14, pp. 3079–3090, 2009.
- [108] E. Bernardo, P. Colombo, E. Pippel, and J. Woltersdorf, “Novel mullite synthesis based on alumina nanoparticles and a preceramic polymer,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 5, pp. 1577–1583, 2006.
- [109] P. Greil, “Pyrolysis of Active and Passive Filler-loaded Preceramic Polymers,” in *Handbook of Advanced Ceramics: Materials Science*, vol. 1, S. Somiya, F. Aldinger, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, and M. Kaneno, Eds. Elsevier Inc., 2003, pp. 369–390.
- [110] P. Colombo and J. R. Hellmann, “Ceramic foams from preceramic polymers,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 6, no. 5–6, pp. 260–272, 2002.
- [111] J. Zeschky *et al.*, “Preceramic polymer derived cellular ceramics,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 16, pp. 2361–2370, 2003.
- [112] S. H. Kim, Y. W. Kim, and C. B. Park, “Effect of inert filler addition on pore size and porosity of closed-cell silicon oxycarbide foams,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 10, pp. 3513–3515, 2004.
- [113] J. Li, K. Lu, T. Lin, and F. Shen, “Preparation of micro-/mesoporous SiOC bulk ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 6, pp. 1753–1761, 2015.
- [114] H. Tian, Q. S. Ma, Y. Pan, and W. D. Liu, “Structure and mechanical properties of porous silicon oxycarbide ceramics derived from silicone resin with different filler content,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 71–74, 2013.

- [115] H. Schmidt, D. Koch, and G. Grathwohl, "Development of ceramic membranes and adsorbents from silicon-organic precursors," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 23, no. 11, pp. 959–964, 2000.
- [116] T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, and P. Greil, "Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 1, pp. 207–213, 1993.
- [117] H. Chen, T. A. Parthasarathy, M. K. Cinibulk, and M. Y. Chen, "Processing, characterization, and modeling of room-temperature-vulcanized silicone-derived ceramic foams," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 3, pp. 733–741, 2014.
- [118] P. Greil, "Advancements in polymer-filler derived ceramics," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 4, pp. 279–286, 2012.
- [119] P. X. Ma and J. W. Choi, "Biodegradable polymer scaffolds with well-defined interconnected spherical pore network," *Tissue Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 23–33, 2001.
- [120] J. Li, X. Yuan, F. He, and A. F. T. Mak, "Hybrid coating of hydroxyapatite and collagen within poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) scaffold," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 86, no. 2, pp. 381–388, 2008.
- [121] A. W. T. Shum, J. Li, and A. F. T. Mak, "Fabrication and structural characterization of porous biodegradable poly(DL-lactic-co-glycolic acid) scaffolds with controlled range of pore sizes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 3, pp. 487–493, 2005.
- [122] J. Zhang, L. Wu, D. Jing, and J. Ding, "A comparative study of porous scaffolds with cubic and spherical macropores," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 13, pp. 4979–4985, 2005.
- [123] P. H. Mutin, "Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 27–38, 1999.
- [124] W. Zhou, H. Yang, X. Guo, and J. Lu, "Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 7, pp. 1471–1475, 2006.

- [125] C. Camino, S. M. Lomakin, and M. Lazzari, "Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects," *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 6, pp. 2395–2402, 2001.
- [126] C. Wang, B. Dou, Y. Song, H. Chen, M. Yang, and Y. Xu, "Kinetic study on non-isothermal pyrolysis of sucrose biomass," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 6, pp. 3793–3801, 2014.
- [127] A. Golon and N. Kuhnert, "Mass Spectrometric Investigation of the Chemical Composition of Caramel Formed upon Heating of Disaccharides," *J. Food Sci. Eng.*, vol. 2, pp. 625–641, 2012.
- [128] S. Han, C. Kim, and D. Kwon, "Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol," *Polymer (Guildf)*., vol. 38, no. 2, pp. 317–323, 1997.
- [129] M. Gönen, D. Balköse, F. İnal, and S. Ülkü, "The effect of zinc stearate on thermal degradation of paraffin wax," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 94, no. 3, pp. 737–742, 2008.
- [130] C. T. Greenwood, "The Thermal Degradation of Starch," *Adv. Carbohydr. Chem.*, vol. 22, pp. 483–515, 1967.
- [131] H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, and L. Li, "Thermal processing of starch-based polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 12, pp. 1348–1368, 2009.
- [132] E. Wiercigroch *et al.*, "Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 185, pp. 317–335, 2017.
- [133] M. E. Rosas Mendoza and J. L. Fernández Muñoz, "FTIR aplicada durante la deshidratación osmótica de mango Ataulfo (*Magnífera indica* L.)," *Superf. y Vacío*, vol. 25, no. 1, pp. 8–13, 2012.
- [134] M. Masae, P. Pitsuwan, L. Sikong, P. Kongsong, K. Kooptarnond, and P. Phoempon, "Thermo- physical characterization of paraffin and beeswax on cotton fabric," *Thammasat Int. J. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, pp. 69–77, 2014.

- [135] L. Saravanan and S. Subramanian, "Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(ethylene glycol) and ammonium poly(methacrylate) onto zirconia," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 252, no. 2–3, pp. 175–185, 2005.
- [136] X. Hu, B. Wei, B. Zhang, X. Xu, Z. Jin, and Y. Tian, "Synthesis and characterization of dextrin monosuccinate," *Carbohydr. Polym.*, vol. 97, no. 1, pp. 111–115, 2013.
- [137] C. Liu *et al.*, "High temperature structure evolution of macroporous SiOC ceramics prepared by a sol–gel method," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 11091–11096, 2015.
- [138] P. Jeleń, M. Szumera, M. Gawęda, E. Długoń, and M. Sitarz, "Thermal evolution of ladder-like silsesquioxanes during formation of black glasses," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 130, no. 1, pp. 103–111, 2017.
- [139] M. A. Schiavon, K. J. Ciuffi, and I. V. P. Yoshida, "Glasses in the Si-O-C-N system produced by pyrolysis of polycyclic silazane/siloxane networks," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 22–23, pp. 2280–2288, 2007.
- [140] J. Pan, X. Yan, X. Cheng, W. Shen, S. Li, and X. Cai, "In situ synthesis and electrical properties of porous SiOC ceramics decorated with SiC nanowires," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 10, pp. 12345–12351, 2016.
- [141] L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, and D. Bahloul, "Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses. 2. Study of the Thermal Stability of the Silicon Oxycarbide Phase," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 975–981, 1995.
- [142] M. Narisawa, "Silicone resin applications for ceramic precursors and composites," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 3518–3536, 2010.
- [143] G. A. Zank, "Pre-ceramic Polymer — Derived Silicon Oxycarbides," in *Silicon Containing Polymers - The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*, R. G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, Eds. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000, pp. 697–726.
- [144] I. H. Song, M. J. Kim, H. D. Kim, and Y. W. Kim, "Processing of microcellular cordierite ceramics from a pre-ceramic polymer," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 8, pp. 1521–1525, 2006.

- [145] L. Biasetto, R. Peña-Alonso, G. D. Sorarù, and P. Colombo, “Etching of SiOC ceramic foams,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 107, no. 2, pp. 106–110, 2008.
- [146] D. Hadjistamov, “Viscoelastic Behavior of Disperse Systems with Silicone Oil and Different Fillers,” *Appl. Rheol.*, vol. 12, pp. 297–302, 2002.
- [147] H. Tian and Q. S. Ma, “Effects of heating rate on the structure and properties of SiOC ceramic foams derived from silicone resin,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2101–2104, 2012.
- [148] S. S. Vadodaria, A. J. Onyianta, and D. Sun, “High-shear rate rheometry of micro-nanofibrillated cellulose (CMF/CNF) suspensions using rotational rheometer,” *Cellulose*, vol. 25, no. 10, pp. 5535–5552, 2018.
- [149] S. Pawelczyk, M. Kniepkamp, S. Jesinghausen, and H.-J. Schmid, “Absolute Rheological Measurements of Model Suspensions : Influence and Correction of Wall Slip Prevention Measures,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 2, p. 467, 2020.
- [150] L. Weng, X. Chen, and W. Chen, “Rheological characterization of in situ crosslinkable hydrogels formulated from oxidized dextran and N-carboxyethyl chitosan,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 4, pp. 1109–1115, 2007.
- [151] R. Raj, L. Pederiva, M. Narisawa, and G. D. Soraru, “On the onset of fracture as a silicon-based polymer converts into the ceramic phase,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 3, pp. 924–929, 2019.
- [152] E. Ionescu *et al.*, “High-temperature creep behavior of SiOC glass-ceramics: Influence of network carbon versus segregated carbon,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 12, pp. 3935–3942, 2014.
- [153] M. J. Wild and P. Buhler, “On the phase composition of polymethylsiloxane derived ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 22, pp. 5441–5444, 1998.
- [154] A. Saha, R. Raj, and D. L. Williamson, “A model for the nanodomains in polymer-derived SiCO,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 7, pp. 2188–2195, 2006.
- [155] V. Gualandris, D. Hourlier-Bahloul, and F. Babonneau, “Structural investigation of the first stages of pyrolysis of Si-C-O preceramic polymers containing Si-H bonds,”

- J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 39–48, 1999.
- [156] G. Mera, A. Navrotsky, S. Sen, H. J. Kleebe, and R. Riedel, “Polymer-derived SiCN and SiOC ceramics-structure and energetics at the nanoscale,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 12, pp. 3826–3836, 2013.
- [157] C. G. Pantano, A. K. Singh, and H. Zhang, “Silicon oxycarbide glasses,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 7–25, 1999.
- [158] S. Martínez-Crespiera, E. Ionescu, H. J. Kleebe, and R. Riedel, “Pressureless synthesis of fully dense and crack-free SiOC bulk ceramics via photo-crosslinking and pyrolysis of a polysiloxane,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 5, pp. 913–919, 2011.
- [159] H. J. Kleebe and Y. D. Blum, “SiOC ceramic with high excess free carbon,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 5, pp. 1037–1042, 2008.
- [160] H. J. Kleebe, C. Turquat, and G. D. Sorarù, “Phase Separation in an SiCO Glass Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 5, pp. 1073–1080, 2001.
- [161] K. Eguchi and G. A. Zank, “Silicon Oxycarbide Glasses Derived from Polymer Precursors,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 945–949, 1998.
- [162] P. V. W. Sasikumar *et al.*, “Polymer derived silicon oxycarbide ceramic monoliths: Microstructure development and associated materials properties,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 17, pp. 20961–20967, 2018.
- [163] S. Zhu, H. A. Xi, Q. Li, and R. Wang, “In situ growth of β -SiC nanowires in porous SiC ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2619–2621, 2005.
- [164] B. H. Yoon, C. S. Park, H. E. Kim, and Y. H. Koh, “In situ synthesis of porous silicon carbide (SiC) ceramics decorated with SiC nanowires,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 12, pp. 3759–3766, 2007.
- [165] J. Li, T. Shirai, and M. Fuji, “Silicon Carbide and its Nanostructure,” *Adv. Ceram. Res. Cent. Annu. Rep.*, vol. 3, pp. 5–10, 2014.

- [166] J. H. Kim and S. C. Choi, "Characteristics of silicon carbide nanowires synthesized on porous body by carbothermal reduction," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 3, pp. 285–289, 2018.
- [167] H. P. Martin, E. Müller, G. Irmer, and F. Babonneau, "Cristallisation Behavior and Polytype Transformation of Polymer-Derived Silicon Carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, pp. 659–666, 1997.
- [168] G. Trimmel *et al.*, "Solid state NMR and TG/MS study on the transformation of methyl groups during pyrolysis of preceramic precursors to SiOC glasses," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 279–283, 2003.
- [169] M. Dehghanzadeh, A. Ataie, and S. Heshmati-Manesh, "Synthesis of nanosize silicon carbide powder by carbothermal reduction of SiO₂," *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 05, pp. 263–269, 2012.
- [170] W. S. Seo and K. Koumoto, "Stacking faults in β -SiC formed during carbothermal reduction of SiO₂," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 7, pp. 1777–1782, 1996.
- [171] H. Lin, H. Li, T. Wang, Q. Shen, X. Shi, and T. Feng, "Influence of temperature and oxygen on the growth of large-scale SiC nanowires," *CrystEngComm*, vol. 21, no. 11, pp. 1801–1808, 2019.
- [172] Y. Hua, S. Bai, H. Wan, X. Chen, T. Hu, and J. Gong, "Research on controllable synthesis of silicon carbide whiskers and particles on graphite by chemical vapor reaction," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 2016–2024, 2018.
- [173] Z. Shen, J. Chen, B. Li, G. Li, J. Li, and X. Hou, "A novel two-stage synthesis for 3C–SiC nanowires by carbothermic reduction and their photoluminescence properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 19, pp. 12450–12462, 2019.
- [174] Y. Liu, J. Men, W. Feng, L. Cheng, and L. Zhang, "Catalyst-free growth of SiC nanowires in a porous graphite substrate by low pressure chemical vapor infiltration," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8 PART A, pp. 11889–11897, 2014.
- [175] K. Chen *et al.*, "Synthesis of SiC nanowires by thermal evaporation method without catalyst assistant," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1957–1962, 2013.

- [176] A. W. Weimer, G. A. Eisman, D. W. Susnitzky, D. R. Beaman, and J. W. McCoy, "Mechanism and kinetics of the carbothermal nitridation synthesis of α -silicon nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 11, pp. 2853–2863, 1997.
- [177] S. A. Siddiqi and A. Hendry, "The influence of iron on the preparation of silicon nitride from silica," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 9, pp. 3230–3238, 1985.
- [178] C. Vakifahmetoglu, P. Colombo, S. M. Carturan, E. Pippel, and J. Woltersdorf, "Growth of one-dimensional nanostructures in porous polymer-derived ceramics by catalyst-assisted pyrolysis. Part II: Cobalt catalyst," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3709–3719, 2010.
- [179] C. Vakifahmetoglu, E. Pippel, J. Woltersdorf, and P. Colombo, "Growth of one-dimensional nanostructures in porous polymer-derived ceramics by catalyst-assisted pyrolysis. Part I: Iron catalyst," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 4, pp. 959–968, 2010.
- [180] P. Rocabois, C. Chatillon, and C. Bernard, "Thermodynamics of the Si-O-N System: II, stability of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$ by high-temperature mass spectrometric vaporization," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 5, pp. 1361–1365, 1996.
- [181] A. Atasoy, "The Growth and the Reaction Mechanism of Si_3N_4 Powder from Silica," *Mater. Sci. Forum*, vol. 554, pp. 157–162, 2007.
- [182] A. Guo, M. Roso, M. Modesti, J. Liu, and P. Colombo, "Hierarchically structured polymer-derived ceramic fibers by electrospinning and catalyst-assisted pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 549–554, 2014.
- [183] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Am. Phys. Soc.*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, 2000.
- [184] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2477–2512, 2004.
- [185] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.

- [186] F. Rosenburg, E. Ionescu, N. Nicoloso, and R. Riedel, “High-temperature Raman spectroscopy of nano-crystalline carbon in silicon oxycarbide,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 1, 2018.
- [187] M. Wilhelm, C. Soltmann, D. Koch, and G. Grathwohl, “Ceramers - Functional materials for adsorption techniques,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 2-3 SPEC. ISS., pp. 271–276, 2005.
- [188] T. Takahashi, H. Münstedt, P. Colombo, and M. Modesti, “Thermal evolution of a silicone resin/polyurethane blend from preceramic to ceramic foam,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 1627–1639, 2001.
- [189] J. Li, K. Lu, T. Lin, and F. Shen, “Preparation of micro-/mesoporous SiOC bulk ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 6, pp. 1753–1761, 2015.
- [190] H. Tian, Q. S. Ma, Y. Pan, and W. D. Liu, “Effects of inert filler addition on the structure and properties of porous SiOC ceramics derived from silicone resin,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 6, pp. 5039–5043, 2012.
- [191] H. Schmidt, D. Koch, G. Grathwohl, and P. Colombo, “Micro-/Macroporous Ceramics from Preceramic Precursors,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 10, pp. 2252–2255, 2001.
- [192] L. G. Cançado *et al.*, “General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, pp. 1–4, 2006.
- [193] R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, and D. V. Szabó, “Polymer-derived Si-based bulk ceramics, part I: Preparation, processing and properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 8, pp. 703–715, 1995.
- [194] S. R. Shah and R. Raj, “Mechanical properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 16, pp. 4093–4103, 2002.
- [195] R. A. Mantz, P. F. Jones, K. P. Chaffee, J. D. Lichtenhan, and J. W. Gilman, “Thermolysis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Macromers and POSS–Siloxane Copolymers,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 6, pp. 1250–1259, 1996.

- [196] J. Latournerie, P. Dempsey, D. Hourlier-Bahloul, and J. P. Bonnet, "Silicon oxycarbide glasses: Part 1-thermochemical stability," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 5, pp. 1485–1491, 2006.
- [197] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, and R. Riedel, "Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics," *Can. J. Chem.*, vol. 81, no. 11, pp. 1359–1369, 2003.
- [198] M. Nowacka, C. Fischer, A. Kowalewska, M. Hebda, and K. Hodor, "Thermally induced phenomena leading to degradation of poly(silsesquioxane) materials," *Eur. Polym. J.*, vol. 86, pp. 17–28, 2017.
- [199] N. Grassie, "Recent Work on the Thermal Degradation of Acrylate and Methacrylate Homopolymers and Copolymers," *Chem. Transform. Polym.*, vol. 2, pp. 119–134, 1972.
- [200] R. M. Laine *et al.*, "Synthesis and High-Temperature Chemistry of Methylsilsesquioxane Polymers Produced by Titanium-Catalyzed Redistribution of Methylhydridooligo- and -polysiloxanes," *Chem. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 464–472, 1990.
- [201] G. D. Sorarù, G. D'Andrea, R. Camprostrini, F. Babonneau, and G. Mariotto, "Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 2, pp. 379–387, 1995.
- [202] J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, and K. Müller, "Solid-state NMR and FT IR studies of the preparation of Si-B-C-N ceramics from boron-modified polysilazanes," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, no. 10, pp. 809–819, 2001.
- [203] G. Mera, R. Riedel, F. Poli, and K. Müller, "Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 13, pp. 2873–2883, 2009.
- [204] H. P. Martin, E. Müller, G. Irmer, and F. Babonneau, "Crystallisation behaviour and polytype transformation of polymer-derived silicon carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 5, pp. 659–666, 1997.

- [205] K. R. Carduner, S. S. Shinozaki, M. J. Rokosz, C. R. Peters, and T. J. Whalen, "Characterization of β -Silicon Carbide by Silicon-29 Solid-State NMR, Transmission Electron Microscopy, and Powder X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 8, pp. 2281–2286, 1990.
- [206] C. M. Brewer, D. R. Bujalski, V. E. Parent, K. Su, and G. A. Zank, "Insights into the oxidation chemistry of SiOC ceramics derived from silsesquioxanes," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 49–68, 1999.
- [207] T. Takahashi, H. Münstedt, M. Modesti, and P. Colombo, "Oxidation resistant ceramic foam from a silicone preceramic polymer/polyurethane blend," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 16, pp. 2821–2828, 2001.
- [208] L. Borchardt *et al.*, "Preparation and application of cellular and nanoporous carbides," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 15, pp. 5053–5067, 2012.