

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
AREA DE CATÁLISIS**

**SOLES Y GELES HÍBRIDOS (ORGANICOS-INORGANICOS) DE
SILICIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN QUÍMICA

PRESENTA

ING. QUÍMICO ALBA JULIANA MENDOZA BANDALA

MÉXICO D.F. FEBRERO DE 2000.

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
AREA DE CATÁLISIS**

**SOLES Y GELES HÍBRIDOS (ORGANICOS-INORGANICOS) DE
SILICIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN QUÍMICA

PRESENTA

ING. QUÍMICO ALBA JULIANA MENDOZA BANDALA

MÉXICO D.F. FEBRERO DE 2000.

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA
AREA DE CATALISIS**

SOLES Y GELES HIBRIDOS (ORGANICOS-INORGANICOS) DE SILICIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN QUIMICA

PRESENTA

ING. QUIMICO ALBA JULIANA MENDOZA BANDALA

MEXICO D.F. FEBRERO DE 2000.

SOLES Y GELES HIBRIDOS (ORGANICOS-INORGANICOS) DE SILICIO

CONTENIDO	
	Página
1 RESUMEN	1
2 OBJETIVOS	2
3 INTRODUCCION	
3.1 COMPUESTOS HIBRIDOS ORGANICOS-INORGANICOS	3
3.2 ANTECEDENTES DE LAS MEZCLAS HIBRIDAS	4
3.3 EL METODO SOL-GEL	7
3.4 POLIMERIZACION	10
3.5 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR	11
3.6 REACTIVIDAD QUIMICA DE LOS ALCOXIDOS METALICOS	13
3.7 DISEÑO MOLECULAR DE LOS COMPUESTOS HIBRIDOS ORGANICOS-INORGANICOS	15
3.8 CLASIFICACION	16
3.8.1 LA CLASIFICACION DE SANCHEZ ET AL	16
3.8.2 LA CLASIFICACION DE NOVAK	16
3.9 IMPORTANCIA Y APLICACIONES POTENCIALES	17
3.10 PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACION	19
4 INSTRUMENTACION	22
5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	24
5.1 PREPARACION DE SOLES	24
5.2 SECADO DE SOLES	26
5.3 CALCINADO DE XEROGELES	27
5.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (FTIR)	27
5.5 ESPECTROSCOPIA RMN DE ²⁹ Si	27
5.6 DETERMINACION DE DISPERSION DE RAYOS X A ANGULOS PEQUEÑOS (SAXS)	28
5.7 DIFRACCION DE RAYOS X	29
5.8 DETERMINACION DE AREAS ESPECIFICAS	29
5.9 DETERMINACION DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA) y ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)	29
6 RESULTADOS	30
6.1 HOMOGENEIDAD EN LOS SOLES	30
6.2 TIEMPO DE GELACION	30
6.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (FTIR)	31
6.4 ESPECTROSCOPIA RMN DE ²⁹ Si	48

6.5 DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE ESPECIES HIDROLIZADAS, CONDENSADAS Y MONOMEROS A 5 MINUTOS DE LA POLIMERIZACION	76
6.6 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE HIDROLISIS	76
6.7 DISPERSION DE RAYOS X A ANGULOS PEQUEÑOS (SAXS)	77
6.8 DIFRACCION DE RAYOS X	77
6.9 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA) Y TERMOGRAVIMETRICO (TGA)	80
6.10 DETERMINACION DE AREAS ESPECIFICAS	83
7 DISCUSION	86
8 CONCLUSIONES	97
9 BIBLIOGRAFIA	98

ABREVIATURAS EMPLEADAS:

¹⁷O: espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹⁷O

²⁹Si RMN: espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ²⁹Si

DEMPS: dietoximetilfenilsilano

DMDDES: dimetildietoxisilano

DTA: análisis térmico diferencial

ETES: etiltriétoxosilano

ETMS: etiltrimetoxisilano

FTES: feniltriétoxosilano

FTIR: espectroscopía de infrarrojo

Gpa: gigapascales

HEDS: hexaetoxidisilano

IBTMS: isobutiltrimetoxisilano

MAS NMR: espectroscopía de resonancia magnética nuclear en sólidos (MAS: magic angle spinning)

Mpa: megapascales

MPTMS: metacriloxipropiltrimetoxisilano

MTES: metiltriétoxosilano

OETS: octaetoxitrisiloxano

OTES: octiltriétoxosilano

OTMS: octiltrimetoxisilano

PTMS: propiltrimetoxisilano

SANS: dispersión de neutrones a ángulos pequeños

SAXS: dispersión de rayos X a ángulos pequeños

TEGM: trietilenglicolmetacrilato

TEOS: tetraetoxisilano

TES: triéilsilano

TEVS: triétoxivinilsilano

TGA: análisis termogravimétrico

TMOS: tetrametoxisilano

TMTES: trimetiltriétoxosilano

UV-VIS: espectroscopía de ultravioleta visible

VTES: viniltriétoxosilano

1.- RESUMEN

En la presente investigación, utilizando el método sol-gel, se prepararon soles híbridos (orgánicos-inorgánicos) de silicio, a partir de mezclas de $\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) con alquilalcóxidos de silicio $\text{RSi}(\text{OR})_3$, siendo estos últimos $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (MTMS), $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (ETES), $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (MTES), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FTES), $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (IBTMS) y $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PTMS). Se varió el grupo alquilo (R) y el grupo alcoxi (OR) debido a sus propiedades electrofílicas y estéricas con la intención de obtener información sobre las reacciones de hidrólisis y condensación que se realizan durante la polimerización en un medio ácido. Los soles se caracterizaron por espectroscopia infrarroja (FTIR) y de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (RMN de ^{29}Si). Así mismo se midió la dimensión fractal de los soles por medio de dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS).

Se obtuvieron los xerogeles correspondientes de los soles gelados, los cuales se calcinaron a 200°C , se les midió el área específica, se les determinó el análisis térmico diferencial DTA y el análisis termogravimétrico. Se calcinaron a 900°C y se obtuvieron los difractogramas correspondientes a partir de la medición de la difracción de rayos X.

Finalmente se obtuvieron sólidos híbridos porosos amorfos de $-\text{O-Si-O}-$.

2.- OBJETIVOS

1.- Diseñar estrategias experimentales para estudiar sistemas híbridos (orgánicos-inorgánicos) de silicio, preparados a partir de mezclas de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) con los siguientes alquilalcóxidos de silicio, $\text{RSi}(\text{OR})_3$: $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (MTMS), $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (ETES), $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (MTES), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FTES), $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (IBTMS) y $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PTMS); en las relaciones molares TEOS- $\text{RSi}(\text{OR})_3$: 95-5, 85-15 y 60-40, para obtener soles estables, utilizando el método sol-gel..

2- Polimerizar los soles preparados y obtener los correspondientes geles híbridos (orgánicos-inorgánicos) homogéneos y estables.

3.- Secar los geles obtenidos para obtener los xerogeles correspondiente. Después calcinar dichos xerogeles para obtener óxidos de silicio microporosos.

4.- Caracterizar los soles y óxidos de silicio por técnicas espectroscópicas; infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (RMN de ^{29}Si), difracción de rayos X; dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS) y obtener el análisis térmico diferencial (DTA), el análisis termogravimétrico (TGA) y las áreas específicas.

3.-INTRODUCCION

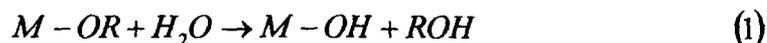
3.1 COMPUESTOS HIBRIDOS ORGANICOS-INORGANICOS.

Los óxidos de silicio modificados orgánicamente son un tipo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos formados a partir de mezclas de alcóxidos tetrafuncionales de silicio y alquilalcóxidos de silicio sintetizados bajo condiciones ácidas o básicas; también se les conoce como ORMOSILES [1,2].

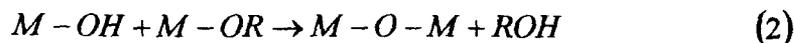
En años recientes se han hecho investigaciones sobre este nuevo tipo de materiales obtenidos a partir de matrices híbridas [3] que ofrecen novedosas propiedades, intermedias entre los vidrios y los polímeros [4]. Las condiciones químicas en que se obtienen, empleando el método sol-gel son moderadas (presión atmosférica, temperaturas cercanas a la temperatura ambiente). El proceso sol-gel permite ajustar el grado de interpenetración entre los componentes orgánicos e inorgánicos desde el orden de micrómetros hasta nanómetros. Por lo tanto es un método fácil para sintetizar estas nuevas mezclas híbridas en el nivel de nanómetros.

En el método sol-gel la polimerización entre los diferentes precursores metálicos se efectúa a través de las siguientes reacciones de hidrólisis y condensación entre los alcóxidos de acuerdo a las siguientes reacciones:

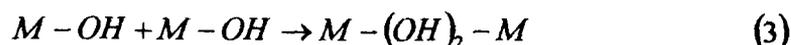
1) Hidroxilación del alcóxido metálico:



2) Formación de puentes de oxígeno (condensación):



3) Formación de una segunda hidrólisis en el átomo metálico:



3.2 ANTECEDENTES DE LAS MEZCLAS HIBRIDAS.

Los materiales híbridos sintetizados al mezclar precursores del tipo orgánicos-inorgánicos han sido investigados a partir de la década de 1980 [2]. Actualmente las investigaciones en el campo de preparación de este tipo de materiales están enfocadas a poder determinar el grado de reactividad de los diferentes precursores. Aunque los estudios realizados han examinado los procesos de hidrólisis y condensación de diferentes alcoxisilanos, la mayoría han abordado solo uno o un número pequeño de estos compuestos y las condiciones de reacción generalmente varían de una investigación a otra [5], por lo que aún no están muy claros los procesos de la polimerización.

En la tabla No.1 Aparecen algunos trabajos que se han localizado en la literatura donde se han preparado e investigado algunos materiales del tipo híbrido mezclas de orgánicos-inorgánicos.

TABLA No.1
ANTECEDENTES SOBRE MEZCLAS HIBRIDAS

REFERENCIA	SISTEMAS ESTUDIADOS	TECNICAS DE ANALISIS
1	TMOS + VTMS TMOS + FTES	Espectroscopía FTIR.
2	TEOS + VTES TEOS + TEGM	Espectroscopía UV-VIS y FTIR.
3	TEOS + MTES TEOS + ETES TEOS + FTES	Espectroscopía RMN de ²⁹ Si, y ¹⁷ O
4	TEOS + MTES	Espectroscopía FTIR, DTA, TGA y curvas dilatométricas.
5	TEOS, MTES, ETES, TES, DMDES, DEMPS y TMTES.	Espectroscopía RMN de ²⁹ Si.

6	TEOS + HEDS TEOS + OETS	Espectroscopía RMN de ^{29}Si y FTIR combinada con cromatografía.
7	TEOS + MTES TEOS + DMDES TEOS + FTES	Curvas de tiempo de condensación contra tiempo de hidrólisis, medición de la viscosidad y espectroscopía RMN de ^{29}Si .
8	Desarrollo de un modelo cinético para procesos sol-gel de sistemas multicomponentes.	Simula el efecto de diferentes estrategias de preparación y predice el efecto de la variación de algunos parámetros experimentales.
9	TEOS + MTES	Espectroscopía MAS RMN de ^{29}Si
10	TEOS + DMDES.	Espectroscopía RMN de ^{29}Si , ^{17}O e ^1H
11	TEOS + MTES	Cromatografía de gases y espectroscopía RMN de ^{29}Si .
12	TMOS + ETMS	Espectroscopía RMN de ^{29}Si .
13	TEOS + MTES TEOS + ETES TEOS + OTES	RMN de ^{29}Si , e ^1H
14	TEOS + MTES	Espectroscopía RMN de ^{29}Si .
15	TEOS + DMDES TEOS + MTES	Espectroscopía RMN de ^{17}O
16	TEOS + MTES TEOS + DMDES	Espectroscopía MAS RMN de ^{29}Si , DTA y adsorción de nitrógeno gaseoso

17	TEOS + MTES TEOS + ETES TEOS + FTES	Espectroscopía RMN de ^{29}Si y simulación con métodos numéricos para obtener las constantes de la velocidad de reacción.
18	DMDCS + SiCl_4	Dispersión de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y de ^{29}Si y ^{31}P .
19	TEOS + bromuro de II-ferrocenitrimetilundecilamina	Difracción de rayos X.
20	TEOS + VTES	Dispersión de neutrones a ángulos pequeños (SANS)
21	TEOS + OTMS TEOS + MPTMS	Espectroscopía de dispersión de rayos X, FTIR y MAS NMR.
22	TMOS + MTMS TMOS + FTES Agregados a pigmento 3,6-bis-(4-clorofenil)-1,4-diquetopirrol[3,4-c] pirrol (p-Cl DPP).	TGA, UV VIS.
23	TMOS + MPTMS	Espectroscopía RMN de ^{13}C , ^{29}Si , FTIR, caracterizaciones electroquímicas, TGA.
24	Dispersión de nanopartículas de CdS en redes de SiO_2 a partir de metiltrietoxisilano.	Espectroscopía FTIR, microscopía electrónica.
25	Pentafluorofenilalcoxisilanos a partir de TEOS para aplicaciones ópticas.	Espectroscopía RMN de ^{29}Si .

3.3 EL MÉTODO SOL-GEL

En este método se produce una polimerización inorgánica a partir de precursores de naturaleza metal-orgánica tales como alcóxidos: $M(OR)_z$ donde M: Si, Ti, Zr, Al, y OR: $OCzH_{2z}$ (donde Z es la valencia o estado de oxidación del metal) [15]; éstos se hacen reaccionar con agua en un medio ácido o básico, donde los alcóxidos actúan como bases fuertes debido a sus grupos $-OR$ [26]. Las reacciones de hidrólisis y condensación que se efectúan en el proceso permiten la formación de una red metal-oxo, la cual se forma por la eliminación de los grupos alcoxi mediante calcinación, permitiendo la obtención de un polímero inorgánico puro. La eliminación de los grupos orgánicos se realiza después de las reacciones de hidrólisis y condensación las cuales ocurren a baja temperatura. Por otra parte, el enlace $\equiv Si-C \equiv$ es no hidrolizable debido a su naturaleza covalente [27] y permanece a lo largo del proceso, pudiendo romperse únicamente por oxidación a temperaturas superiores de $600^\circ C$ [7].

Las etapas de hidrólisis y condensación pueden ser catalizadas ya sea por un medio ácido, básico o neutro usando aniones haluros (F^- o Cl^-). Las condiciones catalíticas empleadas tendrán un efecto dramático sobre la estructura de las redes inorgánicas formadas. La interacción entre las velocidades relativas de hidrólisis y condensación es compleja, lo cual aunado a las diferencias de reactividad, estéricas y electrónicas entre la multitud de especies silicícolas $[SiO_x(OH)_{4-x}]$ no condensadas y especies intermedias parcialmente condensadas permite la formación de estructuras diferentes, como resultado de estas condiciones catalíticas diferentes.

Las etapas de formación de esta red son al azar, resultando estructuras de silicatos mejor descritas por medio de la geometría fractal [28], con valores de dimensión fractal menores de 3, de tal manera que la densidad de una masa fractal disminuye conforme el objeto se hace más grande, a diferencia de los objetos regidos por la geometría euclidiana. Durante la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de silicio y a valores bajos de pH, por debajo de 7, la velocidad de condensación es baja en relación a la velocidad de hidrólisis, de esta manera la hidrólisis ocurre preferentemente sobre monómeros y oligómeros débilmente

ramificados que subsecuentemente condensan preferentemente con algún racimo, produciendo estructuras con bajos valores de dimensión fractal, 1.9-2.0.

Una vez formada la malla de SiO_2 , debe ser secada y es necesario remover el exceso de agua, disolvente y el alcohol liberado, que típicamente es etanol o metanol. Este procedimiento de secado impide la síntesis reproducible de monolitos o películas delgadas, debido a que estos materiales tienden a resquebrajarse, encogerse y astillarse. Este encogimiento y rompimiento, es causado por tensión en el secado atribuido a las grandes fuerzas capilares generadas en los muy pequeños poros ($d < 10\text{nm}$) del gel [29]. La evaporación puede ser inducida simplemente al abrir el recipiente que los contiene a temperatura ambiente o al colocar la muestra bajo un vacío suave (-10 a -15 psia), causando que la red se rompa y se convierta en polvos de geles de sílica.

Para entender el secado y la fractura de geles es necesario, entender sus propiedades mecánicas, y ésto requiere la consideración del papel del flujo del fluido dentro del gel, cuando se introduce una tensión en un gel húmedo, el esfuerzo que se requiere para mantener una deflexión constante varía con el tiempo [30], esto es debido a que la carga que soporta inicialmente, es debida en parte al líquido y en parte al sólido; con el tiempo el líquido fluye hasta que la presión en el líquido cae a cero y entonces toda la carga es transferida a la red sólida. Consecuentemente, aún si la red es completamente elástica la respuesta tensión-deformación es dependiente del tiempo. En suma, puede ser una verdadera respuesta visco-elástica correspondiente a un rompimiento inducido por una tensión y suprimir los enlaces en la red [31]. Si un gel es calentado, la expansión térmica del líquido, que es mucho mayor que la expansión térmica de la red sólida, causa estiramientos de la red, gradualmente ésta se contrae y comprime el líquido expulsándolo de la red [32]. Así el gel muestra un comportamiento de expansión térmica dependiente del tiempo, el cual se ha mostrado que juega un papel crítico en el secado en condiciones supercríticas.

Para reducir estas fracturas existen varias maneras, incluyendo un secado con incrementos

bajos de temperatura ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en el transcurso de semanas y meses, incrementándose el tamaño de poro promedio a través de la introducción de partículas de sílica coloidal a manera de semillas para sembrar, o agregando agentes tensoactivos, por secado supercrítico, por deshidratación, por congelamiento o por el uso de aditivos químicos para el control de secado (DCCAs) tales como glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), formamida (HCONH_2), ácido Oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Después de un secado exitoso, las muestras libres de fracturas se pueden fracturar debido a las fuerzas de capilaridad. En relación a la fracción en volumen de los volátiles eliminados estos fracturamientos son comunmente del orden de 50-70%.

Es difícil discutir los módulos de las fuerzas que soporta un gel sin la cuidadosa definición de las condiciones bajo las cuales se efectúan las mediciones. En general los geles tienden a tener un comportamiento visco-elástico [31], pero los tiempos de relajación pueden ser del orden de días. Cuando se comparan sólidos con geles, el líquido encontrado en los poros del gel tiene una diferencia crítica. El movimiento del líquido dentro del gel presenta respuestas atrasadas del gel con respecto a las fuerzas aplicadas. Las propiedades mecánicas específicas de un gel dado, están fuertemente influenciadas por factores como solvente, envejecimiento, porcentaje de fractura acumulado y la microestructura de la red. Los geles soportados en agua son sometidos a continuos deslizamientos, mientras que aquellos soportados en etanol mantienen fatigas constantes [33]. Los geles envejecidos en disolventes típicos puros (agua, alcohol o mezclas) pueden incrementar los módulos de almacenamiento, G , este módulo de almacenamiento constituye la contribución elástica que junto con la contribución viscosa constituyen el módulo de deformación de un gel; desde $\approx 0.5 \text{ MPa}$ a $\approx 5000 \text{ MPa}$ en 200 días. Se puede inducir un incremento similar en G con muestras cuya fractura vaya más allá de 40 a 50% [34]. En contraste con éstos, los módulos de almacenamiento de geles secos pueden tener valores cercanos a 3 Gpa. En ambos casos el incremento en rigidez de estos geles está relacionado al incremento de la conectividad en la malla del gel. Este vínculo es un tema importante y recurrente en la formación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Como una regla general, todo lo que pueda hacerse para incrementar la conectividad de la malla inorgánica, actuará para incrementar la rigidez y los módulos de los materiales.

Este tipo de materiales normalmente son preparados al realizar reacciones sol-gel de tipo general en la presencia de polímeros preformados que posean un grupo $-\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$. Puesto que el enlace carbono alquilo-silicio es inerte a la hidrólisis y no altera sustancialmente la velocidad de hidrólisis del alcóxido de silicio, el grupo alcóxido se incorpora rápidamente a la estructura inorgánica.

3.4 POLIMERIZACION

En medio ácido:

Primeramente se efectúa una reacción de hidroxilación del metal del alcóxido debida a la hidrólisis del grupo alcoxi [35]:



El mecanismo ocurre en tres etapas: a) ataque nucleofílico al metal M por el oxígeno del agua; b) transferencia de un protón del agua a un grupo OR del metal; c) formación de una molécula ROH.

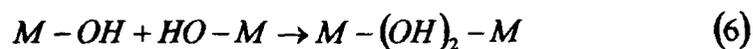
Tan pronto como los reactivos grupos hidroxilo se generan, se van formando los oligómeros y polímeros enlazados con un grupo metal oxo como base, productos de la condensación. Dependiendo de las condiciones de reacción, existen dos mecanismos competitivos, que son los siguientes:

Oxolación: formación de enlaces con un átomo de oxígeno como puente.



La oxolación es una reacción de sustitución nucleofílica en tres etapas, la cual ocurre a través de la eliminación de H_2O o ROH. Generalmente bajo relaciones estequiométricas $r = \text{H}_2\text{O}/M < 2$ se favorece la condensación con formación de alcohol, mientras que la condensación con formación de agua se favorece para relaciones de hidrólisis con $r \gg 2$.

Olación: formación de enlaces hidroxilo.



La olación es una reacción de adición nucleofílica. El grupo nucleofílico hidroxilo entra a la esfera de coordinación insaturada del metal. Esta reacción no necesita la transferencia del protón ni la eliminación de un grupo saliente. Consecuentemente las cinéticas de olación son más rápidas de las de oxolación, debido a que las etapas b y c, mencionadas anteriormente, no son necesarias y el centro metálico no tiene un número de coordinación completamente satisfecho [36].

Estas tres reacciones de hidrólisis, oxolación y olación pueden estar involucradas en la transformación de un alcóxido metálico como precursor para formar una matriz metal oxo macromolecular. La estructura y morfología de la matriz resultante dependen fuertemente de la contribución relativa de cada una de estas reacciones. Cuando estos polímeros oxo alcanzan tamaños macroscópicos se produce un gel dentro del disolvente, quedando los polímeros atrapados.

Las variables que van a definir las propiedades finales de la matriz oxo y por lo tanto los que se deberán controlar son: la relación $r=H_2O/M$, el uso de catalizadores, el uso de ligandos complejos o agentes nucleofílicos, el impedimento estérico de los grupos alcoxi, la naturaleza de los disolventes como agentes homogeneizadores y la temperatura.

3.5 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR.

La naturaleza de las especies polimerizadas es considerablemente diferente dependiendo del tipo de medio donde se realiza la reacción. Estas diferencias pueden ser explicadas por diferencias en las velocidades de [37]:

- 1).- Hidrólisis de los grupos alcóxidos para formar silanoles.
- 2).- Condensación de los silanoles para formar óxidos de silicio polimerizados .

3).-El grado de ramificaciones en los polímeros para formar un gel.

Las velocidades relativas de estas reacciones dependen de tres factores.

- a) La concentración de agua.
- b) La concentración del precursor de silicio (por ejemplo TEOS).
- c) El pH de la solución.

La manera en que estas velocidades de reacción relativas influyen en el proceso de gelación puede ser entendido al considerar dos casos extremos: el caso en que la hidrólisis procede mucho más rápidamente que la condensación y el caso inverso.

En el caso en que las reacciones de hidrólisis procedan mucho más rápido que la condensación habrá solamente grupos hidroxilos y no habrá grupos alcóxido enlazados al silicio cuando la condensación inicie.

La hidrólisis catalizada por medio ácido procede por un mecanismo que involucra el ataque nucleofílico sobre un átomo de oxígeno de un alcóxido y entonces no es particularmente sensible a los efectos electrónicos de los otros grupos enlazados al silicio pero debería ser sensitiva a los efectos estéricos. Por consiguiente los monómeros son más rápidamente hidrolizables que los grupos terminales de cadenas, los cuales a su vez son más rápidamente hidrolizables que los grupos medios de cadenas. Los silanoles de estas unidades débilmente ramificadas entonces condensan más rápidamente, en más especies altamente ramificadas, el polímero resultante es relativamente pequeño y no está altamente ramificado.

Cuando se realiza una segunda hidrólisis debido a la adición de un exceso de agua ($r > 2$ en el caso del TEOS) y en presencia de un catalizador ácido la velocidad de hidrólisis se incrementa con respecto a la condensación, la cantidad de este incremento depende de las condiciones de la polimerización. Sin embargo la velocidad de condensación interna se detiene cuando los polímeros han formado débiles uniones para formar una estructura

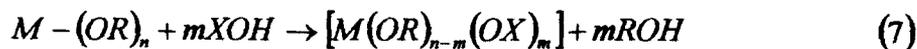
rígida en el gel y no pueda proceder posteriormente su curso hasta que el disolvente es eliminado durante el secado, de manera tal que la naturaleza del polímero depende de que tan rápido ocurran el crecimiento y la condensación con respecto a la gelación.

3.6 REACTIVIDAD QUIMICA DE LOS ALCOXIDOS METALICOS

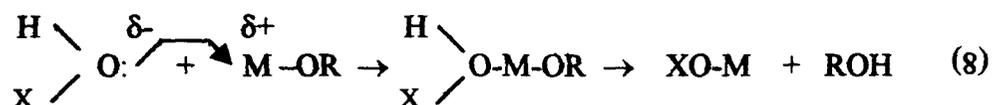
Se ha demostrado que las propiedades finales de los geles dependen de las etapas iniciales de hidrólisis y condensación, al transformarse el sol en gel. En esta etapa se determina la distribución de los monómeros, el grado de entrecruzamiento y la homogeneidad del sol. El uso de los monómeros como precursores influirá en los productos finales de acuerdo a su grado de reactividad, en la cual va a influir un sustituyente permitiendo que sea posible construir polímeros con determinadas propiedades físicas. Sin embargo debido a las diferencias en las velocidades de hidrólisis de los monómeros es difícil controlar las reacciones para poder obtener una distribución homogénea de todos los monómeros a través del gel. Aquellos monómeros que hidrolizan rápidamente tienden a sufrir autocondensación, originando geles heterogéneos, alterando las propiedades físicas de los materiales finales. Se han desarrollado diferentes técnicas de reacción para poder superar estos problemas, la más simple consiste en prehidrolizar parcialmente aquellas especies monoméricas las cuales son más lentas para hidrolizar en la reacción.

Para poder utilizar esta técnica se requiere conocer las reactividades relativas de los monómeros a usar. Actualmente las investigaciones está enfocadas a poder encontrar el grado de reactividad de los diferentes precursores. Aunque los estudios realizados han examinado la hidrólisis y condensación de varios alcoxisilanos la mayoría han abordado uno solo o un número pequeño de estos compuestos y las condiciones de reacción generalmente varían de un estudio a otro [5].

Las reacciones químicas involucradas en el proceso sol-gel se pueden resumir en la siguiente manera:



Donde X puede ser H para la hidrólisis, M para la condensación o L para la complejación, siendo L un ligando orgánico. Todas estas reacciones comienzan con la adición nucleofílica del grupo hidroxilado dentro de los átomos electrofílicos del metal M el cual tiende a incrementar el número de coordinación del átomo metálico en el estado de transición como sigue [35]:



Consecuentemente la reactividad química de los alcóxidos metálicos hacia las reacciones nucleofílicas principalmente depende de la fuerza del nucleófilo, el carácter electrofílico del átomo del metal (electronegatividad) y su habilidad para incrementar su número de coordinación N. El grado de insaturación en la coordinación del metal puede ser expresado simplemente por la diferencia N-Z donde N es el número de coordinación usual en el óxido y Z el estado de oxidación. El silicio tiene un valor bajo de electronegatividad y tiene un número de coordinación completo de cuatro en los alcóxidos monoméricos $\text{Si}(\text{OR})_4$, así como en el óxido respectivo (SiO_2). De manera tal que los alcóxidos de silicio no son muy reactivos. La gelación ocurre varios días después de haber agregado el agua y las reacciones de hidrólisis y condensación deben ser aceleradas a través del uso de catalizadores. No son muy sensibles a las reacciones de sustitución nucleofílica. Generalmente siguen un mecanismo asociativo $\text{S}_{\text{N}}2$, involucrando un estado de transición del silicio hipervalente en los que el centro metálico es penta o hexa coordinado. Como resultado, las velocidades de hidrólisis y condensación se incrementan bajo presión sin afectar la distribución de las especies hidrolizadas. A la inversa la reactividad de los alcóxidos de silicio decrece cuando el tamaño del grupo alcóxido se incrementa debido a factores de impedimento estérico.

Bajo condiciones ácidas las reacciones de hidrólisis y condensación pueden disminuir su tiempo de reacción, mostrando que bajo el efecto del catalizador ácido las reacciones

tienden a presentar más rápido la etapa de la hidrólisis. Bajo tales condiciones el grupo alcóxido es rápidamente protonado, haciendo que el alcohol sea un grupo saliente e incrementado de esta manera la cinética de hidrólisis. La condensación involucra nucleófilos neutros SiOH que atacan a los átomos de silicio generando especies silanoles protonadas. Sin embargo, las condiciones ácidas juegan un doble papel, favorecen la formación de especies silanoles protonadas e inhiben de esta manera algunos nucleófilos. Las especies silanoles más básicas (la mayoría probablemente sea protonada) son aquellas contenidas en monómeros u oligómeros débilmente enlazados. De esta manera la condensación puede ocurrir preferentemente entre grupos SiOH neutros y silanoles protonados SiOH_2^+ localizados en monómeros y grupos terminales de polímeros, entre otros.

3.7 DISEÑO MOLECULAR DE COMPUESTOS HIBRIDOS ORGANICOS-INORGANICOS.

La formación simultánea de dos redes una orgánica y una inorgánica no es un objetivo trivial. En muchos casos las reacciones proceden casi desde el inicio en la matriz de una de las redes. Aún hasta para reacciones simultáneas, los diferentes componentes reaccionan por diferentes mecanismos con velocidades diferentes y una cierta red se forma primeramente y sirve como una matriz para el desarrollo de las otras. En el curso de la síntesis de redes híbridas simultáneas (en las condiciones químicas hidrolíticas usuales provistas por el proceso sol-gel) las separaciones ocurren a nivel submicro o aún de nanofases, como un resultado de la aparente incompatibilidad termodinámica entre los constituyentes orgánico e inorgánico que conforman la red. Como una consecuencia se obtiene una segregación preferida entre los óxidos iónicos e hidrofílicos. Sin embargo, como hemos visto, el tamaño de la separación de fase o el grado de interpenetración de los componentes orgánico e inorgánico puede ser variado al modular la velocidad de formación de ambos componentes por una adecuación del balance hidrofílico/hidrofóbico. Otra estrategia consiste en formar intencionalmente fuertes enlaces (covalentes o iónico-covalentes) entre los componentes orgánicos e inorgánicos. Como resultado se obtienen nuevos materiales mezclados multifuncionales.

La química de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se desarrolla principalmente alrededor de los materiales que contiene silicio

3.8 CLASIFICACION

3.8.1 La clasificación de Sánchez et al. [1,35, 29]

Esta clasificación divide a los materiales híbridos en dos tipos únicamente. La clase I corresponde a sistemas híbridos en los cuales, las moléculas orgánicas, oligómeros o polímeros orgánicos de bajo peso molecular simplemente quedan atrapados o incrustados en las matrices inorgánicas durante la hidrólisis y condensación o impregnados dentro de los poros de la matriz dando como resultado mezclas amorfas. Su microestructura y la distribución de los componentes orgánicos e inorgánicos está gobernada principalmente por interacciones débiles como las fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones hidrófilicas-hidrofóbicas. La clase II corresponde a híbridos orgánicos-inorgánicos donde tanto el componente orgánico como el inorgánico se encuentran enlazados a través de fuertes enlaces de naturaleza covalente y/o iónica.

8.2 La clasificación de Novak [29]

Novak reporta una clasificación para estos materiales basada en sus propiedades estructurales, macromoleculares y en la conectividad de sus fases. Las mezclas de estos materiales se han dividido en cinco clases o tipos de acuerdo a la tabla No.2

Este esquema de clasificación es muy generalizado, pudieran haber materiales los cuales se encuentren entre estas categorías. Más aún dentro de cualquier clase simple podrán variar frecuentemente las morfologías y estructuras de los materiales incluidos y por lo tanto sus propiedades variarán.

TABLA No 2
Clasificación de materiales híbridos según Novak [29]

Tipo I	Polímeros orgánicos solubles, preformados encajados en una malla inorgánica.
Tipo II	Polímeros orgánicos incrustados, preformados enlazados covalentemente a una malla inorgánica.
Tipo III	Mallas orgánicas-inorgánicas interpenetradas mutuamente.
Tipo IV	Mallas interpenetradas mutuamente con enlaces covalentes entre las fases orgánica e inorgánica.
Tipo V	Mezclas de materiales sol-gel, sin encogimiento.

3.9 IMPORTANCIA Y APLICACIONES POTENCIALES.

El campo de aplicación de estos materiales es muy amplio, abarcando el continuo desde los polímeros inorgánicos modificados orgánicamente a los vidrios inorgánicos modificados por pequeñas cantidades de polímeros orgánicos.

Debido a que el proceso requiere de precursores metal-orgánicos, disolventes orgánicos, y bajas temperaturas de proceso es posible introducir moléculas orgánicas frágiles dentro de una red inorgánica. Estas moléculas orgánicas pueden darle varias características a la red a partir de sus enlaces covalentes, como pueden ser modificar las propiedades mecánicas,

tales como dureza, resistencia y rigidez; facilitar el procesamiento de películas y fibras, transparencia óptica, control de la porosidad, propiedades dieléctricas, conductividad térmica, efectos ópticos no lineales, compatibilidad biológica y actividad química, (International Workshop, Novak). Las propiedades de los materiales híbridos no sólo dependen de los materiales individuales sino también de las propiedades interfaciales, lo cual es muy importante al determinar las propiedades generales de estos materiales. Por ejemplo la combinación de una fibra frágil y quebradiza en una matriz quebradiza para

producir un material superior mucho más fuerte y resistente que los dos componentes por separado es mejor si se hace interaccionar la mezcla con agentes acoplantes que permitan la interacción entre las fases. Este sinergismo está gobernado por propiedades interfaciales y es obtenido por la combinación de mecanismos que tiendan a resquebrajar y a mantener aisladas pequeñas unidades y de esta manera transfieran y dispersen energía (ref 1 de Novak). Una aproximación a incrementar las interacciones interfaciales es no considerar la ordinaria zona interfacial difusa en materiales que muestren un alto grado de mezclado o interpenetración entre las dos diferentes fases. En una mezcla de soles híbridos con componentes orgánicos e inorgánicos, el grado de separación de fases puede variar pero el dominio de tamaño cae típicamente dentro de la escala de nanómetros, en algunos casos el dominio de tamaño queda reducido a un nivel tal que se obtiene verdaderas mezclas moleculares. Como un resultado de este mezclado íntimo, estos híbridos son frecuentemente altamente transparentes, una propiedad que resulta convenientemente adecuada para las aplicaciones más allá de los límites de la mezclas tradicionales.

TABLA No. 3
Aplicaciones de materiales híbridos

VIDRIOS INORGÁNICOS MODIFICADOS ↔ POLÍMEROS INORGÁNICOS MODIFICADOS	
Fibras de alta resistencia [44]	Resistencia [40]
Dispositivos de ondas acústicas [45]	Propiedades eléctricas [43]
Materiales ópticos no lineales [24,38]	Módulos [41]
Películas de alta dureza [46]	Membranas para separación de aceite [51]
Biosensores o bioreactores [54]	Películas resistentes a corrosión [42]
Fibras huecas [52]	Membranas para separación de gases [49,50,53]
Cerámicas biológicas [47,48]	Aplicaciones biomédicas y cosméticas [39]

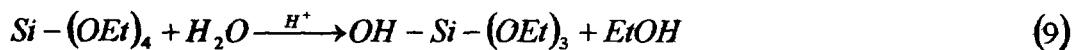
3.10 PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACION

Los soles en estudio para la presente investigación se prepararon a partir de mezclas de $\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) con alquilalcóxidos de silicio $\text{RSi}(\text{OR})_3$, siendo estos últimos $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (MTMS), $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (ETES), $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (MTES), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FTES), $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (IBTMS) y $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PTMS). Se varió el grupo alquilo (R) y el grupo alcoxi (OR), por lo que debido a las diferencias en las propiedades electrofílicas y estéricas, se espera poder obtener información sobre las reacciones de hidrólisis y condensación que se realizan durante la polimerización en un medio ácido.

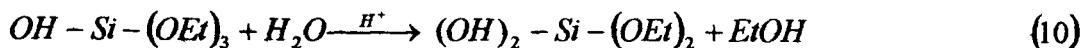
Tenemos entonces que las reacciones a realizarse serán las siguientes, para el sistema TEOS-MTMS.

HIDRÓLISIS:

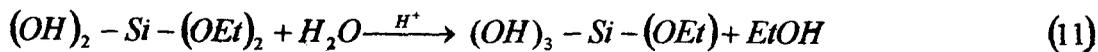
Primera hidrólisis del TEOS, formando la especie Q_1^0 :



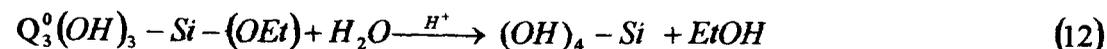
Segunda hidrólisis del TEOS, formando la especie Q_2^0



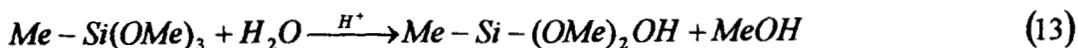
Tercera hidrólisis del TEOS, formando la especie Q_3^0



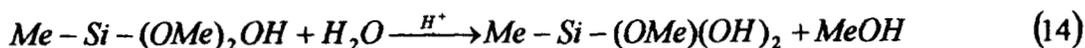
Cuarta hidrólisis del TEOS, formando la especie Q_4^0



Primera hidrólisis del alquilalcóxido, formación de T₁⁰

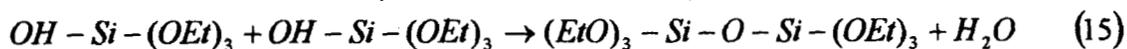


Segunda hidrólisis del alquilalcóxido, formación de T₂⁰

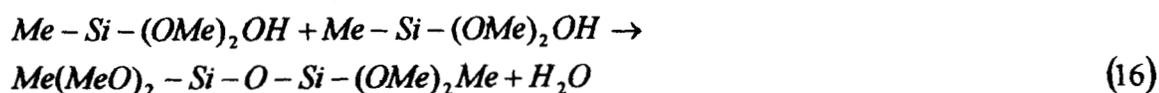


CONDENSACION:

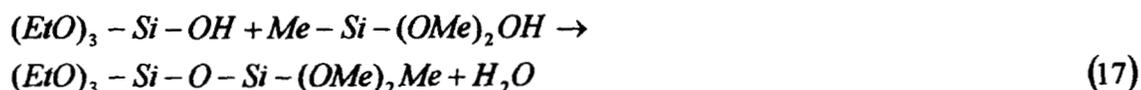
Autocondensación del TEOS, formación del dímero Q¹Q¹



Autocondensación del alquilalcóxido, formación del dímero T¹T¹



Condensación híbrida, formación del dímero T¹Q¹



Las reacciones que se efectúan en los otros sistemas, son las mismas, sólo cambia el alquilalcóxido.

El hecho de poder construir una red de óxido de silicio, en la cual una vez realizada la polimerización continúen los átomos de silicio enlazados covalentemente al grupo alquilo R, va a originar en los sólidos calcinados diferente porosidad al momento de poder ser oxidados y éstos enlaces sufran su ruptura ya sea por la misma oxidación o por calentamiento (600°C a 700°C aproximadamente).

La caracterización de las reacciones se realizó fundamentalmente con técnicas que nos permiten obtener información sobre las etapas iniciales de la reacción como son la espectroscopía RMN de ^{29}Si [11,55] y dispersión de rayos X a ángulos pequeños [56] pues si bien se ha logrado desarrollar una amplia variedad de técnicas para el estudio de las estructuras de los soles de silicio, los estudios correspondientes de soles híbridos de silicio son escasos [14], estos estudios van a proporcionar información sobre las reacciones en las etapas iniciales de la hidrólisis y condensación, de esta manera podremos comprobar si efectivamente las condiciones de reacción bajo las cuales se llevó a cabo esta investigación fueron las adecuadas, pues en un medio ácido con una cantidad limitada de agua debemos obtener oligómeros poco ramificados, con un valor de dimensión fractal cercano a 1.8 [57].

Otra variable que se manejó en los soles para esta investigación fue la concentración pues cada sistema se preparó en las concentraciones TEOS-R(Si-OR)₃ 95-5, 85-15 y 60-40, respectivamente para de esta manera tener un patrón de comparación amplio entre seis sistemas a tres concentraciones diferentes cada uno, preparados todos bajo las mismas condiciones. Las mezclas produjeron soles estables en algunos casos, pues la efectividad de la estrategia en la preparación de estas mezclas híbridas depende del grado de mezclado de los componentes, lo cual se consigue al lograr formar enlaces covalentes entre los precursores.

4.- INSTRUMENTACION

Tanto los soles frescos como los sólidos calcinados correspondientes se analizaron por espectroscopía de infrarrojo en un equipo Perkin Elmer serie FTIR en una región de 200-4000 cm^{-1} . Los soles frescos se analizaron colocando de 1 a 2 gotas de la muestra, con dos gotas de tetracloruro de carbono para disminuir las señales del etanol, entre dos pastillas de cloruro de sodio. Los sólidos calcinados se analizaron preparando una mezcla de bromuro de potasio seco con la muestra de sólido calcinado en una relación de 9-1 partes respectivamente, preparando una pastilla con los sólidos.

Para la espectroscopia RMN de ^{29}Si , los soles fueron analizados recién preparados en un equipo de RMN de ^{29}Si BRUKER AVANCE DMX 500, en un intervalo de desplazamiento químico de 40 a -110 ppm. La referencia fue tetrametilsilano (TMS) y el disolvente fue cloroformo deuterado (CDCl_3). Se usó triacetilacetato de cromo 15.7 mM, como agente de relajación paramagnética y se usó la secuencia de pulso DEPT para suprimir el silicio en el tubo. La frecuencia de resonancia del silicio fue 99.3617 MHz. Las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente (293 K). Las señales de resonancia se obtuvieron a 5 min., 3 y 20 horas de la polimerización. La deconvolución de las especies se realizó con el programa del equipo.

El estudio por dispersión de rayos X a ángulos pequeños se realizó en una cámara Kratky marca Siemens la cual tiene acoplado un tubo de cobre como ánodo. Se emplearon filtros de níquel para hacer una selección de longitud de onda adecuada la cual fue comparada en una banda angosta alrededor de una línea de $\text{CuK}\alpha$. Las curvas de los pequeños ángulos de rayos X fueron registradas con un contador proporcional de posición. Los datos fueron analizados como sugiere O. Glatter [58,59] con el programa ITP.

El estudio por difracción de rayos X se realizó en un difractómetro D500 marca Siemens con longitud de onda de cobre, monocromador de haz secundario y sistema computarizado. La lectura de las áreas específicas se hizo por adsorción y desorción de nitrógeno a una temperatura de 150°C en un instrumento volumétrico Quantachrome Autosorb Automated

Gas Sorption System de Quantachrome Corporation, tal como ha sido descrito por Lippens [60].

Los análisis termogravimétrico y térmico diferencial se realizaron en un equipo Simultaneous Thermal Analysis STA 409 EP NETZSCH.

5.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 PREPARACION DE SOLES.

Los soles se hidrolizaron en algunos casos en una sola etapa, y en otros casos en dos etapas sucesivas, con el fin de que el precursor más lento de hidrolizar, TEOS, sufra una hidrólisis por anticipado, y así evitar microheterogeneidades en la red, debido a la autocondensación de los precursores. En la primera etapa se preparó un “sol madre”, mezclando bajo agitación constante, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O desionizada, agregada por goteo, y HCl , 1N como catalizador, en una relación molar de 1.0:3.0:1.0:7X10⁻⁴ respectivamente. Esta cantidad de agua inicial equivale a una cuarta parte de la relación estequiométrica que se requiere para la hidrólisis completa de TEOS para obtener ácido monosilícico [$\text{Si}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]. La mezcla se calentó a 60°C durante 90 min.[37].

En los caso en que se realizó una segunda hidrólisis, se agregó al sol madre una cantidad adicional de agua y ácido clorhídrico 0.07 N, para tener una relación final de 1.00:3.00:5.11:0.06; a este sol se le denominó sol A2 [37].

Los soles se prepararon, como ya se ha descrito anteriormente, partir de mezclas de $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) con alquilalcóxidos de silicio $\text{RSi}(\text{OR})_3$, siendo estos últimos $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (MTMS), $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (ETES), $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (MTES), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FTES), $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (IBTMS) y $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PTMS). Se varió el grupo alquilo (R) y el grupo alcóxido (OR). Los soles se prepararon en las relaciones en porcentaje mol TEOS- $\text{RSi}(\text{OR})_3$: 95-5, 85-15 y 60-40, para cada uno de los alquilalcóxidos, de acuerdo a la tabla No. 4.

Los reactivos utilizados MTMS, FTES y TEOS están etiquetados con 98 % de pureza, MTES con 99 % de pureza; de la marca Aldrich. PTMS y ETES con una pureza mayor del 97%, IBTMS con una pureza del 95% de la marca Fluka. Alcohol etílico anhidro con una pureza del 99.9% y ácido clorhídrico al 37.3 % de la marca J.T. Baker.

TABLA No.4
Relaciones molares TEOS-RSi(OR)₃

SISTEMA	TEOS-RSi(OR) ₃		
COMPOSICION MOLAR	95-5	85-15	60-40
TEOS (moles)	6.8×10^{-2}	6.09×10^{-2}	4.3×10^{-2}
RSi(OR) ₃ (moles)	3.7×10^{-3}	1.08×10^{-2}	2.9×10^{-2}

El siguiente procedimiento ejemplifica la preparación del sol TEOS-MTES en la composición 95-5.

Preparación de un sol híbrido a partir de un sol madre (sol con una sola hidrólisis)

A) Preparación del sol madre.

- 1) Transferir 122 mL de etanol a un matraz de 500 mL y agitar.
- 2) Agregar 122 mL de TEOS, sin dejar de agitar.
- 3) Agregar por goteo 9.74 mL de agua desionizada, continuar la agitación.
- 4) Gotear 0.4 mL de solución 1N de ácido clorhídrico y agitar.
- 5) Calentar a 60°C 6) Enfriar a temperatura ambiente.
durante 90 minutos, con agitación.
- 7) Transferir a un frasco limpio y seco, cerrado perfectamente. Mantenerlo a -20°C.

B) Preparación de un sol híbrido.

- 1) Disolver 0.75 mL de MTES en 10 mL de etanol.
- 2) Transferir 31.6 mL de sol madre a un vaso de precipitados y agregar la mezcla de etanol con MTES.

- 3) Medir el pH de la mezcla resultante.
- 4) Transferir la mezcla a un frasco limpio y seco y cerrarlo perfectamente.
- 5) Mantener los soles a temperatura ambiente durante su envejecimiento
- 6 Inspeccionar periódicamente los soles para observar su grado de fluidez.

Preparación de un sol híbrido con doble hidrólisis.

A) Preparación de sol A2

- 1) Transferir 31.6 mL de sol madre a un vaso de precipitado, agitar.
- 2) Agregar 1.26 mL de agua desionizada.
- 3) Agregar 3.8 mL de ácido clorhídrico 0.07 N.
- 4) Agitar durante 15 minutos.

B) Preparación de un sol híbrido

1. Disolver en 10 mL de etanol, 0.75 mL de MTES.
2. Agregar lentamente y con agitación la mezcla de etanol y MTES al sol A2. Agitar durante 15 minutos.
3. Medir el pH de la solución resultante.
4. Transferir la mezcla a un frasco limpio y seco y mantener a temperatura ambiente durante el proceso de envejecimiento.
5. Inspeccionar periódicamente los soles para observar su grado de fluidez.

5.2 SECADO DE LOS GELES.

Una vez que se obtuvo el gel a partir del sol, se dejó evaporar el solvente a presión atmosférica, posteriormente los geles se molieron en un mortero de ágata y los polvos se secaron en la estufa a 100°C y un vacío de -10 a -15 psia. Un segundo secado se efectuó en la estufa a presión atmosférica, permitiendo incrementos en la temperatura de 11° C/min hasta llegar a 200° C, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante 24 horas.

5.3 CALCINADO DE XEROGELLES.

Los xerogeles secados a 200° C, se calcinaron en la estufa a 600°C y a 900°C, en ambos casos se alcanzó la temperatura final a una velocidad de 11° C/min. y ésta se mantuvo durante 24 horas.

5.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO:

Los espectros FTIR se obtuvieron en una región de 200–4000 cm^{-1} , para poder observar los cambios que ocurren durante la polimerización. Los espectros de los soles se obtuvieron en forma periódica; desde su preparación, hasta un tiempo cercano a su punto de gelación. Los espectros se realizaron colocando una o dos gotas del sol entre dos pastillas de cloruro de sodio, exponiéndolo posteriormente al láser.

Los espectros de los sólidos calcinados se obtuvieron calentando previamente las muestras en la estufa a 100°C para evitar las bandas de las vibraciones de los enlaces O-H. Se preparó una mezcla de KBr-muestra calcinada en una relación en peso de 9-1 partes respectivamente, preparando una pastilla en una prensa a 5 ton de presión.

5.5 ESPECTROSCOPIA RMN DE ^{29}Si .

Para la determinación de los espectros RMN de ^{29}Si , los soles se prepararon de la siguiente manera:

Se mezcló TEOS con etanol, agua y ácido clorhídrico 1N en una relación molar de 1.0:0.95:1.0:7X10⁻⁴, respectivamente bajo agitación constante y a temperatura ambiente. Una vez realizada la incorporación se agregó el alquilalcóxido directamente. La concentración molar de estas mezclas fue la máxima permisible, con el fin de favorecer las reacciones efectuadas y poder obtener el espectro correspondiente. Las mezclas se colocaron en un tubo de cuarzo de 12 mm. de diámetro, de paredes delgadas al cual se le agregó cloroformo deuterado (CDCl_3) y triacetilacetato de cromo (Cr 2,4 pentanodiona) como relajante paramagnético. Tan pronto como el sol estuvo preparado, se procedió a tomar la lectura de cada espectro a diferentes tiempos en un intervalo máximo de 25 horas.

5.6 DETERMINACION DE SAXS

Para realizar esta determinación los soles se prepararon en la relación molar TEOS-ALQUILALCOXIDO 95-5 para poder obtener la mejor lectura de dispersión. La determinación de rayos X a ángulos pequeños ha demostrado ser una técnica adecuada para determinar la estructura de los geles de silicio y estimar los cambios durante el proceso de gelación. A partir de este resultado es posible obtener el radio de giro (R_0) y la dimensión fractal (d_f) para los sistemas en estudio.

La teoría de la dispersión de rayos X a ángulos pequeños ha sido trabajada en detalle por Guinier [61] que muestra que para sistemas diluïdos la intensidad de luz dispersada $I(h)$ es proporcional al cuadrado del factor de estructura $F(h)$. Como una primera aproximación.

$$F^2(h) = n^2 \exp\left(\frac{-h^2 R_0^2}{3}\right) \quad (18)$$

donde:

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (19)$$

siendo:

θ el ángulo de dispersión

λ la longitud de onda del rayo X

R_0 el radio de giro

n el número total de electrones en la partícula

Este postulado se cumple a ángulos pequeños. A ángulos mayores la curva de dispersión obedece la ley:

$$I(h) = Ah^{-d} \quad (20)$$

donde :

d es la dimensión fractal

d y R_0 son usadas para caracterizar las muestras.

I es la intensidad de la luz dispersada.

En este trabajo el valor de la dimensión fractal, se obtuvo a partir de la pendiente de la recta al graficar $\ln I$ contra $\ln \theta/\lambda$ [57], de acuerdo a los resultados de SAXS en las figuras 21 y 22.

5.7 DIFRACCION DE RAYOS X

Cuando los estudios de difracción de rayos X, permiten obtener bandas anchas, sin los picos característicos que son obtenidos ordinariamente con cristales microscópicos, decimos que hemos obtenido un material amorfo.

5.8 DETERMINACION DE AREAS ESPECIFICAS.

Las áreas específicas de determinaron colocando una muestra de los xerogels de los sistemas TEOS-MTES, TEOS-MTMS en las relaciones en por ciento mol 95-5, 85-15 y 60-49 y TEOS-FTES en las relaciones en por ciento mol 95-5 y 85-15, previamente secados durante 24 horas, de masa conocida en una celda estándar de cuarzo, la cual se desgasifica a 150°C, luego sufre una adsorción y desorción con nitrógeno y por conductividad térmica da una señal en la concentración de nitrógeno mantenido sobre la superficie.

5.9 DETERMINACION DE TGA Y DTA.

Se colocaron aproximadamente 200 mg de los xerogels de los sistemas TEOS-MTES, TEOS-MTMS en las relaciones en por ciento mol 95-5, 85-15 y 60-49 y TEOS-FTES en las relaciones en por ciento mol 95-5 y 85-15, en un matraz de alúmina, se permitió al equipo incrementar la temperatura hasta 1000 °C a una velocidad de 10°C/minuto en el aire y se determinaron las pérdidas de peso de acuerdo al programa de cómputo correspondiente.

6.- RESULTADOS

6.1 HOMOGENEIDAD EN LOS SOLES

Todos los soles fueron transparentes y presentaron miscibilidad a nivel macroscópico; formaron soluciones homogéneas y transparentes a excepción del sistema TEOS-FTES donde el sistema de la composición 60-40 se precipitó.

6.2 TIEMPO DE GELACION

Los tiempos de gelación para los sistemas estudiados han sido muy largos, los soles que gelaron fueron los que se sometieron una doble hidrólisis; y fueron los preparados a partir de un sol A2. Son los sistemas TEOS-MTES, TEOS-MTMS, TEOS-FTES, TEOS-ETES y TEOS-PTMS, en las composiciones en porcentaje mol mostradas en la tabla No. 5. Los sistemas TEOS-ETES, TEOS-PTMS sólo gelaron en la composición 95-5; el sistema TEOS-IBTMS no ha gelado inclusive los preparados a partir de sol A2.

TABLA No. 5

**TIEMPO DE GELACION EN DIAS A TEMPERATURA AMBIENTE PARA
SOLES PREPARADOS A PARTIR DE SOL A2.**

SISTEMA	TIEMPO DE GELACION (DIAS)		
	95-5	85-15	60-40
COMPOSICION	95-5	85-15	60-40
TEOS-MTMS	149	294	527
TEOS-MTES	133	257	363
TEOS-PHTES	131	254	Precipitada
TEOS-ETES	169	Sin gelar	Sin gelar
TEOS-PTMS	178	Sin gelar	Sin gelar

6.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (FTIR)

Las señales obtenidas y sus respectivas asignaciones, para los diferentes sistemas se encuentran reportadas en las tablas No. 6-11. Los espectros obtenidos fueron característicos de una matriz de silicio hidroxilada [1] manifestando diferentes conjuntos de grupos orgánicos característicos, (figuras 1 a 7), cuyas asignaciones correspondientes y sus referencias se encuentran en dichas tablas.

A continuación se presentan detalladamente las bandas observadas en los espectros de los soles. A menos que se indique lo contrario, todos los soles presentan tales señales.

Una banda en el intervalo de 3491 cm^{-1} a 3180 cm^{-1} , característica de alargamiento de grupos OH provenientes de moléculas de alcohol enlazados por medio de enlaces intermoleculares formando ya sea ciclos o especies poliméricas lineales como dímeros, trímeros, tetrámeros y polímeros (--O-H---O-H---O-H--).

Dos bandas, una en el intervalo de 2979 a 2974 cm^{-1} , correspondiente al alargamiento simétrico y otra en el intervalo de 2894 a 2886 cm^{-1} correspondiente al alargamiento asimétrico, ambas de los grupos C-H. Estas bandas disminuyen en los sólidos calcinados, debido a la eliminación de los grupos alquilo durante la combustión.

La banda de la región de 1950 a 1923 cm^{-1} , se asigna a una combinación de sobretono de SiO. Esta banda aparece en los soles recién preparados, lo cual nos indica que la condensación inicia desde las primeras etapas de la polimerización, estas señales desaparecen en los sólidos calcinados, por lo cual se puede pensar que es una especie en transición.

La banda de la región de 1655 a 1636 cm^{-1} es más fuerte en los soles sometidos a doble hidrólisis, figuras (1 y 2). Su intensidad aumenta con el envejecimiento y permanece en los sólidos calcinados con una intensidad media y se asigna a sobretono de grupos Si-O.

La banda de la región de 1456 a 1417 cm^{-1} Se asigna a una deformación de grupos CH_2 ,

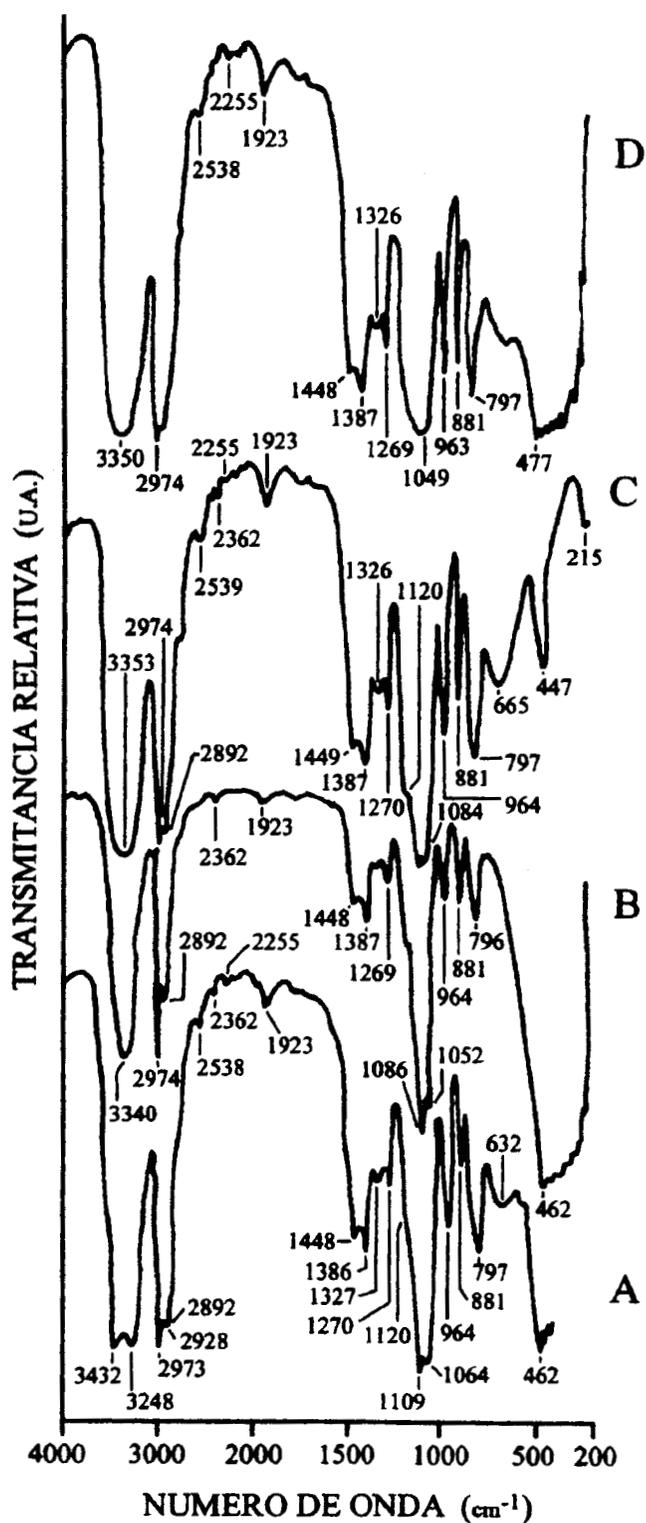


Figura No. 1.- Espectro FTIR de soles preparados a partir de sol madre del sistema TEOS 60 - MTMS 40 a diferentes tiempos de envejecimiento en días: A) 11, B) 46, C) 96, D) 131. Las bandas de los grupos que se observan en este sistema fueron características para todos los sistemas estudiados.

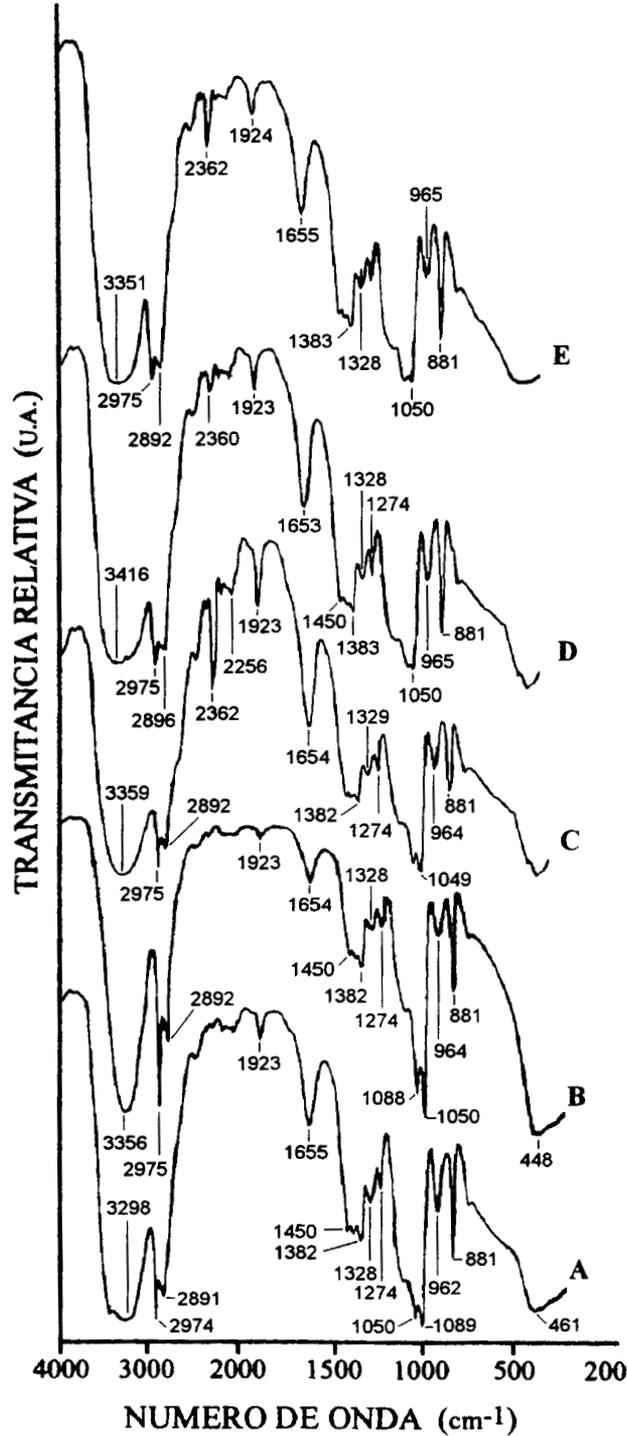


Figura No. 3.- Espectro FTIR de soles preparados a partir de sol A2 del sistema TEOS 85 – MTES 15 a diferentes tiempos de envejecimiento en días: A) 11, B) 46, C) 96, D) 131, E) 223. Las bandas de los grupos que se observan en este sistema fueron características para todos los sistemas estudiados.

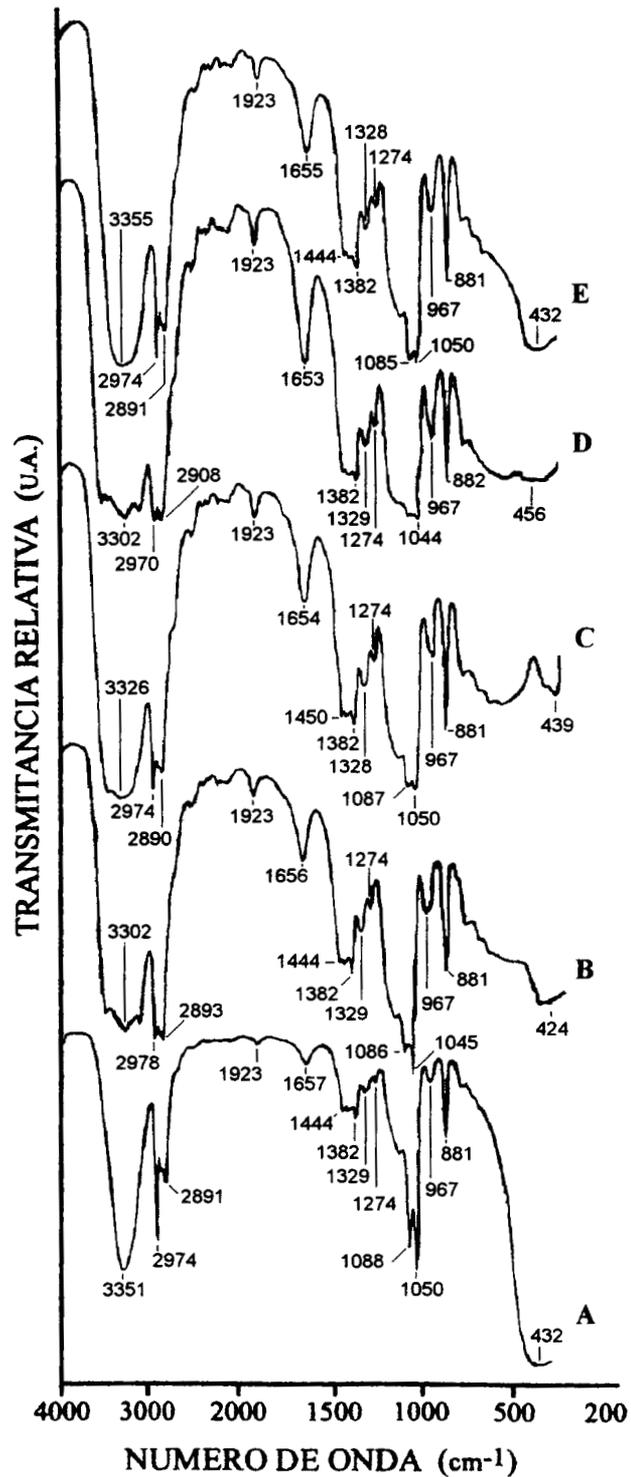


Figura No. 4.- Espectro FTIR de soles preparados a partir de sol A2 del sistema TEOS 85 – FTES 15 a diferentes tiempos de envejecimiento en días: A) 132, B) 165, C) 217, D) 251, E) 255. Las bandas de los grupos que se observan en este sistema fueron características para todos los sistemas estudiados.

TABLA No 6

Asignaciones para las frecuencias de las bandas de infrarrojo, del sistema TEOS-MTMS.

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)		ASIGNACIÓN
Sol	Sólido calcinado a 900°C	
3432-3233	3432-3233	Grupos OH [1,62,64]
2974		Alargamiento asimétrico de grupos C-H [1,62]
2892-2886		Alargamiento simétrico de grupos C-H [1,62]
1950-1923		Combinación Si-O [2]
1655-1648		Señal débil de sobretono de Si-O [63]
1456-1448		Deformación de CH ₂ [1,2]
1389-1368		Flexión grupos C-H [63]
1275-1274		Alargamiento simétrico de CH ₃ en Si-CH ₃ [62,64]
1190		Si-O-CH ₃ balanceándose [66]
1109-1120	1073	Tensión intensa de SiO [64,65]
1089-1080	1073	Tensión de SiO en Si-O-Si lineal [64,65]
969-954		Alargamiento asim Si-O en Si-OEt [64,65]
881-880		Tensión de Si-C en Si-C [64]
798-794	810	- (-Si-O) _n [1, 62]
	558	Anillo siloxano de cuatro miembros[1]
462-431		O-Si-O [1]

TABLA No. 7

Asignaciones para las frecuencias de las bandas de infrarrojo del sistema TEOS-MTES.

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)		ASIGNACIÓN
Sol	Sólido calcinado a 900°C	
3491-3180	3499-3448	Grupos OH [1,62,64]
2974-2919		Alargamiento asimétrico de grupos C-H [1,62]
2894-2890		Alargamiento simétrico de grupos C-H [1,62]
1950-1923		Combinación Si-O, sobretono [2]
1655-1636		Señales débiles (sobretono) de Si-O [63]
1456-1418		Deformación de CH ₂ [1,2]
1392-1380		Flexión grupos C-H [63]
1275-1272		Alargamiento de CH ₃ en SiCH ₃ [62,64]
1150		Si-O-CH ₃ balanceándose [66]
1085	1076-1073	Tensión de Si-O en Si-O-Si lineal [64,65]
969-968		Alargamiento asimétrico de Si-O en Si-OEt [64,65]
886-880		Tensión de Si-C en Si-C [64]
799-791	804-793	(-Si-O) _n [1,62]
	449	Deformación de anillo siloxano de cuatro miembros [1]
477-428	448-432	O-Si-O [1]

TABLA No. 8

Asignaciones para las frecuencias de las bandas de infrarrojo del sistema TEOS-FTES.

Número de onda		Asignación
Sol	Sólido calcinado a 900°C	
3404-2892		Grupos OH [1,62,48]
2978-2973		Alargamiento simétrico de grupos C-H [1,64]
2894-2890		Alargamiento antisimétrico de grupos C-H [1,64]
1977-1923		Combinación/overtone Si-O [2]
1451-1444		Anillo en alargamiento Si-PH [1,62]
1392-1382		Flexión de grupos C-H [63]
1297-1274		Deformación de C-H [1]
1109-1044	1074-1069	Si-C del anillo en alargamiento; Si-O en tensión [62,64]
970-963		Alargamiento de Si-O en Si-OEt [64]
881-880		Tensión de Si-C en Si-C [64]
803-792	798-793	-(Si-O) _n [1, 62]
740-739		C-H del anillo oscilando [1,62]
699-630		Anillo del fenilo en flexión [1,62]
609-572		Deformación de anillo siloxano de cuatro miembros [1]
493-422	478-442	O-Si-O [1]

TABLA No. 9

Asignaciones para las frecuencias de las bandas de infrarrojo en el sol del sistema TEOS-ETES

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACION
Sol	
3491-3180	Grupos OH [1,62,64]
2974-2919	Alargamiento asimétrico de grupos C-H [1,62]
2894-2890	Alargamiento simétrico de grupos C-H [1,62]
1655-1636	Señales débiles (sobretono) de Si-O [63]
1456-1418	Deformación de CH ₂ [1]
1392-1380	Flexión grupos C-H [63]
1275-1272	Deformación de C-H [1]
1150	Tensión intensa SiO [64,65]
1085	Tensión SiO en Si-O-Si lineal [64,65]
969-968	Alargamiento asimétrico Si-O en Si-OEt [64,65]
886-880	Tensión de Si-C en Si-C [64]
799-791	-(-O-Si-) _n [1, 62]
477-428	O-Si-O [1]

TABLA No. 10

Asignaciones para las frecuencias de las bandas de infrarrojo en el sol del sistema TEOS-PTMS.

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACION
Sol	
3491-3180	Grupos OH [1,62,64]
2974-2919	Alargamiento asimétrico de grupos C-H [1,62]
2894-2890	Alargamiento simétrico de grupos C-H [1,62]
1655-1636	Señales débiles (sobretono) de Si-O [63]
1456-1418	Deformación de CH ₂ [1]
1392-1380	Flexión grupos C-H [63]
1275-1272	Deformación de C-H [1]
1150	Tensión intensa SiO [64,65]
1085	Tensión SiO en Si-O-Si lineal [64,65]
969-968	Alargamiento asimétrico Si-O en Si-OEt [64,65]
886-880	Tensión de Si-C en Si-C [64]
799-791	-(-O-Si) _n [1, 62]
477-428	O-Si-O [1]

TABLA No. 11

Asignaciones para las frecuencias de las bandas de infrarrojo en el sol del sistema TEOS-IBTMS.

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACION
Sol	
3491-3180	Grupos OH [1,62,64]
2974-2919	Alargamiento asimétrico de grupos C-H [1,62]
2894-2890	Alargamiento simétrico de grupos C-H [1,62]
1655-1636	Señales débiles (sobretono) de Si-O [63]
1456-1418	Deformación de CH ₂ [1]
1392-1380	Flexión grupos C-H [63]
1275-1272	Deformación de C-H [1]
1150	Tensión intensa SiO [64,65]
1085	Tensión SiO en Si-O-Si lineal [64,65]
969-968	Alargamiento asimétrico Si-O en Si-OEt [64,65]
886-880	Tensión de Si-C en Si-C [64]
799-791	-(-O-Si) _n [1, 62]
477-428	O-Si-O [1]

En la región de 1392 a 1368 cm^{-1} localizamos la banda asignada a flexiones de grupos C-H y no se detectan en el sólido calcinado, por lo que también se eliminan durante la combustión.

En la región de 1275 a 1269 cm^{-1} se localizó una banda débil, que aumenta con la concentración y disminuye su intensidad en los sólidos calcinados. Se asigna a una deformación de C-H en plano. En los sistemas TEOS-MTMS y TEOS-MTES se asignó a la vibración de alargamiento del grupo Si-CH₃. La disminución de esta señal en los sólidos calcinados nos indica la eliminación de los grupos alquilo y fenilo durante la combustión.

En la región ~ de 1120 cm^{-1} aparece un hombro muy débil en los sistemas TEOS-MTMS, y se asigna a balanceo de grupos Si-O-CH₃, y en los otros sistemas a alargamiento del enlace Si-C.

En la región de 1109 a 1050 cm^{-1} se localiza una banda muy fuerte asignada al alargamiento simétrico de la molécula Si-O-Si. Esto nos indica que ocurre la condensación; la banda aparece siempre muy fuerte, incluyendo en los sólidos calcinados. Aunque es una banda que aparece en el espectro del EtOH, su presencia en los sólidos calcinados como una banda muy fuerte en todos los casos, nos indica que corresponde a la vibración de los enlaces Si-O-Si.

De 970 a 944 cm^{-1} se localiza, incluyendo los sólidos calcinados a 200°C, una banda que varía de mediana a débil, asignada al alargamiento de grupos silanol (SiOH) y ya no aparece en los sólidos calcinados a mayor temperatura.

La señal de la región de 881 a 880 cm^{-1} aparece únicamente en los soles y se asigna a una deformación de grupos CH₃ o CH₂ en el etanol, por lo que durante el calentamiento desaparece.

La banda de 803 a 772 cm^{-1} asignada a la vibración de grupos (Si-O)_n aparece bien definida en los sistemas sometidos a una sola hidrólisis y aparece como un hombro en los

soles preparados con sol A2. Esta banda persiste aún en los sólidos calcinados a 900°C. (figuras 5 y 6).

En el intervalo de 665 a 603 cm^{-1} , aparece de manera irregular una señal débil en los soles y desaparece en los sólidos calcinados. Sólo se asignó para el sistema TEOS-PHTES como anillo bencénico en flexión.

En las etapas finales de gelación de los soles aparece una banda en el intervalo de 572 a 558 cm^{-1} , asignada a una deformación del anillo siloxano de cuatro miembros.

Por último la señal de 478 a 415 aparece en todos los soles y sólidos calcinados y se asigna a grupos Si-O-Si, éstas terminan por ser muy fuertes para todos los soles y sólidos calcinados.

Los espectros evolucionan de manera muy similar. Las bandas más fuertes localizadas para todos los sistemas fueron las que corresponden a las vibraciones de los grupos OH (3491-3180) cm^{-1} , Si-O-Si (1190-1044) cm^{-1} y O-Si-O (477-428) cm^{-1} .

Las señales de las bandas de 1097 cm^{-1} , 799 cm^{-1} y 462 son señales fuertes que constituyen un indicio de la condensación en los soles. Estas se presentan desde el inicio de la polimerización y las dos últimas persisten en los sólidos calcinados a 900°C (figuras 5 y 6). Por lo que la condensación se produjo desde los momentos iniciales de la reacción.

Los grupos eliminados durante el calentamiento y la combustión de los geles y sólidos calcinados son fundamentalmente los grupos alquilo, pues las señales que se ven disminuidas o eliminadas son: grupos OH (3432-3233) cm^{-1} , los correspondientes a; alargamientos simétrico y asimétrico de grupos C-H (2974 a 2874) cm^{-1} ; deformaciones de grupos C-H (1456 a 1417) cm^{-1} ; grupos CH_3 y C-H de (1275 a 1269) cm^{-1} y grupos silanoles de la región de 970 a 954 cm^{-1} .

A partir de la espectroscopía infrarrojo no fue posible determinar los cambio en las etapas iniciales de la polimerización, pero se pudo observar que desde etapas iniciales los espectros ya muestran señales de condensación como Si-O; Si-O-Si.

Es necesario señalar que no se presentan las bandas de los sólidos calcinados de los sistemas TEOS-ETES, TEOS-PTMS y TEOS-IBTMS, porque éstos no han polimerizado totalmente a la fecha.

ESPECTROSCOPIA FTIR DE SOLIDOS CALCINADOS.

Los espectros de los sólidos calcinados a 600°C y 900°C presentan un número de bandas mínimo comparado con los espectros de los soles, se puede observar en las figuras 5 y 6 que las única bandas presentes en éstos son: la de 3428 a 3445 cm^{-1} correspondiente a los grupos $(-\text{OH})_n$, las bandas de 1085 a 1097 cm^{-1} , la banda de 804 a 799 cm^{-1} y la banda de 449 a 400 cm^{-1} , ésto es, las que conforman la matriz de silicio.

Se puede observar en la figura 5 que en los espectros de los sólidos calcinados a 200°C se presentan las mismas bandas que aparecen los espectros de los sólidos calcinados a 600°C y 900°C; pero con la diferencia de que también se observa la banda de 1650 cm^{-1} correspondiente a la señal de sobretono de SiO.

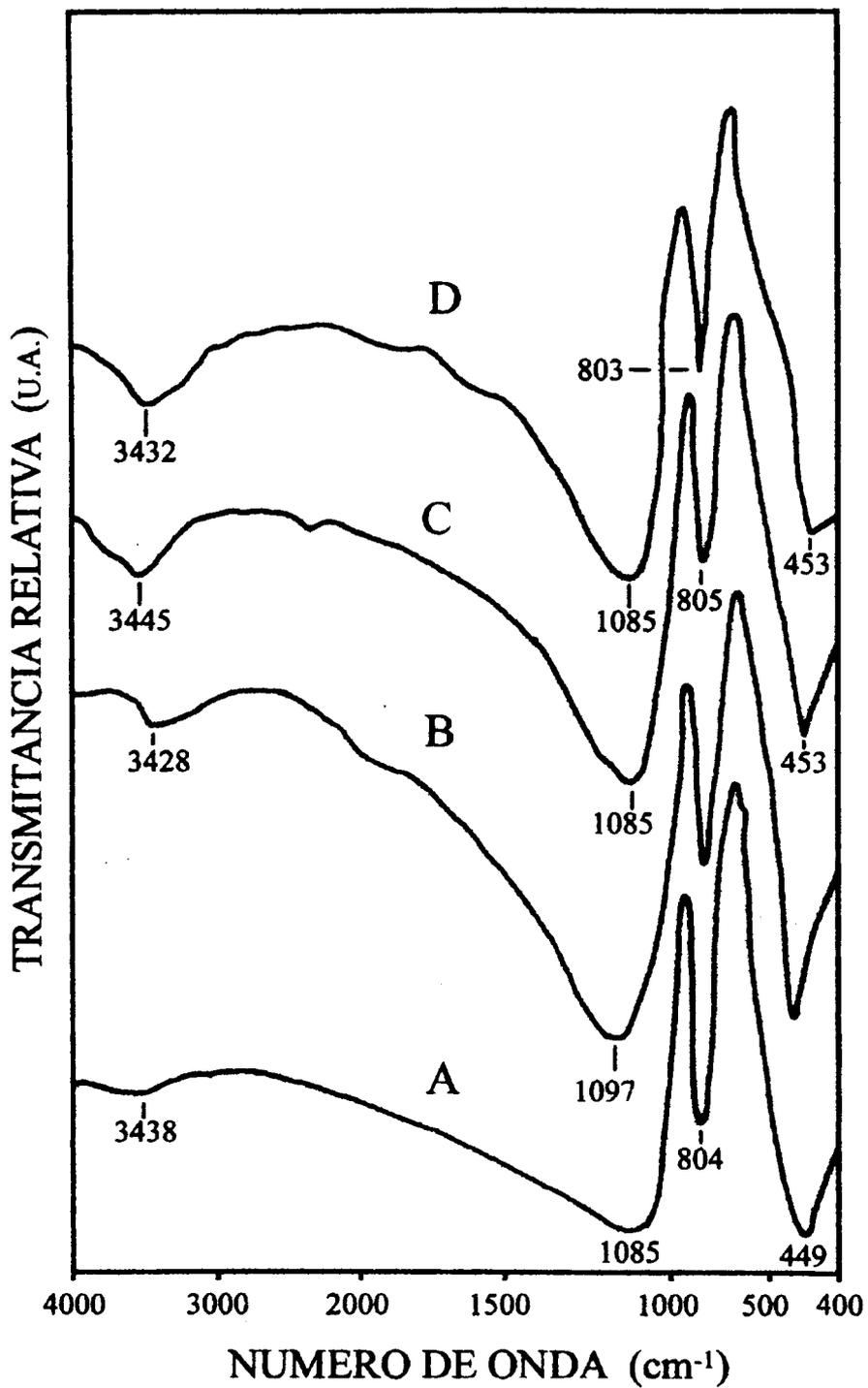


Figura No. 5.- Espectro FTIR para sólidos calcinados a 900°C para los sistemas:
 A) TEOS 95 – MTES 5; B) TEOS 85 – MTES 15; C) TEOS 60 – MTES 40; D) TEOS 95 – MTMS 5.

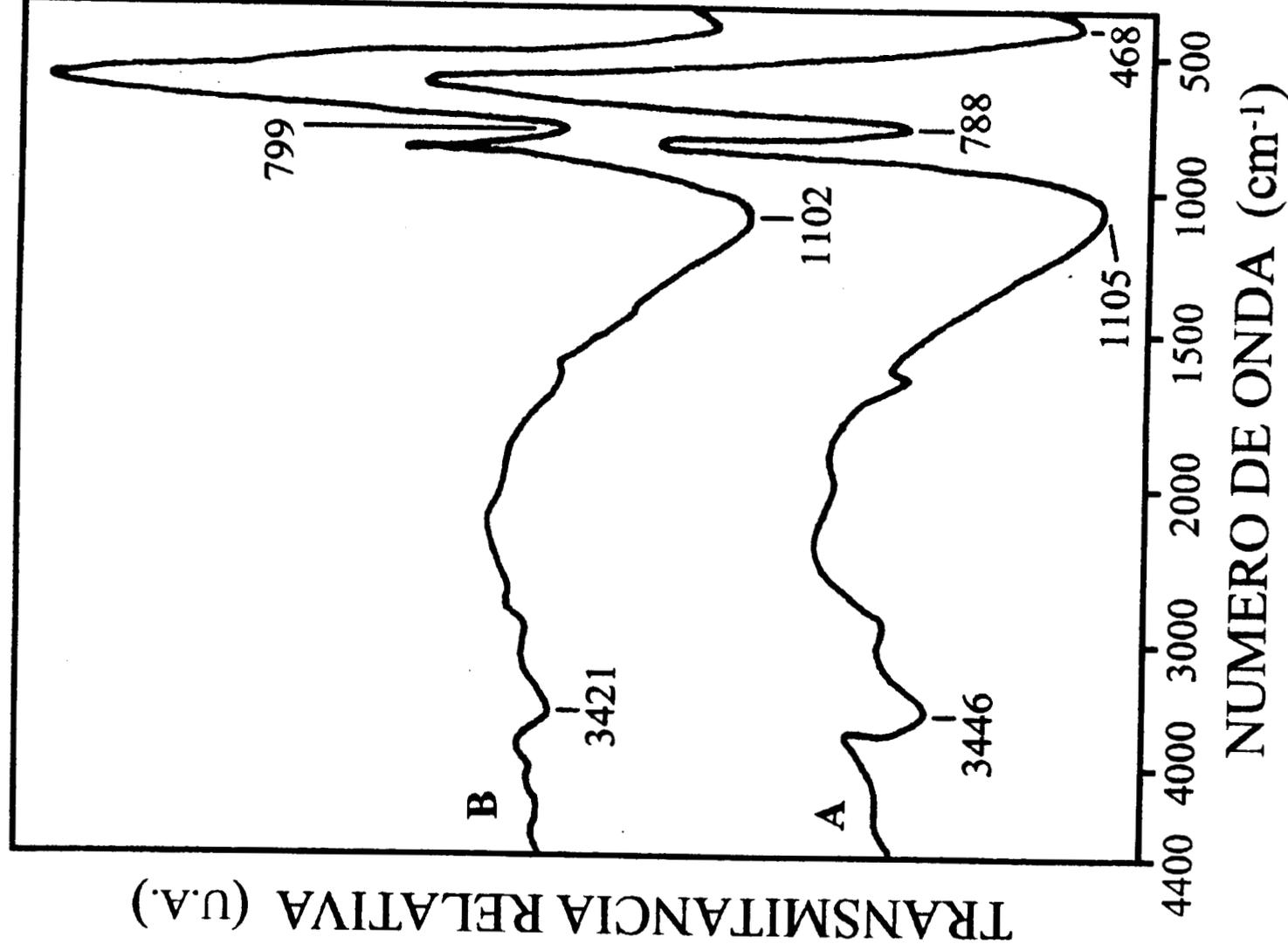


Figura No. 6.- Espectro FTIR para sólidos calcinados a 900°C para los sistemas:
 A) TEOS 95 - FTES 5; B) TEOS 85 - FTES 15. Se observan las mismas bandas que en la figura 5.

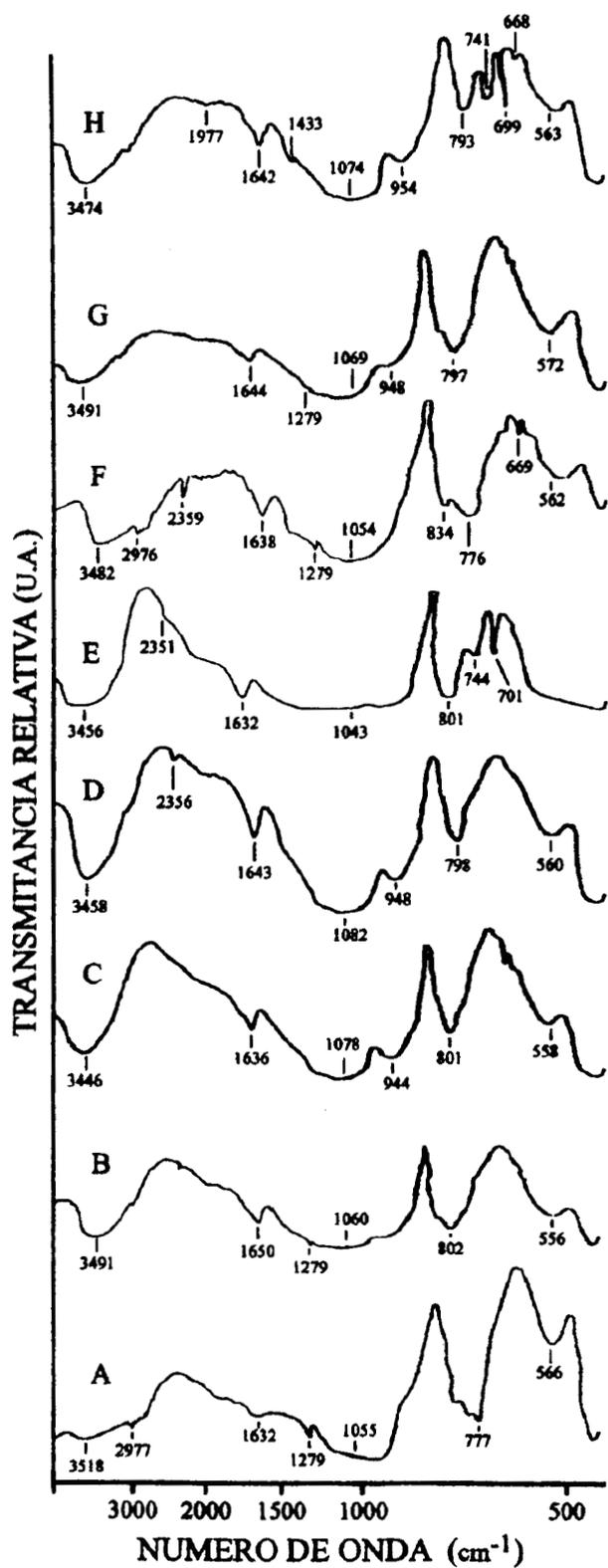


Figura No. 7.- Sólidos calcinados a 200°C: A) TEOS 95 – MTMS 5; B) TEOS 85 – MTMS 15; C) TEOS 60 – MTMS 40; D) TEOS 95 – MTES 5; E) TEOS 85 – MTES 15; F) TEOS 60 – MTES 40; G) TEOS 95 – FTES 40; H) TEOS 85 – FTES 15.

6.4 ESPECTROSCOPIA RMN DE ^{29}Si .

La espectroscopía RMN de ^{29}Si ha demostrado ser una poderosa herramienta para investigar los procesos de hidrólisis y condensación de organoalcoxisilanos. Los procesos de policondensación son de suma importancia en los procesos de cohidrólisis, ya que las estructuras de los oligómeros se conservan en los productos finales. En aquellos casos en que la copolimerización no es la reacción dominante durante los procesos de policondensación inicial ocurre la segregación (separación de fases).

Para identificar los productos de la hidrólisis y condensación de TEOS con los diferentes alquialcoxisilanos se utilizará la nomenclatura reportada en la literatura [3]; R corresponde al grupo alquilo del alquilalcóxido, siendo éste entonces RTMS o RTES. Los átomos de silicio del TEOS estarán representados por Q^n_m mientras que los átomos de silicio del alquilalcóxido están representados por T^n_m , donde n representa el número de enlaces $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ al que se encuentra unido un átomo de silicio tomado como referencia, y m el número de grupos silanol (SiOH) a los que se encuentra unido dicho átomo de silicio.

Las siguientes ecuaciones representan las reacciones más simples de condensación entre dos especies monoméricas de silicio hidroxilado para formar un dímero:



Donde $T^1 T^1$ representa el dímero formado por la condensación de dos especies T_1^0 , de la misma manera $Q^1 Q^1$ representa la condensación de dos especies Q_1^0 y $T^1 Q^1$ representa la condensación híbrida de T_1^0 y Q_1^0 .

La tabla No. 12 muestra el tiempo en que se obtuvieron los espectros para los diferentes sistemas. El criterio del tiempo se tomó en base a lo reportado por Raman [67] quien encontró que la distribución de las especies hidrolizadas y condensadas T, Q y TQ alcanzan

un estado de equilibrio después de un período de 25 horas aproximadamente, a temperatura ambiente.

TABLA No 12

Tiempo en horas para las señales de ^{29}Si RMN

SISTEMA	TIEMPO (MINUTOS)	TIEMPO (HORAS)	
TEOS-MTES			
95-5	5	---	25
85-15	5	---	25
60-40	5	3	25
TEOS-ETES			
95-5	5	3	25
85-15	5	3	25
60-40	5	3	25
TEOS-FTES			
95-5	5	3	25
85-15	5	3	25
40-60	5	3	25
TEOS -MTMS			
95-5	5	-----	25
85-15	5	3	25
60-40	5	-----	25
TEOS-PTMS			
95-5	5	3	25
85-15	5	3	25
60-40	5	3	25
TEOS-IBTMS			
95-5	5	3	25
85-15	5	3	25
60-40	5	3	25

Los espectros obtenidos para los sistemas TEOS-FTES, TEOS-ETES y TEOS-MTES muestran que los alquilalcóxidos de silicio polimerizan siguiendo un patrón de resonancias que resultó característico para estos tres sistemas, en el caso de los tres alquilalcóxidos restantes PTMS, MTMS e IBTMS este patrón de resonancias resultó menos definido, al presentar una mayor cantidad de señales en la región de las especies hidrolizadas. En la fig 8 se muestra el sistema TEOS 60-PTMS 40 a 5 minutos y se ve que en la región de especies hidrolizadas de -40.83 a -45.10 ppm se localizan al menos ocho señales muy cercanas; lo mismo sucede en la región de hidrólisis del TEOS, de -75.59 a -80.13 ppm se localizan al menos siete señales de las cuales sólo se identifica a Q^0_2 y Q^0_1 . La región de condensación fue similar al patrón referido, y pudimos localizar las regiones de las especies híbridas, localizadas en las mismas regiones que para los sistemas TEOS-MTES, TEOS-ETES y TEO-FTES.

La figura 9 muestra la evolución de la polimerización para el sistema TEOS 60-MTMS 40 a cinco minutos y 20 hora de la reacción, en éste se observan una serie de señales en la región de -76.56 a -81.86 ppm de las cuales sólo se identifica Q^0 a -81.8 y Q^0_1 a -78.10 .

La figura No.10 muestra el espectro de resonancias para el sistema TEOS-IBTMS a las tres diferentes relaciones molares. y se observa que a mayor concentración del alquilalcóxido de silicio esta serie de señales aumenta y está más definido en la concentración de 95-5, este comportamiento se observa en los tres sistemas TEOS-MTMS, TEOS-PTMS y TEOS-IBTMS.

El patrón de resonancias observado en los sistemas TEOS-MTES, TEOS-ETES y TEO-FTES (figuras 11-19) fue el siguiente; los alquilalcóxidos hidrolizan desde los primeros minutos de la reacción produciendo señales de las especies T^0_2 y T^0_1 fundamentalmente. Asimismo estas señales disminuyen con el tiempo y aparecen señales de especies condensadas T^1Q^1 y T^1T^1 . El TEOS se hidroliza formando especies Q^0_3 , Q^0_2 y Q^0_1 , las cuales también tienden a disminuir con el tiempo conforme aumentan las señales de las especies condensadas. También se observa como la intensidad de las señales tiende a ser directamente proporcional a la concentración del alquilalcóxido.

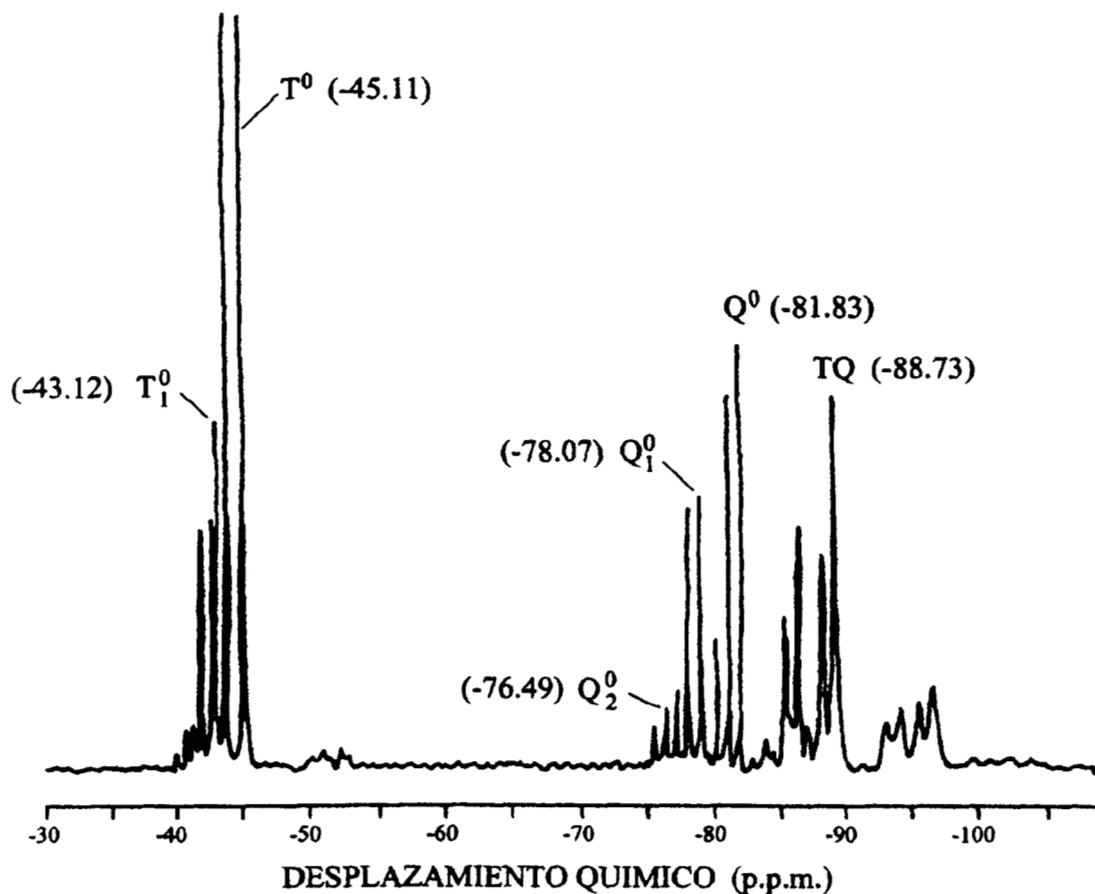


Figura No. 8.- Espectro de resonancia RMN de ²⁹Si para el sistema TEOS 60 – PTMS 40 a 5 minutos de la polimerización. En la región de especies hidrolizadas de – 40.83 a –45.10 ppm se localizan al menos ocho señales muy cercanas. En la región de – 75.59 a –80.13 ppm también hay varias señales y solo se pudo identificar a Q₂⁰ y Q₁⁰.

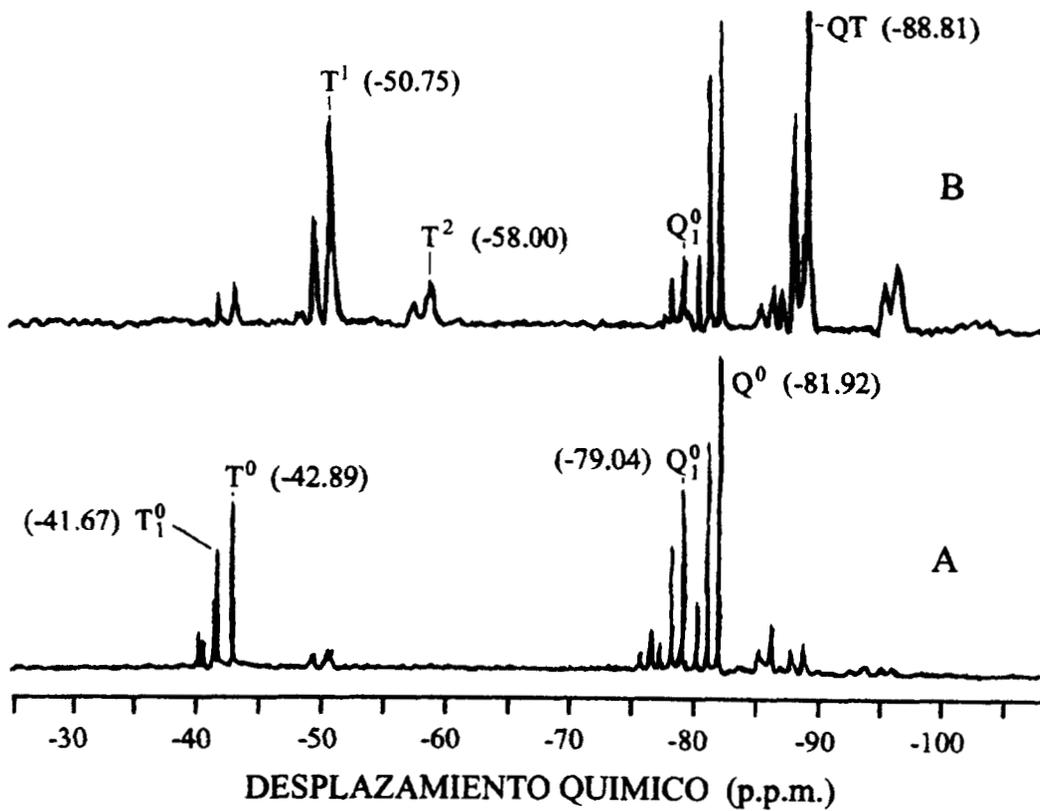


Figura No. 9.- Espectro de resonancia RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS 60 – MTMS 40 a 5 minutos y 25 horas de la polimerización. Como en el sistema TEOS – PTMS se observan una serie de señales en las regiones de las especies hidrolizadas que dificultan su asignación.

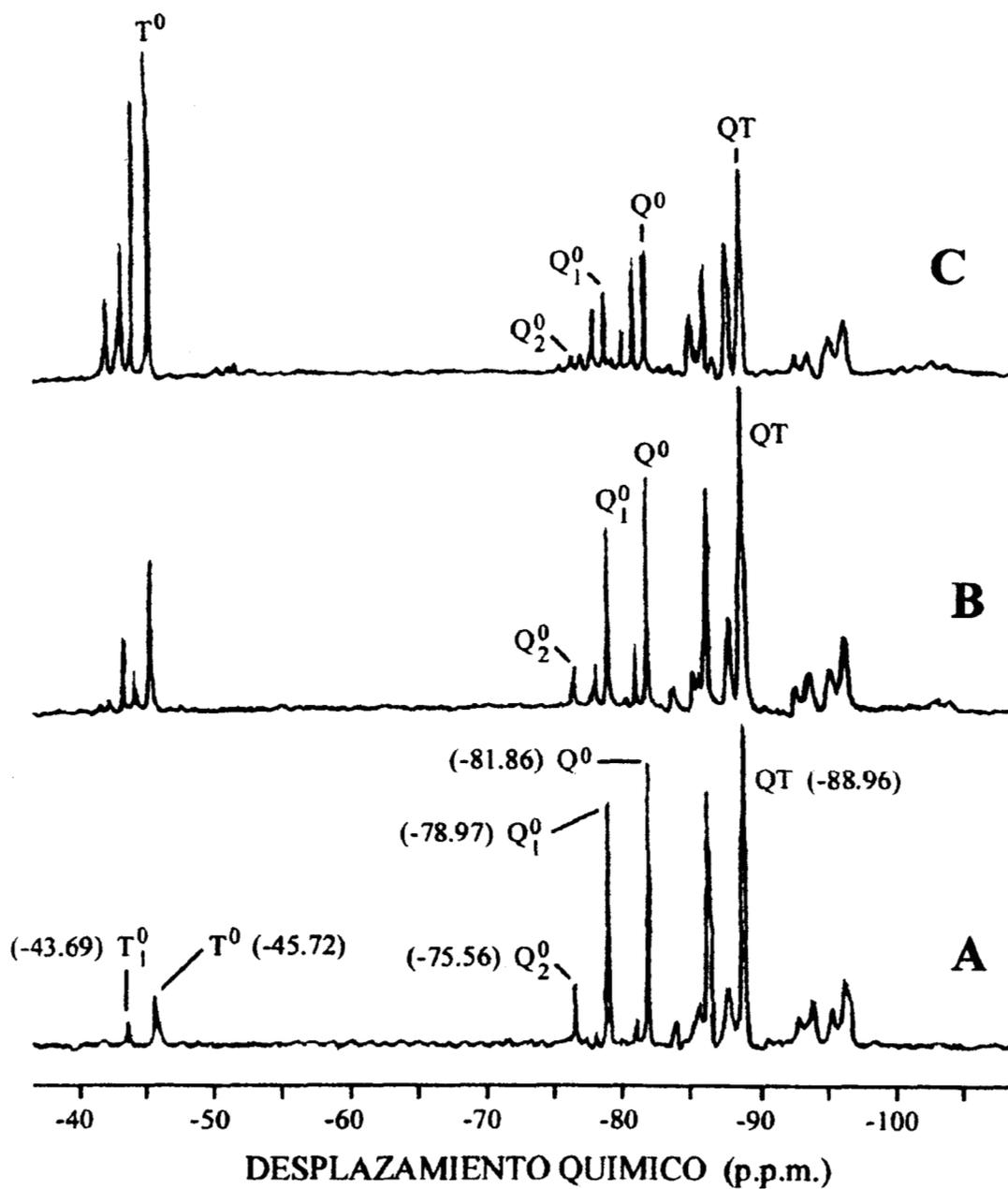


Figura No. 10.- Espectros de resonancia RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS – IBTMS a diferentes relaciones molares: A) 95–5; B) 85–15; C) 60–40 respectivamente, a 5 minutos de la polimerización. Se observa que a menor concentración del alquilalcóxido de silicio las señales están mejor definidas.

Los espectros mostraron una evolución similar de la polimerización en los diferentes sistemas. Las señales se han identificado en las tablas 13-18 para cada uno de los sistemas, donde aparecen también las referencias respectivas.. Se observa que en las asignaciones a valores mayores de -81.9 ppm (correspondiente a la señal de Q^0), la polimerización muestra un comportamiento similar en la distribución de las especies por regiones y el comportamiento de éstas con respecto a la concentración en el tiempo. La región de -83.89 a -83.91 ppm aparece como una señal débil y tiende a disminuir con el tiempo. Dos señales en la región de -85.60 a -86.20 ppm aparecen también como señales débiles y no aumenta su intensidad. Las señales de la región de -88.54 a -88.92 ppm aparecen al inicio de la reacción como señales débiles y se incrementa su intensidad considerablemente. En esta región se localizan las especies Q^1T^1 , Q^1T^2 y Q^1Q^1 (Si-O-Si). Le sigue una región de -92.71 a -93.88 ppm donde las señales no tienden a aumentar con el tiempo. La región de -95.07 a -96.36 ppm es otra de las regiones donde las señales de las especies se intensifican con el tiempo sobre todo la señal de -95.90 a -96.36 ppm que corresponde a especies lineales de trímeros como OH-Si-O-Si*-O-Si , y tetrámeros como Si-O-Si*-O-Si-O-Si.

Por último se pueden observar señales muy débiles de tetrámeros en la región de -102.00 a -104.00 ppm. Ante esto podemos decir que las especies polimerizadas más favorecidas son las producidas en las regiones de -88.54 a -88.92 ppm y de -95.07 a -96.36 ppm. A partir de estos resultados se demuestra que se forman productos híbridos (TQ) durante la condensación.

Las señales para los sistemas TEOS-PTMS, TEOS-MTMS y TEOS-IBTMS no se realizaron en base a bibliografía consultada, sino que se asignaron tomando como base la evolución de los espectros de sistemas conocidos.

TABLA No. 13

Asignaciones de las señales de RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS-FTES.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación		Referencias
-54.26	T^0_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$	[7]
-55.88 - 56.05	T^0_1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)\text{OH}$	[7, 69]
-57.7 a -58.11	T^0		[7, 69]
-65.19	T^1T^1		[69]
-74.33	Q^0_3		[5, 70, 71]
-76.57	Q^0_2		[5, 70, 71]
-78.96	Q^0_1	$\text{Si(C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$	[5, 6, 70, 71]
-81.91	Q^0		[5, 6, 69, 70, 71]
-83.74		$\text{Si}^*(\text{OR})(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_2$	[6, 71]
-85.67		$\text{Si}^*(\text{OR})_2(\text{OH})\text{OSi}(\text{OH})_3$	[6]
-86.24		$\text{Si}^*(\text{OR})_2(\text{OH})\text{OSi}(\text{OR})_2\text{OH}$	[6]
87.65		$\text{SiOSi(OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$	[5]
-88.79	Q^1T^1		[69]
-88.96	Q^1Q^1	-Si-O-Si-	[69]
-92.74		$\text{-Si-O-Si}^*\text{OH-O-Si-}$	[70]
-93.03		$\text{-Si-O-Si}^*(\text{OH})\text{-O-Si-O-Si-}$	[70]
-95.12		$\text{OH-Si-O-Si}^*\text{-O-Si}$	[70]
-96.18		$\text{OH-Si-O-Si}^*\text{-O-Si-O-Si}$	[70]
-96.33		$\text{-Si-O-Si}^*\text{-O-Si-O-Si}$	[70]
-101.51 a -102.76		$\text{-SiO}_3\text{Si}(\text{OH})$	[5, 70, 71]
-103.00 a -104.00		$\text{-SiO}_3\text{SiO(C}_2\text{H}_5)$	[5, 70, 71]

TABLA No.14

Asignaciones de las señales de RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS-ETES.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación		Referencias
-42.32	T_1^0		[5, 69]
-44.32	T^0		[3, 5, 69]
-51.92	T^1Q^1	$\text{SiOSi}(\text{Et})(\text{OEt})_2$	[3, 5]
52.28	T^1T^1		[3]
-57.69	T_1^2		[5]
-59.20	T_0^2		[5]
-76.56	Q_2^0	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$	[5, 70, 71]
-78.99	Q_1^0	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$	[5, 6, 69, 70, 71]
-81.86	Q^0		[5, 6, 69, 70, 71]
-83.96		$\text{Si}(\text{OR})(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OR})_3$	[6]
-85.67		$\text{Si}^*(\text{OR})_2\text{OHOSi}(\text{OH})_3$	[6]
-86.24		$\text{Si}^*(\text{OR})_2(\text{OH})\text{OSi}(\text{OR})_3$	[6]
-87.65		$\text{SiOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$	[5]
-88.79	Q^1T^1		[3]
-88.96	Q^1Q^1	Si-O-Si	[3]
-92.74		-Si-O-Si*OH-O-Si-	[70]
-93.03		-Si-O-Si(OH)-O-Si-O-Si	[5, 70]
-95.12		OH-Si-O-Si*-O-Si	[70]
-96.18		(OH)-Si-O-Si*-O-Si-O-Si	[70]
-96.33		Si-O-Si*-O-Si-O-Si	[70]
-101.23 a -102.76		$-\text{SiO}_3\text{SiOH}$	[5, 70, 71]
-103.00 a -104.00		$-\text{SiO}_3\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)$	[5, 70, 71]

TABLA No. 15

Asignaciones de las señales de RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS-MTES.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	Referencias
-38.5 a -40.40	T_2^0	[5, 7, 11, 68]
-40.0 a -41.25	T_1^0	[5, 7, 11, 68]
-41.50 a -44.37	T^0	[5, 7, 11, 69, 70]
-50.79	T^1Q^1	[73, 70]
-50.90	T^1Q^2	[73, 70]
-56.50 - 59.00	T_1^2	[5]
-58.40 a -60.00	T_0^2	[5]
-72.30	Q_4^0	[5, 70, 71]
-74.20	Q_3^0	[5, 70, 71]
-76.60	Q_2^0	[5, 70, 71]
-78.09	Q_1^0	[5, 70, 71]
-81.94	Q^0	[5, 70, 71]
-83.89	$Q_2^1 \text{ Si}^* \text{OR}(\text{OH})_2 \text{OSi}(\text{OR})_2 \text{OH}$	[6]
-83.99	$\text{Si}^*(\text{OR})(\text{OH})_2 \text{OSi}(\text{OR})_3$	[6]
-85.53 - 85.71	$\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OH})\text{OSi}(\text{OH})_3$	[6]
-86.20	$\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OH})\text{OSi}(\text{OR})_2(\text{OH})$	[6]
-86.28	$\text{Si}^*(\text{OR})_2(\text{OH})\text{OSi}(\text{OR})_3$	[6]
-87.68	$\text{SiOSi}(\text{OEt})_2\text{OH}$	[5]
-88.50	Q^1T^1	[69, 70]
-88.72 - 88.81	Q^1T^2	[70]
-88.91 - 89.00	$Q^1Q^1 \text{ Si-O-Si}$	[69, 70]
-90.60 - 93.93	$\text{SiO})_2\text{Si}^*(\text{OH})_2$	[70, 71]
-92.77	$\text{Si-O-Si}^*-\text{OH-O-Si}$	[70]
-95.09	$(\text{OH})\text{SiOSi}^*\text{Osi}$	[70]
-95.41	SiOSi^*Osi	[70]
-96.21	$\text{OH-Si-O-Si}^*-\text{O-Si-O-Si}$	[70]
-96.33 - 96.54	$\text{SiOSi}^*\text{OsiOSi}$	[70]
-100.50 - 101.00	$\text{SiO})_3\text{SiOH}$	[5, 71]
-103.00 - 104.00	$\text{SiO})_3\text{SiOEt}$	[5, 71]

TABLA No. 16

Asignaciones propuestas en esta tesis para las señales de RMN de ^{29}Si del sistema TEOS-PTMS.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
-39.57	T_1^0
-41.42	T^0
-50.16 a -53.20	T^1
-76.55	Q_2^0
-79.05 a -78.96	Q_1^0
-81.84	Q^0
-88.73 a -88.95	QT

TABLA No. 17

Asignaciones propuestas en esta tesis bajo para las señales de RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS-IBTMS.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
-43.00	T_1^0
-45.71	T^0
-53.50 a -52.00	T^1
-81.84	Q^0
-78.97	Q_1^0
-76.56	Q_2^0
-88.30 a -89.00	QT
-95.00 a -96.20	SiOSiOSiSi

TABLA No. 18

Asignaciones propuestas en esta tesis para las señales de RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS-MTMS.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
-41.46	T_1^0
-42.68	T^0
-50.61	T^1
-50.71	TQ
-56.11 a -58.30	T^2
-76.56 a -76.60	Q_2^0
-78.99 a -79.02	Q_1^0
-81.88	Q^0
-88.69 a -88.94	QT

A continuación se describe el comportamiento observado para los sistemas TEOS-MTES, TEOS-ETES y TEOS-FTES

Sistema TEOS-MTES

Composición 95-5 (figura 11)

El alquilalcóxido se hidroliza hasta T^0_1 como máximo desde los cinco minutos de la polimerización. La señal de condensación de éste se manifiesta en una débil señal de T^1Q^1 la cual a 25 horas aún es débil y ya desapareció la señal de T^0_1 . Por su parte el TEOS se hidroliza desde Q^0_3 , con una señal muy débil, hasta Q^0_1 , a 25 horas Q^0_3 desaparece y la señal de Q^0_2 es muy débil, y la señal del monómero ha disminuido. Pasando la señal del monómero Q^0 a -81.94 ppm el comportamiento de la condensación se puede dividir en dos regiones: de -82.00 ppm a -96.54 ppm y de -101.25 a -104.24 ppm. En la primera región a 5 min aparece una señal muy débil a -83.00 ppm asignada a la especie Q^1_2 a 25 horas se observa aún pero más débil. Otra señal muy débil a -85.53 ppm correspondiente a $Si(OR)_2(OH)OSi(OH)_3$ a 25 horas disminuye muy ligeramente. Dos señales muy cercanas a -86.20 ppm y -86.28 ppm son de poca intensidad a 5 min y aumentan muy ligeramente a 25 horas. A -87.91 ppm aparece otra señal débil que tiene poca variación con el tiempo correspondiente a $SiOSi(OEt)_2$. La región de -88.83 a -89.00 ppm aparece como una señal de poca intensidad y aumenta de sobremanera a 25 horas, en esta región se localizan las señales de los dímeros Q^1T^1 , Q^1T^2 y Q^1Q^1 .

A -92.77 ppm aparece una señal muy débil con poca variación a 25 horas y se asigna al trímero $SiOSi*OHOSi$. A -93.93 ppm se observa otra señal débil también que no varía con el tiempo.

Otras dos señales, una a -95.11 ppm a -95.94 ppm y la otra de -96.10 a -96.36 ppm asignadas a los trímeros $(OH)SiOSi*OSi$ o $SiOSiOSi$; y $OHSiOSi*OSiOSi$ o $SiOSi*OSiOSi$ tienden a aumentar con el tiempo.

Por último aparecen unas señales muy débiles en la región de -101.25 a -104.25 ppm que corresponden a tetrámeros del tipo $SiO)_3SiOH$ y $SiO)_3SiOEt$.

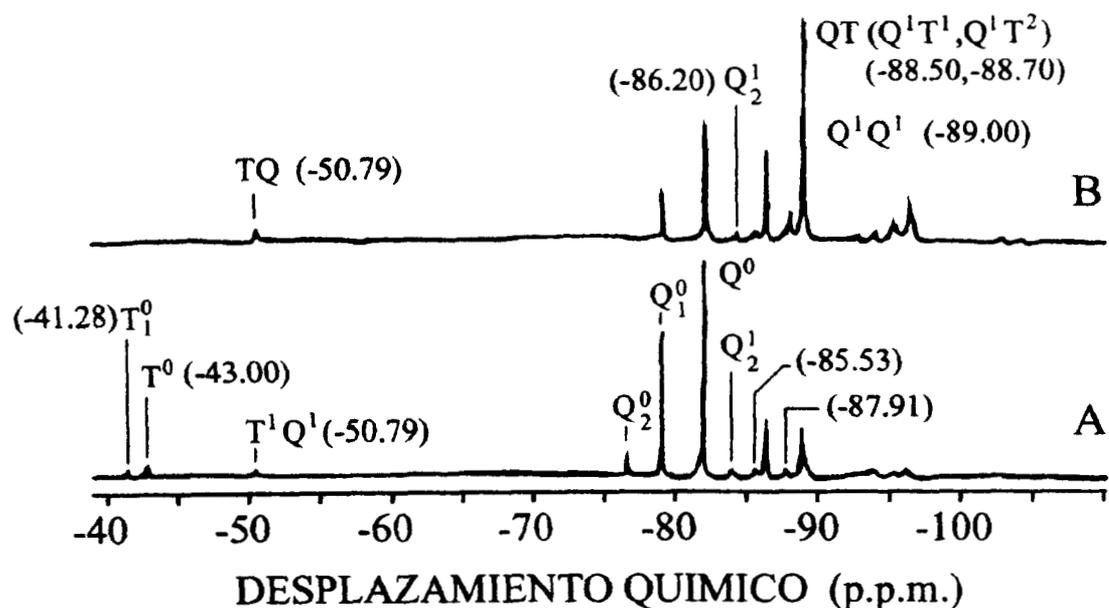


Figura No. 11.- Sistema TEOS 95 – MTES 5. A) 5 min.; B) 25 hrs. de la reacción.

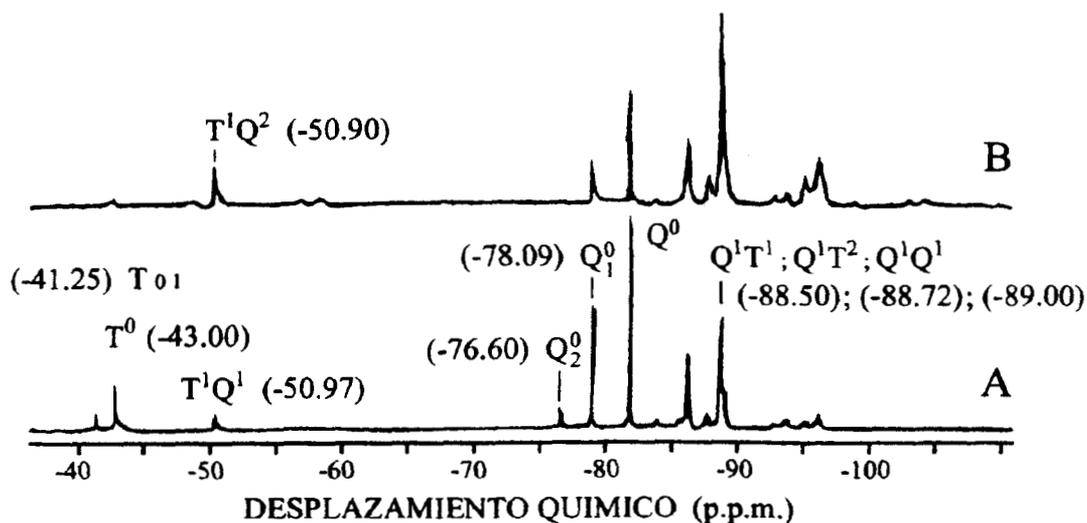


Figura No. 12.- Sistema TEOS 85 – MTES 15. A) 5 min.; B) 25 hrs. de la reacción.

En ambas figuras 11 y 12 se observa cómo se agotan las especies hidrolizadas y aparecen las especies condensadas. El alquilalcóxido se hidroliza hasta T^0 y la señal de condensación T^1Q^1 es débil pero mayor en el caso de la composición 85-15. El TEOS se hidroliza hasta Q_2^0 en ambos casos.

Composición 85-15 (figura 12).

Nuevamente el alquilalcóxido se hidroliza hasta T^0_1 con una señal muy débil la cual a 25 horas ya no aparece. Las señales de condensación que se observan son T^1Q^1 a los 5 minutos, incrementándose esta señal a 25 horas. El TEOS se hidroliza hasta Q^0_2 , cuya señal aún aparece de manera muy débil a 25 horas, la señal del monómero también se ve disminuida, el comportamiento de la señal de la región de -83.92 a -96.15 ppm es similar al del sistema de composición 95-5, aparece la señal débil a -83.92 ppm, disminuyendo ligeramente a 25 horas, lo mismo la señal de -85.48 a -85.98 ppm. La señal de -86.22 disminuye ligeramente como en el caso anterior. La señal de -87.43 ppm permanece casi sin variación. La señal de -88.54 a -88.92 ppm, donde se localizan las especies híbridas también sigue el mismo comportamiento, aparece a los 5 minutos muy intensa, aumentando más su intensidad. Las señales de -92.72 y -93.69 ppm también aparecen muy débiles a los 5 minutos y no varían significativamente con el tiempo. Por otra parte la señal de -95.07 a -96.15 ppm aumenta significativamente de 5 minutos a 25 horas. Los tetrámeros de la región de -101.25 a -104.25 ppm aparecen como señales muy débiles.

Composición 60-40 (figura 13)

Las señales observadas para esta concentración son las mismas aunque aquí puede observarse mejor definido el patrón de resonancias característico para estos sistemas, las señales de hidrólisis y condensación del alquilalcóxido son más intensas. Los principales productos de la región nuevamente se localizan en la región de -88.71 a -88.97 ppm y en la región de -95.09 a -96.32 ppm, correspondientes a dímeros Q^1Q^1 y a híbridos Q^1T^1 y Q^1T^2 . También se observa una señal intensa del híbrido T^1Q^2 , inclusive una señal débil del dímero T^2 a 25 horas.

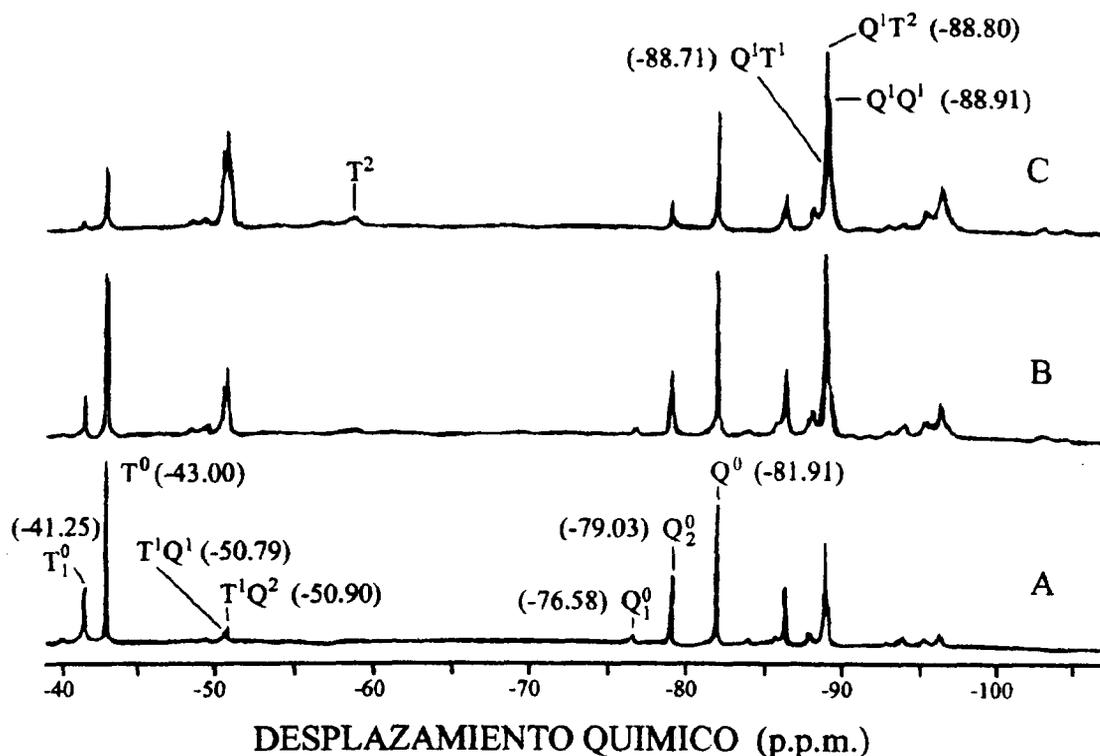


Figura No. 13.- Sistema TEOS 60 – MTES 40. En este sistema se observa perfectamente el patrón de resonancias para ^{29}Si que resultó característico en este sistema y en los sistemas TEOS – ETES y TEOS – FTES. En el lado izquierdo del espectro aparecen las especies hidrolizadas del alquilalcóxido siguiendo las especies condensadas del tipo T^1Q^1 o T^1T^1 . Luego aparece la región de especies hidrolizadas del TEOS, continua Q^0 y le precede una serie de dímeros en la región de -83.89 a -87.68 ppm, luego continua la región de las especies híbridas QT y de autocondensación QQ de -88.50 a -89.00 ppm, siendo muy intensa esa señal. Los respectivos tiempos son: A) 5 minutos; B) 3 horas; C) 25 horas de la reacción. Se observan las señales TQ más intensas que en las composiciones 85-15 y 95-5.

Sistema TEOS-FTES

Composición 95-5 (figura 14).

El alquilalcóxido nuevamente se hidroliza hasta T^0_1 muy débilmente y desaparece la señal a 25 horas. En la condensación aparece una señal a -65.19 ppm la cual aumenta ligeramente a 25 horas. El TEOS se hidroliza débilmente hasta Q^0_3 , esta señal desaparece a las tres horas. A 25 horas aún hay una débil señal de Q^0_2 , Q^0_1 aumenta ligeramente a 3 horas volviendo a disminuir ligeramente a 25 horas.

Las señales de -83.74 , -85.35 , -86.16 , y -88.69 ppm nuevamente se observan y se definen mejor con el tiempo, siguen el mismo comportamiento del MTES.

Composición 85-15 (figura 15)

El alquilalcóxido se hidroliza hasta T^0_2 , señal que desaparece a 3 horas. T^0_1 todavía se observa a 25 horas. Las señales de condensación son T^1Q^1 y T^1T^1 son más intensas que en la composición 95-5, de éstas T^1T^1 aumenta con el tiempo.

El TEOS hidroliza se hasta Q^0_2 y a 25 horas casi ha desaparecido esta señal. La señal de Q^0 disminuye a 25 horas, aproximadamente a la mitad. Las señales de los dímeros de -83.9 ppm, $Si^*(OR)(OH)_2OSi(OH)_2$ y -85.46 ppm. $Si^*(OR)_2(OH)OSi(OH)_3$, se definen mejor en esta composición.

Las señales de -86.19 ppm a 87.61 ppm que corresponden a los dímeros $Si^*(OR)_2(OH)OSi(OH)_3$ y $SiOSi(OEt)_2(OH)$ respectivamente, aumentan ligeramente. La señal de -88.65 a -87.61 ppm, donde se localizan los dímeros híbridos, nuevamente es fuerte desde los cinco minutos, a 25 horas aumenta casi al doble.

Composición 60-40 (figura 16)

A pesar del aumento en la concentración del alquilalcóxido la hidrólisis nuevamente es sólo hasta T^0_2 , con una señal muy débil la cual desaparece a 3 horas. La señal de T^0_1 es más intensa reflejando el efecto de la concentración del alquilalcóxido y T^0 casi no varía de 5 a 25 horas. En la condensación la señal de T^1T^1 aumenta muy considerablemente como en

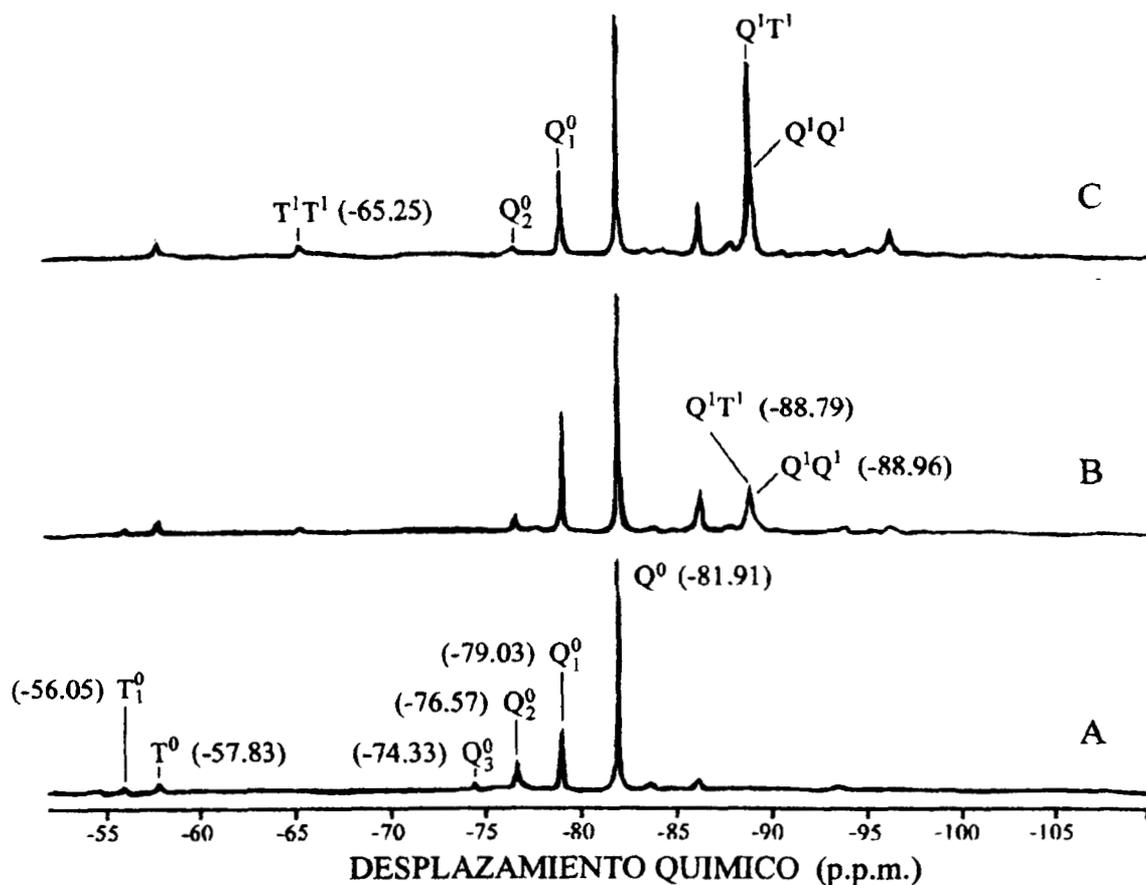


Figura No. 14.- Espectro de resonancia de RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS 95 – FTES 5 a: A) 5 minutos; B) 3 horas; C) 25 horas de la reacción. En este sistema también se puede observar el espectro de resonancias característico para RMN de ^{29}Si . Este alquilalcóxido conduce al TEOS hasta una hidrólisis de Q_3^0 desde esta composición.

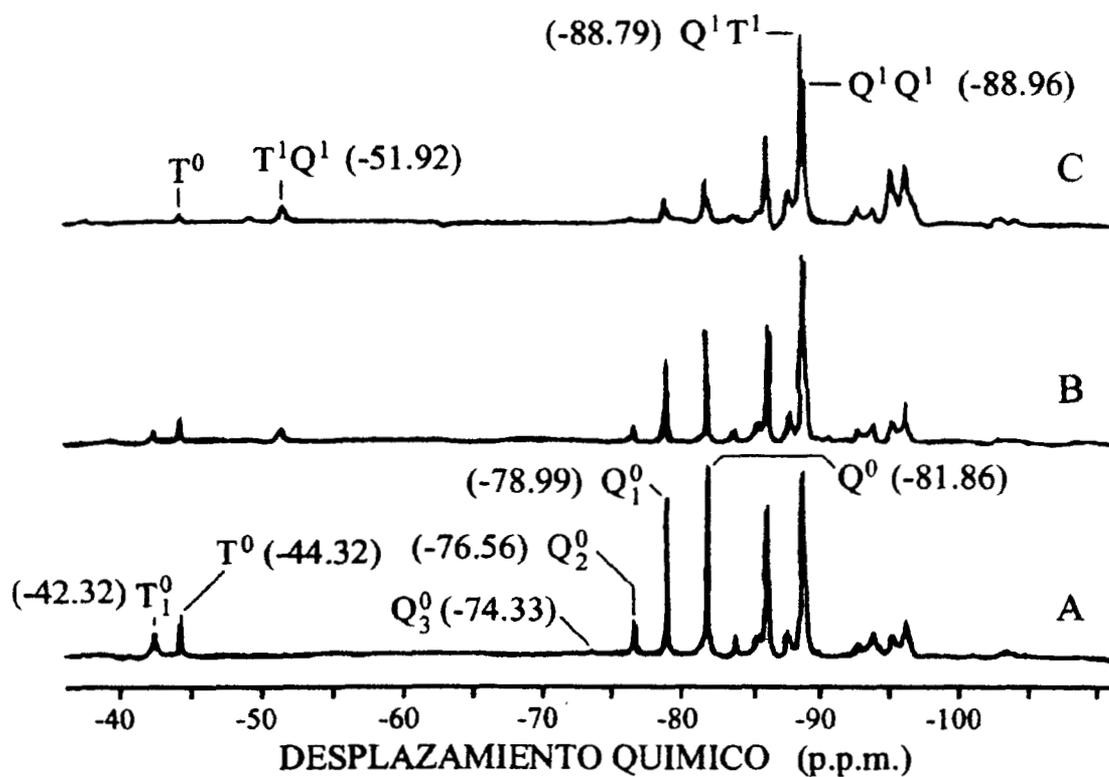


Figura No. 15.- Espectro de resonancia de RMN de ^{29}Si a: A) 5 minutos; B) 3 horas; C) 25 horas de la reacción, para el sistema TEOS 85 – FTES 15. Las señales de los monómeros han disminuido bastante con el avance de la condensación.

el caso del MTES. En el caso del TEOS no hay señal de Q^0_3 a los cuatro minutos, pero a 25 horas sí se presenta, esto nos indica que esta nueva hidrólisis del TEOS se realiza con agua producto de la reacción, y es la única señal de este tipo observada en todos los sistemas. La señal de Q^0_1 aparece desde los cinco minutos y disminuye con el tiempo. La señal de Q^0 mantiene casi la misma intensidad, al igual que T^0 a las 25 horas. La región de -83.77 ppm a -88.66 ppm sigue el mismo comportamiento, los dímeros de -86.11 ppm $Si(OR)_2OHOSi(OR)_2OH$ casi se mantienen constantes desde el inicio de la reacción hasta 25 horas. La señal de los dímeros de -88.66 que son el producto principal de la reacción, aumenta considerablemente, casi al triple desde 5 min a 25 horas. Las demás señales siguen el mismo comportamiento.

Sistema TEOS-ETES

Composición 95-5 (figura No. 17)

El alquilalcóxido hidroliza hasta T^0_1 desde el inicio de la reacción, a 25 horas aún se observa al señal de T^0 . Condensa débilmente en T^1Q^1 , y permanece débil aún a 25 horas. Al inicio de la reacción hay una señal débil de Q^0_3 , la cual desaparece a 3 horas. Las señales de la región de -83.96 a -96.17 ppm se encuentran mejor definidas en este sistema que en los anteriores. El sistema presenta las mismas señales que los anteriores y se comporta de manera similar.

Composición 85-15 (figura No. 18)

Las señales para la hidrólisis del alquilalcóxido sólo llegan hasta T^0_1 y condensa con señales T^1Q^1 y T^1T^1 que no llegan a ser muy intensas. El TEOS hidroliza hasta Q^0_2 débilmente y esta señal desaparece a 25 horas. Q^0 disminuye sensiblemente de cinco minutos a 25 horas. La señal del dímero que aparece a -86.24 ppm $Si^*(OR)_2(OH)OSi(OH)_3$ disminuye notablemente, en los otros sistemas se mantenía mas o menos constante. Las otras señales observadas son las mismas que se observan en los sistemas anteriores y siguen el mismo comportamiento.

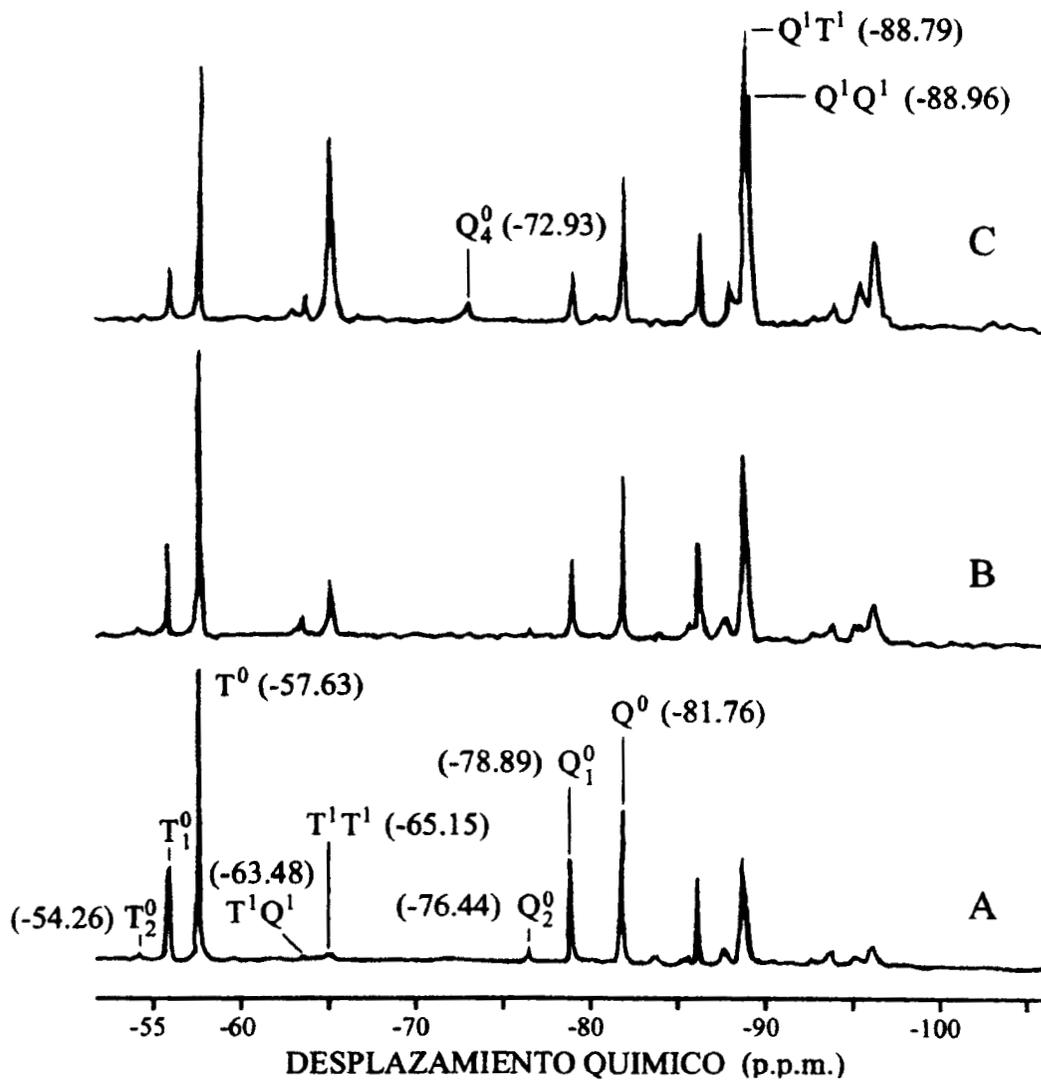


Figura No. 16.- Espectro de resonancia RMN de ^{29}Si para el sistema TEOS 60 - FTES 40 a diferentes tiempos de reacción: A) 5 minutos; B) 3 horas; C) 25 horas.

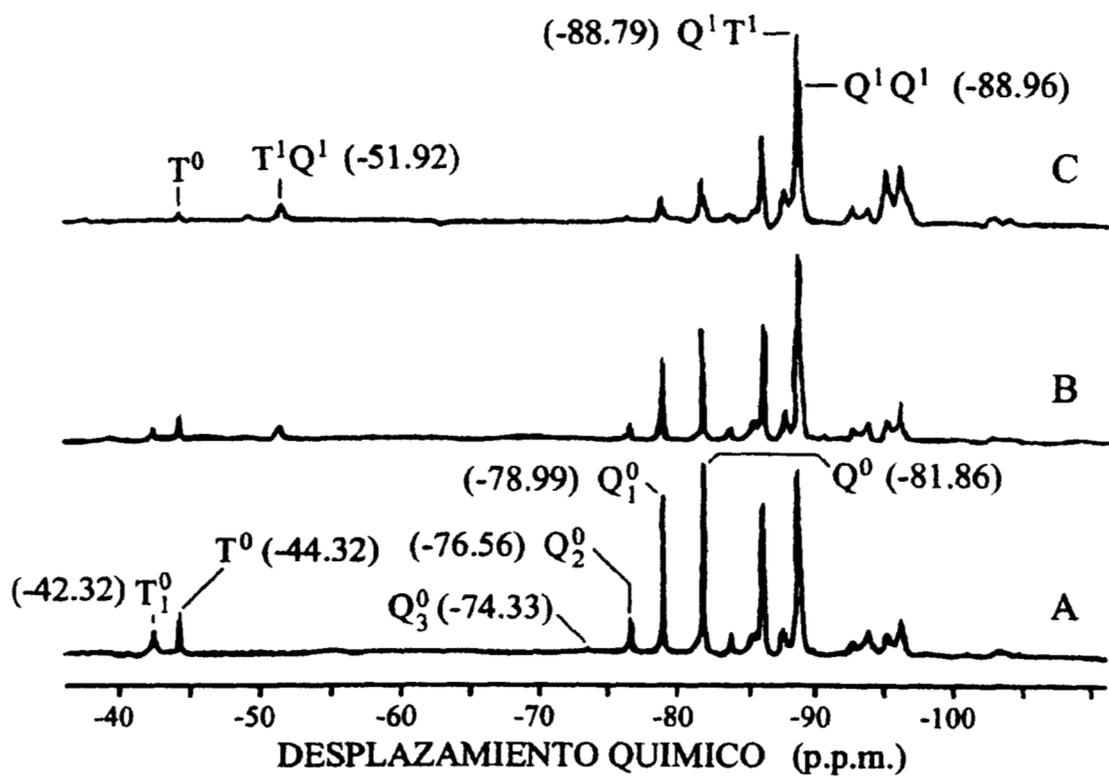


Figura No. 17.- Sistema TEOS 95 – ETES 5. El sistema presenta las mismas señales que los anteriores y se comporta de manera similar. A) 5 minutos; B) 3 horas; C) 25 horas.

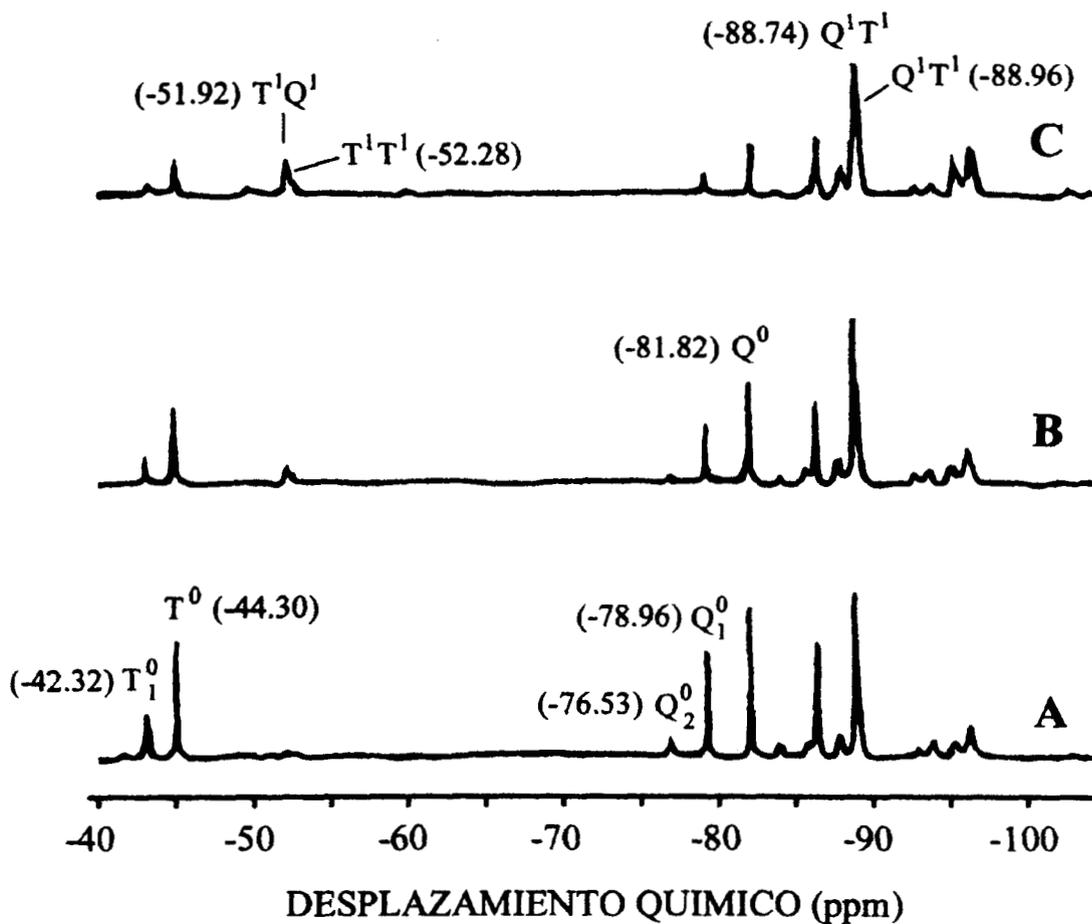


Figura No. 18.- Sistema TEOS 85 – ETES 15. En este sistema se observa bien como las señales de los monómeros disminuyen con el tiempo y se intensifica la señal TQ. La señal del producto QT es intensa variando poco desde 5 minutos. Las tres señales en la región QT se definen mejor en 25 horas. A) 5 minutos; B) 3 horas; C) 25 horas.

Composición 60-40 (figura 19)

En este sistema se puede observar con mayor claridad la influencia que ejerce el alquilalcóxido sobre la reactividad del TEOS, se observa en las tres composiciones y más aún en la de 60-40 que el monómero Q^0 se consume más que con los precursores anteriores, incluso en este caso la señal de T^0 es más intensa que Q^0 , esto nos indica que el ETES favorece la reactividad del TEOS, por lo que se debieran de esperar altos % de productos condensados, podemos observar que en la tabla No. 20 que los % de especies condensadas para este sistema sí son más altos en la composición 95-5 que en los otros sistemas y para las otras dos composiciones son similares que con los obtenidos con el MTES.

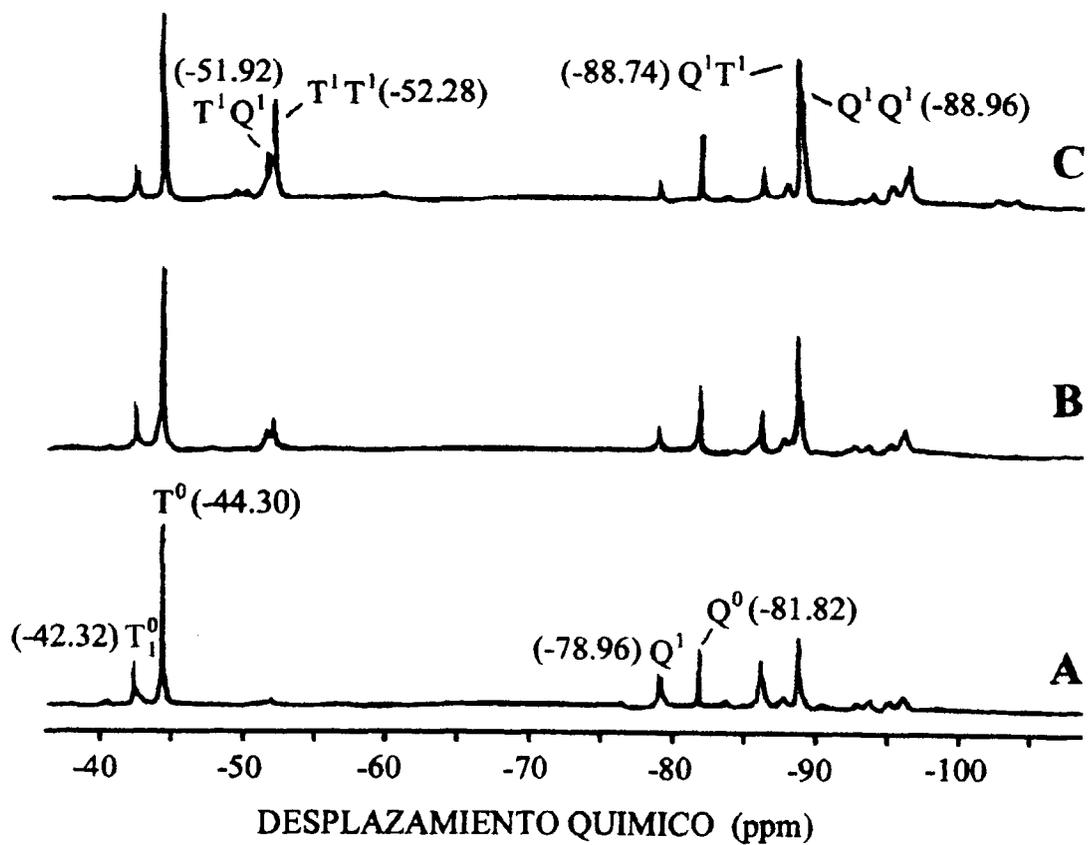


Figura No. 19.- Sistema TEOS 60 – ETES 40. El sistema sigue el mismo patrón de resonancia característico observado. A) 5 minutos; B) 3 horas; C) 25 horas.

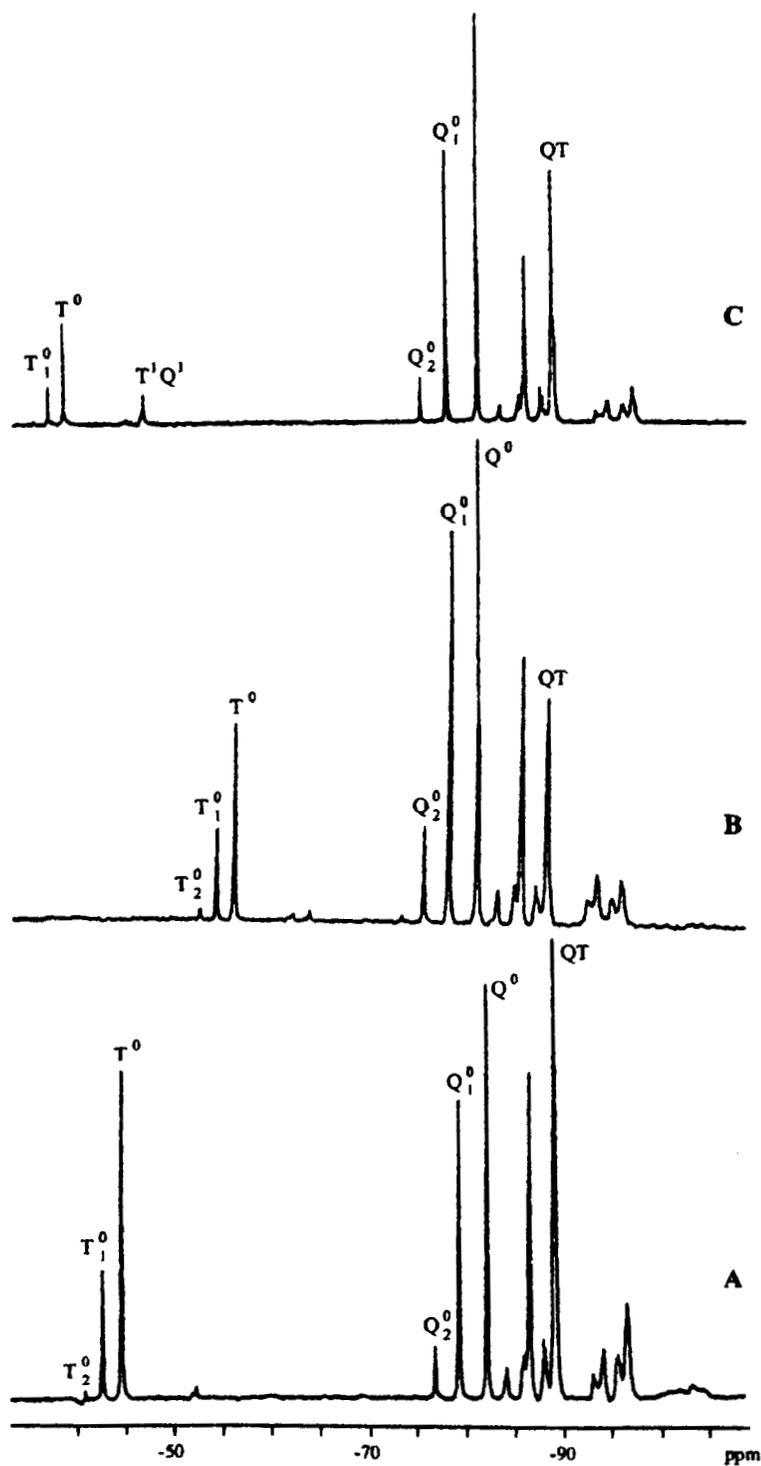


Figura No. 20.- A) Sistema TEOS 85 – MTES 15; B) Sistema TEOS 85 – FTES 15; C) Sistema TEOS 85 – ETES 15. Los tres sistemas a 5 minutos de la reacción. Se observa la señal del monómero T^0 más intensa para A, le sigue B y por último C; por lo que la velocidad de hidrólisis del alquilalcóxido es: $C > B > A$.

6.5 Cálculo del porcentaje de especies condensadas, hidrolizadas y monómeros a 5 minutos de la polimerización.

A partir de la deconvolución de las especies obtenida en los espectros de RMN de ^{29}Si fue posible obtener el porcentaje de especies hidrolizadas y condensadas al inicio de la polimerización en los sistemas TEOS-ETES, TEOS-MTES y TEOS-FTES. Estas se encuentran reportadas en la tablas No. 19 y 20.

TABLA No 19

Determinación del porcentaje de especies hidrolizadas a 5 min de la polimerización

SISTEMA	T_1^0	T_2^0	T_m^0 total	Q_1^0	Q_2^0	Q_3^0	Q_4^0	Q_m^0 total	TOTAL
TEOS-MTES									
95-5	0.53	0.00	0.53	17.53	3.25	0.00	0.00	20.78	22.82
85-15	1.49	4.09	5.58	0.58	10.17	0.00	0.00	10.75	16.34
60-40	4.35	4.55	5.03	6.22	1.08	0.00	0.00	7.30	12.33
TEOS-ETES									
95-5	1.75	0.00	1.75	4.55	2.52	0.23	0.00	7.30	9.05
85-15	3.07	0.00	3.07	7.50	1.33	0.00	0.00	7.83	11.91
60-40	6.95	0.59	7.54	4.93	0.92	0.00	0.00	5.85	13.39
TEOS-FTES									
95-15	1.23	0.33	1.56	13.98	7.13	0.00	0.00	25.06	26.62
85-15	2.72	0.44	3.16	12.47	3.19	0.30	0.00	15.96	19.11
60-40	7.30	0.23	7.53	7.99	1.09	0.00	3.35	9.08	16.61

TABLA No. 20

Determinación del porcentaje de especies condensadas y monómeros a 5 min de la polimerización

SISTEMA	T ⁰	T ^a Q ⁿ	Q ⁰	Especies condensadas región de -88.54 a - 88.92 ppm (productos principales)	Especies condensadas totales
TEOS-MTES					
95-5	1.51	0.78	26.42	19.11	50.75
85-15	17.19	2.99	17.79	28.02	64.70
60-40	17.33	3.94	12.98	25.70	57.28
TEOS-ETES					
95-5	2.78	0.00	11.95	28.77	71.44
85-15	8.25	0.68	10.21	27.74	69.45
60-40	26.35	2.85	7.75	22.20	52.44
TEOS-PHTES					
95-5	2.59	0.00	59.80	0.65	11.55
85-15	5.64	1.02	15.49	19.05	59.25
60-40	24.31	2.00	11.54	19.59	47.50

6.6 Cálculo de la constante de hidrólisis.

En este trabajo se calculó el valor de la constante de hidrólisis $K_H=[TOH]/[QOH]$ de acuerdo a lo reportado por Prabakar y Assink [17] en donde los autores desarrollan el cálculo de las constantes de hidrólisis y condensación cuando el TEOS reacciona con los alquilalcóxidos de silicio MTES, FTES y ETES. El modelo cinético que presentan es para soles de silicio orgánicamente modificados en los cuales las reacciones de hidrólisis son reversibles y las de condensación son irreversibles. La tabla No. 21 presenta estos valores.

TABLA No. 21

Determinación de las constantes de hidrólisis en los sistemas TEOS-MTES, TEOS-ETES y TEOS-FTES.

SISTEMA	$[TOH/QOH]$	K_H
TEOS-MTES		
95-5	1.42	0.020
85-15	25.09	0.126
60-40	466.41	0.672
TEOS-ETES		
95-5	13.26	0.222
85-15	66.95	0.373
60-40	875.26	1.205
TEOS-PHTES		
95-5	3.50	0.048
85-15	34.84	0.170
60-40	531.93	0.815

6.7 DISPERSION DE RAYOS X A ANGULOS PEQUEÑOS (SAXS)

Los valores obtenidos a partir del estudio de SAXS para los sistemas en estudio se encuentran en la tabla No. 22. Los valores de la dimensión fractal (d_f) se obtuvieron a partir de la pendiente de la recta obtenida en las figuras 21 y 22. Los valores del radio de giro se obtuvieron como sugiere Klug y Alexander [72].

TABLA No. 22

Determinación de los valores de la dimensión fractal y del radio de giro.

SISTEMA	DIMENSION FRACTAL (d_f)	RADIO DE GIRO (A°) (R_o)
TEOS-MTES	2.3	30.0
TEOS-MTMS	2.3	30.0
TEOS-PHTES	2.3	30.0
TEOS-PTMS	1.8	33.0
TEOS-ETES	1.8	33.0
TEOS-IBTMS	1.8	33.0

6.8 DIFRACCION DE RAYOS X

Los estudios de difracción de rayos X aplicados a los sólidos calcinados a 900°C muestran que éstos se mantienen amorfos aún a esta temperatura, como se muestra en la figura No. 23 y 24 para los sistemas TEOs-MTES y TEOs-FTES, respectivamente, lo cual muestra la estabilidad térmica de la red de sílica obtenida.

— Sistema TEOS-PTMS
— Sistema TEOS-ETES
— Sistema TEOS-IBTMS

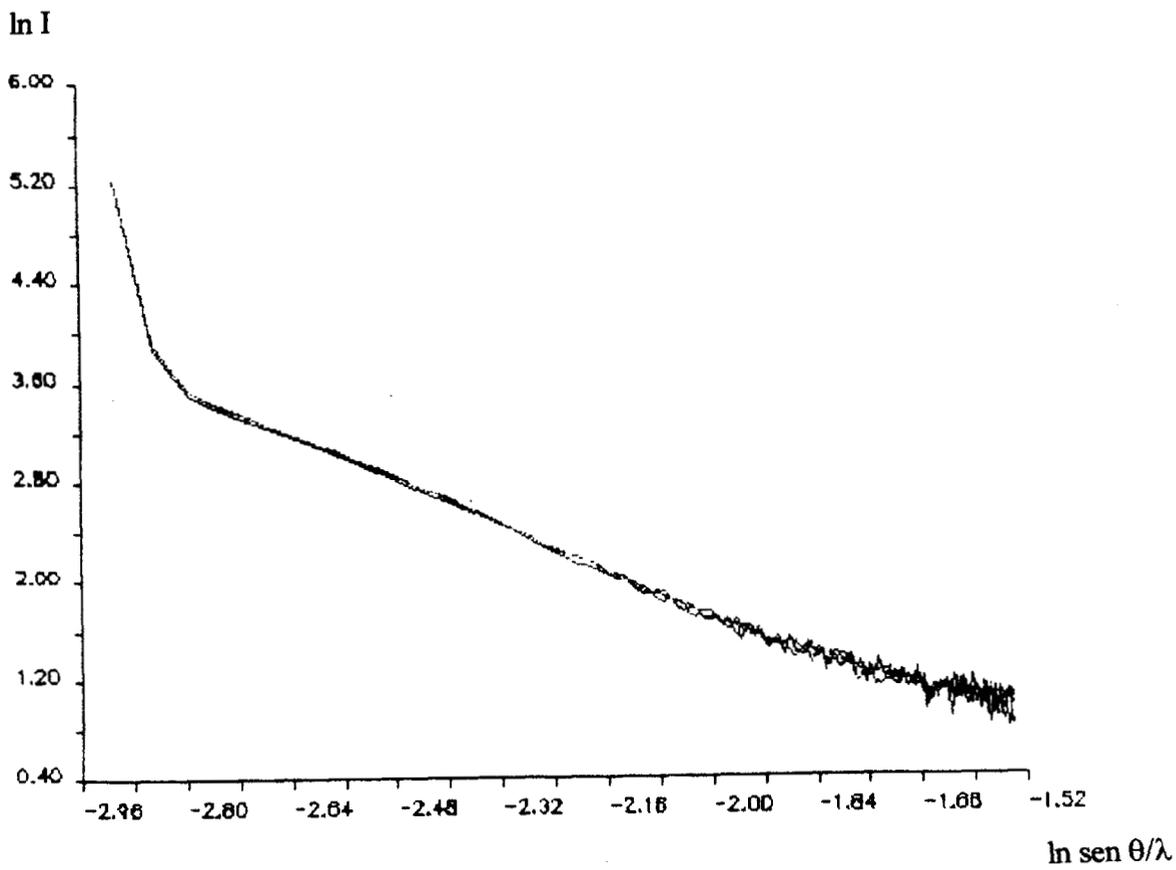


Figura No. 21. Dispersión de rayos X a ángulos pequeños . Estos sistemas tuvieron un valor de dimensión fractal de 1.8, lo cual nos indica que siguieron un modelo de crecimiento racimo-racimo, obtenido por difusión limitada, de acuerdo a la figura 25 B.

- Sistema TEOS-MTES
- Sistema TEOS-MTMS
- Sistema TEOS-FTES

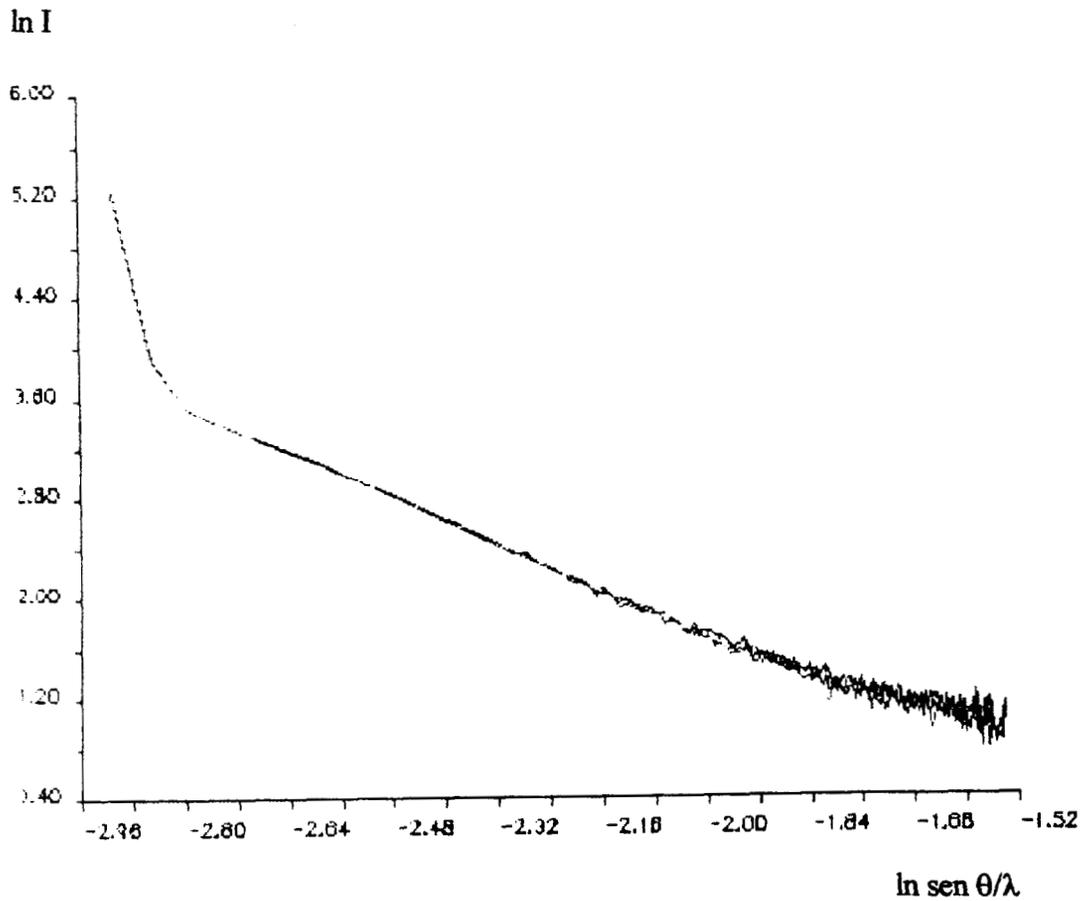


Figura No. 22.- Dispersión de rayos X a ángulos pequeños. Estos sistemas tuvieron un valor de dimensión fractal de 2.3, lo que indica que siguen un modelo de crecimiento monómero-racimo, obtenido por difusión limitada de acuerdo a la figura 25 A

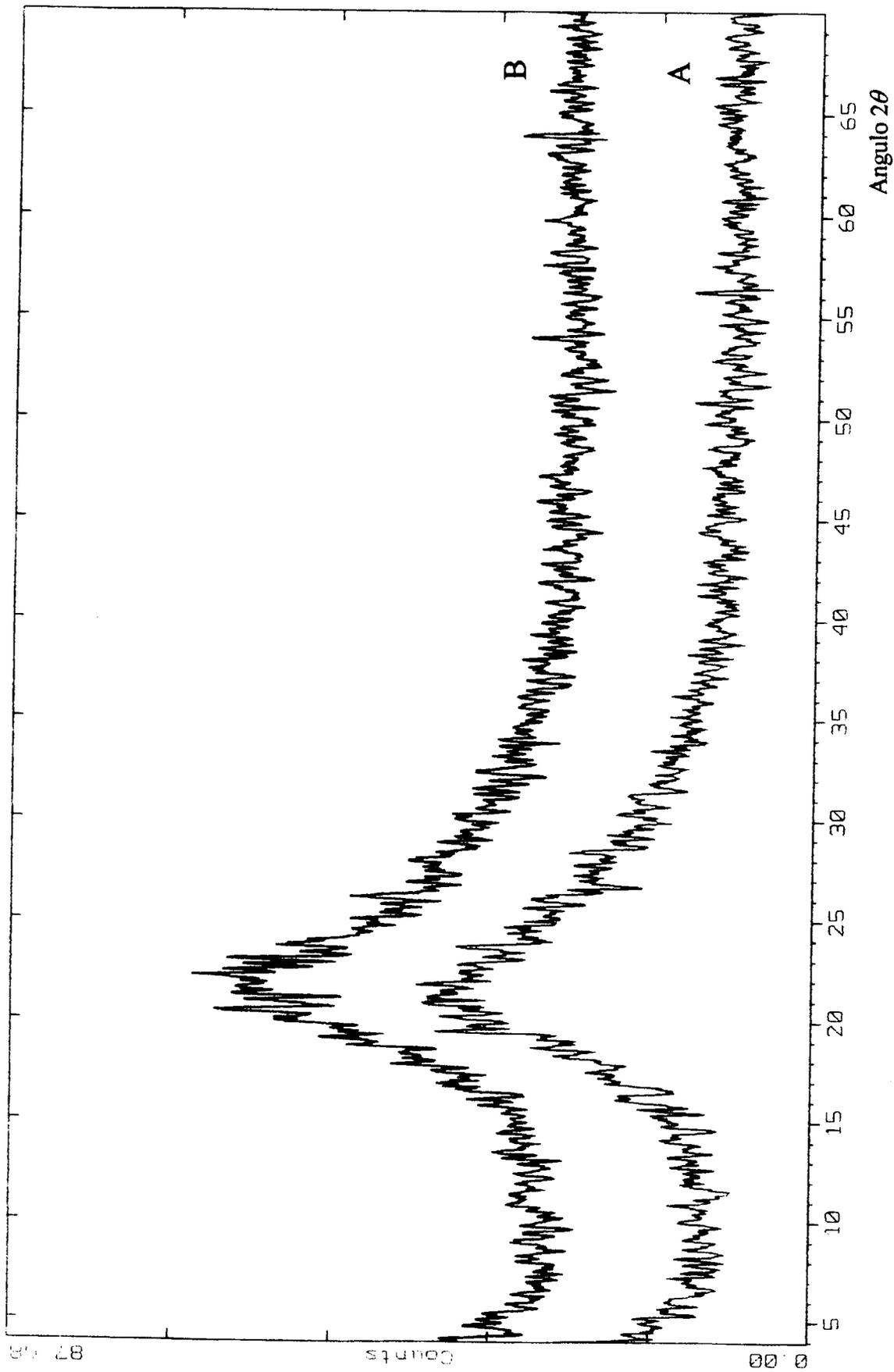
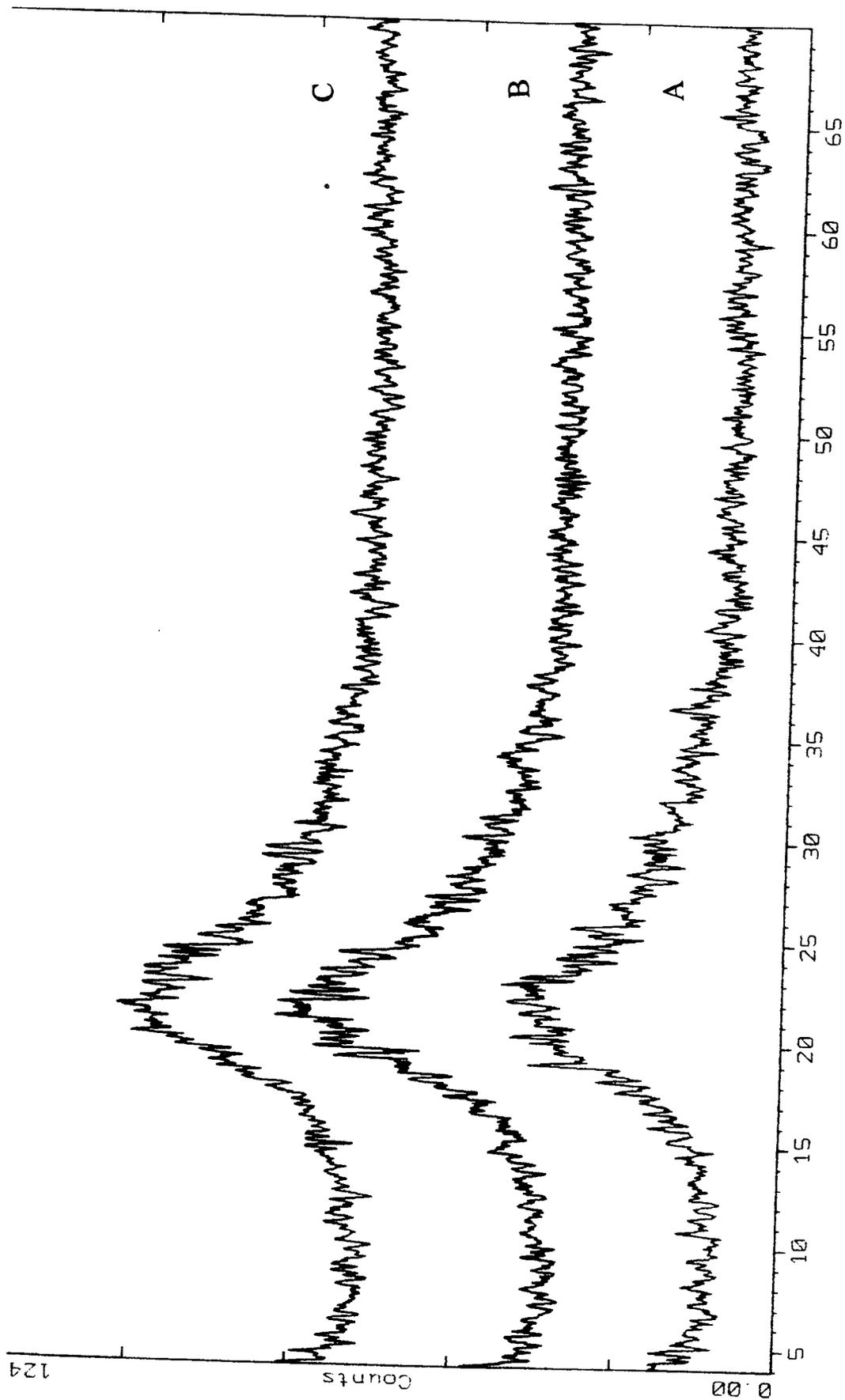


Figura No. 23 . Difractogramas del sistema TEOS-FTES A) 95-5 B) 85-15. Sólidos calcinados a 900 °C. Se observan las bandas anchas características de sistemas amorfos, lo que le confiere estabilidad térmica a las redes de óxido de silicio



Angulo 2θ

Figura No. 24. Difractogramas del sistema TEOS-MTES A) 95-5; B) 85-15 C) 60-40. Sólidos calcinados a 900°C. Convencionalmente se acepta

que las bandas anchas sin picos característicos, son propias de sólidos amorfos, como en este caso

6.9 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

Los resultados de estos análisis se encuentran en la tabla No. 23

TABLA No. 23
ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

MUESTRA	PÉRDIDA DE % PESO	RANGO DE TEMPERATURA	TEMPERATURA DE LOS PICOS
TEOS 95-MTMS 5	10.70	80-220	150 endo
	6.80	220-540	422 exo
			600 exo
TEOS 85-MTMS 15	8.40	20-220	150 endo
	6.90	220-670	500 exo
TEOS 60-MTMS 40	3.60	50-210	120 endo
	3.80	210-470	482 exo
	4.30	470-780	740 endo
TEOS 95-MTES 5	10.40	40-200	155 endo
	7.00	200-545	420 exo
			600 exo
TEOS 85-MTES 15	11.40	40-230	155 endo
	8.20	230-520	500 exo
	4.00	520-820	600 exo
TEOS 60-MTES 40	2.10	50-180	Endo
	5.40	180-780	Exo
TEOS 95-PHTES 5	8.50	40-240	150 endo
	9.40	260-605	445 exo
TEOS 85-PHTES 15	7.30	50-240	140 endo
	6.50	260-490	370 exo
	9.60	490-840	620 exo

Todos los sistemas presentan un pico endotérmico de 140 a 155°C, este pico es debido a la evaporación de agua, las pérdidas de peso por agua son menores en la composición 60-40, 3.60 y 2.10% para los sistemas TEOS-MTMS y TEOS-MTES respectivamente mucho más bajos que en las otras composiciones. Las pérdidas de peso debidas a la oxidación de los

grupos alquilo y alcoxi, se efectuan entre 400 y 600°C por lo que consideramos el pico que presentan los sistemas entre 300 y 600°C es debido a la oxidación de los grupos CH y a la combustión de grupos O-CH.

La figura 25 muestra el sistema TEOS 85-MTES15, se observan tres pérdidas de peso, la primera entre 40 y 230 °C, y un pico endotérmico a 155°C, con una pérdida de agua de 11.40%. La segunda entre 230 y 520 °C de 8.20% con un pico exotérmico a 500°C, esta pérdida es debida a la oxidación de los grupos CH e incluye también la combustión de los grupos alcoxi O-CH.

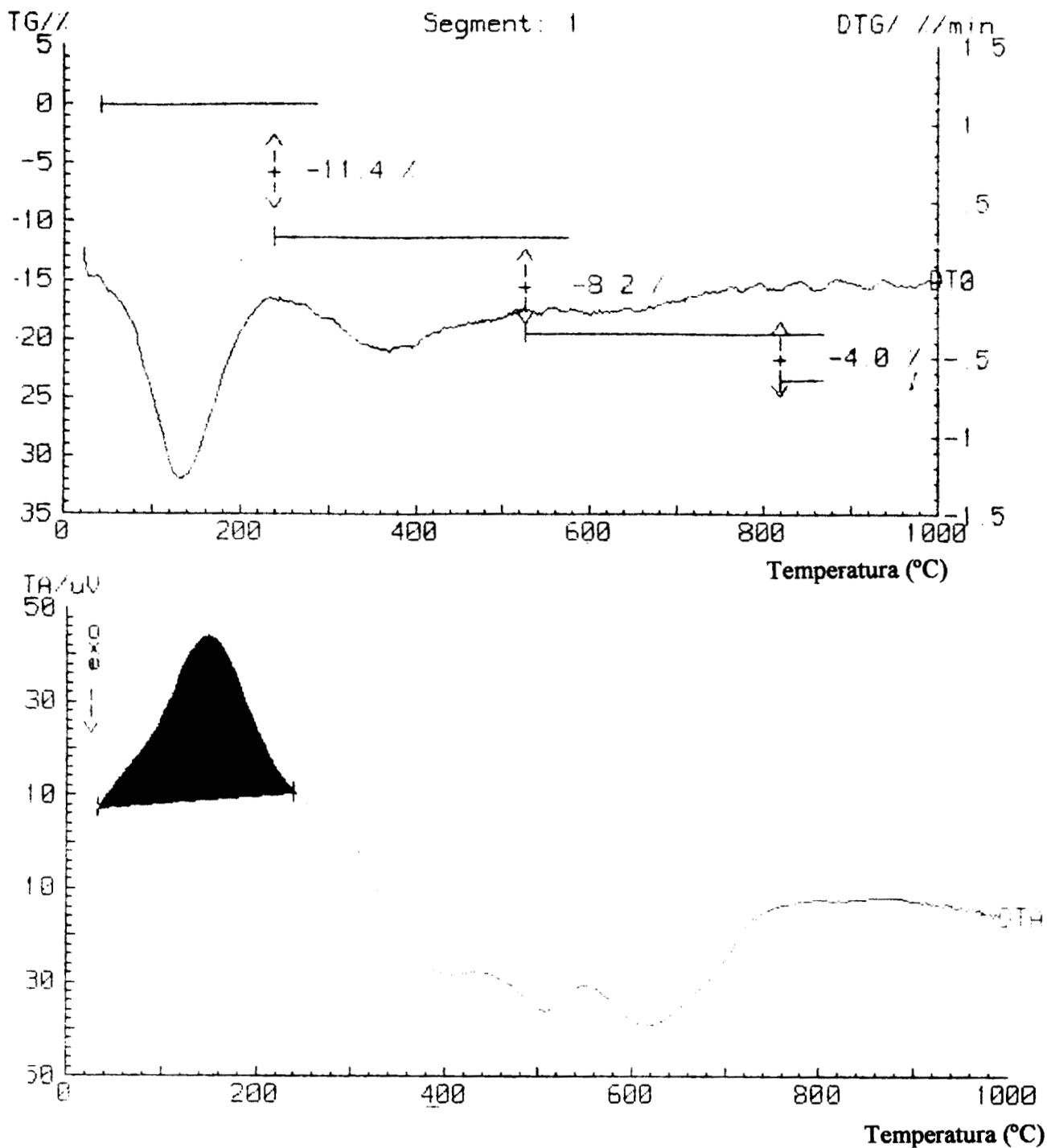


Figura No. 25

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico para el sistema TEOS 85-MTES 15. Se observan tres pérdidas de peso, la primera entre 40 y 230 °C, y un pico endotérmico a 155°C, con una pérdida de agua de 11.40%. La segunda entre 230 y 520 °C de 8.20% con un pico exotérmico a 500°C, esta pérdida es debida a la oxidación de los grupos CH e incluye también la combustión de los grupos alcoxi O-CH.

6.10 DETERMINACION DE AREAS ESPECIFICAS

Estos resultados se encuentran la tabla No. 24.

TABLA No. 24

AREAS ESPECIFICAS (BET) Y TAMAÑO DE PORO

Sólido calcinado a 200°C	Area específica (m²/g)	Diámetro de poro (°A)
TEOS 95-MTMS 5	59.22	17.80
TEOS 85-MTMS 15	148.10	14.60
TEOS 60-MTMS 40	286.80	17.40
TEOS 95-MTES 5	53.44	18.20
TEOS 85-MTES 15	295.10	9.6
TEOS 60-MTES 40	379.30	13.60
TEOS 95-PHTES 5	319.72	
TEOS 85-PHTES 15	206.00	

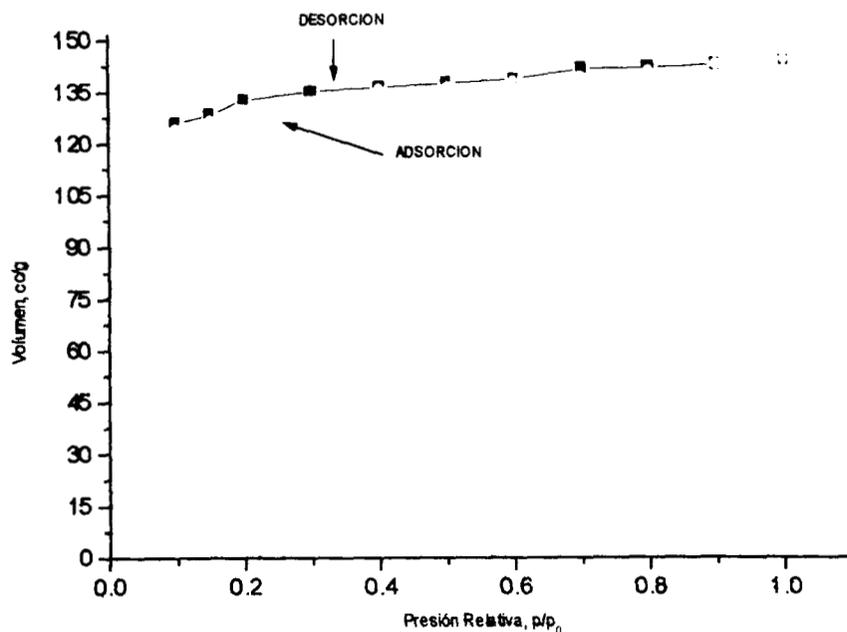


Figura 26. Isotherma de adsorción para el sistema TEOS-MTMS 40

En la figura 26, se analiza la isoterma de adsorción para el sistema TEOS60-MTES40. Así, en principio el sólido analizado mediante ésta formulación, presenta un área alta (BET=379 m²/g) con una gran definición sobre la isoterma, la cual es del tipo Langmuir. Lo significativo de esta muestra será su naturaleza porosa, en cuanto a la distribución porosa se refiere la muestra está constituida por microporos mayoritariamente de tamaños comprendidos entre 15 y 50 Å. En ambos casos la distribución porosa esta descrita apropiadamente por una gaussiana unimodal. El diámetro de poro promedio de acuerdo al análisis efectuado es de 17 Å (Método HK para ancho de poros promedio) y de 13.6 Å (Método DR), la variación en los valores es inherente al método utilizado. Aparentemente la muestra también presenta ciertos problemas percolativos en la zona de microporosidad caracterizados por una abertura fuera del loop de histéresis normal ($p/p_0 < 0.35$).

En cuanto al proceso de adsorción-desorción se refiere, se muestra un considerable incremento de la microporosidad de la muestra $0.35 < P/P_0$, lo que conlleva a establecer que

ésta muestra sufren un proceso de bloqueo de poros en la CLD “Curva Límite Descendente”, caracterizado por un proceso de histéresis amplio y altamente definido. Esta muestra puede ser considerada como estructura de rigidez media [73].

En cuanto al volumen de poro éste es: 0.219 cc/g determinado por el método DR y de 0.198 cc/g para el método HK.

La compresibilidad es realmente importante ya que está formada por estructura suave asociada, en donde el hinchamiento (movimiento de las placas entre sí por la introducción de un fluido [73] entre ellas) es intenso.

Como una aproximación en general creemos que las muestras están constituidas por microporos los cuales se hinchan o se contraen debido al proceso de adsorción [73] “per se”. En cuanto al tipo de histéresis a ser considerado son tipo H1 de IUPAC.

7.- DISCUSION

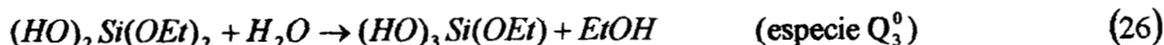
Los soles preparados fueron transparentes a simple vista, sin embargo se requieren mayores evidencias para poder hablar de homogeneidad en éstos. Los mecanismos bajo los cuales se desarrollaron las reacciones de hidrólisis y condensación, durante el envejecimiento, antes de la gelación y durante el secado van a determinar el grado de homogeneidad en los productos finales, así como sus características finales. Ante esto una precaución que se tomó fue realizar la hidrólisis lenta prehidrolizando las mezclas y posteriormente se sometieron a una segunda hidrólisis para reducir las discrepancias entre las velocidades de hidrólisis de los alcóxidos y evitar la formación de microheterogeneidades por autopolimerización. Esto se logró, ya que las señales correspondientes a las especies condensadas del tipo T^1 fueron débiles. Adicionalmente no se observaron señales del tipo T^2 .

Una forma de poder conocer el grado de homogeneidad en los soles, es a través de la identificación de los enlaces oxo (Si-O-Si) que se produjeron en los sistemas en estudio [15]. Para esto es necesario poder identificar las señales de hidrólisis, condensación, y co-condensación lo cual fue posible a través de la espectroscopía FTIR y ^{29}Si RMN.

Los espectros RMN de ^{29}Si permitieron observar señales claras de especies hidrolizadas en los sistemas TEOS-MTES, TEOS-ETES y TEOS-PHTES, las cuales fueron identificadas en las tablas 13-15. Los sistemas TEOS-MTMS, TEOS-PTMS y TEOS-IBTMS presentaron un patrón similar en las composiciones 95-5 y 85-15, pero en la composición 60-40 presentan una serie de señales sobre todo en las regiones de las especies hidrolizadas que hacen confusa su identificación y se pierde el patrón de señales observado en los otros sistemas, esto probablemente se debe a que la hidrólisis no es completa y se produzcan una serie de especies intermedias [71].

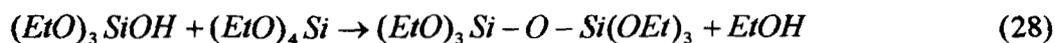
La relación molar utilizada de TEOS/ H_2O (r) para la obtención de los espectros de ^{29}Si RMN fue de 1, esto es, está por debajo de la cantidad estequiométrica necesaria requerida; siendo ésta de TEOS-EtOH- H_2O de 1.0:0.95:1.0, esto conduce a una reacción de condensación con formación de alcohol.

Los espectros obtenidos muestran que la hidrólisis llega a formar especies con sustitución en los átomos de silicio de hasta tres grupos OH como máximo, o sea producen especies Q_3^0 , a excepción de la especie Q_4^0 observada a 25 horas de la polimerización en el sistema TEOS-PHTES 60-40. La estequiometría de la reacción correspondiente a la hidrólisis del TEOS genera la siguiente evolución para las especies silanol:

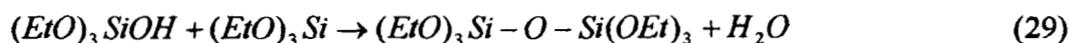


Esto nos indica que la reacción no es completa, lo cual se esperaba por la cantidad de agua por debajo de la cantidad estequiométrica necesaria, pues sólo se observó una especie Q_4^0 y a los 25 minutos de la polimerización, por lo que pudo ser producto del agua producida en la reacción; por otro lado las especies Q_3^0 observadas son de poca intensidad y el porcentaje de éstas es bajo. La especie hidrolizada más abundante corresponde a Q_1^0 y se puede observar que conforme la polimerización avanza los grupos silanoles de los monómeros van agotándose y desapareciendo inclusive .

Por otra parte al ir avanzando la reacción, el agotamiento de los grupos silanoles está acompañado por la formación de dímeros presentándose la siguiente reacción de condensación con formación de alcohol:



a con formación de agua :



estas reacciones se observaron en las señales de -83.74 a -88.91 ppm en el sistema TEOS-PHTES; de -83.98 a -88.96 ppm en el sistema TEOS-ETES y de -88.72 a -89.00 ppm en el sistema TEOS-MTES.

Cuando se realiza la polimerización con una cantidad de agua por debajo de la estequiométrica, ésta debiera de consumirse completamente produciendo reacciones de condensación lentas con formación de alcohol. Esta insuficiencia de agua nos puede explicar la escasez de las señales de las especies Q^0_4 y Q^0_3 . La tabla No. 19 nos permite ver que al inicio de la reacción las especies hidrolizadas en los alquilalcóxidos son del tipo T^0_1 y T^0_2 , con porcentajes ligeramente mayores para esta última especie en el sistema TEOS-MTES. El TEOS por su parte presenta un mayor porcentaje de hidrólisis en el sistema TEOS-PHTES, siendo similar a éste, el sistema TEOS-MTES. El sistema que presenta menor porcentaje de hidrólisis en general es el TEOS-ETES, lo cual concuerda con lo dicho sobre la figura No. 20 donde se observa que es este sistema el que presenta menor velocidad de hidrólisis.

Las reacciones entre monómeros y dímeros permiten la formación de trímeros a través de una condensación lineal. Estas señales se observan de -92.74 a -95.12 ppm en los sistemas TEOS-PHTES y TEOS-ETES; y de -92.77 a -95.41 en el sistema TEOS-MTES.

También podemos observar la formación de tetrámeros los cuales se forman en la región de -95.12 a -96.33 ppm en los sistemas TEOS-PHTES y TEOS-ETES. En el sistema TEOS-MTES aparecen en la región de -95.09 a -96.21 ppm. Una segunda región de tetrámeros se observa en la región de -101.51 a -104.00 ppm siendo éstos últimos mucho más escasos que los primeros.

Estas observaciones coinciden con la información de la literatura que nos dice que aún en condiciones de agua en exceso, la reacción de hidrólisis no es completa pues se produce un espectro de especies intermedias del tipo $[\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z]_n$ con $2x + y + z = 4$ [57].

La condensación es el resultado de las reacciones de esterificación combinadas con las subsecuentes reacciones de hidrólisis que se realizan, esto resulta en un intercambio de grupos silanoles del tipo T y Q. Este intercambio no puede ser observado cuando los soles han alcanzado el equilibrio debido a que el intercambio neto entre silanoles exactamente cancelaría uno con otro, por lo que es necesario que el sol se encuentre en un estado de desequilibrio para poder observarlo, este estado se logra al prehidrolizar uno de los monómeros y después agregar el otro a la solución hidrolizada. Los espectros mostraron que toda el agua ha participado en las reacciones de hidrólisis y que los silanoles fundamentalmente del tipo Q^0_3 y Q^0_2 se incorporan a los productos de condensación. Prabakar y Assink [17] han probado que en sistemas de este tipo, después de que los soles han formado productos de condensación no alcanzan un estado de equilibrio termodinámico común durante 24 horas, pero asumen que se puede suponer que durante las reacciones de hidrólisis y esterificación, se alcanza un estado de equilibrio para un grado de avance de reacción dado. Por lo que para la hidrólisis como un proceso reversible:



La velocidad de reacción :

$$\frac{d[TOR]}{dt} = -K_F [H_2O][TOR] + K_r [TOR][ROH] \quad (32)$$

$$\frac{d[TOR]}{dt} = -K_F [H_2O][QOR] + K_r [QOR][ROH] \quad (33)$$

Asumiendo que durante el curso de la reacción, las especies hidrolizadas han alcanzado un estado de equilibrio para un avance de reacción dado, podemos hacer:

$$\frac{d[TOR]}{dt} = 0 \quad (34)$$

$$\frac{d[TOR]}{dt} = 0 \quad (35)$$

Entonces :

$$\frac{[\text{TOH}]}{[\text{QOH}]} = \frac{-K_F K_r [\text{TOR}]}{-K_F [\text{QOR}]} \quad (36)$$

$$\frac{[\text{TOH}]}{[\text{QOH}]} = K_H \frac{[\text{TOR}]}{[\text{QOR}]} \quad (37)$$

Donde K_H es la constante de hidrólisis, definida a partir de la velocidad de hidrólisis y está determinada dentro de los primeros cinco minutos de la reacción, antes de que los productos de condensación sean significativos.

Podemos observar en la tabla No.21 que para todos los sistemas la constante de hidrólisis se incrementa con la concentración del alquilalcóxido y el sistema donde la capacidad de hidrólisis $[\text{TOH}]/[\text{QOH}]$ es más similar es TEOS-MTES en la composición 95-5. Así mismo podemos observar que el valor más alto para ésta lo presenta el sistema TEOS-ETES; y en la tabla No. 20 vemos que también este sistema presenta mayores porcentaje de condensación, pero en la figura 20 si se compara la intensidad de los picos de los monómeros MTES, FTES y ETES, la señal del monómero que se agota más es la correspondiente al MTES por lo que la velocidad de hidrólisis del MTES es mayor que la del FTES y ésta mayor que la de ETES, (estos resultados concuerdan con los obtenidos por Delattre y Babonneau [13], cuando reacciona el TEOS con MTES y ETES en condiciones ácidas en una relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=2$); entonces el mayor porcentaje de productos condensados para el sistema TEOS-ETES lo podemos explicar por la influencia que tiene el alquilalcóxido sobre el TEOS. Como decíamos en la página 71, este monómero se consume más que en los otros sistemas, pues se observa en la figura 19 la señal de T^0 más intensa que Q^0 , es decir el TEOS es más reactivo con este alquilalcóxido lo que está observándose aquí, es el efecto que ejerce el grupo alquilo sobre el silicio, el cual aparentemente adquiere mayor electronegatividad por efecto de los electrones del grupo alquilo y propicia el ataque nucleofílico del agua sobre el metal. De esta manera aumenta la capacidad de formación de las especies condensadas, de acuerdo a las ecuaciones 24 a 27.

Asimismo se observa que el MTES se ve menos afectado por el efecto de la composición durante la condensación. La composición más reactiva en el caso de los tres diferentes precursores resulta ser la de 85-15. Los productos condensados de mayor interés para este estudio son los híbridos QT, en la tabla No 20 podemos ver que la región donde se localizan estas señales (de -88.54 a -88.92 ppm), es la misma donde podemos localizar a las especies QQ y son unas de las señales de mayor intensidad y de mayor producción. Asimismo los alquilalcóxidos MTES y ETES tuvieron producciones muy cercanas, en las tres composiciones, a diferencia del caso del FTES donde en la composición 95-5 se observa una diferencia muy grande. En las otras dos composiciones las diferencias no son tan marcadas.

Las asignaciones propuestas para las señales de RMN de ²⁹Si de los sistemas TEOS-MTMS, TEOS-PTMS y TEOS-IBTMS en las tablas No. 16-18 se realizaron en base a la analogía de las señales encontradas en los espectros de estos sistemas al compararlos con el patrón de resonancias observado en los sistemas TEOS-MTES, TEOS-FTES y TEOS-ETES.

La reactividad debe verse reflejada en el tiempo de gelación de los soles. En la tabla No. 5 se puede observar que en la composición 95-5 el tiempo de gelación para los sistemas en orden creciente es el siguiente: TEOS-FTES, TEOS-MTES, TEOS-MTMS, TEOS-ETES, TEOS-PTMS, de acuerdo a esto, si consideramos el efecto estérico los grupos más voluminosos son el fenilo y propilo; pero el menor tiempo de gelación corresponde al sistema TEOS-FTES y el mayor al sistema TEOS-PTMS, por lo que pareciera ser que es mejor atender al largo de la cadena para poder estimar este efecto estérico. Por lo que respecta al grupo alcoxi este parece no influir demasiado, pues los sistemas TEOS-FTES, TEOS-MTES con el mismo grupo alcoxi, presentan tiempos de gelación muy cercanos, incluso en la composición 85-15, no así con el sistema TEOS-ETES que tiene un tiempo de gelación distante de los otros dos; por lo que respecta al grupo metoxi presente en los sistemas TEOS-MTMS y TEOS-PTMS los tiempos de gelación son bastante alejados. Ante esto parece ser que la influencia sobre la reactividad del sistema la va a determinar el efecto inductivo del grupo alquilo sobre el átomo de silicio; entonces se tiene que el orden creciente del efecto inductivo del grupo alquilo será el siguiente: fenilo, metilo, etilo, propilo lo cual concuerda

con los resultados obtenidos por Delattre y Baboneau [13]. Los sistemas que gelaron se encuentran reportados en la tabla No.5, estos sistemas fueron preparados a partir de una segunda hidrólisis, donde los tiempos de gelación fueron muy largos. Los sistemas preparados bajo una sola hidrólisis no han gelado por lo que se prepararon los sistemas TEOS-ETES, TEOS-PTMS y TEOS-IBTMS también a partir de sol A2, pero debido los largos tiempos de gelación permanecen aún algunos como soles. Se sabe que los tiempos de gelación para la sílica son largos [35] sobre todo en medios ácidos, debido a su bajo carácter electrofílico esto puede verse más acentuado por la presencia del grupo alquilo presente en los alquilalcóxidos de silicio pudiendo ser importante el efecto estérico que produzcan, como en este caso el grupo propilo. El carácter electrofílico está caracterizado por la densidad de carga sobre el átomo de silicio; mientras más positivo sea éste, mayor capacidad tendrá el átomo de silicio de ser atacado por un grupo OH del agua y generar un grupo saliente ROH. La carga positiva del silicio decrece cuando el número de átomos de carbono en el grupo alcoxi se incrementa, así si el grupo alcoxi es: Metoxi, Etoxi, Propoxi, en este orden influirá sobre la disminución de la carga positiva del átomo retardando de esta manera la velocidad de hidrólisis [74]. Los resultados obtenidos según este estudio permiten pensar que la reactividad de estos sistemas va a ser determinada por la combinación de las propiedades estéricas y la influencia del largo de la cadena del grupo alcoxi sobre el átomo de silicio, pero es más determinante el efecto inductivo del grupo alquilo.

Los espectros de ^{29}Si RMN y FTIR nos indican que la condensación se produjo, a pesar de que algunos sistemas no hayan gelado, aún cuando se utilizó un solvente prótico, los sistemas que no gelaron fueron aquellos donde la cantidad de agua empleada fue insuficiente para producir una condensación total.

Las reacciones de hidrólisis y condensación efectuadas en los soles conducen a una estructura característica en las mallas que se construyen de acuerdo a como se realiza este crecimiento en el polímero. Así sabiendo que los silicatos derivados de alcóxidos presentan un comportamiento fractal [57], retomaremos la explicación de Brinker [75] para explicar la polimerización en los sistemas estudiados, si bien esta explicación es para un valor bajo de r ,

y un pH <3, (contra 5 en nuestros sistemas) estas condiciones conducen a un valor de dimensión fractal de 2.0, contra los obtenidos en nuestros sistemas de 2.3 y 1.8 para los sistemas TEOS-MTMS, TEOS-MTES y TEOS-FTES; y TEOS-ETES, TEOS-PTMS y TEOS-IBTMS respectivamente (tabla No. 22). Brinker explica que la teoría de modelo de crecimiento racimo-racimo en el que el control de agregación está limitado por la reacción (RLCA), es el más cercano a la realización de un proceso de hidrólisis en dos etapas y los estudios de SAXS conducen a un valor de dimensión fractal de aproximadamente 2.

Cualquier modelo de crecimiento debe de comenzar con una distribución al azar de monómeros, los cuales se organizan en mallas o agregados. En un cierto medio acuoso este crecimiento se realiza por medio de núcleos de crecimiento. A un cierto grado de saturación en la solución se forma un núcleo el cual crece al ir agregándosele monómeros. Los oligómeros que han estado en solución en equilibrio con la alta concentración de monómeros disminuyen, se despolimerizan y se agregan al núcleo de crecimiento. Por medio de simulaciones computacionales muestran que la probabilidad de que un monómero se agregue a un núcleo es baja con respecto a la frecuencia con que encuentra a un núcleo.

A bajos valores de r la velocidad de despolimerización disminuye, y la velocidad de condensación es baja con respecto a la hidrólisis, bajo estas condiciones los monómeros pueden sufrir una condensación irreversible en un proceso similar a una agregación racimo-racimo limitada por la reacción (RLCA). En este proceso de crecimiento los monómeros se mueven con trayectorias Brownianas encontrándose con otros monómeros o agregados a los cuales se adhieren. Los racimos resultantes se mueven en una trayectoria Browniana, pero con una velocidad inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa, encontrándose y adhiriéndose a otros monómeros o racimos. Debido a que los monómeros son consumidos en la condensación y no producidos por despolimerización, eventualmente se ven agotados quedando únicamente los racimos. Debido a compulsiones cinéticas y estéricas los racimos son incapaces de interpenetrarse y condensar para llenar los espacios vacíos, por lo que el resultado final de este crecimiento son estructuras débilmente ramificadas caracterizadas por una dimensión fractal cercana a 2. Este tipo de crecimiento se produce en un proceso de

hidrólisis en dos etapas en el cual la primera etapa involucra una hidrólisis catalizada por ácido con una adición de agua por debajo de la estequiométricamente necesaria ($r < 2$), bajo estas condiciones, la condensación inicia antes que la hidrólisis se complete, toda el agua es rápidamente consumida para producir una distribución de monómeros hidrolizados parcialmente los cuales subsecuentemente condensan para formar especies oligoméricas de bajo peso molecular. El crecimiento puede parar cuando toda el agua disponible y los grupos silanoles han reaccionado. Una adición de agua en una segunda etapa causa que los sitios remanentes para hidrolizarse contribuyan a que todos los sitios sean de manera aproximada igualmente reactivos. Subsecuentemente la condensación es forzada para ocurrir en primer término entre especies oligoméricas. Con relación a la evolución estructural quizá la característica más importante, en medios ácidos, es que para la mayoría de las especies oligomérica la condensación es virtualmente irreversible.

Cuando la velocidad de condensación es baja los polímeros pueden enredarse e interpenetrarse unos a otros sin llegar a la gelación. Quizá este enmarañamiento de polímeros sea suficiente para formar cadenas en forma de hilos.

A un PH de 5 como el que se manejó en este estudio que es un pH más o menos intermedio, la velocidad de condensación es cercana a la mínima. A altos valores de r (5.1 en soles preparados con sol A2) las velocidades de disolución e hidrólisis se incrementan y la velocidad de despolimerización se hace menor por lo que se esperan estructuras débilmente ramificadas similares a las estructuras producidas por RLCA. El agua producto de la condensación causa una mayor hidrólisis y permite la despolimerización, lo cual incrementa las ramificaciones y sus reestructuración favoreciendo de esta manera la nucleación y crecimiento, en este caso tendríamos un a estructura de difusión limitada con un crecimiento monómero-racimo (ver figura 27). Lo contrario sucede en los soles preparados con una sola hidrólisis donde la velocidad de hidrólisis es mínima y la despolimerización no se favorece, por lo que las ramificaciones son escasas y no se produce la gelación.

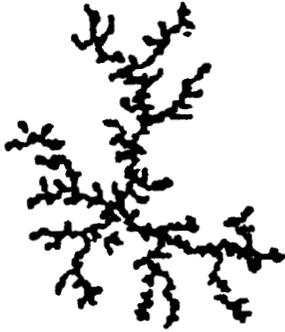
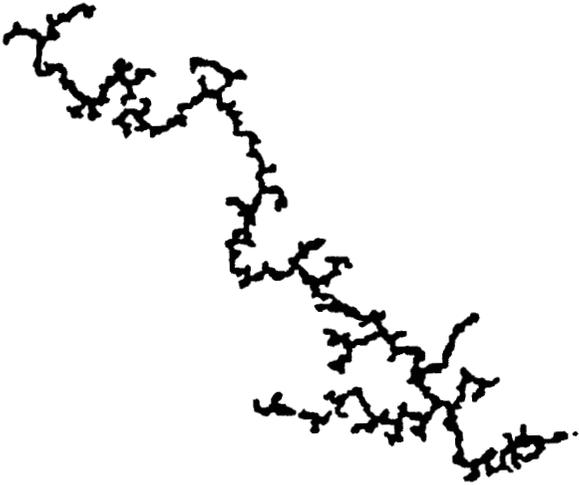
	DIFUSION LIMITADA	
MONOMERO-RACIMO		A
RACIMO-RACIMO		B

Figura No. 25.- La figura A representa un polímero obtenido por difusión limitada, en un modelo de crecimiento monómero-racimo, con un valor de dimensión fractal de 2.3. La figura B representa un polímero obtenido por difusión limitada, en un modelo de crecimiento racimo-racimo, con un valor de dimensión fractal de 1.8. En ambos casos el pH fue de 5 y $r = 5.11$.

La tabla No.23 muestra los resultados del análisis térmico diferencial y termogravimétrico. Todos los sistemas presentan una primera pérdida de peso en un rango de temperatura de 220°C caracterizado por un pico endotérmico aproximadamente a 150°C. Esta pérdida de peso se debe a una desorción de agua y alcohol adsorbidos [76] Esta pérdida se puede visualizar en los espectros FTIR. Los soles presentan la banda de 3350 cm^{-1} como una banda fuerte (figuras 1-4) y en los sólidos calcinados esta banda es ancha y corta (figuras 5-7). De la misma manera la banda de grupos silanol de 970 a 944 cm^{-1} desaparece de los sólidos calcinados.

Una segunda pérdida de peso se efectuó en un intervalo de 220-780°C. La remoción del carbono esencialmente se completa a 400°C, el hidrógeno continuamente se remueve en una región de 150 a 525°C y también se remueve agua producto de la condensación [76] En las figuras 5 y 6 se observa que las bandas de 2974 a 2877 cm^{-1} , 1456 a 1417 cm^{-1} y de 1275 a 1269 cm^{-1} cuyas asignaciones corresponden a grupos CH, ya no aparecen en los sólidos calcinados.

La tabla No. 24 nos permite pensar como una aproximación que los sólidos obtenidos están constituidos por microporos los cuales se hinchan o se contraen debido al proceso de desorción por sí mismo. En cuanto al tipo de histéresis a ser consideradas son del tipo H1 de IUPAC.

8.- CONCLUSIONES

Los soles preparados a partir de mezclas de alquilalcóxidos de silicio con TEOS, fueron estables pues no se observó precipitación en ellos; así mismo, resultaron mezclas híbridas de especies condensadas de acuerdo a lo observado por la espectroscopía FTIR al detectar las bandas de la vibración del enlace Si-O y Si-O-Si desde las etapas iniciales de la polimerización, de acuerdo a las figuras 1-4. En la espectroscopía RMN de ^{29}Si , pudimos detectar el enlace oxo híbrido, a partir de la identificación de las especies Q^1T^1 Y Q^1T^2 en la región de -88.50 a -88.98 lo cual asegura la formación de enlaces covalentes a través de la co-condensación y confiere homogeneidad en los sistemas a nivel microscópico.

Durante la polimerización se observó que en condiciones ácidas, ésta depende principalmente del efecto inductivo del grupo alquilo. Entonces los efectos estéricos del grupo alquilo y los efectos del grupo alcoxi, son menos importantes

La variación de la composición en las mezclas afecta el grado de condensación de tal manera que el tiempo de gelación en un sistema dado es directamente proporcional a la concentración del alquilalcóxido en ella, de acuerdo a los resultados en la tabla No.5.

De acuerdo a los valores encontrados para la constante de hidrólisis, en la tabla No.21, esta reacción se ve favorecida al incrementar la concentración del alquilalcóxido.

Los polímeros obtenidos a partir de las mezclas de alquilalcóxidos de silicio bajo las condiciones de trabajo fueron oligómeros poco ramificados, de acuerdo a los modelos de crecimiento monómero-racimo y monómero-monómero limitados por la reacción de polimerización; y a los valores de la dimensión fractal encontrados.

Sería recomendable determinar las áreas de los sólidos calcinados a 600°C para poder conocer si el grupo alquilo produjo diferente grado de porosidad en los óxidos de silicio.

9.- BIBLIOGRAFIA

1. Li O. D. and Seddon A.B Near-and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates. *Journal of Non Crystalline Solids* 210 (1997) 187-203.
2. Wojcik A.B. and Klein L. C. Transparent inorganic-organic copolymers by the sol-gel process: copolymers of tetraethyl ortosilicate (TEOS), vynil triethoxysilane (VTES) and (meth)acrylate monomers. *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 4 (1995) 57-66.
3. Prabakar S., Assink R. A. , Raman N. K., Myers S. A. and Brinker C. J. Identification of self and cross-condensation products in inorganically modified silica sols by ^{29}Si and ^{17}O NMR spectroscopy. *Journal of Non Crystalline Solids* 202 (1996) 53-60.
4. Innocenci P., Abdirashid M. O. and Guglielmi M. Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, (1994) 47-55.
5. Hook R. J. A. ^{29}Si NMR study of the sol-gel polimerization rates of substituted ethoxysilanes. *Journal of Non Crystalline Solids* 195 (1996) 1-15.
6. Lin C. And Basil John D. ^{29}Si NMR, SEC and FTIR studies of the hydrolysis and condensation, of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 73*, (1986), Material Research Society, 585-590.
7. Van Bommel M. J., Bernards T.N.M and Boonstra A. H. The Influence of the addition of alkyl-substituted ethoxysilane on the hydrolysis-condensation process of TEOS. *Journal of Non Crystalline Solids* 128 (1991) 231-242.
8. Re, N. Kinetics of bicomponent sol gel process. *Journal of Non Crystalline Solids* 142 (1992) 1-17.
9. Fyfe C. A., Zhang Y. and Aroca P. An alternative preparation of organofunctionalized silica gels and their characterization by two-dimensional high-resolution solids-state heteronuclear NMR correlation spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc* 114 (1992), 3252-3255.
10. Babonneau F., Bois L. and Livage J. Structural characterization of gels prepared from co-hydrolysis of tetraethoxysilane and dimetildiethoxysilane. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 271* (1992) 237-242. Materials Reseach Society.

11. Sugahara Y., Tanaka Y., Sato S., Kudora K and Kato C. Silicon-29 NMR study on the initial stage of the co-hydrolysis of tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 271 (1992) 231-237. Material Research Society.
12. Chambers R. C., Jones W. E. J. Jr., Haruby Y., Webber S. E. and Fox M. A. Influence of steric effects on the kinetics of ethyltrimethoxysilane hydrolysis in a fast sol-gel system. *Chem. Mater.*, vol 5, No. 10 (1993) 1481-1486.
13. Dellatre L. and Babonneau F. Influence of the nature of the R group on the hydrolysis and condensation process of trifunctional silicon alcoxides, $R-Si(OR')_3$. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 346, (1994) 365-370. Material Research Society.
14. Prabakar S., Assink R. A., Raman N. K and Brinker C. J. Cross-condensation reactions in an organically modified silica sol-gel. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 346, (1994) 979-984.
15. Babonneau F., Gualandris V. and Pauthe M. NMR Characterization of the chemical homogeneity in sol-gel derived siloxane-silica materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 435 (1996) 119-130.
16. De Witte B. M., Commers D. and Uytterhoeven J. B. Distribution of organic groups in silica gels prepared from organo-alkoxysilanes. *Journal of Non Crystalline Solids* 202 (1996) 35-41.
17. Prabakar S. and Assink R. A. Hydrolysis and condensation kinetics of two component organically modified silica sols. *Journal of Non Crystalline Solids*. 211 (1997) 39-48.
18. Crouzet L., Leclercq D., Mutin P. H., Corriu R. J. P. and Vioux A. Incorporation of siloxane and cyclophosphazene units into metal oxides by a nonhydrolytic sol-gel route. *Mat. Soc. Symp. Proc.* Vol. 519, (1998), 51-56.
19. Zhou H. S. and Honma I. Synthesis of oriented meso structure silica films by ferrocenyl surfactant. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 519, (1998), 77-82.
20. Lim M. and Stein A. Characterization and reactivity of hybrid organosilicates mesoporous sieves. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* Vol 519, (1998), 89-94.
21. Sellinger A., Weiss P. M., Nguyen A., Lu Y., Assink R. A. and Brinker C. J. Self assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic the structure of shell. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 519, (1998), 95-101.

22. Yan Y., Duan Z., Chen D. and Chaudhuri R. Synthesis and intermolecularly mediated assembly of organic pigment in hybrid coating films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 519, (1998), 103-108.
23. Jiménez A., Galván, J. C., Aranda P. and Ruiz-Hitzky E. Hybrid organic-inorganic electrode membranes based on organo-polisiloxane/macrocyclic systems. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 519, (1998), 211-216.
24. Lal M., Joshi M., Kumar D. N., Friend C. S., Winiarz J., Asefa T., Kim K. and Prasad P. N. Inorganic-organic hybrid materials for photonics. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 519, (1998), 217-225.
25. Roscher C., Buestrich R., Dannberg P., Röchs O. and Popall M. New inorganic-organic hybrid polymers for integrated optics. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 519, (1998), 239-244.
26. Morrison and Boyd R. *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano, S. A. 1976, USA p. 434.
27. Sánchez C. and In M. Molecular Design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels. *Journal of Non Crystalline Solids* 147 & 148 (1992) 1-12.
28. Scheffer D. W. and Keffer K. D. Structure of soluble silicates. *Mat. Soc. Symp. Proc.* Vol 32 (1984), 1-14.
29. Novak B. M. Hybrid nanocomposite materials. *Advanced Materials* 5 No. 6 (1993) 422-433.
30. Scherer G. W. Bending of gel beams: method for characterizing elastic properties and permeability. *Journal of Non Crystalline Solids*. Vol. 142, (1992) 18-35.
31. Scherer W. G., Pardenek S.A and Swiatek R. M. Viscoelasticity in silica gel. *Journal of Non Crystalline Solids*. Vol 107 (1988) 14-22.
32. Scherer G. W., Hdach H. and Palippou P. Thermal expansion of gels: a novel method for measuring permeability. *Journal of Non Crystalline Solids*. Vol 130 (1991) 157-170.
33. Scherer W. G. Mechanics of gels. *Mat. Res. Symp Proc.* Vol 271, 1992. *Materials Research Society* 527-533.
34. Scherer W. G. Effect of shrinkage on the modulus of silica gel. *Journal of Non Crystalline Solids*. Vol 109 (1989) 183-190.

35. Sánchez C and Ribot F. First International Workshop on hybrid organic-inorganic materials. Paris 1993 Proceedings, p 2.
36. Sánchez C., Ribot F. and Doeuff S. Inorganic and organometallic polymers with special properties. Edited by Laine R. M., Nato ASI series. Kluwer Academic Pub, vol 206, (1992) 267.
37. Brinker C. J. , Keefer K. D., Schaefer D. W. and Ashley C. S. Sol gel transition in simple silicates. Journal of Non Crystalline Solids. Vol 48 (1982) 47-64.
38. Bolilot J. P., Biteau J., Brun A., Chaput F., Dantes de Morais T., Barracq B., Gacoin T., Lahlil T., Lenh J-M., Levy Y., Malier L and Tsivgoulis G. M. Hybrid gels and nanoscale chemistry for optical applications. Mat. Res. Symp Proc. Vol 519 (1998) 227-238 Materials Research Society.
39. Schmidt H. Journal of Non Crystalline Solids. Vol 73. (1985) 681.
40. Yoshinaga I., Yamada N. and Takayama S. Processing of inorganic-organic hybrids from metal alkoxides and phenyltriethoxysilane. En la ref. 43 pág. 285-290.
41. Gao J. Z. and Tsou H. Physycal performance of polymer systems containing micro and nano fillers. En la ref. 43, pág. 291-308.
42. Schmidt H. K., Arpac E., Schirra H., Sepeur S. and Jonschker G. Aqueous sol-gel derived nanocomposite coating materials. En la ref. 43 pág. 297-308.
43. Uhlmann D. R., Teowee G., Boulton J. M. and Zeliski B. J. Wet chemical derived films for electronical applications. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 180, (1990). 645-661. Material Research Society.
44. Taneda N., Kawaguchi T., Arai D. and Matsuzaky K. The process of gel fiber formation. En la ref. 48. Pág.569-574.
45. Frye G., Brinker J., Ricco A., Martin S., Hilliard J. and Doughty D. Sol-gel coatings on acoustic wave devices: Thin films characterization and chemical sensor development. En la ref. 48 pág. 583-593.
46. Fabes B., Klein D. and Raymond L. Inhomogeneities in sol-gel coatings. En ref. 48. Pág. 605-610.
47. Calvert P. Biomimetics Ceramics. En ref. 48 pág. 619-624.

62. Lien-Vien D., Colthup N. B., Fateley W. G. and Graselli J. G. The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of inorganic molecules. Academic Press, Inc. USA, 1991.
63. Pathé M., Palipou J., Corriou R., Leclercq D. and Vioux A. Silica xerogels containing a functional group at silicon. *Journal of Non Crystalline Solids* 113 (1989) 21-30.
64. Conley R. T. *Espectroscopía Infrarroja*. Editorial Alhambra, USA 1972, 193-194.
65. C. J. Pouchet, editor., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*. Edition III USA 1981.
66. Goings E. Ph. D. Thesis "Alkosysilane consolidants the effect on the stone substrate on the polymerization process" University College London, 1995 p. 166.
67. Raman N. K. *Materials processing issues in organic-inorganic sol-gel systems* Ph. D. Dissertation. The University of New Mexico USA, december 1996.
68. Sughara Y., Okada S., Sato S. Kuroda K. and Kato Ch. ^{29}Si NMR study of Hydrolysis and initial polycondensation process of organoalkoxisilanes II Methyltriethoxisilane. *Journal of Non Crystalline Solids*. 167 (1994) 21-28.
69. Prabakar S., Assink R. A., Raman N. K., Myers S. A. and Brinker C. J. Document of Advanced Materials Laboratory, 1001, University Blvd: S. E. No. 100 Albuquerque N. M. 87106 Sandia National Lab.
70. Turner W. and Franklin. Studies of the hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate by multinuclear (^1H , ^{17}O , ^{29}Si) NMR spectroscopy: *Journal of Non Crystalline Solids*. 91 (1987) 402-415.
71. Pouxviell J. C., Boilot J. P., Beloeiel J. C. and Lallemand J. Y. NMR study of the sol-gel polymerization. *Journal of Non Crystalline Solids* 89 (1987) 345-360.
72. Klug H. P and Alexander L. E., *X Ray Difraccion Procedures*, John Wiley & sons, NY, USA 1994.
73. Gregg S. J., Sing, K. S. W., *Adsorption Surface Area and porosity*, Academic Press, Londres (1967).
74. Mehrotra R. C. Shyntesis and reactions of metal alkoxides. *Journal of Non Crystalline Solids*. 100 (1988) 1-15.
75. Brinker C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *Journal of Non Crystalline Solids*. 100 (1988) 31-50.

76. Brinker C. J., Scherer W. G. and Roth E. P. Sol→Gel→Glass: II Physical and structural evolution during constant heating rate experiments. *Journal of Non Crystalline Solids*. 72 (1986) 345-368.

AGRADECIMIENTOS

La autora de este trabajo presenta los siguiente agradecimientos:

- A CONACYT por el financiamiento proporcionado para poder realizar este trabajo, a través del proyecto No. 25387.
- Al Dr. Juan Méndez Vivar por la paciencia e interés puesta en la asesoría del mismo.
- Al Dr. José Salomones Blásquez por su valiosa cooperación como sinodal.
- A la Dra. Leticia Lomas por su valiosa cooperación como sinodal.