

Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de obtención de geles de borosilicato con diferentes relaciones Si/B

R. PEÑA-ALONSO*, F. RUBIO, J. RUBIO, J. L. OTEO

Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Inst. de Cerámica y Vidrio. C.S.I.C.- Campus de Cantoblanco de la UAM.- c/ Kelsen, 5. 28049-Madrid. España

Se ha llevado a cabo el estudio de la formación de diferentes geles de borosilicato preparados mediante la reacción sol-gel de hidrólisis y condensación de los alcóxidos TEOS (tetraetilortosilicato) y TEB (trietilborato) en diferentes proporciones Si/B y en medio acuoso acidulado. La formación de los enlaces Si-O-Si que tiene lugar durante la condensación la reacción sol-gel depende de la cantidad de boro añadido a los diferentes soles. Así, la espectroscopía infrarroja ha puesto de manifiesto que el boro juega un papel determinante en la formación de los enlaces siloxano a partir del TEOS hidrolizado, observándose que el entrecruzamiento de los enlaces Si-O-Si disminuye con el empleo de cantidades de TEB superiores al 10% en peso a la vez que aumenta la condensación en forma de estructuras lineales de los mismos. Además, se pone de manifiesto que este comportamiento está relacionado con el aumento de los tiempos de gelificación observados para altas adiciones de boro.

Palabras clave: sol-gel, borosilicato, FT-IR, autocondensación.

Infrared spectroscopy study of the sol-gel reaction for obtaining borosilicate gels with different Si/B ratios

Borosilicate gels with different Si/B ratio have been prepared by the sol-gel method. Such gels were obtained by hydrolysis and further condensation of TEOS (tetraethylorthosilicate) and TEB (triethylborate) alkoxides in acidic aqueous media. The evolution of the Si-O-Si bonds during the sol-gel condensation was dependent on the concentration of boron. Infrared spectroscopy suggested that boron plays an important role on the formation of the siloxane bonds from the hydrolysed TEOS. Thus, the cross-linking of Si-O-Si bonds decreased and the condensation of linear structures increased when the amount of TEB was higher than 10 wt.%. Moreover, it has been observed that this behaviour is directly related with the increase of gelling time in the sols containing significant amount of boron.

Keywords: sol-gel, borosilicate, FT-IR, condensation

1. INTRODUCCIÓN

La preparación de vidrios mediante el método sol-gel está cobrando importancia en estas últimas décadas debido a las ventajas que ofrece este método respecto a los tradicionales. Entre ellas destacan la obtención de una gran variedad de composiciones, alta pureza, buena homogeneidad y menor gasto energético (1-4). A partir del método sol-gel se pueden preparar no sólo vidrios de sílice pura, sino también de sistemas con boro, titanio, aluminio, zirconio... (5-6). Por ejemplo, dentro del sistema de vidrios de borosilicato se han obtenido capas vítreas de $B_2O_3-SiO_2$, de importantes aplicaciones como capas de pasivación, catalizadores, guías de onda o fibra óptica (7-10).

La síntesis de materiales del sistema de borosilicato tiene algunos problemas relacionados sobre todo con la alta volatilización de diversos compuestos de boro al emplear altas temperaturas que, sin embargo, son necesarias para que el boro se incorpore a la estructura del material. En este sentido, los enlaces borosiloxano (B-O-Si) se hidrolizan fácilmente en medio acuoso (11) y tan sólo se forman cuando todo el agua es eliminado del material con el empleo de la temperatura (12). Aun así, existen algunos casos en los que estos enlaces borosiloxano se han obtenido a temperaturas inferiores a 100°C (13, 14). En este sentido, las ventajas que ofrece el método sol-gel son muy significativas, ya que el empleo de

bajas temperaturas de procesamiento evita en gran medida la volatilización del boro (7-9, 15-16).

Diversos autores han preparado vidrios de borosilicato mediante el método sol-gel usando trietilboratos (7, 10, 13, 17) o ácido bórico (18-19) como fuente de boro obteniéndose vidrios homogéneos (20) en los que se ha confirmado la presencia de enlaces borosiloxano mediante espectroscopía infrarroja (7). Si embargo, aparte de algunos estudios de Resonancia Magnética Nuclear (12), no existen datos espectroscópicos o químicos relativos a los soles del sistema $SiO_2-B_2O_3$ que verifiquen la formación de enlaces borosiloxano en dichos soles. En general, se asume que la homogeneidad de los materiales obtenidos a partir de estos geles resulta de la incorporación del boro en la red de siloxano a nivel molecular durante los estadios iniciales del proceso (17-21).

Irwin y col. (12) estudiaron la formación de enlaces borosiloxano durante la formación de geles del sistema $SiO_2-B_2O_3$ mediante RMN de ^{11}B y ^{29}Si confirmando la formación y posterior hidrólisis de los enlaces borosiloxano en sistemas que contienen agua. De hecho, es sabido que los enlaces borosiloxano se rompen fácilmente mediante hidrólisis (11, 22) y, es por ello que se han preparado algunos compuestos con enlaces B-O-Si en condiciones anhidras (7, 13). Parson y Milberg (23) sugirieron que dichos enlaces eran esencialmente

enlaces terminales del tipo Si-O-B-OH y no enlaces mixtos Si-O-B-O-Si entre partículas.

Debido a la escasez de estudios por espectroscopía infrarroja de la reacción de formación de geles de borosilicato, este trabajo hace uso dicha técnica y pone de manifiesto que el boro juega un papel importante, no sólo a través de la formación de los enlaces borosiloxano, sino en la estructura de los enlaces de la red de silicato. Para ello, se ha empleado el método sol-gel en la preparación de geles monolíticos del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Ya que la hidrólisis en las condiciones estudiadas es muy alta, este trabajo tiene como objetivo el estudio de la condensación de los soles mediante el análisis de la evolución de las principales bandas infrarrojas con el tiempo de reacción. Se revela así la influencia del boro en el grado de entrecruzamiento de los enlaces siloxano durante su condensación y se relaciona con el tiempo de gelificación de las muestras. La espectroscopía infrarroja, además de corroborar los resultados de RMN, presenta la ventaja de ser una técnica más rápida, económica y asequible, aportando, asimismo, información complementaria a la obtenida por RMN.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos usados para la síntesis de los diferentes geles silicobóricos fueron el tetraetilortosilicato (TEOS, >98%) y el trietilborato (TEB, \approx 99%), ambos de la casa Aldrich, que actuaron como precursores de silicio y boro respectivamente. Las reacciones se llevaron a cabo en medio isopropanol (i-PrOH, Aldrich) y agua acidulada con ácido clorhídrico (HCl). La relación molar TEOS/i-PrOH/ H_2O /HCl se fijó en 1/1.5/3/0.3 y se prepararon cuatro geles de diferente contenido en boro mediante la variación de la relación en peso TEOS/TEB: 95/5, 90/10, 80/20 y 70/30, que dio nombre a las diferentes muestras: 95Si, 90Si, 80Si y 70Si, respectivamente.

En un primer estadio de la reacción se realizó una prehidrólisis y parcial autocondensación del TEOS mediante la mezcla de dicho reactivo y la mitad del i-PrOH con el resto de i-PrOH, agua y ácido en un matraz con agitación magnética y termostatazado a 80°C. La hidrólisis del TEOS es evidente con la aparición de burbujas en la solución de reacción debidas a la formación de etanol procedente de la hidrólisis, cuyo punto de ebullición está por debajo de 80°C. Pasados 45 minutos se adicionó el TEB y el sol se mantuvo en las mismas condiciones durante 15 minutos más. Después, los soles se pusieron en recipientes de plástico para permitir su gelificación a temperatura ambiente. El tiempo de gelificación de aumentó con la cantidad de boro siendo de 6, 11, 15 y 45 horas respectivamente para las muestras 95Si, 90Si, 80Si y 70Si.

El seguimiento de los cambios estructurales de las reacciones se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) tomando alícuotas de la solución aproximadamente cada 2 minutos desde el inicio de la reacción (previamente a la adición de la solución hidrolizante) hasta su total gelificación. Los espectros infrarrojos se adquirieron mediante un espectrómetro Perkin-Elmer modelo 1760X en el intervalo de número de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} , usando 2 cm^{-1} de resolución, 10 barridos para cada espectro y sustrayendo el blanco en todos los casos. La medida de los espectros infrarrojos se realizó mediante la adición de una microgota del sol entre dos cristales de KRS-5, los cuales son transparentes a la luz infrarroja.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adición del reactivo TEB al sol parcialmente condensado de TEOS, como se ha mencionado en la parte experimental, conduce a la formación de geles monolíticos transparentes. Este hecho está de acuerdo con Nogami y Moriya (7) que observaron que si ambos reactivos, TEOS y TEB, se añadían a la vez a la disolución hidrolizante se obtenían soluciones inhomogéneas. El TEB debe reaccionar con el TEOS hidrolizado para obtener geles transparentes debido a que la velocidad de hidrólisis del TEB es mayor que la del TEOS. Las especies de etoxisilanol formadas a partir de la hidrólisis parcial del TEOS tienden a polimerizar y formar polímeros de siloxano con los que reacciona el TEB a través de los grupos silanoles de final o de mitad de cadena para formar las especies copolimerizadas (7, 24). Estos cambios estructurales han sido seguidos mediante FT-IR. Si bien parte del boro se separa como ácido bórico (en forma de depósitos blancos en las paredes del recipiente), el aumento de la intensidad y anchura de la región espectral situada entre 1550-1250 cm^{-1} en las Figuras 1 y 2 tras el minuto 45 de reacción, confirma la existencia de enlaces B-O en los soles (25).

En la Figura 1 se muestra el intervalo espectral entre 1700 y 600 cm^{-1} (por ser el de mayor interés) en los espectros de la reacción para la formación del gel 70Si, el de mayor contenido en boro. Los espectros pueden dividirse en tres regiones diferentes: Región 1) 1600-1250 cm^{-1} : vibraciones de flexión de grupos alquilo de los reactivos alcóxidos, isopropanol y nuevos alcoholes generados durante la reacción (EtOH); Región 2) 1250-1000 cm^{-1} : tensiones Si-O y Región 3) 1000-700 cm^{-1} : otras vibraciones como la del tetraedro o los enlaces borosiloxano.

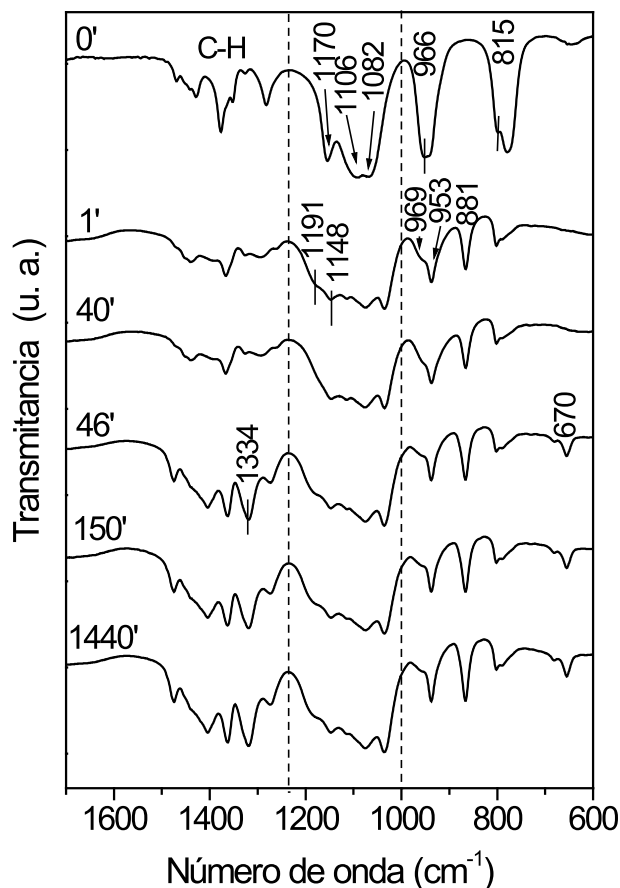


Fig. 1- Evolución de los espectros IR durante la reacción sol-gel en la muestra 70Si (70% TEOS-30% TEB).

El primer espectro de la Figura 1 (0 minutos), correspondiente a la mezcla TEOS/i-PrOH previamente a la adición de la disolución hidrolizante, muestra las diferentes flexiones de los enlaces C-H de ambos reactivos en la Región 1. En la Región 2 (1250-1000 cm^{-1}) se observan tres bandas diferentes: a 1170 cm^{-1} la flexión δ_r de los grupos metilo del TEOS (26-2728) y a 1106 y 1082 cm^{-1} las tensiones asimétrica y simétrica del enlace Si-O-C del TEOS (26-28). En la Región 3 se observa una señal compuesta de dos bandas situadas a 966 y 953 cm^{-1} , de la flexión de los grupos CH_3 del TEOS (26-28) y del isopropanol, respectivamente. Seguidamente, la banda situada a 815 cm^{-1} pertenece al isopropanol y a 794 cm^{-1} a la vibración del tetraedro SiO_4 (26-28). Así pues, el TEOS no experimenta ningún cambio estructural en medio isopropanol.

El fuerte cambio de los espectros infrarrojos en el primer minuto de reacción se asocia a la instantánea hidrólisis del TEOS (14) lo que conlleva principalmente a la desaparición de las bandas de vibración de las moléculas de TEOS, la nueva contribución de las vibraciones del etanol originado con dicha hidrólisis y la mayor cantidad de isopropanol. El cambio más importante tiene lugar en la Región 2 y muestra las vibraciones de los enlaces siloxano procedentes de la autocondensación del TEOS. Dichas vibraciones se recogen en la bibliografía (26-29) y, en estado líquido, se pueden diferenciar cuatro bandas situadas a 1191, 1148, 1107 y 1072 cm^{-1} . Las bandas situadas a 1191 y 1148 cm^{-1} corresponden al modo óptico longitudinal de vibración asimétrica (LO) en enlaces Si-O-Si en estructuras más entrecruzadas y más lineales, respectivamente (26-28). Se observa que la banda de 1191 cm^{-1} aumenta de intensidad, anchura y se desplaza hacia números de onda mayores (hasta 1200 cm^{-1}) con el aumento del tiempo de reacción a medida que aumenta la condensación (29). La banda situada a 1107 cm^{-1} corresponde al modo óptico transversal de la tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si en estructuras entrecruzadas (TO) (26-28) mientras que la correspondiente banda en estructuras más lineales se sitúa a 1072 cm^{-1} (26-28). La variación de estas bandas son sólo apreciables mediante deconvolución espectral dada la aparición de dos bandas situadas a 1091 y 1050 cm^{-1} de las tensiones asimétrica y simétrica del enlace C-O del etanol producido durante la hidrólisis.

La Región 3 muestra a 953 cm^{-1} la flexión de de los grupos metilo del isopropanol, cuyo hombro localizado a 969 cm^{-1} se atribuye a la tensión de los enlaces Si-OH formados durante la hidrólisis y que disminuye con el tiempo de reacción debido a la autocondensación de dichos grupos silanol (26-28). La banda situada a 881 cm^{-1} , atribuida a la vibración esquelética del etanol, muestra la misma intensidad desde el espectro tomado a 1 hasta 46 minutos debido a la hidrólisis instantánea del TEOS en medio ácido, que ya observaron Wood y Rabinovich (30). Las bandas de intensidad débil entre 819 y 765 cm^{-1} pertenecen a las flexiones fuera del plano de los grupos hidroxilo en los alcoholes. La ausencia de la banda a 794 cm^{-1} observada en el espectro a 0 minutos evidencia una vez más la total hidrólisis del TEOS (29).

Tras la adición del TEB en el minuto 45 de la reacción, los espectros exhiben un aumento del pico situado a 1334 cm^{-1} debido al TEB hidrolizado (31) y un ensanchamiento generalizado de la Región 1 por la aparición de la tensión de los enlaces B-O centrada en torno a 1398-1380 cm^{-1} en compuestos de boro trigonales (24, 25). Se observa además en un primer momento la aparición de una banda situada a 893 cm^{-1} atribuida a los grupos etóxido enlazados al átomo de boro que posteriormente desaparece dado lugar a un ligero

incremento de las bandas de vibración del etanol situadas a 1050 y 881 cm^{-1} confirmándose así la hidrólisis total del TEB (31). Por otro lado, tras la adición del TEB aparece una débil banda situada a 670 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de flexión de los nuevos enlaces Si-O-B formados (8, 12, 13, 24, 25).

La Región 2, correspondiente a la formación de los enlaces siloxano, presenta diversos solapamientos con las bandas de los alcoholes isopropílico y etílico, por lo que se procedió a realizar una deconvolución de los espectros mediante el ajuste de las bandas individuales correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces presentes en el sol. Se usaron como estándar las bandas de los alcoholes isopropanol y etanol y el ajuste de la curva teórica a la experimental se obtuvo siempre con una desviación estándar menor del 1%.

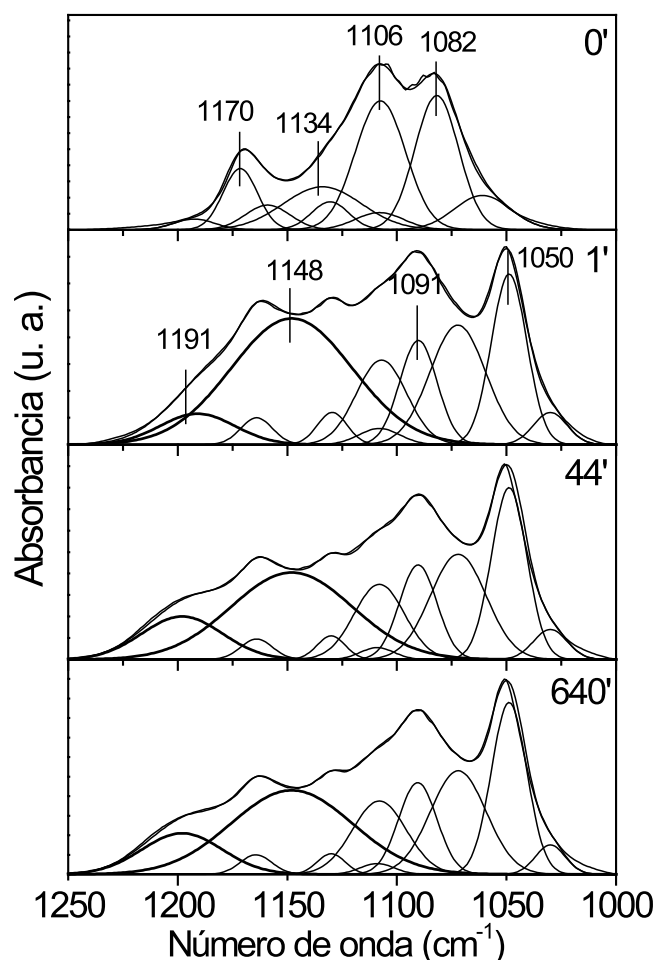


Fig. 2- Deconvolución de la región espectral entre 1250 y 1000 cm^{-1} de una secuencia de espectros infrarrojos de la muestra 70Si.

En la Figura 2 se muestra la deconvolución de algunos de los espectros de la muestra 70Si en la región espectral 1250-1000 cm^{-1} . El espectro de la mezcla TEOS-iPrOH (0 minutos) muestra cinco bandas de gran intensidad en las posiciones 1170, 1134, 1106, 1082 y 1061 cm^{-1} , que corresponden respectivamente a la δ_r de los grupos metilo y las tensiones asimétrica y simétrica del enlace Si-O-C del TEOS. Las bandas de menor intensidad situadas a 1162, 1130 y 1108 cm^{-1} se originan por las vibraciones asimétrica y simétrica de la tensión C-O en el isopropanol. Transcurrido 1 minuto, el espectro no muestra las mencionadas

bandas de TEOS, ya que se ha hidrolizado, pero sí la aparición de dos bandas localizadas a 1091 y 1050 cm^{-1} correspondientes a las tensiones asimétrica y simétrica del enlace C-O del etanol generado durante la hidrólisis del TEOS. Además, se observan bandas a 1191, 1148, 1107 y 1072 cm^{-1} que, como ya se ha mencionado anteriormente, corresponden a los nuevos enlaces siloxano, Si-O-Si, formados en la condensación (26-28). En la Figura 2 se muestra como en los primeros momentos de la reacción predomina la formación de las estructuras lineales observándose una gran área de la banda de 1148 cm^{-1} . Por otro lado, la banda de 1191 cm^{-1} correspondiente a las estructuras más entrecruzadas aumenta de intensidad y se desplaza hacia números de onda mayores, hasta 1200 cm^{-1} , al aumentar el tiempo de reacción, como observaron Niznansky y col. en otros geles silicobóricos (29). Esto, a su vez, está de acuerdo con Rubio y col. (26), que observaron que la formación de estructuras lineales disminuyen con el tiempo de reacción a la vez que las entrecruzadas aumentan. La región entre 1120 y 1000 cm^{-1} muestra una deconvolución algo más difícil debido a la presencia de muchas bandas en un intervalo espectral muy estrecho, por lo que no se evalúan las bandas de dicha zona.

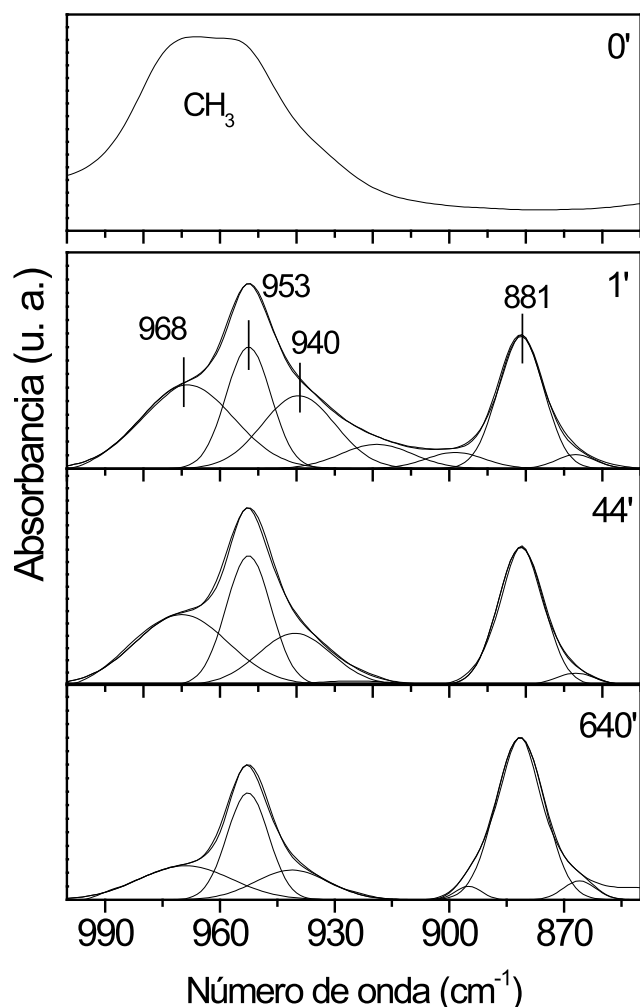


Fig. 3- Deconvolución de la región espectral entre 1000 y 850 cm^{-1} de una secuencia de espectros infrarrojos de la muestra 70Si.

La deconvolución de la región espectral 1000-850 cm^{-1} , Figura 3, muestra en el espectro de 1 minuto, una banda a 968 cm^{-1} de los grupos silanol (Si-OH) (26-28), a 953 cm^{-1} la flexión de los grupos metilo del isopropanol, a 940 cm^{-1} de los enlaces

Si-O; es decir, con oxígenos no puente (26) -si bien esta banda presenta también una ligera contribución de isopropanol- y a 881 cm^{-1} una banda estrecha e intensa del etanol.

Las bandas situadas a 968 y 940 cm^{-1} disminuyen con el aumento del tiempo de reacción, mientras que las de 953 y 881 cm^{-1} permanecen con la misma intensidad. Tras la adición del TEB se observa un incremento de la banda a 881 cm^{-1} debido a la hidrólisis de éste alcóxido. El ligero aumento de la banda de 940 cm^{-1} puede ser asimismo originado parcialmente por la formación de enlaces borosiloxano, cuya tensión estaría situada en torno a 930 cm^{-1} solapando con la banda de los enlaces Si-O. Esta afirmación tiene su fundamento en la observación de la flexión de los enlaces borosiloxano, situada a 675 cm^{-1} que se observa claramente al no presentar solapamiento con otras bandas.

Irwin y col. (12) estudiaron mediante RMN la formación de estos enlaces B-O-Si en reacciones similares encontrando que se forman durante la reacción sol-gel pero, posteriormente, se hidrolizan casi en su totalidad por la alta presencia de agua en el medio de reacción, no quedando evidencia de dichos enlaces en los geles. En nuestro caso, la presencia de la banda a 675 cm^{-1} (32) pone de manifiesto que dichos enlaces permanecen en estos soles a pesar de estar en un medio muy acuoso ya que se podrían retener al situarse en nanoagregados de enlaces siloxano de alto entrecruzamiento que aislaran parcialmente el enlace borosiloxano de las moléculas de agua.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la vibración esquelética de los enlaces Si-O-Si se ve afectada por el grado de entrecruzamiento de la red de sílice dando lugar a diversas bandas. La Figura 4 muestra la evolución con el tiempo de reacción de las estructuras más entrecruzadas (banda a 1191 cm^{-1}) y lineales (banda a 1148 cm^{-1}) de siloxano en los soles estudiados. Las estructuras entrecruzadas (Figura 4a) aumentan exponencialmente durante los primeros minutos de la reacción para ralentizarse este crecimiento a partir de la media hora aproximadamente. Tras la adición del TEB en el minuto 45, la tendencia cambia en función de la composición de cada muestra. Así, las muestras con un 5 y 10% en peso de TEB (95Si y 90Si), muestran un nuevo aumento exponencial de esta banda hasta la aparición del estado gel mientras que las muestras con 20 y 30% de TEB (80Si y 70Si) muestran una disminución de estas estructuras que es más evidente con el aumento del contenido en boro. En esta misma Figura 4a se muestra en línea continua la tendencia de un gel de TEOS al que no se le ha añadido TEB y que presenta una evolución de tipo parabólico. Se concluye así que la adición de pequeñas cantidades de boro favorece el entrecruzamiento de la red de sílice mientras que altos contenidos en este elemento lo disminuye.

La evolución de los enlaces siloxano en estructuras más lineales (Figura 4b) evidencia que la mayor intensidad de esta banda se observa tras el primer minuto de reacción. Posteriormente, estas estructuras disminuyen paulatinamente con el aumento del entrecruzamiento de la red de borosiloxano hasta estabilizarse aproximadamente en el minuto 25 para las muestras 95Si y 90Si así como para los soles de silicato puro como el que se muestra en línea continua. Por el contrario, las muestras 80Si y 70Si presentan un cambio de tendencia al añadirse el TEB, aumentando gradualmente con el tiempo de reacción. Así, al contrario de lo observado para las estructuras de alto entrecruzamiento, la evolución de las estructuras lineales de siloxano no se afecta con bajos contenidos en boro pero se ven favorecidas cuando las adiciones de TEB superan el 10%.

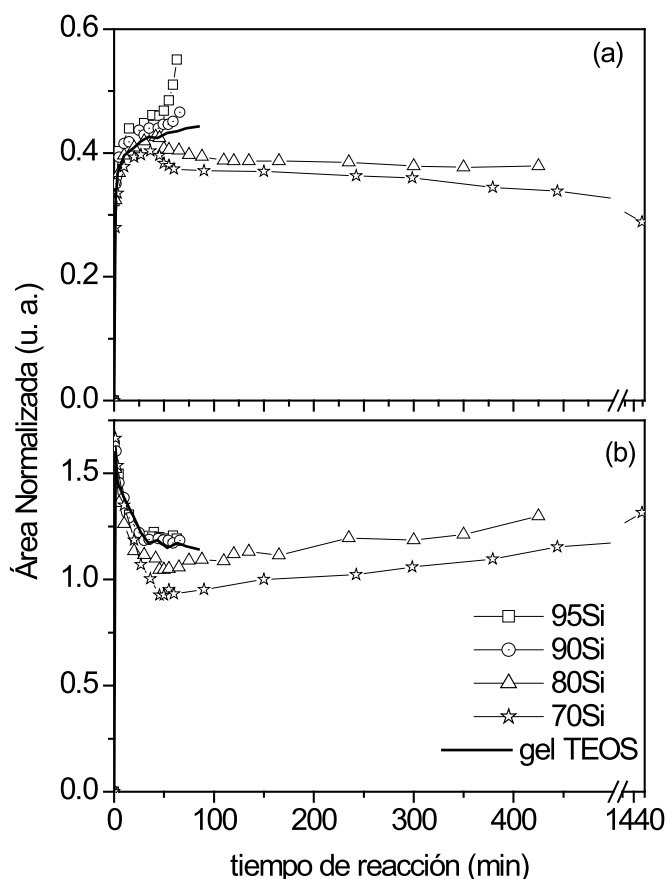


Fig. 4- Evolución del área de las bandas asociadas a la tensión de vibración de los enlaces Si-O-Si en su modo óptico longitudinal: (a) banda a 1191 cm⁻¹ asociada a estructuras de alto entrecruzamiento y (b) banda de 1148 cm⁻¹ asociada a estructuras lineales.

De esta manera, es posible relacionar la formación de enlaces siloxano de diverso grado de entrecruzamiento y el tiempo de gelificación de las muestras. Como ya se conoce (28), el tiempo de gelificación en geles de sílice pura se ve condicionado por el entrecruzamiento de la red de enlaces siloxano. De esta manera, se van formando oligómeros de silicato que dan lugar a coloides que, cuando son lo suficientemente grandes, producen la gelificación en masa de todo el sol (33). Este incremento de las estructuras entrecruzadas y, por tanto, de la formación de coloides de mayor tamaño depende de las condiciones de hidrólisis. Como se puede observar de la Figura 4, en un gel de sílice pura –línea continua–, las estructuras entrecruzadas se forman en gran medida durante los primeros minutos de la reacción y posteriormente ralentizan su formación hasta la gelificación, mientras que las estructuras lineales, que también se forman durante el primer minuto de reacción y disminuyen progresivamente al pasar a formar estructuras entrecruzadas que finalmente producen la gelificación en torno a 12.5 horas después del inicio de la reacción.

Así, la adición de boro tiene una clara influencia en la evolución estructural de los geles y, por tanto, en el tiempo de gelificación, que como ya se comentó en la parte experimental, aumenta con el contenido en boro. Comparado con un gel de sílice pura, los geles de borosilicato de bajo contenido en boro experimentan una disminución del tiempo de gelificación por el efecto que produce el boro favoreciendo la formación de una estructura de silicato de alto entrecruzamiento, mientras que para geles de borosilicato obtenidos a partir de más de un

10% en TEB el entrecruzamiento de la red disminuye respecto a un gel de sílice pura ya que el boro favorece la formación de enlaces siloxano en estructuras más lineales.

En la Figura 5 se representa la evolución de las diferentes estructuras de siloxano (eje izquierdo) algunos minutos antes de producirse la gelificación de las muestras y el tiempo de

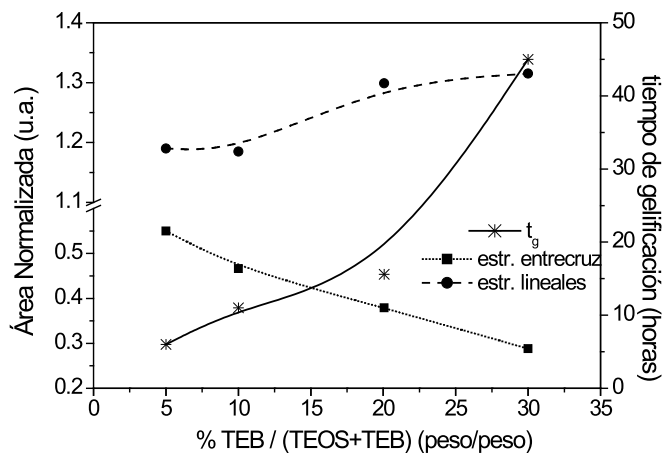


Fig. 5- Influencia del boro de las adiciones de TEB en el tiempo de gelificación en función del área de las bandas de 1191 cm⁻¹ (estructuras más entrecruzadas) y 1148 cm⁻¹ (estructuras lineales).

gelificación de las mismas (eje derecho). Según se muestra en dicha Figura, el aumento del contenido en TEB se traduce en un aumento de las estructuras lineales de siloxano y una disminución del entrecruzamiento de la red de sílice que da lugar a un aumento del tiempo de gelificación. Este aumento en el tiempo de gelificación, proporcional al contenido en boro, está de acuerdo con lo observado por Soraru y col. (13) y Prassas y col. (24) que, sin embargo, no realizaron ningún estudio del porqué de este fenómeno. En el presente trabajo se pone de manifiesto que para bajos contenidos en boro el tiempo de gelificación disminuye respecto a un gel de sílice pura ya que viene determinado por el aumento de las estructuras de silicato entrecruzadas, mientras que cuando el contenido en boro aumenta, estas estructuras entrecruzadas se hidrolizan parcialmente dando lugar de nuevo a estructuras lineales, no produciéndose la gelificación hasta que no se produce la suficiente formación de dichas estructuras lineales o un compromiso entre estas estructuras y las entrecruzadas.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha empleado el método sol-gel en la obtención de geles silicobóricos a partir de TEOS y TEB obteniéndose la formación de una estructura entrecruzada de silicio y boro. La presencia de enlaces borosiloxano a pesar del empleo de hidrólisis ácida se debió fundamentalmente a la prehidrólisis y condensación parcial del alcóxido TEOS previamente a la adición del compuesto de boro.

La espectroscopia infrarroja mostró que la cantidad de TEB empleada influye en la evolución estructural de los correspondientes soles y, por tanto, en su tiempo de gelificación. Así, las reacciones con contenidos en TEB de hasta un 10% en peso mostraron un aumento de las estructuras entrecruzadas de la red de silicato, mientras que contenidos mayores disminuyeron la formación de dichas estructuras y

favorecieron la formación de estructuras lineales. Este hecho se ha relacionado directamente con el tiempo de gelificación de las muestras ya que el aumento de las estructuras más entrecruzadas se traduce en un aumento del tamaño de los coloides presentes en el sol y, con ello, en una disminución del tiempo de gelificación respecto a aquellos soles donde las estructuras lineales son las más favorecidas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este trabajo mediante una beca de Formación de Personal Investigador (F.P.I) de la convocatoria 2003 de la Comunidad Autónoma de Madrid y el proyecto MAT2002-03891 del Ministerio de Educación y Ciencia de España.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Sakka, K. Kamiya, "Glasses from metal alcoholates" *J. Non-Cryst. Solids*, 42 403 (1980).
2. L. Téllez, F. Rubio, R. Peña-Alonso, J. Rubio, "Seguimiento por Espectroscopía Infrarroja (FT-IR) de la Copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de TBT (tetrabutiltitanio)" *Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 [5]* 883 (2004).
3. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Scherer, C. S. Ashley, "Sol-Gel transition in simple silicates" *J. Non-Cryst. Solids*, 48 47 (1982).
4. B. J. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, "Gel technology in ceramics" *J. Phys. Chem. Solids* 45, 1069 (1984).
5. M. Yamane, S. Aso, S. Okano, T. Saaino, "Low-temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica-gel" *J. Mat. Sci.*, 14[3] 607 (1979).
6. L. C. Klein. "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specially Shapes", Ed. Noyes, Park Ridge (Estados Unidos) 1988.
7. M. Nogami, Y. Moriya, "Glass formation of the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system by the gel process from metal alkoxides" *J. Non-Cryst. Solids* 48 359 (1982).
8. M. Nogami, "Dehydration of gels and glasses in the systems $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ prepared by the sol-gel process from metal alkoxides" *J. Am. Ceram. Soc.* 67[12] C-258 (1984).
9. T. Woignier, J. Phalippou, J. Zarzycki, "Monolithic aerogels in the systems $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ " *J. Non-Cryst. Solids* 63 117 (1984).
10. B. E. Yoldas, "Monolithic glass-formation by chemical polymerization" *J. Mater. Sci.* 14[8] 1843 (1979).
11. C. Eaborn. "Organosilicon Compounds" p. 324 Butterworths, London (Reino Unido) 1960.
12. A. D. Irwin, J. S. Holmgren, T. W. Zerda, J. Jonas, "Spectroscopic investigations of borosiloxane bond formation in the sol-gel process" *J. Non-Cryst. Solids* 89 191 (1987).
13. G. D. Soraru, W. Dallabona, C. Gervais, F. Babonneau, "Organically Modified $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (B-O-Si) Bonds" *Chem. and Mat.* 11[4] 910 (1999).
14. A. Kasgöz, T. Misono, Y. Abe, "Sol-gel preparation of borosilicates" *J. Non-Cryst. Solids* 243 168 (1999).
15. B. Kumar, *Mat. Res. Bull.* "Sol-gel processing of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses" 19[3] 331 (1984).
16. R. Jabra, J. Phalippou, J. Zarzycki, "Synthesis of binary glass-forming oxide glasses by hot-pressing of gels" *J. Non-Cryst. Solids* 42 489 (1980).
17. C. J. Brinker, S. P. Mukherjee, "Conversion of monolithic gels to glasses in a multicomponent silicate glass system" *J. Mat. Sci.* 16[7] 1980 (1981).
18. H. Dölich, "New routes to multicomponent oxide glasses" *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* 10[6] 363 (1971).
19. S. P. Mukherjee, "Sol-gel processes of glass science and technology" *J. Non-Cryst. Solids* 42 477 (1980).
20. S. P. Mukherjee, "Homogeneity of gels and gel-derived glasses" *J. Non-Cryst. Solids* 63 35 (1980).
21. H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, "Contribution to the kinetics of glass formation from solutions" *J. Non-Cryst. Solids* 48 65 (1982).
22. V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rarhousky, "Organosilicon Compounds, 1" p. 69, Academic Press, New York (Estados Unidos) 1965.
23. J. L. Parson, M. E. Milberg, *J. Am. Ceram. Soc.* 43 326 (1975).
24. M. Prassas, L. L. Hench, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites" edited by L. L. Hench y D. R. Ulrich, p.110, Eds. John Wiley & Sons, Gainesville, 1983.
25. R. Jabra, J. Phalippou, J. Zarzycki, "Synthesis and characterization of glasses from $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system obtained by hot-pressing of gels" *Rev. Chim. Min.* 16[4] 245 (1979).
26. F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, "A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS)" *Spectroscopy Letters* 31[1] 199 (1998).
27. M. C. Matos, L. M. Ilharco, R. M. Almeida, "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy" *J. Non-Cryst. Solids* 147/148 232 (1992).
28. N. Viart, J. L. Rehspringer, « Study of the action of formamide on the evolution of a sol by pH measurements and Fourier transformed infra-red spectroscopy » *J. Non-Cryst. Solids* 95 223 (1996).
29. D. Niznansky, J. L. Rehspringer, "Infrared study of SiO_2 sol to gel evolution and gel aging" *J. Non-Cryst. Solids* 180 191 (1995).
30. D. L. Wood, E. M. Rabinovich, "Hea evolution, light scattering and infrared spectroscopy in the formation of silica gels from alkoxides" *J. Non-Cryst. Solids* 107 199 (1989).
31. R. Peña-Alonso, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo, "A FT-IR Study of the Synthesis of Boron Ormosils by Means of the Sol-Gel Process" *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 25, 255 (2002).
32. A. Kasgöz, T. Misono, Y. Abe, "Sol-gel preparation of borosilicates" *J. Non-Cryst. Solids* 243 168 (1999).
33. C. J. Brinker, G. W. Sherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Academic Press, San Diego (Estados Unidos) 1990.

Recibido: 15.12.04

Aceptado: 07.07.05