

## Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de hidrólisis y policondensación del TEOS en presencia de PDMS

M.J. VELASCO, J. RUBIO Y J.L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C); Ctra de Valencia km. 24,300. Arganda del Rey. 28500. Madrid

En este trabajo se ha estudiado mediante Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier la influencia del peso molecular de polímeros orgánicos (PDMS) en la velocidad de hidrólisis y policondensación de Tetraetilortosilicato (TEOS) en medio acuoso ácido. La evolución de las bandas situadas a 880, 1180 y 850  $\text{cm}^{-1}$  permite estudiar los procesos de hidrólisis, autocondensación y copolimerización respectivamente.

La velocidad de hidrólisis y la autocondensación de TEOS no se afecta por la presencia de polímero. Sin embargo la reacción de copolimerización TEOS-PDMS disminuye al aumentar el peso molecular del polímero lo que es debido a diferencias en la concentración de grupos -OH de final de cadena del polímero y a la viscosidad de dichos polímeros. Los materiales obtenidos a partir de PDMS de alto peso molecular (18000 y 26000 g/mol) presentan tiempos de gelificación análogos al TEOS hidrolizado, mientras que los tiempos de gelificación disminuyen cuando se emplean polímeros de menor peso molecular (550 y 1700 g/mol). Este trabajo muestra que la Espectroscopía Infrarroja es una buena técnica para el seguimiento de las reacciones que ocurren en el proceso sol-gel.

*Palabras clave:* Ormosil, TEOS, PDMS, hidrólisis, policondensación, FT-IR.

### Study by FT-IR Spectroscopy of the reaction of hydrolysis and polycondensation of TEOS in presence of PDMS.

In this work, we have studied, by FT-IR Spectroscopy, the influence of the molecular weight of organic polymers (polydimethylsiloxane, PDMS) in the hydrolysis and polycondensation reactions of tetraethylortosilicate (TEOS) in acid medium. Following of the bands located at 880, 1180 and 850  $\text{cm}^{-1}$ , the hydrolysis and selfcondensation of TEOS process and copolymerization between TEOS and PDMS respectively can be studied. The rates of hydrolysis and self-condensation of TEOS are not affected by the presence of the polymer. However, the reaction of copolymerization between TEOS and PDMS decreases when the molecular weight of polymer increase, and this is due to both the differences in the concentration of silanol end groups of polymer and polymer viscosity. The materials obtained from high molecular weight (18000 and 26000 g/mol) have gelification times as TEOS. On the other hand the gelification time decreases when polymers of lower molecular weight (550 and 1700 g/mol) are used. This work shows that FT-IR Spectroscopy can be applied to investigate the sol-gel reactions.

*KEY words:* Ormosil, TEOS, PDMS, hydrolysis, polycondensation, FT-IR

## 1.- INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los materiales híbridos orgánico-inorgánico está basado fundamentalmente en la incorporación de especies oligoméricas y poliméricas con grupos funcionales apropiados en una red inorgánica constituida fundamentalmente de enlaces Si-O-Si. Dado que, la dispersión de sílice a nivel molecular es imposible, es necesario la utilización de precursores (tetraalcoxilanos) que generen "in situ" la red inorgánica mediante reacciones de hidrólisis y policondensación dentro de polímeros orgánicos solubles (1,2). Estas reacciones son conocidas como proceso sol-gel (3).

La incorporación de moléculas o polímeros orgánicos en una red inorgánica por el proceso sol-gel está influenciada por una serie de factores tales como: impedimentos estéricos, reactividad del alcóxido precursor, reactividad del grupo orgánico, reducción de conexión de la red, comportamiento en la densificación, etc. Además de estos factores, los oligómeros pueden ser hidrofóbicos así como hidrofílicos de acuerdo al número de grupos -OH que presenten, por lo tanto, es de gran importancia que se produzca la unión de los grupos orgánicos a la red inorgánica en los primeros momentos de la policondensación, para así evitar fenómenos de separación de fases debido a diferencias hidrofílicas de las dos redes (4-6).

La morfología del gel resultante está determinada por la velocidad del proceso de separación de fases para formar el gel, el cual depende de la solubilidad de los constituyentes y la velocidad de polimerización de la sílice.

El control de la temperatura, concentración de orgánicos, peso molecular de los polímeros, concentración del disolvente, son una serie de factores a tener en cuenta en la formación de materiales híbridos. Cuando la red inorgánica es de sílice, los materiales híbridos obtenidos se les denomina ORMOSILES (ORGanically MODified SILicates) (7). Los ORMOSILES son compuestos inorgánico-orgánico a nivel nanométrico ó molecular. La estructura inorgánica se sintetiza mediante la técnica sol-gel a partir de precursores moleculares inorgánicos, y los compuestos orgánicos son introducidos en los geles mezclándolos con los alcóxidos metálicos (fuente de material inorgánico) en un disolvente común, o bien impregnando el gel con el compuesto orgánico (1,2).

En este trabajo se estudia la influencia del peso molecular del compuesto orgánico (polidimetilsiloxano con -OH terminales) en la velocidad de hidrólisis y autocondensación del TEOS (formador del compuesto inorgánico: sílice) y en la copolimerización orgánico-inorgánico.

## 2.-EXPERIMENTAL

Las materias primas empleadas en la síntesis de Ormosiles han sido: como componente orgánico polidimetilsiloxano con -OH terminales (ABCR GmbH+Co) de distintos pesos moleculares: 550, 1700, 18000 y 26000 g/mol; como componente inorgánico el tetraetilortosilicato (TEOS) (>98%, Merck). Isopropanol (<sup>1</sup>PrOH) (>99.8%, Merck) se ha utilizado como disolvente, H<sub>2</sub>O desionizada como agente hidrolizante y HCl (35% Merck) como catalizador.

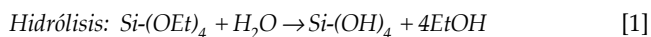
Las relaciones estudiadas han sido: TEOS/<sup>1</sup>PrOH/HCl/H<sub>2</sub>O=1/4.5/0.3/3 (relación molar) y TEOS/PDMS = 60/40 (% en peso). La reacción se realizó a una temperatura de 30°C durante 60 minutos

El procedimiento seguido para la obtención de los ormosiles fue el siguiente: se prepararon dos disoluciones iniciales, la primera de ellas contenía el volumen total de TEOS, PDMS y la mitad del volumen total de isopropanol. La segunda disolución contenía la totalidad de los volúmenes de agua, ácido clorhídrico y la mitad restante del volumen de isopropanol. Las disoluciones se agitaron durante 10 minutos a temperatura ambiente para conseguir una buena miscibilidad y por lo tanto, una buena homogeneización. Ambas soluciones se mezclaron en un matraz de vidrio colocado en un baño termostático de silicona a la temperatura de reacción (30°C) y se mantuvieron en agitación constante de 600 r.p.m. durante 60 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción se trasladó la solución a un portamuestras de plástico tapándose herméticamente hasta gelificación del sol. Una vez gelificado se abrió el portamuestras para conseguir la evaporación del disolvente y el secado del ormosil.

El seguimiento de la reacción en estado líquido se llevó a cabo mediante Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), realizándose toma de muestra cada 5 minutos. Igualmente mediante esta técnica se han caracterizado los ormosiles sólidos. El espectro infrarrojo de las muestras líquidas se obtuvo mediante la adición de una gota de la disolución entre dos cristales de KRS-5. Los espectros de la muestra sólida se prepararon mediante la técnica de dilución en bromuro potásico utilizando 1 mg de muestra y 300 mg de KBr. Para la obtención del espectro experimental se realizaron 10 barridos en el intervalo espectral de 4000-400 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

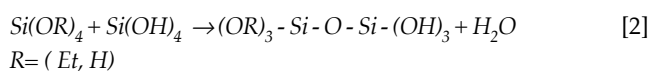
La síntesis de ormosiles, por el proceso sol gel, sigue un mecanismo análogo al de la síntesis de materiales inorgánicos. Wilkes y col (8) propusieron un mecanismo basado en dos etapas: hidrólisis y policondensación.



este mecanismo se produce por el ataque nucleófilo de una molécula de agua al átomo de silicio con salida del grupo alcóxido.

Policondensación. En esta etapa hay que distinguir dos pasos:

-autocondensación del TEOS



es una reacción de sustitución nucleófila con formación de agua y alcohol.

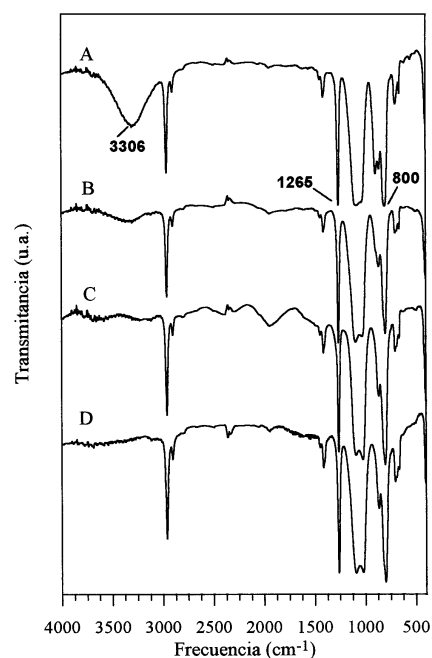
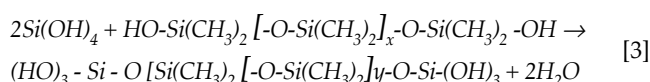


Figura 1.- Espectros infrarrojos de polidimetilsiloxanos de distintos pesos moleculares: A) PDMS (550), B) PDMS (1700), C) PDMS (18000) y D) PDMS (26000).

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LOS POLIDIMETILSILOXANOS EMPLEADOS COMO PRECURSORES ORGÁNICOS

Características Físicas	Polidimetilsiloxano			
	PDMS1	PDMS2	PDMS3	PDMS4
Peso molecular (g/mol)	550	1700	18000	26000
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.95	0.96	0.97	0.98
Viscosidad (cSt)	20-35	45-85	700-800	1000
% OH	4.0-6.0	0.9-1.2	0.2	0.1

-copolimerización con PDMS:



Esta reacción tiene lugar entre silanoles libres o silanoles de estructuras condensadas procedentes del TEOS y los grupos hidroxilo del final de la cadena de PDMS.

De acuerdo con estas reacciones es posible estudiar, mediante Espectroscopía Infrarroja, la influencia del peso molecular del PDMS en las reacciones de hidrólisis y policondensación que ocurren durante el proceso sol-gel.

Las características y los espectros infrarrojos de los polidimetilsiloxanos de distintos pesos moleculares se muestran en la tabla I y en la figura 1, respectivamente. En los polidimetilsiloxanos de bajo peso molecular, PDMS (550 y 1700 g/mol) (espectros 1A y 1B) aparecen las bandas de tensión del enlace -OH unido a silicio a 3306 cm<sup>-1</sup>. La posición de esta banda indica que los -OH se encuentran asociados entre sí por enlace de hidrógeno, bien sea entre OH intramoleculares (por ciclación de la cadena) o intermoleculares (entre OH de distintas cadenas). La intensidad de la banda de los grupos OH en el PDMS (550) es más intensa que para el PDMS (1700) debido a que es una cadena más corta (aproximadamente 5-7 átomos de silicio) frente a los 21-23 átomos de la cadena del

PDMS (1700) y existe una mayor concentración de grupos -OH. Esta banda está ausente en los polímeros de alto peso molecular (espectros 1C y 1D), debido a que la concentración relativa de enlaces-OH en la cadena es muy baja respecto a la de los enlaces Si-C y Si-O (tabla I).

Las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo  $\text{CH}_3$  aparecen a frecuencias más bajas que en los hidrocarburos, a  $2964$  y  $2905\text{ cm}^{-1}$ . La fuerte intensidad de la banda de tensión asimétrica se debe a la alta concentración de grupos  $\text{CH}_3$  existentes en la molécula y aumenta su intensidad al aumentar el contenido de grupos metilo en el polímero.

Las fuertes bandas en la región  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y en Si-O-C (9). La vibración del enlace Si-O en cadena lineal aparece aproximadamente a  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se incrementa el peso molecular esta banda se ensancha gradualmente y ocupa la región  $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Para largas cadena de polímero se desdobra en dos componentes debido a un acoplamiento de osciladores de los enlaces vecinos, estando una componente situada a mayor frecuencia ( $1093\text{-}1088\text{ cm}^{-1}$ ) y la otra a menor frecuencia ( $1034\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ ) siendo el intervalo de desdoblamiento mayor al aumentar la longitud de la cadena (10).

La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH aparece situada a  $895\text{ cm}^{-1}$  siendo visible únicamente en los polidimetilsiloxanos de más bajo peso molecular (espectros 1A y 1B) visualizándose en el espectro A como banda y como un hombro en el espectro B. La banda situada a  $1265\text{ cm}^{-1}$  se asocia al grupo Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> y se debe al modo de vibración de la deformación del  $\text{CH}_3$  unido al silicio (11).

Las múltiples bandas entre  $860\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  son debidas a vibraciones rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos de vibración de tensión del enlace Si-C. La banda intensa centrada a  $800\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal. Las bandas situadas a  $865$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C (12-14).

### 3.1.-Hidrólisis y autocondensación del TEOS en ausencia de PDMS.

En la figura 2 se muestran, en la región espectral  $1350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , los espectros del TEOS y los correspondientes a distintos tiempos de reacción. Desde los primeros momentos de reacción, 2 minutos (espectro 2B), se observan variaciones importantes respecto al espectro de la molécula de TEOS (espectro 2A). En este pequeño tiempo de reacción se produce la disminución brusca de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace Si-O-C situadas a  $1170$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$  (14,15), visualizándose en esta región ( $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) únicamente las bandas de tensión asimétrica y simétrica respectivamente del enlace C-O de etanol e isopropanol (16,17). La desaparición casi en su totalidad de las bandas de vibración Si-O-C y la presencia de las bandas del etanol, a  $1090$ ,  $1050$  y  $880\text{ cm}^{-1}$  indican que en este corto período de tiempo se ha producido la reacción de hidrólisis del TEOS.

La banda de absorción situada a  $970\text{ cm}^{-1}$  que aparece como un hombro junto a la banda situada a  $953\text{ cm}^{-1}$  del isopropanol (espectro 2B) se atribuye a la formación de especies silanol (Si-OH) (18) en el medio de reacción indicando nuevamente que se ha producido la hidrólisis del TEOS.

Al aumentar el tiempo de reacción se observa un aumento progresivo en la anchura de la región espectral  $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .

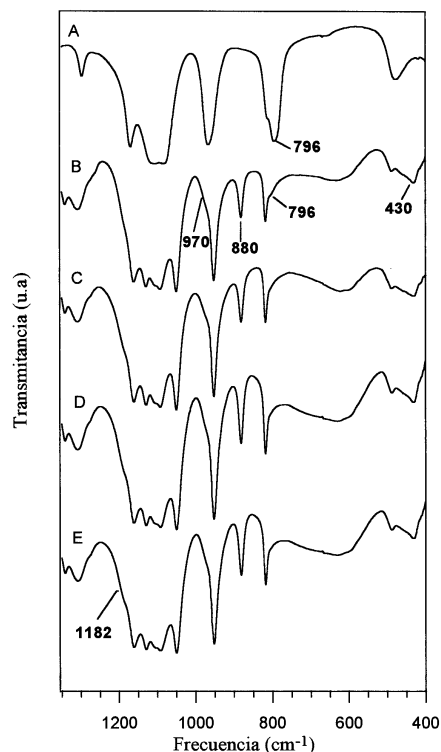


Figura 2.- Espectros infrarrojos, en la región espectral  $1350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  de la reacción de TEOS a  $30^\circ\text{C}$  y tiempos de reacción: A) TEOS, B) 2 minutos, C) 15 minutos, D) 30 minutos y E) 60 minutos de reacción.

En esta región aparece a tiempos bajos de reacción, 15 minutos, (espectro 2C) un ligero hombro situado a  $1182\text{ cm}^{-1}$ , aumentando su intensidad a los 30 minutos (espectro 2D), hasta ser máximo a los 60 minutos de reacción (espectro 2E). Esta banda de absorción se debe a la formación del enlace Si-O-Si por policondensación de especies Si-OH indicando que se está produciendo la reacción de autocondensación o policondensación del TEOS hidrolizado.

La banda situada a  $796\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro del TEOS, (2A) se atribuye a los modos de vibración de tensión asimétrica de los anillos de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (19). Sobre esta banda aparece un hombro situado a  $812\text{ cm}^{-1}$  y que ha sido atribuido por Ypenburg y col (20) al balanceo rock del  $\text{CH}_2$  del TEOS. En el primer momento de reacción, (2 minutos) desaparece el hombro situado a  $812\text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $796\text{ cm}^{-1}$  disminuye rápidamente en intensidad. Estas variaciones estructurales son consecuencia de la hidrólisis del TEOS.

Entre  $700$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  aparece, en el espectro del TEOS (2A), una banda de intensidad media situada a  $460\text{ cm}^{-1}$  asociada con la vibración de deformación del enlace O-Si-O. Durante el transcurso de la reacción también aparece una banda muy amplia situada alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$ , y que es atribuida a la vibración de deformación del enlace O-H del etanol e isopropanol. En esta región aparece a los 2 minutos de reacción una banda situada a  $430\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de deformación del enlace Si-O-Si (14,15).

De acuerdo con las variaciones estructurales observadas en los espectros infrarrojos, se puede decir que la hidrólisis del TEOS, en medio ácido ( $\text{pH}=0.73$ ), es muy rápida y se produce en los primeros momentos de reacción, mientras que la reacción de autocondensación del TEOS es más lenta, gelificando el sol a los 5 días.

### 3.2.- Hidrólisis y policondensación del TEOS en presencia de PDMS de distintos pesos moleculares

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros infrarrojos más representativos de la reacción de obtención de un ormosil empleando polidimetilsiloxanos de bajos pesos moleculares, 550 y 1700 g/mol respectivamente. Las variaciones más importantes del espectro se producen en la región espectral 1350-700  $\text{cm}^{-1}$ . Las intensas bandas situadas entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  se deben tanto a la vibración del enlace Si-O del TEOS y PDMS como a la vibración del enlace C-O del etanol e isopropanol. Debido a la coexistencia de un gran número de vibraciones en esta zona no es posible seguir la hidrólisis del TEOS por ruptura del enlace Si-O-C, sin embargo si puede seguirse la reacción de hidrólisis por formación de especies silanol (Si-OH) banda a 970  $\text{cm}^{-1}$  y generación de etanol en el medio de reacción, banda a 880  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros 3A y 4A, correspondientes a los 2 minutos de reacción aparece una banda situada a 880  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al etanol procedente de la hidrólisis del TEOS, la cual permanece invariable su intensidad con el transcurso de la reacción. A este tiempo también se observa un hombro situado a 965  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de grupos Si-OH. La hidrólisis del TEOS es muy rápida produciéndose a los 2 minutos de reacción y es independiente de la presencia de PDMS (550) y PDMS (1700).

Al avanzar el tiempo de reacción, disminuye la intensidad del hombro a 965  $\text{cm}^{-1}$  por consumición de especies Si-OH para formar especies autocondensadas y copolimerizadas. La consumición de especies es mayor para la reacción con PDMS (550) no visualizándose dicha banda a los 30 minutos de reacción (espectro 3C), mientras que en la reacción con PDMS (1700) es todavía posible visualizarla a los 60 minutos de reacción (espectro 4D).

Al avanzar el tiempo de reacción, a los 30 minutos (espectros 3C y 4C) se observa la aparición de un hombro situado a 1175  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a la tensión Si-O de unidades Si-O-Si, indicando que se está produciendo la reacción de autocondensación del TEOS, siendo la evolución de dicha banda independiente del peso molecular de polímero.

Sin duda, una de las bandas más importantes del espectro es la nueva banda localizada a 850  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la reacción de copolimerización TEOS-PDMS que aparece a los 2 minutos de reacción para el PDMS (550) y a los 5 minutos para el PDMS (1700) y aumenta su intensidad hasta llega a ser máxima a los 60 minutos de reacción (espectros 3D y 4D). Para tiempos de reacción análogos su intensidad es mayor cuando se emplea PDMS (550) que PDMS (1700). Un PDMS de peso molecular 1700 g/mol presenta una cadena constituida por 21-23 unidades de  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$  y un PDMS de peso molecular 550 g/mol contiene 5-7 unidades en su cadena. La concentración de grupos -OH presentes, para una misma relación TEOS/PDMS es mayor cuanto más pequeña sea la longitud de la cadena, es decir cuanto menor sea su peso molecular. Esta diferencia en la concentración de grupos -OH es la que condiciona la extensión de la reacción de copolimerización TEOS-PDMS en el ormosil. Los tiempos de gelificación para la solución que contiene PDMS (550) es de 3 horas, mientras que para la solución con PDMS (1700) es de 5 horas y 30 minutos. Esta diferencia en los tiempos de gelificación viene condicionada por la reacción de copolimerización y no la reacción de autocondensación.

En las figuras 5 y 6 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las reacciones de síntesis de ormosiles

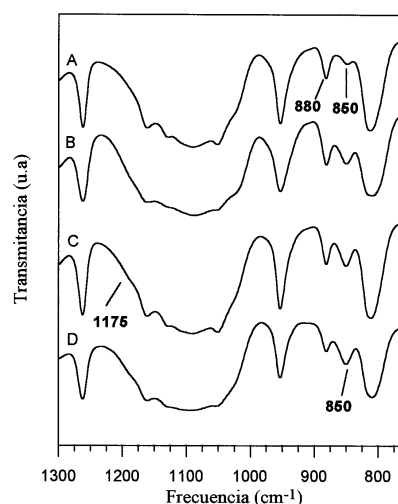


Figura 3.- Espectros infrarrojos, en la región espectral 1300-750  $\text{cm}^{-1}$  de la reacción de TEOS-PDMS (550) a 30°C y tiempos de reacción: A) 2 minutos, B) 10 minutos, C) 30 minutos y D) 60 minutos de reacción.

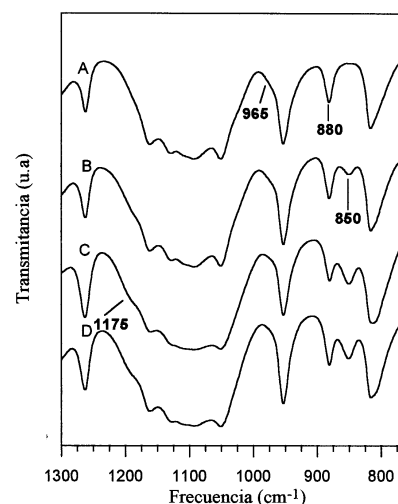


Figura 4.- Espectros infrarrojos, en la región espectral 1300-750  $\text{cm}^{-1}$  de la reacción de TEOS-PDMS (550) a 30°C y tiempos de reacción: A) 2 minutos, B) 10 minutos, C) 30 minutos y D) 60 minutos de reacción.

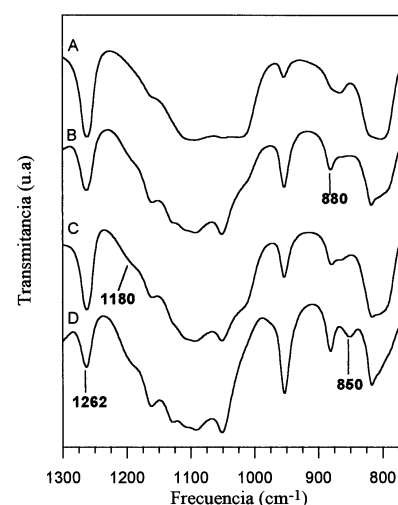


Figura 5.- Espectros infrarrojos, en la región espectral 1350-750  $\text{cm}^{-1}$  de la reacción de TEOS-PDMS (18000) a 30°C y tiempos de reacción: A) 2 minutos, B) 10 minutos, C) 30 minutos y D) 60 minutos de reacción.

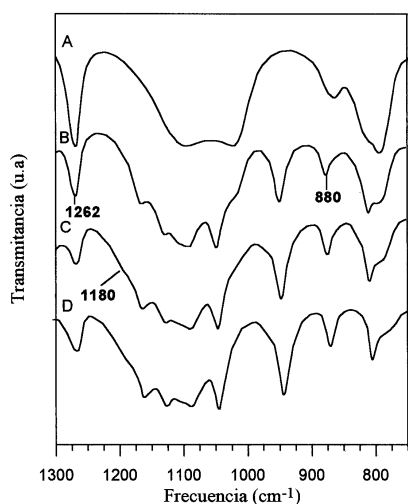


Figura 6.- Espectros infrarrojos, en la región espectral 1350-750  $\text{cm}^{-1}$  de la reacción de TEOS-PDMS (26000) a 30°C y tiempos de reacción: A) 2 minutos, B) 10 minutos, C) 30 minutos y D) 60 minutos de reacción.

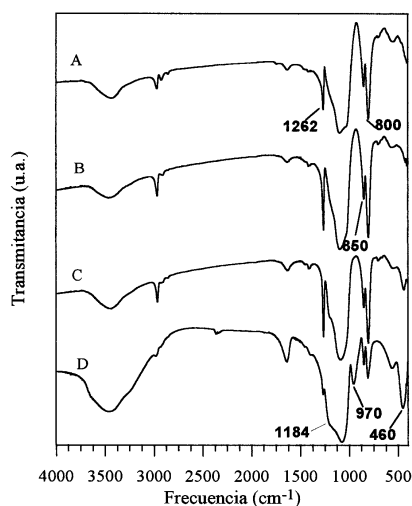


Figura 7.- Espectros infrarrojos de ormosiles obtenidos con PDMS de distintos pesos moleculares: A) con PDMS (550), B) con PDMS (1700), C) con PDMS (18000) y D) con PDMS (26000).

cuando se emplean PDMS (18000) y PDMS (26000) respectivamente.

Los espectros infrarrojos correspondientes a la reacción del TEOS con PDMS de alto peso molecular presentan diferencias respecto a los obtenidos con PDMS de bajo peso molecular. Al aumentar el tiempo de reacción se observa en los espectros infrarrojos una disminución de las bandas del PDMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  a 1262  $\text{cm}^{-1}$  y Si-C a 800  $\text{cm}^{-1}$  y un aumento de las bandas correspondientes a la hidrólisis del TEOS, y la de 880  $\text{cm}^{-1}$  del etanol, indicando la insolubilidad del polímero con el resto de los constituyentes.

La banda de etanol (880  $\text{cm}^{-1}$ ) se hace visible a los 10 minutos de reacción. Según avanza la reacción dicha banda aumenta en intensidad debido a la existencia de una mayor concentración de especies procedentes de la hidrólisis del TEOS en el medio de reacción por insolubilidad con el polímero y no a que se esté produciendo la reacción de hidrólisis del TEOS.

En los espectros correspondiente a la reacción con PDMS (18000), se observa a los 30 minutos de reacción (espectro 5C) un hombro a 1180  $\text{cm}^{-1}$  (autocondensación del TEOS) y a los

60 minutos (espectro 5D) aparece una pequeña banda a 850  $\text{cm}^{-1}$  (copolimerización TEOS-PDMS). En la reacción con PDMS (26000) se visualiza a los 30 minutos la banda de autocondensación del TEOS (espectro 6C), pero no es posible visualizar la banda de copolimerización.

Los tiempos de gelificación para la solución que contiene PDMS (18000) es de 4 días y para la solución con PDMS(26000) es de 5 días.

Los Ormosiles obtenidos, a partir de PDMS (550) y PDMS (1700) son monolíticos donde el PDMS se ha incorporado a la red de sílice. En la figura 7 (A y B) se muestran sus espectros infrarrojos. Cuando se emplean polímeros de alto peso molecular, PDMS (18000) y PDMS (26000) se obtienen ormosiles bifásicos y fragmentados donde es fácil visualizar la presencia de PDMS que no se ha incorporado en la red. Los espectros infrarrojos de los geles obtenidos con PDMS (18000) y PDMS (26000) correspondientes a la fase ormosil, se muestran en los espectros 7C y 7D. Los espectros infrarrojos de la fase "ormosil" obtenida a partir de PDMS (18000) (espectro 7C) presenta bandas análogas a los obtenidos con PDMS (550) y PDMS (1700), mientras que el espectro obtenido a partir de PDMS (26000) es más parecido al gel de sílice (14).

En la zona espectral 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ , en todos los espectros, se aprecia un hombro a 1184  $\text{cm}^{-1}$  atribuido al enlace Si-O-Si de las unidades de sílice y una banda ancha a 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace Si-O tanto de las unidades de sílice como del PDMS. La presencia de las bandas a 1262  $\text{cm}^{-1}$  y 800  $\text{cm}^{-1}$  indican la incorporación de PDMS en la red vítrea. La banda más importante de los espectros es la situada a 850  $\text{cm}^{-1}$  (copolimerización de unidades D-Q). La unidad estructural D-Q es un átomo de silicio en copolimerización TEOS-PDMS, el átomo de silicio se une a cualquiera de las unidades Q (unidades procedentes del TEOS hidrolizado).

Cuando se emplea PDMS (26000) (espectros 7D) el espectro es más parecido a del gel de sílice que al del Ormosil. Las bandas correspondiente a la estructura del ormosil, situadas a 1262 y 800  $\text{cm}^{-1}$  presentan una baja intensidad, así como la banda a 850  $\text{cm}^{-1}$  de unidades D-Q. En este espectro, a diferencia de los anteriores aparece una banda a 970  $\text{cm}^{-1}$  de silanoles libres (Si-OH) y una banda a 460  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de deformación del enlace Si-O en O-Si-O.

La velocidad de hidrólisis de TEOS, es muy rápida produciéndose en los primeros momentos de reacción y es independiente de la presencia del polímero y de su peso molecular.

La extensión de la reacción de copolimerización disminuye al aumentar el peso molecular del polímero, aumentando de esta manera el tiempo de gelificación de los soles, siendo de 3 horas para la solución con el polímero de 550 y de 5 horas y 30 minutos para el de 1700. Para polímeros de mayor peso molecular (18000 y 26000) el tiempo de gelificación es análogo al que se obtiene en la condensación del TEOS (5 días) en ausencia de polímero. Estas diferencias en los tiempos de gelificación indican que la extensión de la reacción de autocondensación del TEOS no se afecta por la presencia del polímero. En los dos primeros casos, utilizando PDMS de bajo peso molecular, se produce la reacción de autocondensación del TEOS y la de copolimerización TEOS-PDMS, y en los dos últimos casos (con PDMS de alto peso molecular), al ser los tiempos de gelificación análogos al TEOS, se produce mayoritariamente la reacción de autocondensación del TEOS estando prácticamente inhibida la de copolimerización. Este hecho puede explicarse por problemas de miscibilidad del polímero en el sol de ormosil, es decir, al aumentar la longitud de la cadena del polímero se incre-

menta su carácter apolar y disminuye su solubilidad en isopropanol. Únicamente una pequeña concentración de polímero solubilizado es la que interviene en la reacción de copolimerización. Por otro lado, la concentración de grupos OH del polímero que participan en la reacción de copolimerización decrece en los polímeros de alto peso molecular, ralentizando de esta manera la reacción.

Tal como se ha comentado anteriormente, los ormosiles formados con polímeros de bajo peso molecular (550 y 1700) empleando isopropanol como disolvente, conducen a un gel monolítico monofásico, mientras que con polímeros de alto peso molecular (18000) y (26000) se obtienen productos en los que es fácil diferenciar dos fases: una corresponde a gel de sílice en la que se ha incorporado parte del polímero orgánico y otra formada fundamentalmente por el polímero sin reaccionar.

#### 4.- CONCLUSIONES

De acuerdo con las variaciones observadas a partir del estudio por Espectroscopia Infrarroja, se puede concluir que:

La velocidad de hidrólisis y autocondensación del TEOS no se ve afectada por la presencia de polímero ni de su peso molecular. Sin embargo, la velocidad de gelificación del sol depende de la extensión de la reacción de copolimerización, aumentando al disminuir el peso molecular del polímero debido a la presencia de una mayor concentración de grupos -OH del polímero y a su solubilidad con el resto de los constituyentes. Solo a partir de PDMS de bajo peso molecular PDMS de (550 y 1700 g/mol) es posible incorporar el polímero en la red de sílice. Cuando se emplean PDMS de (18000 y 26000 g/mol) la parte de polímero solubilizado es el que se incorpora en la estructura de la red de sílice, quedando la mayor parte del polímero sin reaccionar.

#### 5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G.H. Floch, P.F. Belleville, J.J. Priotton y P.M. Pergon, C.S. Dijonneau, J. Guerin. "Sol-gel optical coatings for lasers: I. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1 [10] 60-63 (1995).
- 2.- J. Hu y J.D. Mackenzie. "Structure-Related Mechanical properties of Ormosils by sol-gel process". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 271 681-686 (1992)
- 3.- Brinker, C. J. Scherrer, G.W., Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic, San Diego, C.A. 1990.
- 4.- H. Kaji, K. Nakanishi y N. Soga. "Formation of porous gel morphology by phase separation in gelling alkoxy-derived silica.. Phenomenological study." J. of Non-Crystalline Solids. 185 18-30 (1995).
- 5.- K. Nakanishi y N. Soga. "Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid. II: Effects of molecular weight and temperature. J. of Non-Crystalline Solids. 139 14-24 (1992)
- 6.- K. Nakanishi, R. Takahashi y N. Soga. "Dual-porosity silica gels by polymer-incorporated sol-gel process. J. of Non-Crystalline Solids. 147&148 291- 295 (1992)
- 7.- H. Schmidt. "Chemistry of materials preparation by the sol-gel process". J. of Non-Crystalline Solids. 100 51-57 (1988)
- 8.- F. Bobanueu. "Hybrid siloxane-oxide materials via sol-gel processing: structural characterization". Polyhedron. 13 [8] 1123-1130 (1994).
- 9.- N. Wright y J.M. Hunter. "Organosilicon Polymers. III. Infrared Spectra of the methylpolysiloxanes. J. Amer. Chem. Soc. 69 803-809 (1947).
- 10.- R.N. Santra, S. Roy y A. Bhowmick. "Studies on Miscibility of Blends of Ethylene Methyl Acrylate and Polydimethyl Siloxane Rubber". Polymer engineering and Science. 33 [20] 1352-1359 (1993)
- 11.- G. Sócrates. "Infrared Characteristics Group Frequencies". John Wiley & Sons. Chiseter. 188-194 (1994)
- 12.- R.E. Richards y H.W. Thompson. "Infrared spectra of Compounds of High Molecular Weight. Part IV. Silicones and Related Compounds". Chemical Society. London Journal. 124-132 (1949).
- 13.- A.L. Smith, D.R. Anderson. "Vibrational Spectra of  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$  and their Deuterated Analogs". Applied Spectroscopy. 38 [6] 822-834 (1984).
- 14.- J. Limpo, J. Rubio y J.L. Oteo. "Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato" Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 321 [1] 31- 35 (1993)
- 15.- F. Rubio. "Estudio Químico-Físico de la preparación por el método sol-gel de materiales del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ". Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1994.
- 16.- M.C. Matos, L.M. Ilharco y R.M. Almeida. "The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy". J. of Non-Crystalline Solids. 147&148 232-237 (1992).
- 17.- P. Chu, D.E. Clark. "Infrared Spectroscopy of silica sols-effects of water concentration, catalyst and aging". Spectroscopy Letters. 25 [2] 201-220 (1992).
- 18.- L. Hair. "Hidroxyl groups on silica surface". J. of Non-Crystalline Solids 19 299- 309 (1975)
- 19.- T. Chia, J.K. West y L.L. Hench. "A molecular orbital model of gel-silica IR spectra". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 346 727-732 (1994).
- 20.- J.W. Ypenburg y H. Gerding. "Vibrational spectra and structure(s) of  $\text{X}(\text{OR})_4$  molecules with X=C, Si and R=methyl, ethyl. Recueil. 91 1245-1274 (1992)

Recibido: 23-06-00

Aceptado: 18-12-00