



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E**  
**INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES**  
**HÍBRIDOS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN**  
**INGENIERÍA METALURGICA**

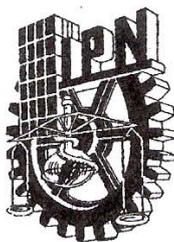
**PRESENTA**

**I.Q.I. ALBERT LÓPEZ HERNÁNDEZ**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO**

**MÉXICO, DISTRITO FEDERAL, FEBRERO 2008**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, el día \_\_\_\_\_ del mes \_\_\_\_\_ del año \_\_\_\_\_, el que suscribe **M. C. Albert López Hernández** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica** con número de registro **A040234**, adscrito a **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de **Dra. Lucía Téllez Jurado** y cede los derechos del trabajo intitulado **“Síntesis y Caracterización de Materiales Híbridos”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **albertlohe@gmail.com, ltellezj@ipn.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Albert López Hernández  
**Albert López Hernández**  
Nombre y firma



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

**ACTA DE REVISION DE TESIS**

En la Ciudad de México siendo las 14:00 horas del día 17 del mes de ENERO del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

**"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES HIBRIDOS"**

Presentada por el alumno:

LOPEZ

Apellido paterno

HERNANDEZ

materno

ALBERT

nombre(s)

Con registro: A 

0	4	0	2	3	4
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISION REVISORA**

Director de Tesis

DRA. LUCIA TESLER JURADO

DR. CARLOS GOMEZ YAÑEZ

DR. HEBERTO ANTONIO  
BALMORI RAMIREZ

DRA. MARIA DE LOS ANGELES  
HERNANDEZ PEREZ

DR. JORGE ROBERTO VARGAS  
GARCIA

DR. MIGUEL ANGEL  
VALENZUELA ZAPATA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA  
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO

---

---

## Agradecimientos

El autor de esta tesis expresa su agradecimiento a las personas e instituciones que colaboraron para que este trabajo se llevara a cabo.

Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

*Laboratorios de Metalurgia y Materiales*

*Laboratorio de Catálisis y Materiales*

*Centro de Procesamiento de minerales (CEPROMIN)*

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)

*CINVESTAV de Querétaro*

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

Grupo de Análisis e Integridad de Ductos (GAID)

Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI)

Fundación TELMEX

Al director de la tesis y consejero de estudios, por su apoyo y dirección constantes

*Dra. Lucía Téllez Jurado*

*Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata*

A los compañeros y amigos de los laboratorios de Ingeniería Metalúrgica y del Laboratorio de Catálisis y Materiales

---

---



*A mi familia:*

*Tianny Ameyali, Gabriela Azucena*

*A mis padres y hermana:*

*José, Remedios y Miriam*



## Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tablas	v
Resumen	vii
Abstract	viii
Introducción	1
Objetivos	3
<b>Capítulo 1 Generalidades</b>	
<b>1. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS</b>	4
<i>1.1 Clasificación de materiales híbridos</i>	4
<i>1.2 Preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos</i>	8
<i>1.3 Precursores de Materiales Híbridos con estructura molecular controlada</i>	9
<i>1.4 Estructura de la sílice</i>	10
<i>1.5 Silicatos Modificados Orgánicamente por PoliDiMetilSiloxano (PDMS) (ORMOSIL)</i>	14
<i>1.6 Mecanismo de reacción de silicatos modificados orgánicamente</i>	17
<i>1.7 Condensación aldólica de la acetona</i>	24
<b>Capítulo 2 Metodología experimental y técnicas de caracterización</b>	
<b>2. SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS (ORMOSILES)</b>	27
<i>2.1 Materiales y reactivos</i>	27
<i>2.2 Composición de los Ormosiles</i>	28
<i>2.3 Síntesis de los Ormosiles</i>	29
<b>2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE ORMOSILES</b>	34
<b>2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	37
<i>2.5.1 Materiales de partida, Ormosiles secos y Ormosiles tratados térmicamente</i>	37
<i>2.5.2 Análisis estructural</i>	37
<i>2.5.3 Adsorción de N<sub>2</sub></i>	37
<i>2.5.4 Desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>) (Basicidad total)</i>	38
<i>2.5.5 Análisis Termo-Gravimétrico y Térmico Diferencial (ATG/TD)</i>	38
<i>2.5.6 Análisis elemental</i>	38

---

2.5.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	39
2.5.8 Difracción de rayos X	39
<b>Capítulo 3 Análisis y discusión de resultados</b>	
<b>3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE ORMOSILES</b>	40
3.1 Caracterización de los materiales precursores	40
3.1.1 Vibraciones del TEOS	41
3.1.2 Vibraciones del PDMS	41
3.1.3 Vibraciones de los disolventes	43
3.1.4 Análisis por espectroscopia Infrarroja	45
3.1.5 Etapa de hidrólisis-policondensación	47
3.2 Apariencia física de los materiales	50
<b>3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	52
<b>3.4 ESTRUCTURA DE LOS ORMOSILES</b>	53
3.4.1 Estudio por espectroscopia infrarroja-Transformada de Fourier	53
<b>3.5 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS ORMOSILES</b>	63
3.5.1 Análisis Térmico Diferencial	63
3.5.2 Análisis Térmico Gravimétrico	68
<b>3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</b>	76
<b>3.7 Fisisorción de Nitrógeno (superficie específica)</b>	79
<b>3.8 Análisis de SiO<sub>2</sub> y C</b>	80
<b>3.9. Caracterización de los materiales de referencia</b>	84
3.9.1 Perfil de desorción del NaOH	84
3.9.2 Resultados de EM/CG para NaOH y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84
3.9.3 Caracterización de los Ormosiles utilizados como catalizadores	85
3.9.4 Selectividad de los Ormosiles	89
<b>Referencias</b>	90
<b>Apéndice</b>	
<b>A1.1 Volúmenes utilizado para la síntesis de los ormosiles</b>	94
<b>A1.2 Características de los productos de la reacción de condensación aldólica.</b>	94

---

## Índice de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1	Método sol-gel	1
2	Moléculas orgánicas ( $\alpha$ ) inmovilizadas en una red inorgánica ( $\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}$ ) preparada vía sol-gel, a partir de precursores inorgánicos ( $\text{---}\text{O}\text{---}$ ).	5
3	Monómeros orgánicos ( $\omega$ ) absorbidos en una matriz inorgánica ( $\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}$ ) seguido de la polimerización, generando el correspondiente polímero ( $\omega\omega\omega$ ).	6
4	Formación simultánea de dos redes a partir de monómeros orgánicos ( $\omega\omega$ ) y precursores inorgánicos ( $\text{---}\text{O}\text{---}$ ).	6
5	Material híbrido orgánico-inorgánico con enlaces iónico-covalente entre sus fases.	6
6	Rango de dominio de los materiales híbridos sintetizados.	7
7	Fórmulas estructurales de las unidades encontradas en siloxanos.	8
8	Unidad estructural más simple de los silicatos.	11
9	Anillo con a)3, b)4, c)5 y d)6 tetraedros.	12
10	Unidades estructurales comunes de siloxanos y silicatos.	13
11	Modificadores de alcóxido de silicio por sustitución de R' o OR.	13
12	Polidimetilsiloxano.	14
13	Estructura del ormosil.	16
14	Resonancia de un compuesto carbonílico.	25
15	Reacción de condensación aldólica.	24
16	Equipo de síntesis.	30
17	Ciclo térmico de secado de los Ormosiles.	31
18	Procedimiento experimental de la síntesis de Ormosiles.	33
19	Diagrama de bloques del espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases.	36
20	Diagrama de bloques de la evaluación catalítica de los Ormosils	36

	(catalizador	
21	Espectros infrarrojos de los precursores utilizados en la síntesis de los Ormosiles, a) TEOS, b) PDMS.	40
22	Espectros infrarrojos de los alcoholes utilizado y generado a) etanol, b) isopropanol, c) butanol.	43
23	Espectros infrarrojos de las soluciones, en la región de 1600-400 $\text{cm}^{-1}$ en a) 0 min., b)5 min., c)30 min. d)45 min. e)1hr. f)2hrs. g)3 hrs. h)4 hrs. i)5 hrs. j)6 hrs. k)8 hrs..	46
24	Apariencia de los Ormosiles con diferente disolvente y relación inorgánico/orgánico a Tamb.	50
25	Apariencia de los Ormosiles con diferente disolvente y relación inorgánico/orgánico a 130 °C.	51
26	Difractograma representativo de los Ormosiles obtenidos a temp. ambiente después de la gelificación.	52
27	Espectros de los Ormosiles obtenids a a 22 °C y 130 °C., a) etanol b) propanol, c) 2-propanol, d) butanol, con una relación en peso de TEOS/PDMS 70/30.	53
28	Espectros infrarrojos en la región espectral 1350-400 $\text{cm}^{-1}$ de los Ormosiles obtenidos a 22 °C y 130 °C, a) etanol, b) propanol, c) 2-propanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 65/35.	55
29	Espectros infrarrojos en la región espectral 1350-400 $\text{cm}^{-1}$ de los Ormosiles obtenidos a 22 °C y 130 °C, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 60/40.	56
30	Espectros infrarrojos en la región espectral 1350-400 $\text{cm}^{-1}$ de los Ormosiles obtenidos con diferentes solventes, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 70/30 y 450 °C.	58
31	Espectros infrarrojos en la región espectral 1350-400 $\text{cm}^{-1}$ de los	59

	Ormosiles obtenidos con diferentes disolventes, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 65/35 y 450 °C	
<b>32</b>	Espectros infrarrojos en la región espectral 1350-400 cm <sup>-1</sup> de los Ormosiles obtenidos con diferentes disolventes, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol, con una relación en peso de TEOS/PDMS 60/40 y 450°C.	60
<b>33</b>	Análisis térmico diferencial de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso.	63
<b>34</b>	Reacciones que se originan en diferentes cadenas en el ATG en atmósfera inerte de argón.	64
<b>35</b>	Análisis térmico diferencial de Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 65/35 en peso	66
<b>36</b>	Análisis térmico diferencial de los ormosiles con relación TEOS/PDMS: 60/40 en peso.	67
<b>37</b>	Análisis térmico gravimétrico de los Ormosiles preparados con diferente tipo de disolvente y una relación en peso TEOS/PDMS de 70/30.	68
<b>38</b>	Análisis térmico gravimétrico de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 65/35 en peso.	71
<b>39</b>	Análisis térmico gravimétrico de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 60/40 en peso	72
<b>40</b>	Espectro infrarrojo en la región espectral 4000-400 cm <sup>-1</sup> a la temperatura de 800°C con una relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso	74
<b>41</b>	MEB de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso.	76
<b>42</b>	MEB de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 65/35 en peso.	77
<b>43</b>	MEB de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 60/40 en peso.	78
<b>44</b>	Perfil de desorción de CO <sub>2</sub> para el NaOH.	84
<b>45</b>	Isotermas de Adsorción-Desorción, a) M1-130, b) M1-450.	86
<b>46</b>	MEB de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso,	87

	disolvente: etanol; a)M1-130 y b)M1-450	
<b>47</b>	Perfil de desorción con CO <sub>2</sub> para el ormosil M1-130 y M1-450.	88
<b>48</b>	Selectividad del Ormosil M1-130 y M2-450	89

**Índice de Tablas**

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1	Factores que influyen en la microestructura de los ormosiles.	14
2	Resumen de la bibliografía de materiales híbridos del Sistema TEOS-PDMS	19
3	Superficie específica, volumen y tamaño de poro para ormosiles TEOS-PDMS obtenidos por el método BET.	21
4	Productos de la condensación aldólica y sus principales usos.	24
5	Propiedades del precursor inorgánico empleado en la síntesis de Ormosiles.	25
6	Propiedades del precursor orgánico empleado en la síntesis de Ormosiles.	25
7	Propiedades de los disolventes empleados en la síntesis de Ormosiles.	26
8	Condiciones de síntesis de los Ormosiles.	27
9	Condiciones experimentales de la reacción de condensación aldólica de la acetona.	32
10	Asignación de bandas características de los espectros infrarrojos de materiales precursores.	39
11	Asignación de bandas características de los espectros infrarrojos de materiales precursores.	40
12	Tiempos de gelificación.	41
13	Resultado de las velocidades de hidrólisis y policondensación.	42
14	Pérdida de peso de ormosiles preparados con diferente disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 70/30.	42
15	Pérdida de peso de Ormosiles preparados con diferente disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 65/35.	43
16	Pérdida de peso de Ormosiles preparados con diferente disolvente y	66

	una relación en peso inorgánico/orgánico de 60/40.	
<b>17</b>	Valores de superficie específica BET de los Ormosiles tratados a 450°C.	66
<b>18</b>	Análisis químico de SiO <sub>2</sub> de Ormosiles obtenidos a 130°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.	68
<b>19</b>	Análisis elemental de carbono de Ormosiles obtenidos a 130°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.	
<b>20</b>	Análisis químico de SiO <sub>2</sub> de Ormosiles obtenidos a 450°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.	
<b>21</b>	Análisis químico de SiO <sub>2</sub> de Ormosiles obtenidos a 450°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.	80
<b>22</b>	Tiempos de retención de estándares obtenidos del EM/CG.	
<b>23</b>	Propiedades texturales para los ormosiles M1-130 y M1-450.	
<b>24</b>	Volúmenes de las materias primas calculados para la obtención de los ormosiles.	
<b>25</b>	Propiedades físicas de los compuestos de la condensación aldólica de la acetona.	

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron materiales híbridos llamados comúnmente Ormosiles (silicatos modificados orgánicamente) por el método sol-gel. Se utilizaron como precursores Tetraetilortosilicato (TEOS) que forma la red de sílice (inorgánica) y el Polidimetilsiloxano que es un modificador de red (orgánico). Las condiciones de síntesis fueron: relación en peso TEOS/PDMS: 70/30, 65/35 y 60/40, la relación mol del agente hidrolizante/inorgánico utilizada fue: 4/1 y 3/1, los disolventes utilizados fueron: etanol, 1-propanol, isopropanol y n-butanol, las relaciones molares disolvente/HCl/inorgánico se mantuvieron constantes como sigue: 4.5/0.3/1. Los materiales obtenidos son amorfos, se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja en donde se corrobora la formación del enlace iónico-covalente del Ormosil de acuerdo con las reacciones de hidrólisis-policondensación en donde se copolimerizan grupos Si-OH de TEOS (unidades Q) y Si-OH de final de cadena de PDMS (unidades D) formándose el enlace Si-O-Si (enlace D-Q) el cual tiene una banda en  $850\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con la estabilidad térmica la pérdida de peso incrementa de la siguiente manera: 60/40 > 65/35 > 70/30 que corresponden entre el 12 y 49 %. Las morfologías a 130 °C de los Ormosiles son lisas, lo cual indica que son materiales densos, compactos, homogéneos y menos porosos, sin embargo también se tienen estructuras porosas, con partículas esféricas interconectadas.

Se utilizaron los Ormosiles M1-130 y M1-450 como catalizadores con superficies específicas de  $375\text{ m}^2/\text{g}$  y  $219\text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente, en la reacción de condensación aldólica obteniéndose una selectividad de 0.5 a 2.9 % de diacetona alcohol y de 0.5 a 1.1 % de óxido de mesitilo.

## **Abstract**

Hybrid materials called ormosyl (silicates organically modified) were synthesized by sol-gel method using Tetraethyl orthosilicate (TEOS) - forming silica network (inorganic) - and polydimethyl siloxane – as network modifier (organic) – as precursors. The synthesis conditions were: 70/30, 65/35 and 60/40 of TEOS/PDMS weight ratio; 4/1 and 3/1 of hydrolyzing agent/inorganic molar ratio; solvents used were ethanol, n-propanol, isopropanol and n-butanol; molar ratios solvent/HCl/inorganic was kept constant as follows: 4.5/0.3/1. The amorphous resultant materials were characterized by infrared spectroscopy, here we corroborate the ionic-covalent bond of Ormosyl according to polycondensation-hydrolysis reactions by copolymerization of Si-OH groups from TEOS (Q units) and Si-OH from end of PDMS chain (D units) forming Si-O-Si bond (D-Q bonding) which has a band at 850  $\text{cm}^{-1}$ . Accordingly with thermal stability, lost of weight increases as follows: 60/40 > 65/35 > 70/30 which correspond to 12 to 49 %. Morphology of Ormosyl at 130°C are smooth, which indicates that are dense, compact, homogeneous and porousless materials. Nevertheless there are porous structures too, with interconnected spherical particles. Ormosyls M1-130 and M1-450 was used as catalysts with specific surfaces of 375 and 219  $\text{m}^2/\text{g}$  respectively in aldolic condensation reaction obtaining a selectivity from 0.5 to 2.9 % of diacetone alcohol and from 0.5 to 1.1 % of mesityl oxide.

# Introducción

En los últimos años los materiales híbridos han recibido una especial atención debido a la versatilidad en su composición, estructura y propiedades, estos materiales son prometedores para ser utilizados en diversas áreas tales como, óptica, electrónica, mecánica, sensores, catalizadores, etc.

El método sol-gel [57,58] representa una alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. Este método se utiliza en la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos y consiste en la preparación de un sol, la gelificación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido (figura 1).

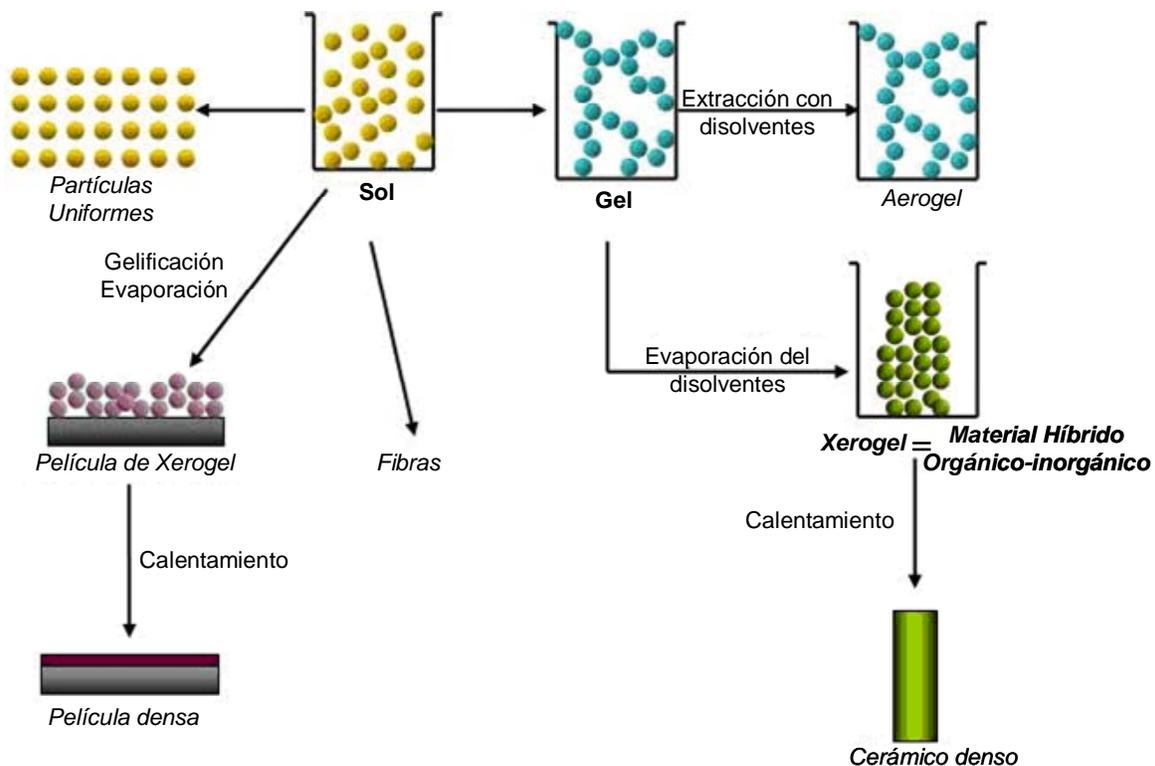


Figura 1. Método sol-gel

Hay tres maneras conocidas de producir materiales híbridos orgánico-inorgánicos, el primero, debido a la naturaleza porosa de los geles de óxidos preparados por este método, se impregnan compuestos orgánicos en los huecos formando el híbrido. En la segunda ruta, el componente orgánico puede ser adicionado a las reacciones sol-gel antes de la gelificación cuando la mezcla esta en estado líquido. En estas primeras rutas implica la unión entre sus fases por interacciones débiles y tercero, al hacer reaccionar de manera apropiada moléculas orgánicas funcionalizadas directamente en la red inorgánica, existiendo una unión covalente entre ambos componentes.

En 1985, Garth Wilkes [60] publicó la preparación de un nuevo tipo de materiales, a los que denominó con el término de “Ceramers”, a partir de la reacción entre el TEOS (tetraetilortosilicato) y el PDMS (polidimetilsiloxano). Independientemente, y en el mismo año, Schmidt [61] denominó “ORMOSIL”, nombre que proviene del idioma inglés del acrónimo ORganically MOdified SILicates (Silicatos Modificados Orgánicamente) a este tipo de materiales híbridos orgánico-inorgánicos que desde entonces han sido objeto de interés en el ámbito de la ciencia y tecnología sol-gel. Estos materiales, con el sistema TEOS-PDMS, han sido aplicados en biosensores, recubrimientos y biomateriales.

Por otro lado, la propuesta del presente trabajo es estudiar como afectan las condiciones de síntesis propuestas, relación inorgánico/orgánico y el tipo de solvente en la estructura final de los Ormosiles obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización y en base a los resultados en esta tesis e investigadores [26] utilizarlos como posibles catalizadores.

# Objetivos

- Sintetizar Ormosiles a partir del método sol-gel, de acuerdo con las variables propuestas.
- Caracterizar los Ormosiles por técnicas como FT-IR, adsorción de N<sub>2</sub>, Microscopia Electrónica de Barrido, Análisis Termico Graviétrico y Termo Diferencial, Difracción de rayos x, análisis de SiO<sub>2</sub> y Carbono, y Desorción a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub>.
- Utilizar como catalizadores a los Ormosiles en la reacción de condensación aldólica y determinar su selectividad a partir de la técnica de Espectrometría de masas/Cromatógrafo de Gases.

# Capítulo 1

## Generalidades

### 1. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS

Desde hace algunas décadas surgió la posibilidad de combinar las propiedades de componentes orgánicos, inorgánicos y biorgánicos en un único material con mejores propiedades que sus materias primas. Tales combinaciones se debieron a la industria de los polímeros.

Los materiales híbridos se pueden definir como la combinación a nivel molecular de dos o más componentes que formarán una estructura homogénea o heterogénea con geometría a escala y propiedades finales definidas.

Las características de un material híbrido no sólo es la adición de las contribuciones individuales de sus componentes, existe un sinergismo que también depende de la naturaleza química tanto de la parte orgánica como de la inorgánica, así como del tamaño y la morfología de los correspondientes dominios.

El componente orgánico puede presentar propiedades, ópticas, eléctricas, electroquímicas, bioquímicas, etc. El componente inorgánico presenta propiedades mecánicas, térmicas, magnéticas, etc. Lo anterior genera materiales con propiedades multifuncionales las cuales pueden ser modificadas mediante la elección de las condiciones de síntesis y de los precursores adecuados.

La composición química no es un criterio pertinente para la clasificación, debido a que las fases tienen dimensiones moleculares. Por ello, la naturaleza del enlace químico o tipo de interacción se utiliza para clasificarlos.

#### 1.1 Clasificación de materiales híbridos

Las redes híbridas [1] se dividen convenientemente en 2 clases:

**Clase I.** Incluye sistemas híbridos en donde uno de sus componentes (orgánico, biológico e inorgánico tales como moléculas, oligómeros, o polímeros) son encajados en matrices de otro componente. En esta clase, ambos componentes intercambian *enlaces débiles* a través de puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals e interacciones electrostáticas. Estos pueden ser “amorfos” y “ordenados”, preparados por diferentes rutas sintéticas. Esta clase de híbridos se subdividen en:

a) Los componentes orgánicos pueden ser inmovilizados en una red inorgánica. Para mezclas homogéneas de moléculas orgánicas en solución con precursores inorgánicos de la red, en un solvente común.

Durante el proceso de policondensación del precursor inorgánico, las moléculas orgánicas son dispersadas. En el punto de gelificación son encerradas en intersticios de la red inorgánica, permaneciendo en ella restos de solvente, como se ilustra en la figura 2. Otra alternativa para obtener híbridos con este concepto es dejar inmerso el xerogel<sup>1</sup> inorgánico en una solución de moléculas orgánicas. Después de remover el solvente, estas moléculas son confinadas en la red inorgánica.

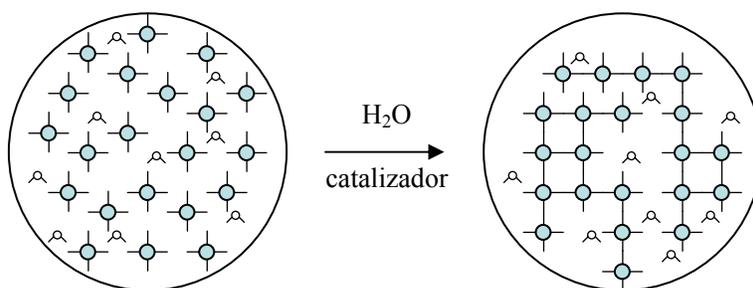


Figura 2. Moléculas orgánicas ( $\lambda$ ) inmovilizadas en una red inorgánica ( $\ominus$ ) preparada vía sol-gel, a partir de precursores inorgánicos ( $\ominus$ ).

b) Monómeros orgánicos pueden ser absorbidos en la matriz inorgánica y ser polimerizados por procesos tales como radiación UV, por calentamiento o por iniciadores de polimerización. El polímero resultante es entrelazado a la red inorgánica, generando una red polimérica semi-interpenetrada (semi-IPN) [2] orgánica-inorgánica, como se observa en la figura 3.

<sup>1</sup> Xerogel: Término usado para las estructuras abiertas desecadas a una temperatura dada que han pasado una etapa de gel durante su preparación (ejemplo, gel de sílicona); y también para los geles macromoleculares compactos desecados, tales como gelatina o caucho.

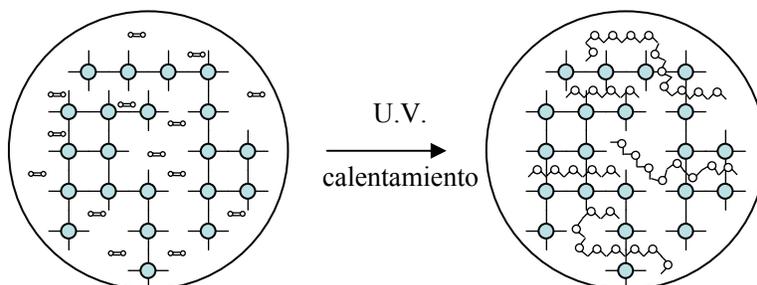


Figura 3. Monómeros orgánicos ( $\sim$ ) absorbidos en una matriz inorgánica ( $\text{---}\text{---}\text{---}$ ) seguido de la polimerización, generando el correspondiente polímero ( $\sim\sim\sim$ ).

c) Formación simultánea de dos redes independientes, a partir de precursores orgánicos e inorgánicos, adecuadamente funcionalizados, sin ligarse químicamente entre sus fases, como se muestra en la figura 4. En este caso, el producto se puede describir como una verdadera red polimérica interpenetrada (IPN).

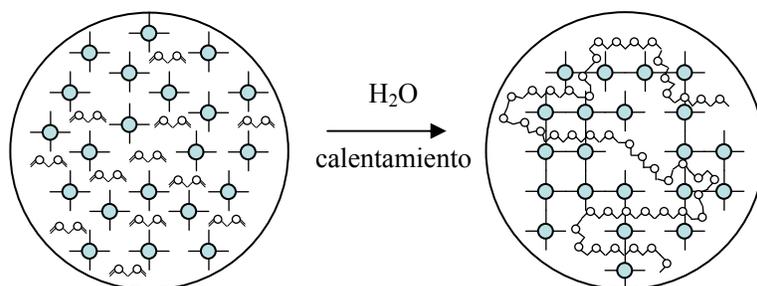


Figura 4. Formación simultánea de dos redes a partir de monómeros orgánicos ( $\sim$ ) y precursores inorgánicos ( $\text{---}\text{---}\text{---}$ ).

**Clase II.** Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos constituidos por estructuras en las cuales los componentes están ligados por enlaces covalente, iónico o ión-covalente, como se muestra en la figura 5, además de que pueden tener interacciones de enlaces débiles como los de la clase I.

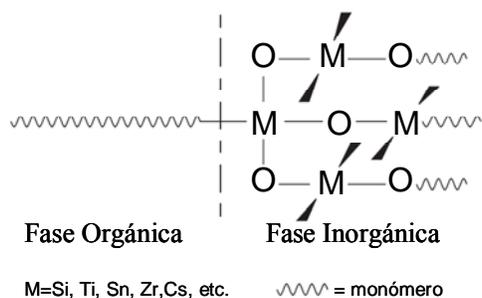


Figura 5. Material híbrido orgánico-inorgánico con enlaces iónico-covalente entre sus fases.

En estos materiales se incorporan polímeros orgánicos en redes inorgánicas de sílice generadas *in situ*, a través del método sol-gel. Los materiales preparados en este trabajo pertenecen a esta clasificación.

Las propiedades de compuestos inorgánicos pueden ampliarse por la introducción de grupos orgánicos, moléculas orgánicas o macromoléculas en una red polimerizable. Ambos influirán en las propiedades finales y en el rango de dominio [3] (figura 6).

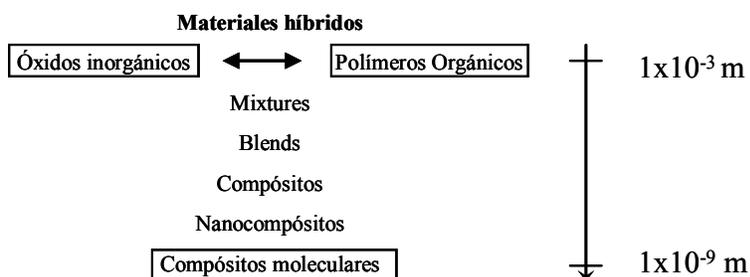


Figura 6. Rango de dominio de los materiales híbridos sintetizados.

Algunos acrónimos utilizados para materiales derivados de estas síntesis son:

ORMOSIL (SILicatos MODificados ORgánicamente), cuando la red inorgánica es de sílice.  
 ORMOCER (CERámicos MODificados ORgánicamente), cuando la red inorgánica es un cerámico.

CERAMER (CERAMico-poliMERO), combinación de un cerámico y un polímero (matriz cerámica).

POLICERAM (POLImero-CERAMico), combinación de un cerámico y un polímero (matriz polimérica).

A menudo, mejores propiedades físicas se pueden alcanzar por la reducción del tamaño del dominio lo cual aumenta el área superficial de los materiales finales.

## 1.2 Preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos [4]

El método sol-gel es el más empleado para la preparación de materiales híbridos de la clase I y II. En función de la naturaleza del componente inorgánico, las rutas de obtención de materiales híbridos son:

### *Híbridos que contienen sílice*

La hidrólisis y la condensación de alcóxidos de silicio es un método relativamente barato y conveniente para la producción de silicatos, que pueden ser dispersados en diferentes matrices poliméricas.

### *Híbridos que contienen siloxanos*

Se ha descrito análogamente para híbridos/nanocompuestos el término silicato cuya unidad fundamental es  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  y se ha llegado a confundir con el término siloxano (Si-O-Si). La unidad  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$  es el monómero que constituye la silicona, en éste caso el término silicato se emplea perfectamente. Sin embargo cuando un silicio se presenta ligado a uno o más sustituyentes orgánicos y a un oxígeno, el término siloxano es el más apropiado. Entre los siloxanos existe todavía una subclase, los silsesquioxanos (SSQO) que son estructuras poliédricas totalmente condensadas  $([\text{RSiO}_{1.5}]_n)$ , (con  $n = \text{número entero par}$ ), y estructuras abiertas, si R contiene grupos funcionales polymerizables, se pueden obtener materiales híbridos orgánico-inorgánicos (figura 7).

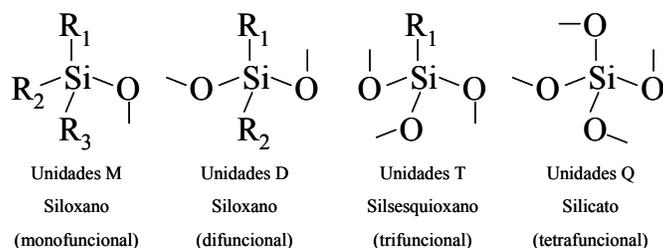


Figura 7. Fórmulas estructurales de las unidades encontradas en siloxanos.

La reactividad y la compatibilidad de los siloxanos con las matrices se controlan por las condiciones experimentales, y por las características del sustituyente.

*Híbridos que contienen enlaces M-O-Si*

En el caso de polisiloxanos con matrices poliméricas inorgánicas, existe la posibilidad de formar enlaces M-O-Si (M = metal), a través de reacciones de condensación. Las matrices poliméricas inorgánicas se pueden obtener por reacciones de hidrólisis-condensación de alcóxidos de metales de transición o de aluminio. Estos alcóxidos poseen elevada reactividad frente a la hidrólisis y condensación, lo cual se debe al número de coordinación. El  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  contiene un átomo de titanio ligado a cuatro grupos alcóxidos, sin embargo la razón carga/radio iónico del catión  $\text{Ti}^{+4}$  indica que el número de coordinación ideal para este ión sería seis. El proceso de hidrólisis y condensación de estos alcóxidos es más complejo que el de las especies  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , debido a que se tienen mayor número de estructuras, que incluyen especies con grupos  $-\text{OH}$  y  $-\text{OR}$  entre dos o tres iones metálicos. La reactividad de estos alcóxidos puede ser controlada usando agentes quelantes, que aumentan el número de coordinación del ión central, disminuyendo su reactividad.

*Fosfatos orgánicamente modificados (fosfonatos)*

Análogo a los organosiloxanos, éstas moléculas contienen grupos orgánicos y unidades de ácido fosfónico ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), debido a la sencillez de funcionalizarlos, el ácido fosfónico contiene grupos funcionales polimerizables, tales como aminas, alcoholes, insaturaciones, epóxidos, que pueden ser preparados por procesos relativamente simples. Sin embargo, los híbridos que contienen fosfonatos no son tan comunes en cuanto a híbridos que contienen organosiloxanos y silicatos.

**1.3 Precursores de Materiales Híbridos con estructura molecular controlada***Poliedros de silsesquioxanos (oligosilsesquioxanos).*

Las unidades  $\text{RSiO}_{3/2}$  pueden combinarse formando poliedros que contienen de 8 a 12 átomos de silicio. Aunque las condiciones de preparación de estos precursores den buenos rendimientos y no sean simples, el uso de éstos es cada vez más común, una vez que el grupo R pueda contener unidades capaces de participar en las reacciones de polimerización o de reaccionar con polímeros que tengan grupos funcionales específicos.

### *Poliedros a partir de silicatos*

Los silicatos se pueden preparar en la forma de poliedros de 8 a 12 átomos con rendimientos cuantitativos. Estos poliedros pueden reaccionar alternadamente con organosilanos, dando origen a poliedros funcionalizados, donde R, en este caso, corresponde a un grupo silil ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ , etc.).

### *Polioxometalatos*

Se obtienen a partir de especies derivadas de la reacción de alcóxidos metálicos de transición y ácido acrílico/metacrílico con una estructura molecular estable. Estas especies son polioxometalatos, esto es, especies oligoméricas constituidas por metales de transición y oxígeno (dicromato y tricromato) funcionalizadas con grupos acrílicos y metacrílicos.

La copolimerización de estos polioxometalatos con metacrilato de metilo produce híbridos de poli(metacrilato de metilo, PMMA) que son transparentes y estables térmicamente.

### *Precursores derivados de heteropoliácidos.*

Los heteropoliácidos constituyen una clase especial de polioxometalatos, normalmente un anión central (fosfato, silicato, borato) se encuentran en el centro del poliedro, cuyas aristas están compuestas por óxidos de metales de transición.

Los heteropoliácidos comerciales contienen fósforo y molibdeno (ácido fosfomolibdico,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), fósforo y tungsteno (ácido fosfotungstico,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) molibdeno y silicio (ácido silicomolibdico,  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), tungsteno y silicio (ácido silicotungstico  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ). Estas son estructuras en donde se sustituye uno o dos átomos metálicos por organosiloxanos o por fosfonatos.

## **1.4 Estructura de la sílice**

La unidad básica de todas las estructuras de la sílice (excepto la estishovita,  $[\text{SiO}_6]$  que es un octaedro) es el tetraedro de silicio  $\text{SiO}_4^{-4}$ , en el que el silicio central con hibridación  $\text{sp}^3$ , tiene sus orbitales de valencia dirigidos hacia los cuatro vértices que están ocupados por átomos de oxígeno. Su estructura se presenta en la figura 8.

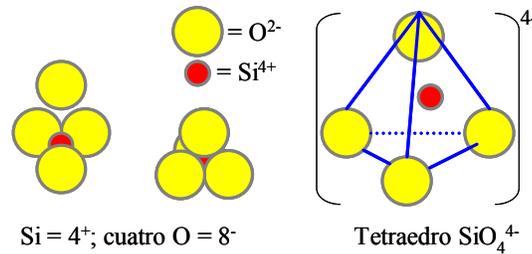


Figura 8. Unidad estructural más simple de los silicatos.

En estructuras donde cada uno de los cuatro vértices (átomos de oxígeno) estén compartidos a otro tetraedro, y por tanto la carga está neutralizada, se consigue una red tridimensional infinita cuya fórmula se conoce como sílice o dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Puesto que cada átomo de oxígeno se comparte por dos átomos de silicio, la estequiometría es  $\text{SiO}_{(4/2)} = \text{SiO}_2$ .

Este presenta varias relaciones inter-estructurales que conduce a tener estructuras diversas que pueden clasificarse como: silicatos con unidades discretas, silicatos con estructuras en cadenas o cintas, silicatos con estructuras en capas y silicatos con estructura tridimensional infinita. Cada una de ellas se caracteriza por el tipo de estructura, la longitud del enlace iónico-covalente Si-O y el ángulo de enlace Si-O-Si, que va desde  $120^\circ$  a  $180^\circ$ . Cuando se sustituyen átomos de silicio por otro tipo de átomo se incrementa aún más la diversidad de estructuras (silicatos cristalinos).

La sílice amorfa presenta enlace químicos como: siloxano ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) y en algunos casos en la superficie grupos silano ( $\equiv\text{Si-H}$ ) o silicio orgánico ( $\equiv\text{Si-O-R}$ ). Estos vidrios están altamente polimerizados y tienen como característica distintiva ser altamente inertes, resistentes a la corrosión, transparentes y la temperatura de fundido es elevada.

Los vidrios no presentan un ordenamiento estructural de largo alcance, cuentan con un ordenamiento de corto y mediano alcance, esto se deriva de estructuras de anillos regulares formadas principalmente por 3, 4, 5 y 6 tetraedros (figura 9) [5].

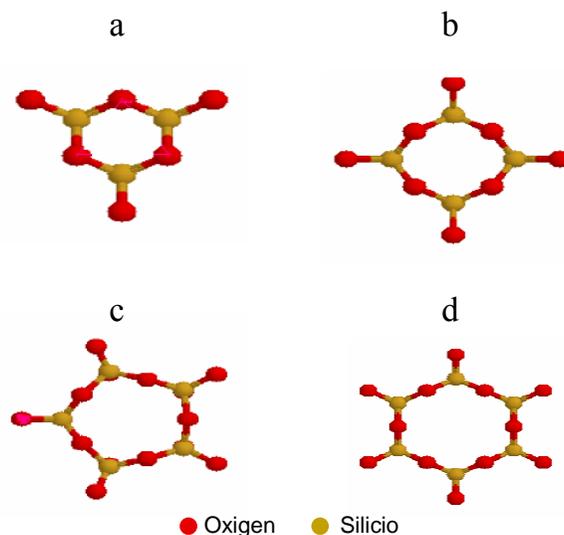


Figura 9. Anillo con a)3, b)4, c)5 y d)6 tetraedros.

Los silicatos y siloxanos se basan en conexiones Si-O y por lo tanto pueden ser clasificados en un grupo común de compuestos químicos. Los siloxanos, sin embargo, difieren de los silicatos por la terminación de fragmentos en la estructura continua del silicato por grupos orgánicos. Los grupos alquilo causan que los siloxanos formen cristales moleculares en vez de cristales iónico-covalentes como los silicatos.

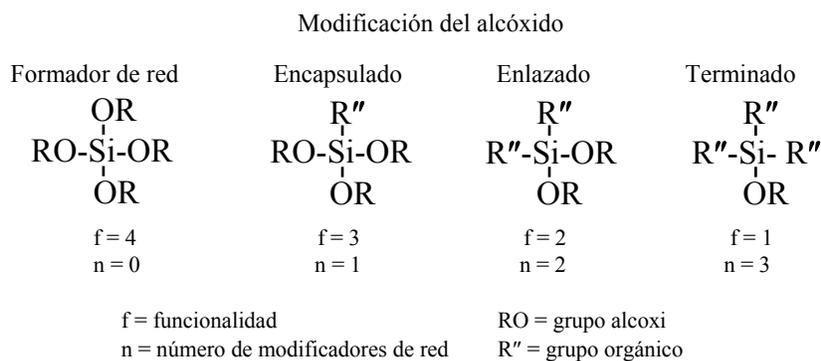
Cuando se sustituye un oxígeno del tetraedro [SiO<sub>4</sub>] por un radical alquílico (R) se tiene una estructura con enlaces Si-C y Si-O formando organosiloxanos; cuando se sustituyen los cuatro oxígenos del tetraedro por grupos alquilo se forma la estructura R<sub>4</sub>Si el cual representa un compuesto de organosilicio no funcional.

Los poli(organosiloxanos) están compuestos básicamente de unidades estructurales R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> (monofuncional, M), R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> (bifuncional, D), RSiO<sub>3/2</sub> (trifuncional, T) y SiO<sub>4/2</sub> (tetrafuncional, Q) en donde R tiene grupos alquilo que se pueden combinar de múltiples maneras y cuya fórmula general queda representada por R<sub>n</sub>SiO<sub>(4-n)/2</sub>. A continuación se muestran algunas unidades estructurales comunes a siloxanos y silicatos (figura 10) [6].

Unidad estructural de Siloxano	Ejemplo de Siloxano	Símbolo de Liebau (conexión de tetraedro)	Ejemplo Anión de Silicato	Unidad estructural común
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Unidad M	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	 Q <sup>1</sup> Tetraedro Primario	$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	Q <sub>M</sub>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Unidad D	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	 Q <sup>2</sup> Tetraedro Secundario	$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	Q <sub>D</sub>
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Unidad T	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	 Q <sup>3</sup> Tetraedro Terciario	$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	Q <sub>T</sub>
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O} \end{array}$ Unidad Q	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	 Q <sup>4</sup> Tetraedro Cuaternario	$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	Q <sub>Q</sub>

Figura 10. Unidades estructurales comunes de siloxanos y silicatos.

Los poliorganosiloxanos pueden provenir de la modificación de un alcóxido de silicio, por sustitución de un grupo alcoxi (–OR) o por un grupo alquilo (–R), el cual disminuye su funcionalidad (figura 11).



Modificación vía inserción orgánica



Figura 11. Modificadores de alcóxido de silicio por sustitución de R' o OR.

### 1.5 Silicatos Modificados Orgánicamente por PoliDiMetilSiloxano (PDMS) (ORMOSIL)

En 1985, se desarrollaron los primeros materiales híbridos orgánicos-inorgánicos por el método sol-gel [7] al hacer reaccionar un alcóxido de silicio con especies de oligómeros/polímeros funcionalizados.

El Ormosil es un sólido amorfo cuya matriz es de sílice, a la que se incorporan polímeros orgánicos, resultando un material con propiedades únicas. El componente orgánico puede funcionar como formador y/o modificador de red.

En los silicatos modificados orgánicamente, la red de silicato se puede obtener por el método sol-gel a partir del tetraetilortosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OR})_4$  donde  $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ ) que presenta sus cuatro grupos  $-\text{OR}$  hidrolizables, los cuales formarán grupos silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) que finalmente condensarán formando una continua matriz inorgánica de  $\text{SiO}_2$  densa, cuya estructura básica es el tetraedro de  $[\text{SiO}_4]$ .

La modificación orgánica de estas redes de silicato se hace a través de la incorporación del polímero polidimetilsiloxano (PDMS) (figura 12), el cual es un modificador orgánico de la red de silicato, cuya estructura fundamental se basa en la de una silicona:

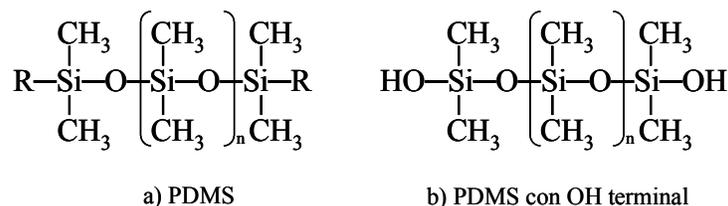


Figura 12. Polidimetilsiloxano.

donde  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$  u otro grupo funcional. EL PDMS es un polímero lineal que confiere propiedades elastoméricas al material final. Proporciona a la estructura de silicato grupos  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ , los cuales no son hidrolizables y son hidrofóbicos. Las uniones  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  se denominan cadena de siloxano y constituyen la estructura básica. Las dos uniones más importantes en las siliconas son:

- La unión silicio-oxígeno (como la presenta el cuarzo)
- La unión silicio-carbono ( $\text{Si}-\text{R}$ , como la presenta el carborundum)

La estructura de PDMS presenta una estructura semejante a la sílice en donde átomos de oxígeno son substituidos por radicales orgánicos, por lo que se considera que la molécula

contiene gran proporción orgánica (semi-orgánicos). El PDMS es un polímero de cadena lineal, el esqueleto de la cadena viene determinado por las distancias de enlace Si-O (1.65 °Å), y Si-C (1.92 °Å) y por los ángulos de enlace -Si-O-Si- (142°), -O-Si-O- (109°) y -C-Si-C- (106°). El gran volumen del átomo de silicio comparado con el átomo de carbono hace que aumente la distancia de los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>), del eje del enlace -Si-O-Si-. [8]

Los enlaces Si-O de las cadenas siloxánicas no son susceptibles a oxidación ni al reacomodo intermolecular. Los radicales alquilo (-R) que forman la parte orgánica de las siliconas persisten a temperaturas considerablemente superiores a las que normalmente soportaría si formaran parte de compuestos totalmente orgánicos.

Los enlaces entre las cadenas de PDMS y la red de sílice proporcionan al material un comportamiento elástico que depende de la composición y de las condiciones de preparación.

Lo anterior se debe al carácter iónico-covalente de la unión Si-O, el cual actúa como un potente dipolo interno que reduce el campo de actividad química de los radicales orgánicos y por lo consiguiente inhibe la oxidación.

Algunas de las propiedades de los polisiloxanos son: estabilidad térmica, estabilidad dieléctrica (asociada a los compuestos inorgánicos del silicio), flexibilidad, son hidrófobos y solubles en compuestos orgánicos. Si el contenido de PDMS es mayor al 30% en peso se obtienen materiales tipo goma o “rubbery”, si el contenido de PDMS disminuye, se pueden obtener materiales híbridos duros. [1]

Por otro lado, estos materiales son transparentes, más duros que los polímeros orgánicos y menos frágiles o quebradizos que la sílice. A continuación se muestra un esquema de la estructura final del material híbrido (figura 13).

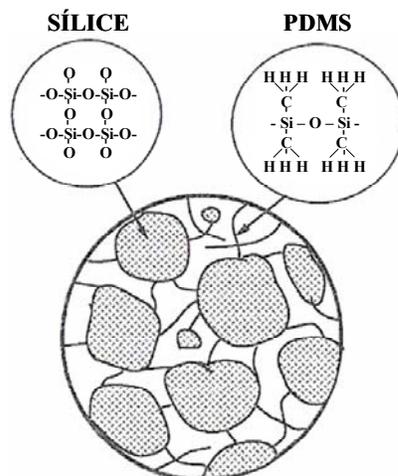


Figura 13. Estructura del ormosil

Debido a las propiedades que presenta el PDMS y a la similitud de su estructura ( $\equiv\text{Si-O-}$ ) con la estructura de los silicatos, se emplea en la obtención de materiales híbridos. El PDMS suministra flexibilidad, baja densidad, tenacidad y deformabilidad, mientras que la parte inorgánica ( $\text{SiO}_2$ ) contribuye con la dureza, resistencia mecánica, transparencia y alto índice de refracción.

Las propiedades finales de un Ormosil dependen de su microestructura, y de factores interdependientes debido a la presencia del componente orgánico [9], tales factores se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Factores que influyen en la microestructura de los ormosiles.

Componente Inorgánico	Componente orgánico	Preparación de soluciones	Etapas de Gelificación
-Composición química	-composición química	-Velocidad de A/B	-Temperatura
-Estructura	-estructura	-Concentración de AB en la solución	-Tiempo
-Velocidad de hidrólisis y autocondensación	-Peso molecular	-Contenido de agua	-Atmósfera
-Solubilidad	-Promedio de la longitud de la cadena	-Tipo de solventes	
	-Grupo funcional terminal que tiende a copolimerizar	-Tipo de catalizador y concentración	
	-Solubilidad	-Tiempo de reacción	
		-Temperatura	
		-Tipo de modificador y concentración	

A = componente inorgánico (TEOS); B = componente orgánico (PDMS)

El mecanismo de reacción para la obtención de estos materiales se muestra a continuación.

### 1.6 Mecanismo de reacción de silicatos modificados orgánicamente

La síntesis por el método sol-gel de Ormosils, en donde el componente orgánico es el PDMS con -OH terminal y el componente inorgánico es el TEOS, se ha estudiado a partir de un mecanismo similar a la formación de un óxido de gel [7,11,12,24] acorde al mecanismo basado en dos etapas: hidrólisis y policondensación.

#### **Hidrólisis:**

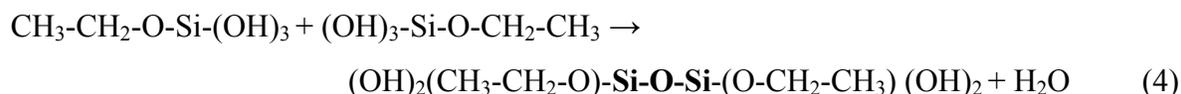
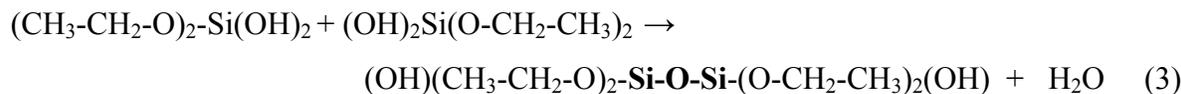
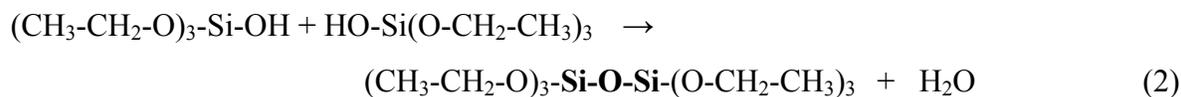


donde R = (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Este mecanismo se produce por el ataque nucleofílico de una molécula de agua al átomo de silicio con salida del grupo alcóxido.

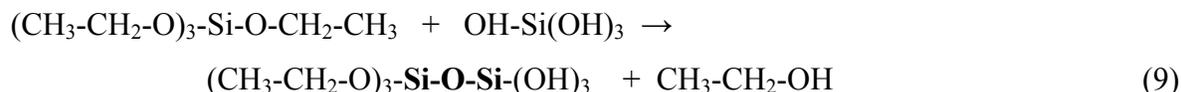
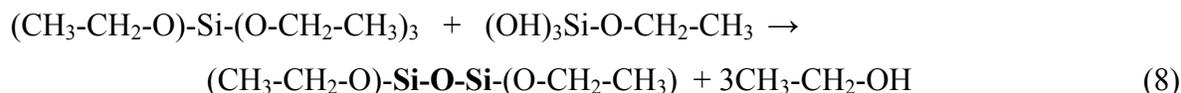
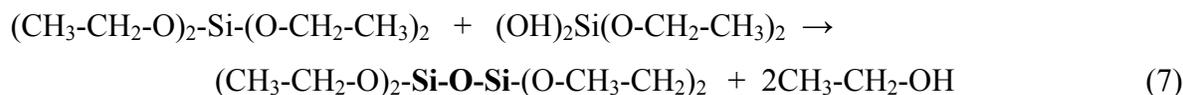
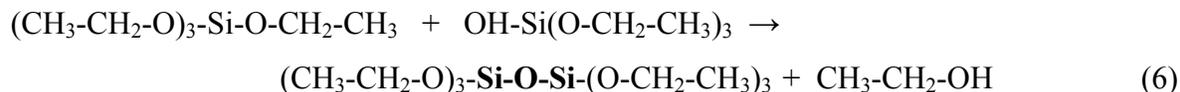
**Policondensación:** En esta etapa se distinguen 2 pasos:

#### **Autocondensación del TEOS:**

La autocondensación de grupos Si-OH (silanoles) provenientes de TEOS parcialmente hidrolizado, liberando una molécula de H<sub>2</sub>O, (Oxolación)



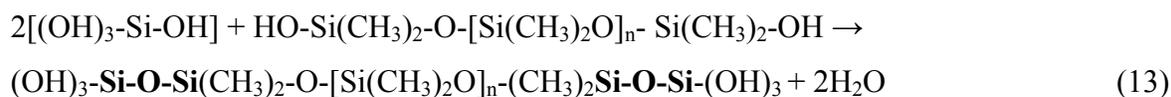
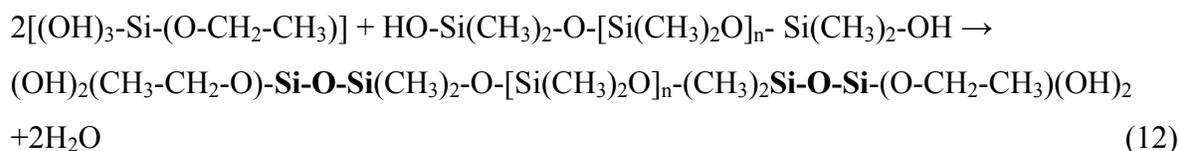
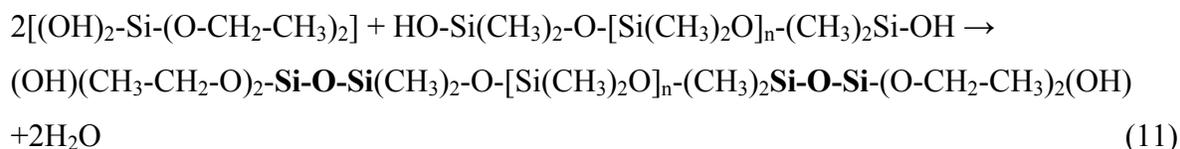
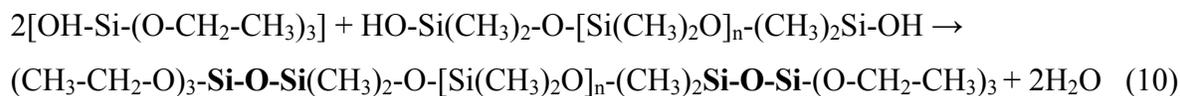
O bien, puede ocurrir la reacción entre grupos alcoxi del TEOS y grupos Si-OH provenientes de la hidrólisis parcial del TEOS y liberar moléculas de alcohol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), (Alcoxolación)



Estas reacciones ocurren simultáneamente.

### **Copolimerización TEOS-PDMS:**

Esta reacción se lleva a cabo entre grupos silanol (Si-OH), provenientes de la hidrólisis parcial del TEOS; OH-Si-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (OH)<sub>2</sub>-Si-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (OH)<sub>3</sub>-Si-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) o hidrólisis total del TEOS; (OH)<sub>3</sub>-Si-OH o con los grupos silanol de final de cadena del PDMS, el cual se muestra a continuación: HO-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH



El enlace iónico-covalente esta desde el tetraedro  $\text{SiO}_4$ , pero la importancia de hablar de este enlace es en la formación del híbrido en donde se copolimerizan grupos Si-OH de TEOS (unidades Q) parcialmente hidrolizado y Si-OH de final de cadena de PDMS (unidades D) formándose el enlace Si-O-Si (enlace D-Q) el cual tienen una banda en  $850 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro FT-IR como se vera posteriormente.

Un resumen de estudios recientes sobre este tipo de materiales híbridos (silicatos modificados orgánicamente u Ormosils), en donde el precursor de la red de sílice es el TEOS y el modificador orgánico de dicha red es el PDMS, se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Resumen de la bibliografía de materiales híbridos del Sistema TEOS-PDMS.

$PM_{PDMS}$ (g/mol)	Catalizador	Solvente	Otros Precursores	Técnicas de Caracterización	Ref.
8000, 21300	$(C_{12}H_{24}O_4Sn)$ $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)COO]_2Sn$	THF, tolueno	-----	Picnometría, Ensayos de compresión uniaxial	[10]
550, 1700	HCl	THF, i-PrOH	-----	WAXD, SAXS, MEB, Viscosímetro dinámico	[11]
1750	HCl	EtOH	-----	MEB, Si-RMN.	[12]
1700	HCl	i-PrOH, THF	-----	Irradiación ultrasónica, Microdureza, Ensayos de compresión uniaxial, Resiliómetro, Transductor de proximidad	[9]
4200	HCl	i-PrOH	-----	SAXS, SALS	[13]
8000	Aire, $C_2H_7N$ , amoníaco, HCl, ácido acético, urea, 2-amino- 2hidroximetil-1,3 propanediol, $C_{12}H_{24}O_4Sn$	-----	-----	SAXS, SANS	[14]
-----	-----	-----	-----	-----	[15]
550	-----	-----	-----	BET, Picnometría	[16]
1700	HCl	i-PrOH, THF	-----	DMTA, UV/VIS, MEB, espectrofluorometría	[17]
1700, 4200	HCl	i-PrOH, THF	-----	SAXS, MEB,	[18]
550, 4200, 18000, 43500	HCl	EtOH	-----	Si-MAS RMN, Ensayos de compresión uniaxial	[19]

$PM_{PDMS}$ (g/mol)	Catalizador	Solvente	Otros Precursores	Técnicas de Caracterización	Ref.
1100	HCl	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u>	TiPT, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	<u>Bioactividad en SBF</u> , <u>TF-DRX</u> , <u>FTIRRS</u> , <u>MEB</u> , <u>ICP</u> , <u>Ensayos de compresión uniaxial</u>	[20]
1100	HCl	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u>	TiPT, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	<u>Bioactividad en SBF</u> ,	[21]
-----	HCl	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u>	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	<u>MEB</u> , <u>EDX</u> , <u>BET</u> , <u>Si-RMN MAS</u>	[22]
1000	HCl	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u>	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	<u>FTIR</u> , <u>TF-DRX</u> , <u>MEB</u> , <u>Ensayos de compresión uniaxial</u>	[23]
550, 1700, 18000, 26000	HCl	<u>i-PrOH</u>	-----	<u>FTIR</u>	[24]
550	HCl	EtOH	TiPT	<u>ATG-ATD</u> , <u>FTIR</u> , <u>UV-VIS</u> ,	[25]
4200	HCl	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u>	-----	<u>Picnometría</u> , <u>Porosimetría</u> , <u>IGC</u>	[26]
1700, 550	HCl	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u>	-----	<u>ATD</u> , <u>BET</u> , <u>MEB</u> , <u>Ensayos de compresión uniaxial</u> , <u>picnometría</u>	[27]
550	$HNO_3$	EtOH, THF	$AgNO_3$	<u>MEB</u> , <u>DRX</u> , <u>MET</u> , <u>FTIR</u> , <u>Picnometría</u>	[28]
1700	HCl, $NH_4OH$	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u>	-----	<u>ATG-ATD</u> , <u>Picnometría</u>	[29]
1700	HCl	<u>i-PrOH</u> , <u>THF</u> , <u>MeOH</u>	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	<u>Ensayos de compresión uniaxial</u> , <u>TF-DRX</u> , <u>bioactividad en SBF</u> , <u>Viscoelastómetro dinámico</u>	[30]

$PM_{PDMS}$ (g/mol)	Catalizador	Solvente	Otros Precursores	Técnicas de Caracterización	Ref.
1750	HCl	MeOH, i-PrOH	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	TF-DRX, MEB, Si-RMN MAS, ICP	[31]
550	HCl, NH <sub>4</sub> OH	i-PrOH, THF	-----	BET, MEB, UV-VIS	[32]
550	(C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Sn)	FC-75	PDMS vinyl terminal (6000, 28000, 155000 g/mol), PDMS-co-PS (3300-co-28700), Copolímeros metilhidrosiloxano- dimetilsiloxano (4000, 2000 g/mol)	Espectroscopía vibracional por SFG (Generación de Suma de Frecuencias) Goniómetro	[33]
550	HCl	i-PrOH	TBT	FTIR	[34]
450	HCl	EtOH	PEG	FTIR, FT-Raman, Propiedades mecánicas, BET, Pícnometría	[35]
550	HNO <sub>3</sub>	i-PrOH	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	Bioactividad en SBF, DRX, FTIR, ATR, MEB, EDS, MET, viscosidad	[36]
1700	HCl	-----	ABTS, DAB, GO <sub>x</sub>	Voltametría cíclica	[37]
550	HCl	i-PrOH	TBT	Si-RMN, FTIR, DRX, MEB, BET, Carbono elemental	[38]
-----	-----	-----	PBS	Microscopio óptico, Análisis inmunohistoquímico, Doble inmunohistoquímico fluorescente	[39]
550	-----	-----	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	BET, MET, MEB, Ensayos de compresión uniaxial, DRX, ATG/TD, bioactividad en SBF	[40]

En la tabla 2 se observa que estos materiales híbridos se han preparado a partir de numerosos precursores, solventes, catalizadores y diferentes condiciones de síntesis así como se han caracterizado por numerosas técnicas instrumentales. Los solventes utilizados comúnmente son isopropanol, etanol, tetrahidrofurano, pero en ninguno de ellos se hace el estudio del efecto de tipo de disolvente así como la relación organico/inorganico en la estructura, microestructura y propiedades de estos materiales, siendo esto uno de los objetivos de esta tesis.

Por otro lado, estudios sobre la estructura porosa de este tipo de materiales revelan que las condiciones de síntesis son las responsables de esta propiedad. La superficie específica y volumen de poro de algunos Ormosiles se muestra en la tabla 3.

*Tabla 3. Superficie específica, volumen y tamaño de poro para ormosiles TEOS-PDMS obtenidos por el método BET.*

<i>Superficie específica</i> ( $m^2/g$ )	<i>Volumen de poro</i> ( $cm^3/g$ )	<i>Tamaño de poro</i> ( $nm$ )	<i>Ref.</i>
220-350	0.018-0.27	-----	16
-----	0.087-0.099	0.014-0.021	20
375-934	0.098-0.474	1.59-2.16	27
470-912	-----	1.83-3.74	32
0.077-975	0.0012-0.216	1.52-3.81	35
54-94	0.36-0.78	1.7-50.7	38

Como se observa de la tabla anterior, estos materiales presentan un intervalo amplio de superficie específica, volumen y tamaño de poro.

Por ello, a partir de la textura porosa de los materiales híbridos que se muestran en la tabla 3 y de acuerdo a estudios fisicoquímicos [26], en los cuales se determina que estos materiales presentan un carácter anfotérico, es decir, la superficie tiene un carácter ácido y básico que depende de los grupos silanol presentes en la superficie. Lo anterior hace posible la idea de ser utilizados como soportes en reacciones que sean catalizadas por ácidos o bases, por ejemplo en reacciones de adición (reacción de Diels-Alder del

butadieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) con la acroleína ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ), reacciones de condensación (condensación de acetona en fase líquida o vapor), reacción de eliminación (deshidratación de alcoholes), reacción de sustitución (cloración del metano). En este trabajo se ha elegido la reacción de condensación aldólica en fase líquida como método para la evaluación catalítica de los ormosiles. Los catalizadores empleados comúnmente para esta reacción en fase líquida o vapor son: principalmente bases ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), [41, 42], arcillas minerales aniónicas [43], y ocasionalmente ácidos [44].

Las aplicaciones que se han dado a estos materiales híbridos son como biosensores amperométricos [37], recubrimientos para implantes ortopédicos y odontológicos [36], biomaterial para la regeneración de tejido y angiogénesis [39], aerogeles en biomedicina y medioambiente [40].

### **1.7 Condensación aldólica de la acetona**

Una reacción de condensación, en el sentido más general, es la combinación de dos moléculas con la liberación de una molécula más pequeña y sencilla (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ , etc.).

Las cetonas se caracterizan por contener en su estructura el grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ). Los hidrógenos de los átomos de carbono contiguos al grupo carbonilo (posición  $\alpha$ ) son relativamente ácidos y pueden ser capturados con bases adecuadas, lo que permite formar enlaces carbono-carbono sobre la posición alfa. Cuando tiene lugar esta reacción ácido-base el compuesto carbonílico se convierte en un anión enolato, que es una especie nucleofílica capaz de reaccionar con un buen número de electrófilos (compuestos carbonílicos).

Como el oxígeno es más electronegativo que el carbono la densidad electrónica está desigualmente compartida y este efecto se pone de manifiesto al escribir las dos estructuras de resonancia de un grupo carbonilo (figura 14).

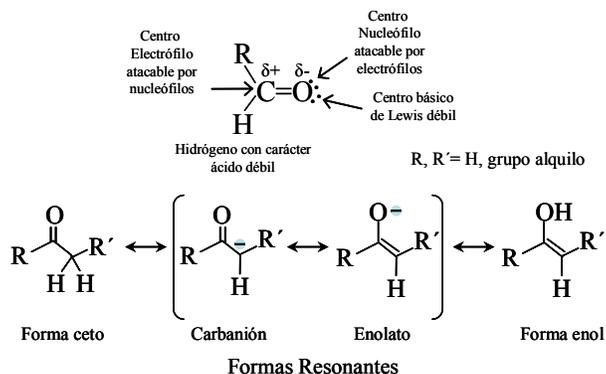


Figura 14. Resonancia de un compuesto carbonílico.

Cuando una especie nucleofílica (anión enolato) en medio básico o forma enol en medio ácido ataca a un electrófilo (compuesto carbonílico) se obtiene un compuesto  $\beta$ -hidroxicarbonílico denominado generalmente aldol. Cuando dos moléculas de acetona, bajo determinadas condiciones de reacción y en presencia de una base (catalizador), el aldol se puede deshidratar para dar lugar a un compuesto carbonílico  $\alpha, \beta$ -insaturado, este proceso recibe el nombre de condensación aldólica (Figura 15).

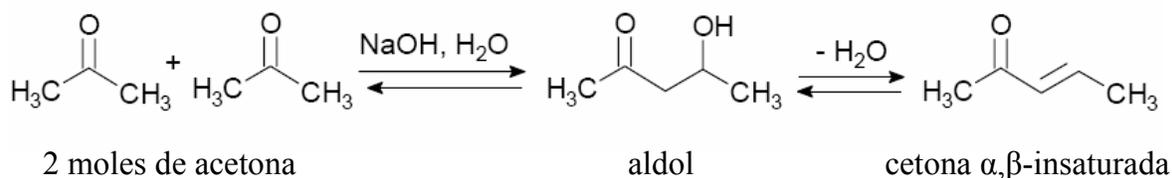


Figura 15. Reacción de condensación aldólica.

Los productos que se obtienen para la reacción de condensación aldólica propuesta de acuerdo con la revisión bibliográfica [41] son: como primer producto se obtiene el dialcohol acetona y en una subsiguiente deshidratación del producto anterior se forma el óxido de mesitilo. El trialcohol acetona se forma de la reacción de la acetona y la diacetona alcohol, pero se revierte rápidamente a acetona. Existe la posibilidad de dos productos diferentes de la reacción del óxido de mesitilo con la acetona: la forona, 4,4 dimetilhepta-2,6-diona, y la isoforona. Algunas de las aplicaciones de estos productos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Productos de la condensación aldólica y sus principales usos.

<i>Productos de la condensación aldólica</i>	<i>Usos</i>
Óxido de mesitilo (OM)	Solvente para resinas de fenol-formaldehído, en composiciones de PVC, Alimento para vacas y ovejas.
Diacetona alcohol (DAA)	Fluidos hidráulicos, bactericidas de estafilococos, pinturas.
Mesitileno	Pastas limpiadoras.
Isoforona	Solvente de resinas epóxicas y fenólicas, pinturas, lacas y adhesivos; fungicida; elaboración de 3,5-xileno, agente dispersante en los pesticidas base agua, formación del gel de PVC.

# Capítulo 2

## Metodología experimental y técnicas de caracterización

### 2. SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS (ORMOSILES)

#### 2.1 Materiales y reactivos

Las materias primas empleadas para la síntesis de los ormosiles fueron: Tetraetóxido de silicio (TEOS) (parte inorgánica, formadora de la red de sílice), Polidimetilsiloxano con -OH terminales (PDMS) (parte orgánica) de peso molecular 550 g/mol.

En el presente estudio, se utilizarán diferentes disolventes para ver su efecto en la síntesis y propiedades de los materiales.

Los disolventes utilizados fueron: etanol (EtOH), 1-propanol (PrOH), isopropanol (i-PrOH), n-butanol (ButOH). Por otro lado, el agente hidrolizante utilizado fue agua desionizada (J. T. Baker) y el catalizador fue el ácido clorhídrico (HCl, 37.4 %,  $\rho = 1.189$ , J. T. Baker). En las tablas 5, 6 y 7 se muestran las propiedades que presentan las materias primas:

Tabla 5. Propiedades del precursor inorgánico empleado en la síntesis de Ormosiles.

<i>Precursor</i>	<i>Pureza</i>	<i>Densidad</i>	<i>Peso Molecular</i>	<i>Marca</i>
<i>Inorgánico</i>	<i>(%)</i>	<i>(g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>(g/mol)</i>	<i>Comercial</i>
TEOS	> 98	0.93	208.33	Aldrich

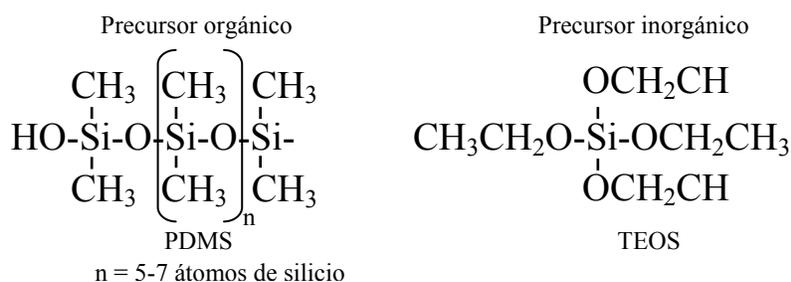
Tabla 6. Propiedades del precursor orgánico empleado en la síntesis de Ormosiles.

<i>Precursor</i>	<i>Viscosidad</i>	<i>Densidad</i>	<i>Peso Molecular</i>	<i>Silanol terminado</i>	<i>Marca</i>
<i>Orgánico</i>	<i>(cst)</i>	<i>(g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>(g/mol)</i>	<i>(% OH)</i>	<i>Comercial</i>
PDMS <sub>550</sub>	25	0.95	550	4-6	Aldrich

Tabla 7. Propiedades de los disolventes empleados en la síntesis de Ormosiles.

Alcohol	Pureza %	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	PM (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Marca Comercial
Etanol	99.7	0.79	46.07	78.3	J.T. Baker
1-Propanol	100	0.802	60.10	97	J.T. Baker
2-propanol	99.9	0.79	60.10	82.5	J.T. Baker
n-Butanol	99.8	0.810	74.12	118	J.T. Baker

La estructura de los materiales precursores es:



## 2.2 Composición de los Ormosiles

Las variables de estudio fueron:

- a) Relación TEOS/PDMS
- b) Tipo de disolvente

Con base a lo anterior, los Ormosiles fueron preparados variando la relación en peso inorgánico/orgánico de la forma siguiente: **70/30**, **65/35** y **60/40**, la relación en moles de agente hidrolizante/inorgánico como sigue: **4/1** y **3/1**. El tiempo de reacción fue de 30 minutos. La temperatura de reacción para todos los ormosiles fue de 80 °C.

Las relaciones molares **Disolvente/HCl/Inorgánico** fueron: **4.5/0.3/1**, estas relaciones se mantuvieron constantes durante la síntesis de los materiales.

En la tabla 8 se muestra un resumen de las condiciones de síntesis para cada uno de los ormosiles preparados en este trabajo.

Tabla 8. Condiciones de síntesis de los ormosiles.

<i>Material</i>	<i>TEOS/PDMS</i> <i>(% en peso)</i>	<i>Solvente</i>
M1	70/30	Etanol
M2	65/35	Etanol
M3	60/40	Etanol
M4	70/30	1-Propanol
M5	65/35	1-Propanol
M6	60/40	1-Propanol
M7	70/30	Isopropanol
M8	65/35	Isopropanol
M9	60/40	Isopropanol
M10	70/30	1-Butanol
M11	65/35	1-Butanol
M12	60/40	1-Butanol

Las cantidades de reactivos calculadas a partir de las condiciones de la tabla anterior para la síntesis de los ormosiles se muestran en el apéndice A.1.1

### 2.3 Síntesis de los Ormosiles

La síntesis de los ormosiles, de acuerdo con el método sol-gel, se llevo a cabo en las siguientes etapas:

#### *1ª Etapa de preparación de soluciones*

Se prepararon dos soluciones, la solución A esta constituida de TEOS, PDMS y la mitad del volumen total del disolvente, y la solución B, a la cual se denomina solución hidrolizante, contiene H<sub>2</sub>O, HCl y la mitad restante del volumen de disolvente, en ambas soluciones la adición de los reactivos se hace en el orden descrito.

Las soluciones se agitaron por separado durante 30 minutos, con agitación magnética a temperatura ambiente para obtener una buena miscibilidad y por lo tanto, una buena homogenización.

Se enciende el recirculador de agua hasta alcanzar una temperatura de 10 °C a reflujo continuo. Se monta el equipo mostrado en la figura 16 y se adiciona la solución A al matraz de 3 bocas, manteniendo la agitación mecánica constante de 200 r.p.m. hasta que la mantilla de calentamiento (35% de reóstato) alcance la temperatura de reacción (80 °C). En las uniones del material de vidrio se utiliza grasa de silicona.



Figura 16. Equipo de síntesis.

Cuando se logran las condiciones anteriores, la agitación mecánica se cambia a 600 r.p.m y se vierte la solución B (solución hidrolizante) en la solución A durante los primeros 10 min., y el tiempo de reacción restante sigue constante sin cambiar ninguna otra variable.

### ***2ª Etapa de gelificación***

Transcurrido el tiempo de reacción (función de las condiciones de síntesis), el SOL se trasvasa en un contenedor de polipropileno y se cierra herméticamente hasta la gelificación del sol. En todos los casos el volumen total de la mezcla de soluciones fue de 100 ml.

Se determina el tiempo de gelificación  $t_g$  (tiempo en el que se obtienen geles húmedos, cuando al inclinar el recipiente que contiene el sol éste no fluye por la acción de la gravedad). Durante esta etapa continúan las reacciones de autocondensación.

### 3ª Etapa de Envejecimiento.

Una vez gelificados los soles, las muestras se mantienen cerradas durante 7 días (etapa de envejecimiento), en donde se observa que los materiales exudan (agua y alcohol, así como cadenas lineales y cíclicas del polímero que no se hayan incorporado a la red vítrea), y ocurre el fenómeno de sinéresis (encogimiento espontáneo del gel) expulsando el líquido.

### 4ª Etapa de Secado.

Pasado este periodo de tiempo, se abrió parcialmente el contenedor para evaporar de manera muy lenta los disolventes, midiendo la pérdida de peso del material, hasta peso constante, este proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente. La evaporación de los disolventes se hizo de manera muy lenta para evitar la fragmentación del gel y de esta manera obtener un monolito o pieza. El secado de los geles a 130 °C se realiza cuando estos tienen un peso constante y se lleva a cabo de acuerdo con el ciclo térmico mostrado en la figura 17, utilizando como atmósfera aire, en esta etapa se eliminan los disolventes y agua retenidos en los poros del gel. Finalmente los Ormosiles se guardan en bolsas de polietileno para su posterior caracterización.

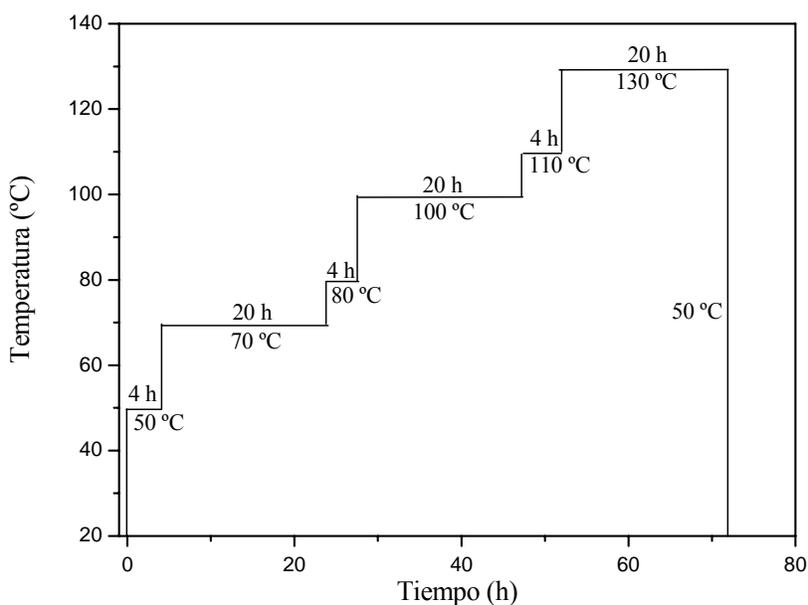


Figura 17. Ciclo térmico de secado de los Ormosiles.

***5ª Etapa Tratamiento térmico (consolidación).***

Finalmente a 2 g de cada ormosil que se obtuvo de la etapa de secado se le realiza un tratamiento térmico a 450 °C durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 10° C/min y atmósfera de aire, en una mufla marca FEMSA. En la figura 18 muestra el esquema experimental de la síntesis de los materiales.

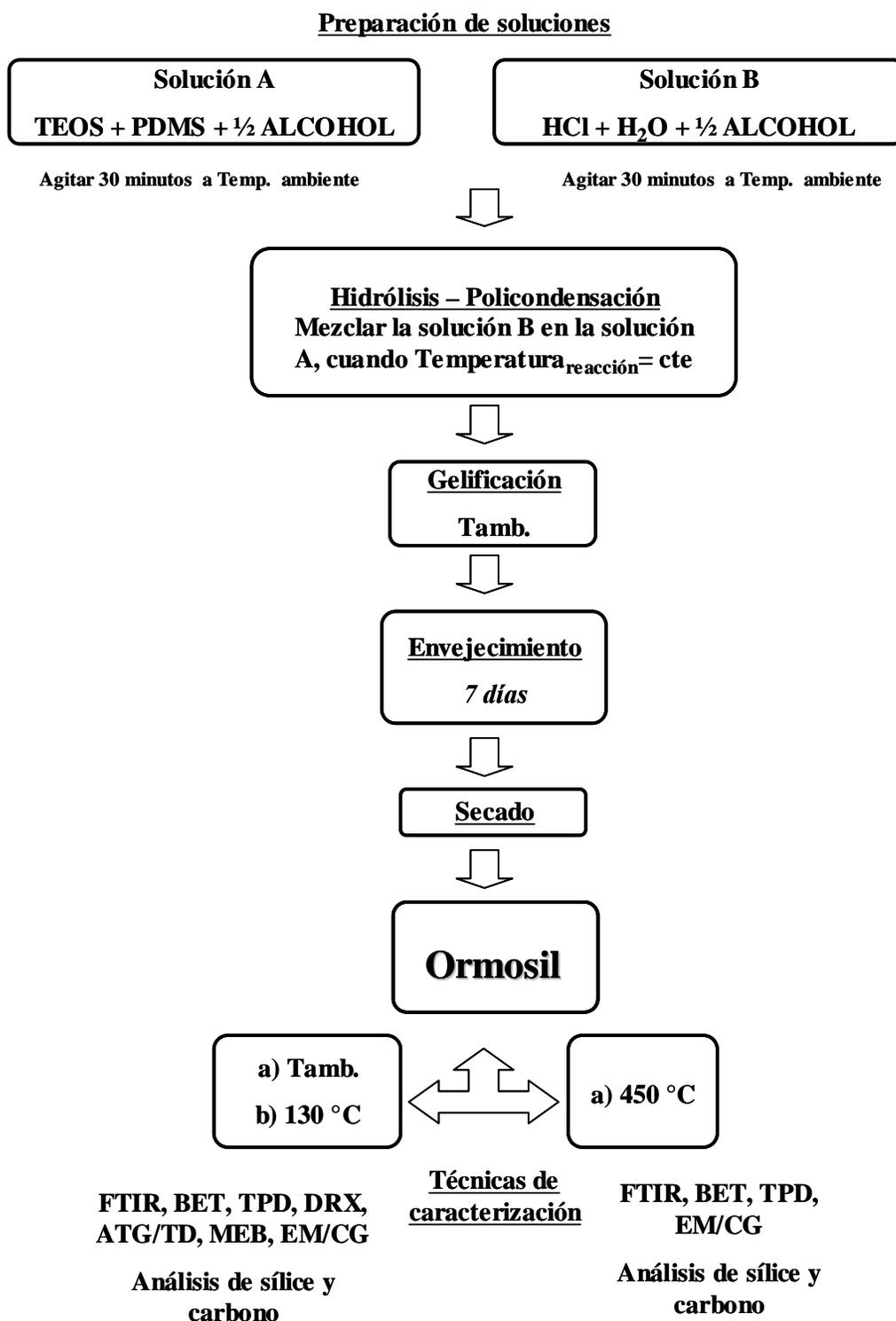


Figura 18. Procedimiento experimental de la síntesis de Ormosiles.

A partir de los resultados de superficie específica obtenidos se utilizará el material que presente una superficie en el intervalo de 200 a 400 m<sup>2</sup>/g y como se verá en el capítulo de análisis y discusión de resultados el material M1 es el que muestra el mejor resultado de superficie específica.

De tal forma que se nombrará esta muestra en el apartado de evaluación catalítica como:

M1-130 (tratamiento a 130 °C)

M1-450 (tratamiento a 450 °C)

## 2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE ORMOSILES

Los materiales fueron pulverizados en un mortero de ágata y pasados por un tamiz 80/100 para posteriormente ser evaluados en la reacción de condensación aldólica de la acetona en fase líquida. Estos materiales se eligieron en base a los resultados obtenidos de la superficie específica que presentaban, como se verá en el capítulo de discusión de resultados. La evaluación catalítica, de los Ormosiles antes mencionados se realizó en un reactor tipo batch (por lotes) Parr Instrument de 100 ml.

La tabla 9 muestra las condiciones experimentales, en donde se varió la cantidad de muestra, acetona, temperatura y el tiempo de reacción se mantuvo constante en 130 min.

Tabla 9. Condiciones experimentales de la reacción de condensación aldólica de la acetona.

<i>Experimento</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Muestra (mg)</i>	<i>Acetona (ml)</i>	$\theta_{reacción}$ (min)	<i>Temp. reacción (°C)</i>
1	M1-130	50	12.5	130	100
2	M1-450	50	12.5	130	100
3	M1-130	200	50	130	175
4	M1-450	200	50	130	175
5	M1-130	50	12.5	130	200

<i>Experimento</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Muestra (mg)</i>	<i>Acetona (ml)</i>	$\theta_{\text{reacción}}$ (min)	<i>Temp. reacción (°C)</i>
6	M1-450	50	12.5	130	200
7	M1-130	87	12.5	130	200
8	M1-450	87	12.5	130	200
9	M1-130	200	12.5	130	250
10	M1-450	200	12.5	130	250
11	NaOH en escamas	200	50	130	175
12	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	50	130	175

Los materiales de referencia utilizados en la reacción de condensación aldólica en fase líquida fueron NaOH y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a lo que se comentó en las generalidades.

Por otro lado, se hizo una mezcla de los estándares (productos de la reacción de condensación: diacetona alcohol, óxido de mesitilo, e isoforona) y la acetona. Se utilizó 1 ml. de cada uno y se determinó el tiempo de retención. Los espectros de masas experimentales se comparan con los de la NIST (National Institute of Standards and Technology). Para el análisis cualitativo se utilizó la librería NIST/EPA/NIH Mass Spectral Search versión 1.5 a.

Para identificar la masa molecular de los estándares y productos de la reacción de condensación aldólica de la acetona en la evaluación catalítica de los materiales, se programa la rampa de 80° C hasta 220° C durante 12 minutos. Se inyectó manualmente 0.5  $\mu$ L de cada muestra al espectrómetro de masas (Turbo Mass GC Mass Spectrometer) acoplado a un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer (figuras 19), entre cada inyección la jeringa se limpia unas 100 veces con acetona.

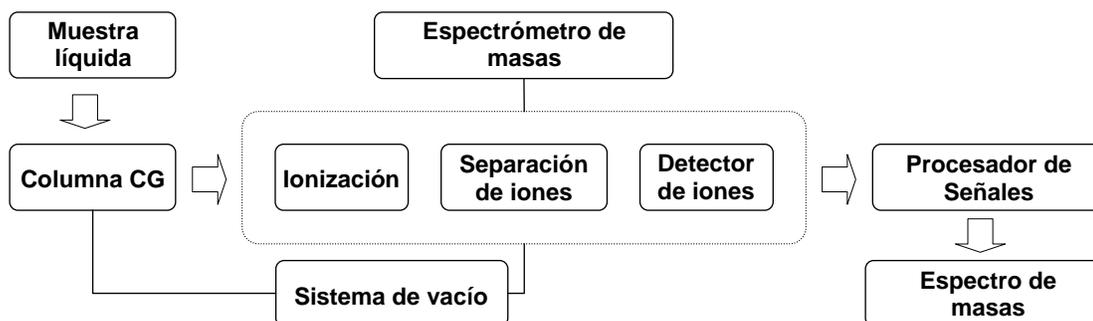


Figura 19. Diagrama de bloques del espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases.

Los productos obtenidos de la reacción de acuerdo con cada condición mostrada en la tabla 8 se guardaron en un frasco de vidrio de 25 y 50 ml, se taparon con papel aluminio para evitar la reacción con la luz y se mantuvieron en refrigeración a 10 °C, para posteriormente ser analizados en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer acoplado a un analizador de masas tipo cuadrupolo, y una columna capilar de PE-5MS (5%-fenil, metilpolisiloxano) de 20 mm x 0.180 mm, con un gas de arrastre (He, 99.998%, Infra), a presión atmosférica. En la figura 20 se muestra el diagrama de bloques del sistema de reacción empleado.

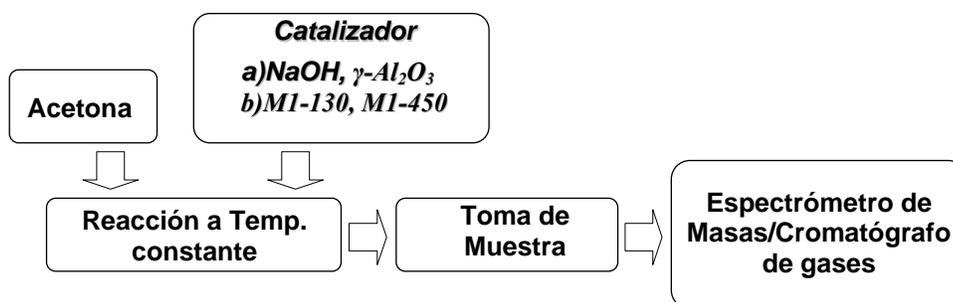


Figura 20. Diagrama de bloques de la evaluación catalítica de los Ormosils (catalizador).

## **2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **2.5.1 Materiales de partida, Ormosiles secos y Ormosiles tratados térmicamente**

Las técnicas empleadas para caracterizar los materiales de partida, Ormosiles secos y tratados térmicamente fueron:

#### **2.5.2 Análisis estructural**

En el presente estudio, los Ormosiles fueron analizados por espectroscopia infrarroja. Para tratamiento de muestra, se utilizó el método de disolución para muestras sólidas usando bromuro potásico el cual consiste en mezclar aproximadamente 1mg de muestra (pulverizada) en 100 mg de KBr desecado y pulverizado (higroscópico, 99%, intervalo de número de onda de 40 000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , índice de refracción de 1.52), una vez realizada la mezcla se utiliza un troquel a una presión de 60 a 120  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , de esta forma se obtiene una pastilla transparente, se coloca en la estufa por un día a una temperatura de 30 °C se lleva a vacío por ½ hora y finalmente se analiza en el espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) marca Nicolet Instrument modelo Nexus 470. Para el análisis FT-IR de los materiales precursores, TEOS y PDMS, ambos líquidos, se hizo una pastilla de KBr de la forma antes mencionada y se adiciono una gota sobre la superficie de ésta de cada uno. Para los alcoholes empleados como disolventes y el seguimiento de la reacción de hidrólisis-policondensación, se utiliza el método de líquidos, en donde se adiciona entre las ventanas una gota de muestra. Las condiciones de trabajo fueron:

Resolución: 2 $\text{cm}^{-1}$ , número de barridos: 32, espaciamento de datos: 0.964  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.5.3 Adsorción de N<sub>2</sub>**

Para las medidas de fisisorción de N<sub>2</sub>, se utilizaron el equipo marca Micromeritics modelo TPR/TPD 2900, en un solo punto (superficie específica) y el equipo marca Micromeritics modelo ASAP 2020 en el cuál se determinó la isoterma completa por el método BET. La isoterma completa solo se realizo a los materiales utilizados en la evaluación catalítica.

#### **2.5.4 Desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>) (Basicidad total)**

En este trabajo se realizó el análisis del carácter básico de la superficie, mediante TPD de CO<sub>2</sub> en un equipo marca Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. Las condiciones fueron: 50 mg (polvo) de muestra, se colocó entre lana de cuarzo, dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrató con un gas inerte (N<sub>2</sub>) durante 1 hora a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La Quimisorción de CO<sub>2</sub> se realizó a 25 °C, la saturación de la muestra se llevó a cabo mediante la inyección por pulsos de CO<sub>2</sub> en donde el volumen de calibración es de 0.5 mL, el gas de arrastre usado fue He. Posteriormente se realizó la desorción de CO<sub>2</sub> “*in situ*”. Esta técnica desorbe a la especie quimisorbida de 25 °C a 450 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

#### **2.5.5 Análisis Termo-Gravimétrico y Térmico Diferencial (ATG/TD)**

Para los análisis térmicos se utilizó el equipo marca SETARAM modelo SETSYS EVOLUTION bajo las siguientes condiciones de operación; velocidad de calentamiento de 10° C/min desde 25 °C hasta 800 °C en atmósfera inerte (Argón de ultra alta pureza). Las medidas se realizaron utilizando 30 mg (en polvo) de cada muestra, se utilizó como portamuestras un crisol de platino. Simultáneamente se hacen las mediciones ATG/ATD desde temperatura ambiente hasta la temperatura de análisis.

#### **2.5.6 Análisis elemental**

El análisis de carbono se realiza en un equipo marca LECO modelo CS200. Las muestras se pulverizaron y se pasaron a través de un tamiz de 100 mallas. Para el análisis se utilizan 20 mg. de muestra utilizando como porta muestras crisoles de alúmina.

Para el análisis de sílice se sigue el siguiente procedimiento: Pesar 0.5 g de muestra; pasarlo a un crisol de níquel que contenga 8 gramos de sosa fundida para evitar pérdidas, enfriar un poco previamente y fundir completamente la mezcla de sosa y muestra. Pasar la mezcla fundida a un vaso de precipitados de 400 ml. Con ayuda de HCl para limpiar bien el crisol; agregar más HCl hasta disolución completa de la masa y luego un exceso de 10 ml. Calentar a fuego muy lento para evitar proyecciones de las partes solidificadas y llevar hasta evaporación completa, con objeto de insolubilizar la sílice.

Diluir con agua destilada y calentar; agregando HCl; filtrar sobre filtro de cenizas conocidas lavando con agua caliente 3 veces. Calcinar el filtro y pesar el calcinado en forma de SiO<sub>2</sub>, transformar el resultado de la pesada a por ciento. Ambos análisis se realizaron en el laboratorio de análisis químicos de Ingeniería Metalúrgica y Materiales del IPN.

### **2.5.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Se obtuvieron espectros de dispersión de energía y micrografías en un equipo JEOL-XL30 ESEM (Environmental Scanning Electronic Microscopy) a 25 KV, 2.5 de spotsize, alto vacío y electrones secundarios. Las muestras fueron metalizadas con oro/paladio para hacerlas conductoras.

### **2.5.8 Difracción de rayos X**

Para los análisis de DRX se utilizó un difractómetro Siemens D5000 usando radiación monocromática de cobre (CuK $\alpha$ ), las condiciones de operación del equipo fueron 0.02° por minuto de barrido a un Angulo 2 $\theta$  de 10° a 100°.

# Capítulo 3

## Análisis y discusión de resultados

### 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ORMOSILES

#### 3.1 Caracterización de los materiales precursores

Como se comentó en la parte experimental de este trabajo, los materiales de partida para la síntesis de materiales híbridos son TEOS y PDMS con OH terminales.

En la figura 21 se muestran los espectros FT-IR de los reactivos utilizados como precursores en la obtención de materiales híbridos, en la región del espectro IR fundamental ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ).

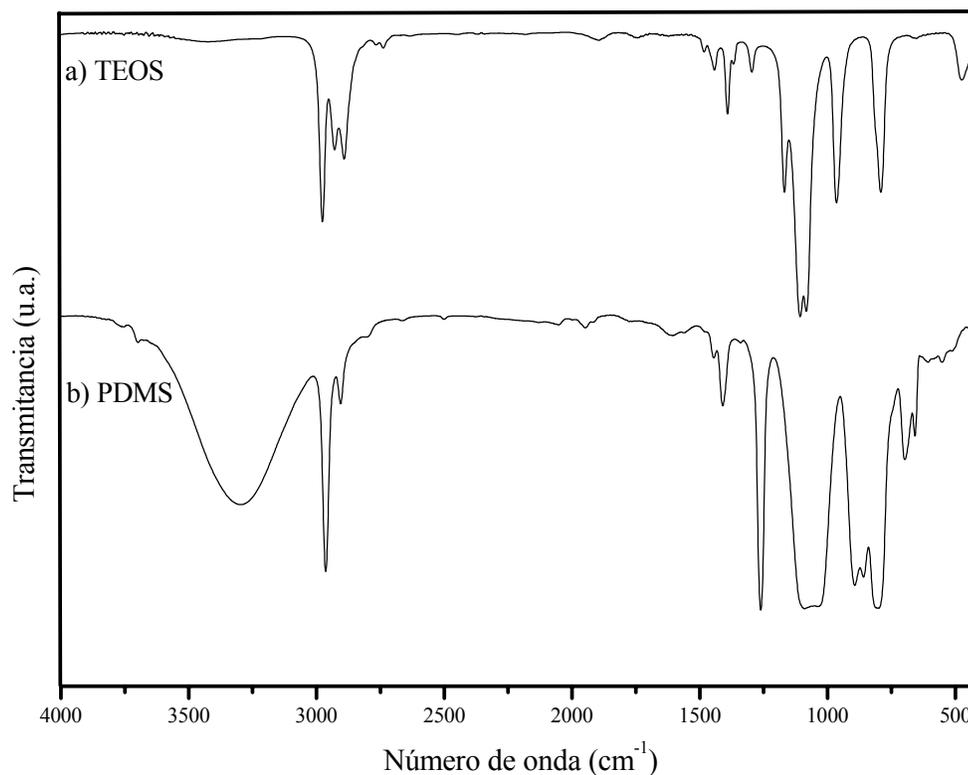


Figura 21. Espectros infrarrojos de los precursores utilizados en la síntesis de los Ormosiles, a) TEOS, b) PDMS.

### 3.1.1 Vibraciones del TEOS

En la figura 21a, el TEOS [34] presenta bandas de absorción situadas a 2976 y 2891  $\text{cm}^{-1}$ , son debidas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H, del grupo  $\text{C}_2\text{H}_5$ , la banda a 2929  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración asimétrica del enlace C-H del grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) [45-47]

La banda situada en 1168  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al modo de balanceo del grupo  $\text{CH}_3$  y en 1080  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la tensión simétrica y asimétrica del enlace Si-O, en 1105  $\text{cm}^{-1}$  se localiza la tensión asimétrica del enlace C-O y en 965  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda de absorción debido al modo de balanceo del grupo  $\text{CH}_3$ .

La banda situada en 791  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión asimétrica de los anillos de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y al balanceo del  $\text{CH}_2$ . También se observa la presencia de una pequeña banda situada a 646  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión simétrica del grupo  $\text{SiO}_4$ . La banda de absorción localizada en 474  $\text{cm}^{-1}$ , es atribuida a la vibración de tensión asimétrica del enlace Si-O-Si de la red de sílice y a la deformación de los grupos O-C-C.

La banda de intensidad media situada a 460  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de deformación del enlace O-Si-O.

### 3.1.2 Vibraciones del PDMS

El PDMS de 550g/mol (figura 21b), muestra bandas de tensión del enlace -OH unido a silicio en 3298  $\text{cm}^{-1}$ . La posición de ésta banda indica que los -OH se encuentran asociados entre sí por enlace de hidrógeno por la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , o bien debido a los OH intramoleculares (por ciclación de la cadena) o intermoleculares (entre OH de distintas cadenas) por presentar cadenas más cortas, (~5-7 unidades de  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ ) de la molécula de PDMS. [34,48]

Las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo  $\text{CH}_3$  (2964 y 2905  $\text{cm}^{-1}$ ) aparecen en números de onda más bajas que en los hidrocarburos. La gran intensidad y amplitud de la banda en la región 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y en Si-O-C. La vibración del enlace Si-O en cadena lineal del PDMS aparece aproximadamente a 1050  $\text{cm}^{-1}$ .

La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH aparece situada a  $893\text{ cm}^{-1}$ . La banda situada a  $1263\text{ cm}^{-1}$  se asocia al enlace Si-C del grupo Si-CH<sub>3</sub> de la cadena polimérica y se debe al modo de vibración de la deformación del CH<sub>3</sub> unido al silicio.[24,35,48]. La gran intensidad de esta se debe a la alta concentración de grupos Si-CH<sub>3</sub> existente en la molécula. Las bandas  $658\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  y  $860\text{ cm}^{-1}$  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. [21,34]

La banda intensa centrada a  $800\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal. En la tabla 10 se resumen las bandas de vibración de TEOS y PDMS anteriormente comentadas.

Tabla 10. Asignación de bandas características de los espectros infrarrojos de materiales precursores.

TEOS		PDMS-OH	
Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de vibraciones	Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de vibraciones
2976	$\nu_{as}$ (C-H) -CH <sub>3</sub>	3298	$\nu$ -OH
2930	$\nu_{as}$ (C-H) -CH <sub>2</sub>	2964	$\nu_{as}$ (C-H) -CH <sub>3</sub>
2891	$\nu_s$ (C-H) -CH <sub>3</sub>	2905	$\nu_s$ (C-H) -CH <sub>3</sub>
1484	$\delta$ (C-H) -CH <sub>2</sub>	1410	$\delta_a$ CH <sub>3</sub>
1443	$\delta$ (C-H) (CH <sub>2</sub> -O)	1263	$\delta$ (Si-C) -Si-CH <sub>3</sub>
1391	$w$ (C-H) -CH <sub>2</sub>	1090, 1037	$\nu_{as}$ (Si-O) -Si-O-Si
1299	$t$ (C-H) -CH <sub>2</sub>	893	$\nu_{as}$ (Si-O) -Si-OH
1168	$r$ (C-H) -CH <sub>3</sub>	859	$r$ CH <sub>3</sub>
1105	$\nu_{as}$ -Si-O-C	805	$\nu_{as}$ -Si-C
			$r$ CH <sub>3</sub>
1080	$\nu_{as}, \nu_s$ -Si-O-C	698	$\nu_s$ -Si-C
965	$r$ (C-H) -CH <sub>3</sub>	658	$r$ -Si-CH <sub>3</sub>
810	$r$ (C-H) -CH <sub>3</sub>		
795	$\nu_{as}$ SiO <sub>4</sub>		
	$r$ (C-H) -CH <sub>2</sub>		
656	$\nu_s$ SiO <sub>4</sub>		
474	$\delta$ -O-C-C		
460	$\delta$ -O-Si-O		

$\nu_{as}$  = vibración de tensión asimétrica;  $\nu_s$  = vibración de tensión simétrica;  $\delta$  = vibración de tijera;  $r$  = vibración de balanceo  
 $t$  = vibración de torsión;  $w$  = vibración de aleteo;  $\nu$  = vibración de tensión

### 3.1.3 Vibraciones de los disolventes

En la figura 22 se muestran los espectros IR de los diferentes disolventes empleados en la síntesis de los Ormosiles.

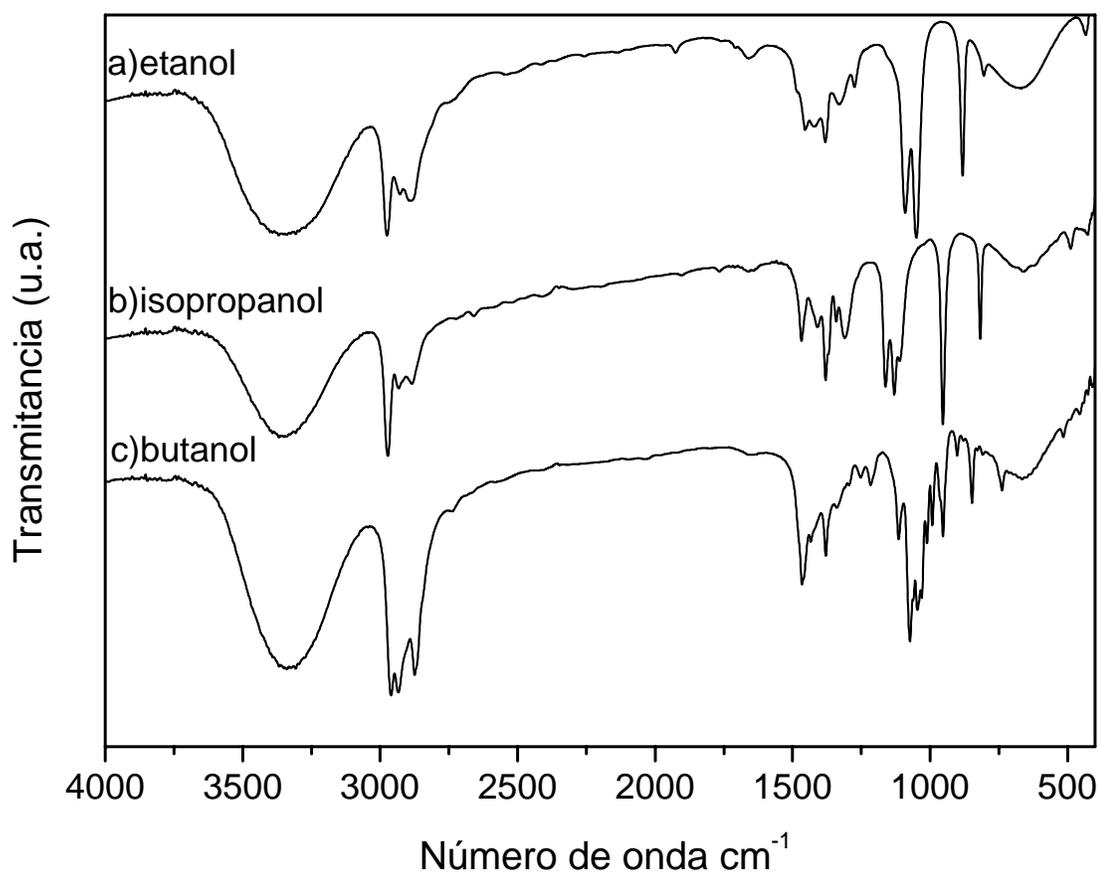


Figura 22. Espectros infrarrojos de los alcoholes utilizado y generado a) etanol, b) isopropanol, c) butanol.

En los espectros de la figura 22, se observan bandas asociadas a grupos alifáticos (alcanos). En 2973, 2935 y 2884  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas debidas a la vibración del enlace C-H en  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . En 1645  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda debida al grupo  $-\text{OH}$  del  $\text{H}_2\text{O}$ , entre 1526 y 1050

cm<sup>-1</sup> vibraciones de tensión simétrica del enlace C-H del grupo C-O. Lo más importante de resaltar en los espectros de la figura 21 se debe a las bandas localizadas entre 1000 y 748 cm<sup>-1</sup>.

Las asignaciones de las bandas características de los espectros infrarrojos de la figura 22 se proporcionan en la tabla 11.

Tabla 11. Asignación de las bandas características de los espectros infrarrojos de los alcoholes utilizado y generado durante las reacciones de obtención de los Ormosiles.

Etanol		Isopropanol		n-Butanol	
No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de vibraciones	No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de vibraciones	No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de vibraciones
3338	v O-H	3338	v O-H	3338	v O-H
2976	v <sub>a</sub> C-H CH <sub>3</sub>	2971	v <sub>a</sub> C-H CH <sub>3</sub>	2960	v <sub>a</sub> C-H CH <sub>3</sub>
2930	v <sub>a</sub> C-H CH <sub>2</sub>	2931	v <sub>s</sub> C-H CH	2933	v <sub>a</sub> C-H CH <sub>2</sub>
2883	v <sub>s</sub> C-H CH <sub>3</sub>	2885	v <sub>s</sub> C-H CH <sub>3</sub>	2874	v <sub>s</sub> C-H CH <sub>3</sub>
1455	δ <sub>a</sub> C-H CH <sub>3</sub>	1467	δ <sub>a</sub> C-H CH <sub>3</sub>	1465	δ <sub>a</sub> C-H CH <sub>3</sub>
1436	δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> -O	1408	δ <sub>a</sub> C-H	1380	δ <sub>s</sub> C-H CH <sub>3</sub>
1380	δ <sub>s</sub> C-H CH <sub>3</sub>	1379	Doblete δ <sub>s</sub> C-H CH <sub>3</sub>	1216	
1332	δ OH	1370		1114	
1274	δ <sub>w</sub> C-H en CH <sub>2</sub>	1340	δ <sub>s</sub> C-H CH	1073	v <sub>a</sub> C-O
1090	v <sub>a</sub> C-O	1162	v <sub>a</sub> C-O	1046,1011	
1050	v <sub>s</sub> C-O	1130	v <sub>s</sub> C-O	992,901,738	
880	Vibr. Esquel.	953	δ CH <sub>3</sub>	953	δ CH <sub>3</sub>
660	δ OH	668	δ OH	665	δ OH

v<sub>as</sub> = vibración de tensión asimétrica; v<sub>s</sub> = vibración de tensión simétrica; δ = vibración de tijera; r = vibración de balanceo

t = vibración de torsión; w = vibración de aleteo; v = vibración de tensión

Como se sabe, la hidrólisis de TEOS genera como subproducto etanol (ecuación 1).

Por tanto, la generación de etanol en la reacción de hidrólisis es un indicativo del avance de esta reacción.

A medida que las moléculas de TEOS se van hidrolizando la presencia de etanol es mayor.

El grado de avance de la reacción de TEOS se puede determinar mediante el crecimiento de

la banda localizada en  $880\text{ cm}^{-1}$  del etanol (tabla 11, figura 22). Debido a esto, para hacer un seguimiento de reacción (hidrólisis-policondensación) se eligió como disolvente el isopropanol y se observó el crecimiento de la banda localizada en  $880\text{ cm}^{-1}$  del etanol, ya que esta banda no se encuentra solapada con la de ningún otro reactivo o producto presente durante la reacción.

Por otro lado, la copolimerización entre Si-OH de TEOS hidrolizado y Si-OH de final de cadena de PDMS se ve reflejada por la aparición de una nueva banda en el espectro la cual se encuentra localizada en  $850\text{ cm}^{-1}$ . Por tanto a medida que la copolimerización o condensación se lleva a cabo entre el componente orgánico y el componente inorgánico la banda en  $850\text{ cm}^{-1}$  irá aumentando de intensidad, como se comentará enseguida.

#### **3.1.4 Análisis por espectroscopia Infrarroja**

Para el seguimiento de las reacciones de hidrólisis-policondensación se eligió la reacción para la obtención del Ormosil M7 en donde la relación TEOS/PDMS es 70/30 y el disolvente fue isopropanol.

En la figura 23, se muestra los espectros infrarrojos desde el inicio de la reacción hasta las 8 hrs. del tiempo de reacción.

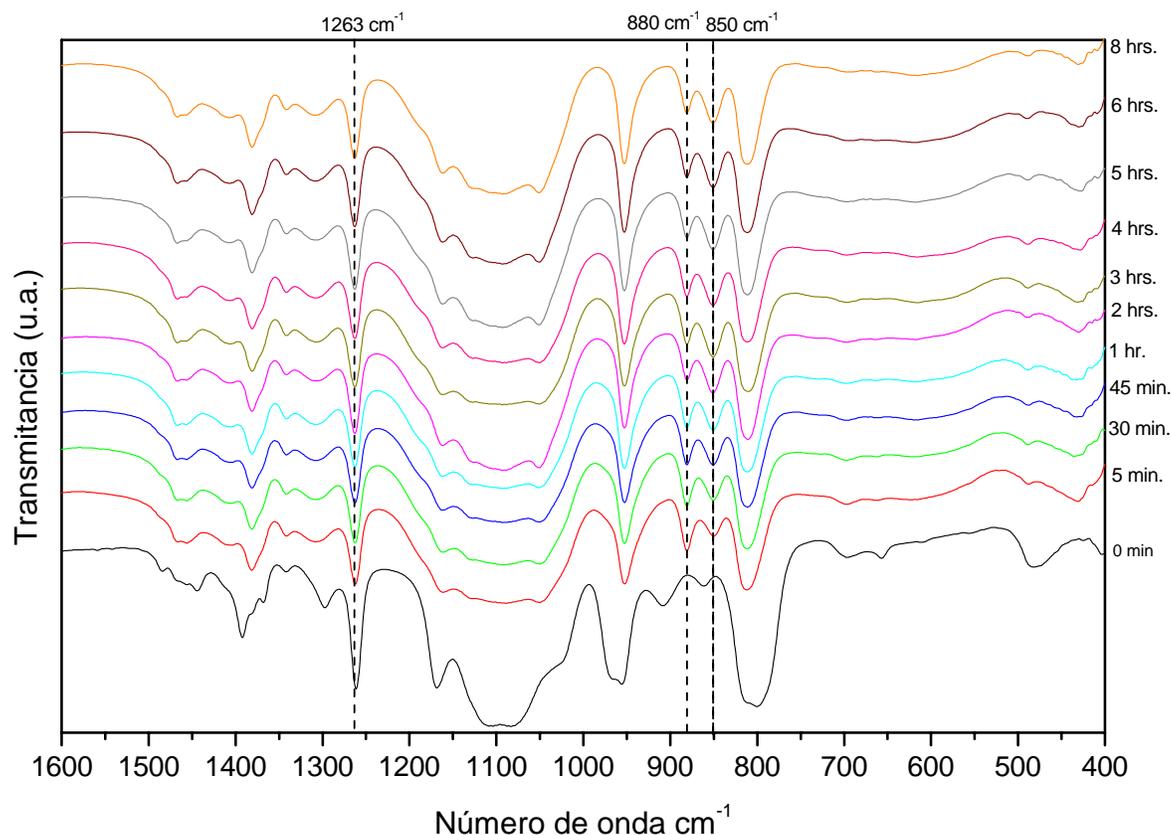


Figura 23. Espectros infrarrojos de las soluciones, en la región de 1600-400  $\text{cm}^{-1}$  en a) 0 min., b) 5 min., c) 30 min. d) 45 min. e) 1hr. f) 2hrs. g) 3 hrs. h) 4 hrs. i) 5 hrs. j) 6 hrs. k) 8 hrs.

Como se observa en la figura 23 a los 5 min. de adicionar la solución B (solución hidrolizante) se observa la formación de una banda en 880  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al etanol procedente de la hidrólisis del TEOS, la cual permanece invariable su intensidad en el transcurso de la reacción. Esta banda es muy importante para conocer la extensión de la reacción de hidrólisis, debido a que es muy difícil seguir la ruptura de los enlaces Si-O-C de la molécula de TEOS, puesto que se solapan con otras bandas en la zona espectral de 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Dicha reacción de hidrólisis corresponde a las reacciones 4, 5, 6 y 7 descritas anteriormente. La banda situada en 1263  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración del enlace C-H de grupos Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de la cadena de PDMS la cual permanece constante a lo largo de la reacción y que además continúa en el híbrido seco (como se comentará más

adelante). Otra banda importante en estos espectros es la banda localizada en  $850\text{ cm}^{-1}$  de pequeña intensidad atribuida a la copolimerización de la molécula de PDMS con grupos Si-OH procedentes de la hidrólisis del TEOS, y que se forma a los primeros 5 min. a medida que incrementa el tiempo de reacción. La banda que corresponde a la hidrólisis (generación de etanol, en  $880\text{ cm}^{-1}$ ) se observa que esta permanece con una intensidad y amplitud casi constantes, lo anterior indica que la reacción de hidrólisis con el TEOS se lleva a cabo en los primeros minutos de la reacción y permanece invariable a lo largo del tiempo.

Sin embargo las reacciones de condensación continúan lo cual se corrobora debido a que la banda a  $850\text{ cm}^{-1}$  (D-Q) va incrementando durante toda la reacción, es decir la reacción de condensación continua hasta terminar el tiempo de reacción (30 min.) y aún hasta el tiempo próximo a la gelificación (~ 8 hrs.). De lo anterior podemos decir que la hidrólisis es más rápida que la policondensación.

### 3.1.5 Etapa de hidrólisis-policondensación

Los tiempos de gelificación de cada ormosil en función de la relación en peso TEOS/PDMS y tipo de disolvente se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Tiempos de gelificación.

<b>Tiempo de gelificación (min.)</b>			
<i>Disolvente</i>	<i>TEOS/PDMS</i>		
	<i>(% peso)</i>		
	70/30	65/35	60/40
Etanol	80	56	37
Propanol	323	107	65
Isopropanol	630	622	614
Butanol	540	523	505

Como se observa en la tabla 12 a medida que incrementa el peso molecular del disolvente (tamaño de la cadena) mayor es el tiempo de gelificación, por ejemplo, etanol < propanol < butanol. Es de observarse que esto se cumple para cadenas lineales, Pero cuando la cadena del alcohol presenta isomería, el tiempo de gelificación es mucho mayor: etanol < propanol < butanol < isopropanol. Lo anterior se debe a que los disolventes presentan fenómenos de impedimento estérico, es decir la facilidad para el intercambio aumenta cuando el grupo alcoxi disminuye. También se sabe que la hidrólisis de un alcóxido depende fuertemente de la longitud y complejidad de la cadena del grupo alquilo. Por otro lado a medida que disminuye el contenido de PDMS aumenta el tiempo de gelificación en todos los casos, por lo que se puede decir que el contenido de TEOS controla la velocidad con que se llevan a cabo las reacciones tanto de hidrólisis como de policondensación. Al incrementar el contenido de TEOS se incrementa la concentración de grupos Si-OH disponibles para la condensación, pero al incrementar el PDMS estos se van reduciendo ya que el PDMS solo tiene Si-OH en el final de la cadena y por lo tanto la condensación es más rápida.

De acuerdo con lo anterior, el tiempo de gelificación de cada solución deberá ser el resultado del proceso conjunto en el que cadenas de PDMS copolimerizan con los grupos Si-OH provenientes de la hidrólisis de TEOS, de la polimerización tridimensional y de la polimerización en cadenas lineales de Si-O-Si correspondientes a las reacciones de autocondensación de los grupos Si-OH provenientes de la hidrólisis de TEOS y a la policondensación de grupos Si-OH, tanto de TEOS como de PDMS.

Conforme la cadena del grupo alquilo es más corta en el disolvente, los tiempos de gelificación son más pequeños debido a que las reacciones de hidrólisis y policondensación ocurren muy rápido, en donde al continuar el libre movimiento de las cadenas se tendrá una estructura más lineal y las partículas estarán menos interconectadas y formaran una red poco compacta. Por lo contrario, en los Ormosiles al aumentar el tiempo de gelificación esto favorece las reacciones policondensación formando estructuras más entrecruzadas y por lo tanto se forman materiales más densos y menos porosos.

Las características físicas del gel dependen del tamaño de las partículas de la porosidad y de la extensión de las reacciones de interconexión de las cadenas antes de la gelificación.

Como se muestra en la tabla 13 [49], la velocidad relativa de la reacción de hidrólisis y condensación de los precursores dicta la estructura de la red del gel.

Tabla 13. Resultado de las velocidades de hidrólisis y policondensación.

<i>Velocidad de hidrólisis</i>	<i>Velocidad de policondensación</i>	<i>Resultado</i>
Lenta	Lenta	Coloides/sol
Rápida	Lenta	Gel polimérico
Rápida	Rápida	Gel coloidal / precipitado gelatinoso
Lenta	Rápida	Precipitación controlada

Acorde a la tabla anterior y con los resultados obtenidos tanto del seguimiento de la reacción y los tiempos de gelificación, en el presente trabajo las velocidades de hidrólisis fueron rápidas y la velocidad de las reacciones de policondensación fue lenta, por lo tanto se obtienen geles poliméricos. Al incrementar el tiempo de gelificación estos geles poliméricos serán más densos y menos porosos por el grado de interconexión de las moléculas y por el contrario con menos tiempos de gelificación los geles poliméricos serán porosos por que la interconexión se lleva acabo formando en su mayoría cadenas más lineales y menos entrecruzadas como se verá más adelante. Por otro lado, durante la gelificación del ormosil se exudan cadenas cíclicas de PDMS, algunos grupos del TEOS hidrolizado, cadenas lineales y fragmentos de PDMS los cuales no alcanzan a unirse a la estructura del material, agua de condensación y alcohol empleado como disolvente. Por otra parte, se eliminan especies cíclicas por evaporación, lo cual resulta en materiales con matriz de cadenas de longitud media y partículas de sílice pequeñas, con estructura porosa. Esta textura porosa permite el libre movimiento de las cadenas, por lo tanto las cadenas de PDMS pueden enrollarse y desenrollarse en presencia de esfuerzo externo debido a la apertura de ángulo de  $150^\circ$  del  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  y en los dos grupos  $\text{CH}_3$  de cada Si que no están enlazados.

### 3.2 Apariencia física de los materiales

En las figuras 24 y 25 se muestra la apariencia de los Ormosiles obtenidos a las condiciones de síntesis (relación TEOS/PDMS y el efecto del disolvente) a Tamb. y a 130 °C. La apariencia de estos fue; opacos, translucidos, y transparentes como se observa en las fotografías.

<i>Disolvente</i>	<i>70/30</i>	<i>65/35</i>	<i>60/40</i>
<i>Etanol</i>			
<i>Propanol</i>			
<i>Isopropanol</i>			
<i>Butanol</i>			

Figura 24. Apariencia de los Ormosiles con diferente disolvente y relación inorgánico/orgánico a Tamb.

<i>Disolvente</i>	<i>70/30</i>	<i>65/35</i>	<i>60/40</i>
<i>Etanol</i>			
<i>Propanol</i>			
<i>Isopropanol</i>			
<i>Butanol</i>			

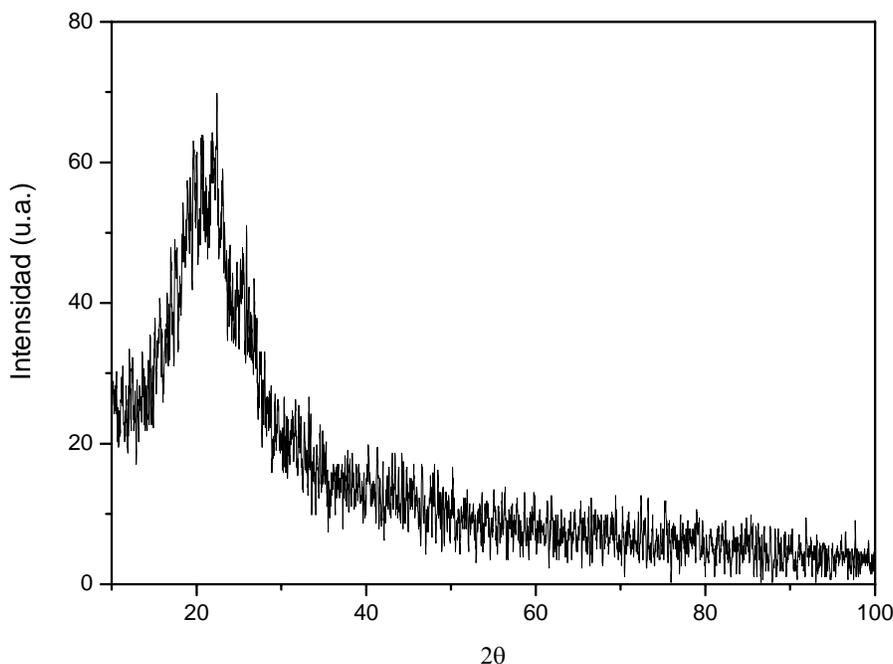
Figura 25. Apariencia de los Ormosiles con diferente disolvente y relación inorgánico/orgánico a 130 °C.

A medida que los materiales tienen mayor contenido de TEOS estos se hacen más duros y frágiles, en donde en algunos casos se rompen como se nota en la figura 24. Esto va acorde con los resultados del tiempo de gelificación (*tg*), en donde se observa que a mayor contenido de TEOS mayores tiempos de gelificación, esto quiere decir que las reacciones de condensación son más lentas dándose un mayor entrecruzamiento y finalmente esto da como resultado materiales más densos y duros.

A medida que disminuye el contenido de PDMS los materiales tienden a ser menos duros y densos y por lo tanto tienden a conservar la forma del molde que los contuvo, por lo tanto estos materiales son más porosos y por ende más opacos, esto esta acorde con los tiempos de gelificación antes mencionados, ya que las reacciones de condensación son más rápidas, lo cual origina materiales menos densos.

### 3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 26 muestra el difractograma que es representativo para todos los Ormosiles sintetizados a Tamb.



*Figura 26. Difractograma representativo de los Ormosiles obtenidos a temp. ambiente después de la gelificación.*

En la figura 26, se nota la intensidad del pico ancho de la sílice amorfa. Este hombro es característico de los materiales amorfos o con cristalinidad de corto alcance, esto quiere decir que existe un orden cristalino, aunque a nivel de unas cuantas celdas unitarias, el cual no genera picos definidos en la difracción de rayos X. De acuerdo con lo anterior no podemos suponer una estructura cristalina, sin embargo a partir de los análisis por FTIR se puede determinar cualitativamente de que grupos funcionales se encuentran en la estructura del Ormosil.

### 3.4 ESTRUCTURA DE LOS ORMOSILES

#### 3.4.1 Estudio por espectroscopia infrarroja-Transformada de Fourier

En la figura 27 se muestran los espectros infrarrojos de Ormosiles obtenidos a Tamb. y a 130 °C, con una relación en peso inorgánico/orgánico de 70/30 obtenidos con diferente tipo de disolvente.

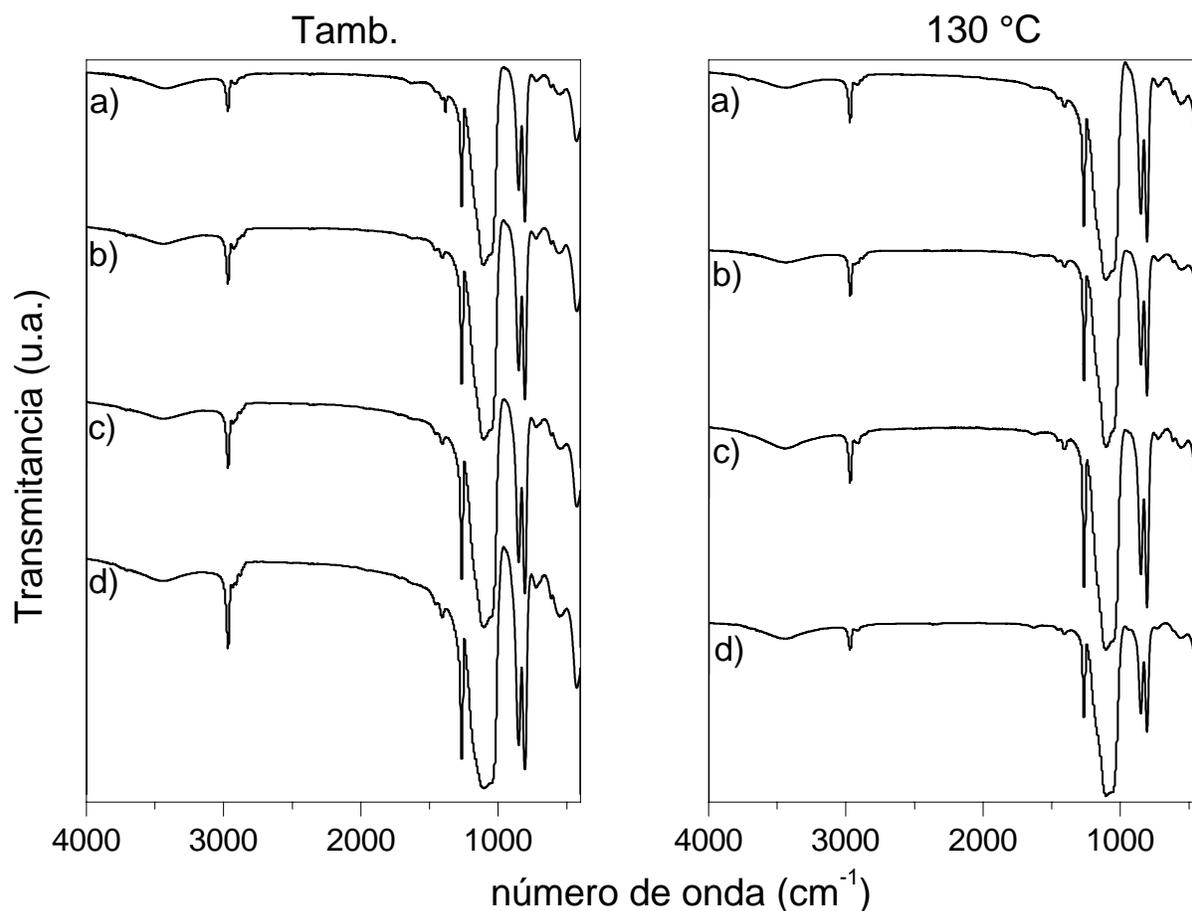


Figura 27. Espectros de los Ormosiles obtenidos a a 22 °C y 130 °C., a) etanol b) propanol, c) 2-propanol, d) butanol, con una relación en peso de TEOS/PDMS 70/30.

Como podemos observar en los espectros de las figura 27, todos son muy similares independientemente del tipo de alcohol. Por lo que se puede decir que la estructura de los materiales con una relación en peso inorgánico/orgánico 70/30 es independiente de las

condiciones de síntesis empleadas en el presente trabajo y afecta solo la textura porosa como veremos más adelante.

En los espectros IR de la figura anterior, en el intervalo de 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ , se observan tres bandas situadas en 2930, 2880 y 2970  $\text{cm}^{-1}$ , las dos primeras bandas corresponden a vibraciones de tensión asimétrica y la tercera corresponde a vibraciones de tensión simétrica del enlace C-H del grupo metilo, correspondientes a PDMS incorporado en la estructura del híbrido.

La banda situada a 1263  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a vibraciones del enlace Si-C en  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$  del PDMS. [48]

En el intervalo de número de onda de 1200 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda de gran amplitud con un máximo en 1070  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda tiene contribución de vibraciones correspondientes a enlaces Si-O-Si, tanto del PDMS como de la sílice proveniente de TEOS. La banda situada a 850  $\text{cm}^{-1}$  se debe al enlace híbrido o copolimerización entre unidades D-Q [45]. La banda observada en 805 corresponde a la tensión asimétrica del enlace Si-C del grupo Si-CH<sub>3</sub> perteneciente al PDMS en cadena lineal o cíclica la cual se solapa con la vibración de tensión del tetraedro [SiO<sub>4</sub>] de la red de sílice (proveniente de TEOS). [45, 47]

En 430  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda de intensidad media asociada a la vibración de deformación de tijera del enlace O-Si-O. Esta banda aparece a 460  $\text{cm}^{-1}$  en una red completamente inorgánica de sílice, mientras que en el PDMS aparece en 370  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo anterior, la banda localizada en 410  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a una estructura híbrida orgánico-inorgánica. [50]

Las figuras 28 y 29 muestran los espectros IR en el intervalo de número de onda de 1350 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , zona en donde se encuentran las bandas de mayor importancia en los materiales híbridos lo cuales fueron sintetizados con diferentes disolventes y con una relación en peso inorgánico/orgánico de 65/35 y 60/40 respectivamente.

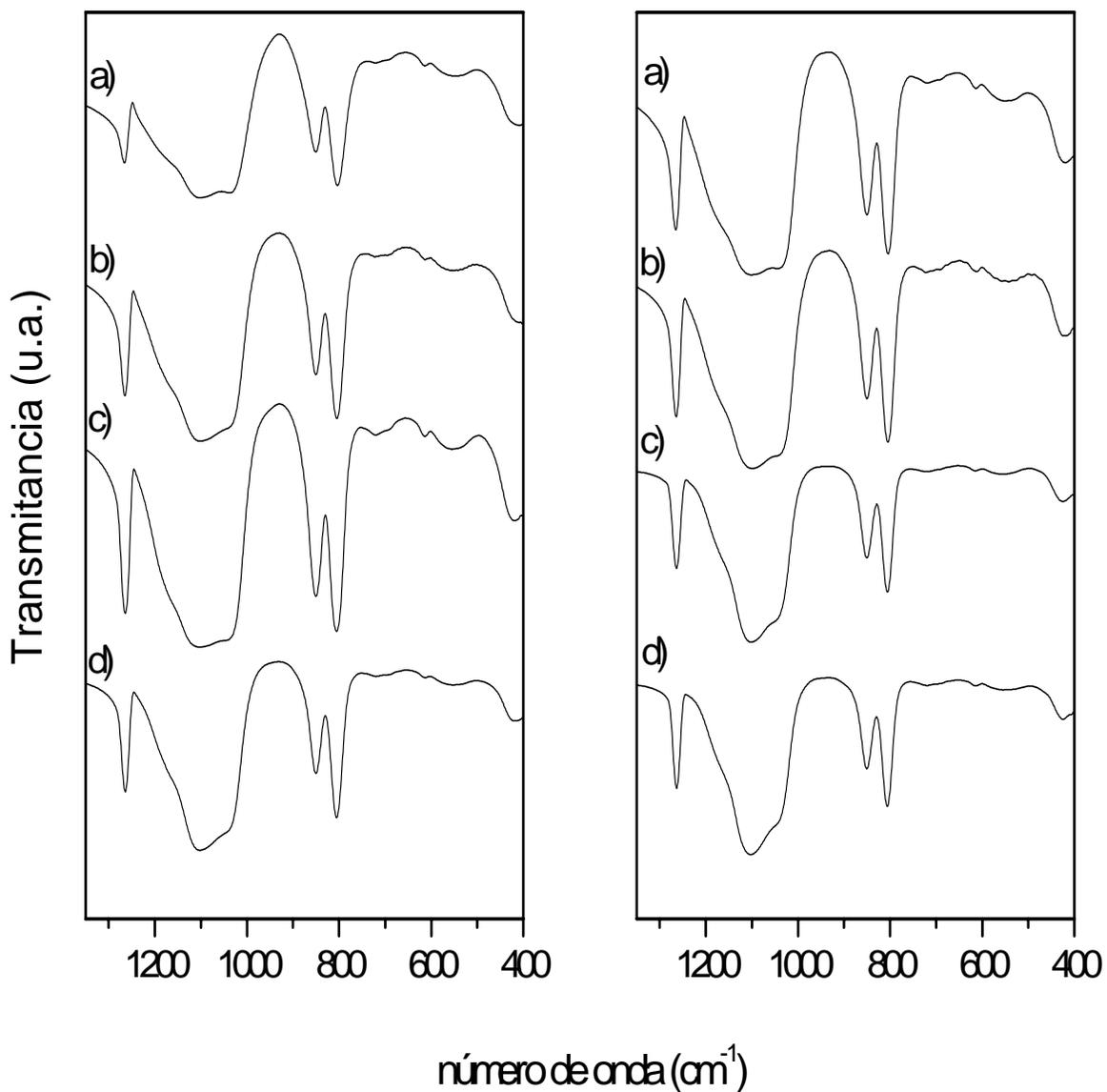


Figura 28. Espectros infrarrojos en la región espectral  $1350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  de los Ormosiles obtenidos a  $22\text{ °C}$  y  $130\text{ °C}$ , a) etanol, b) propanol, c) 2-propanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 65/35.

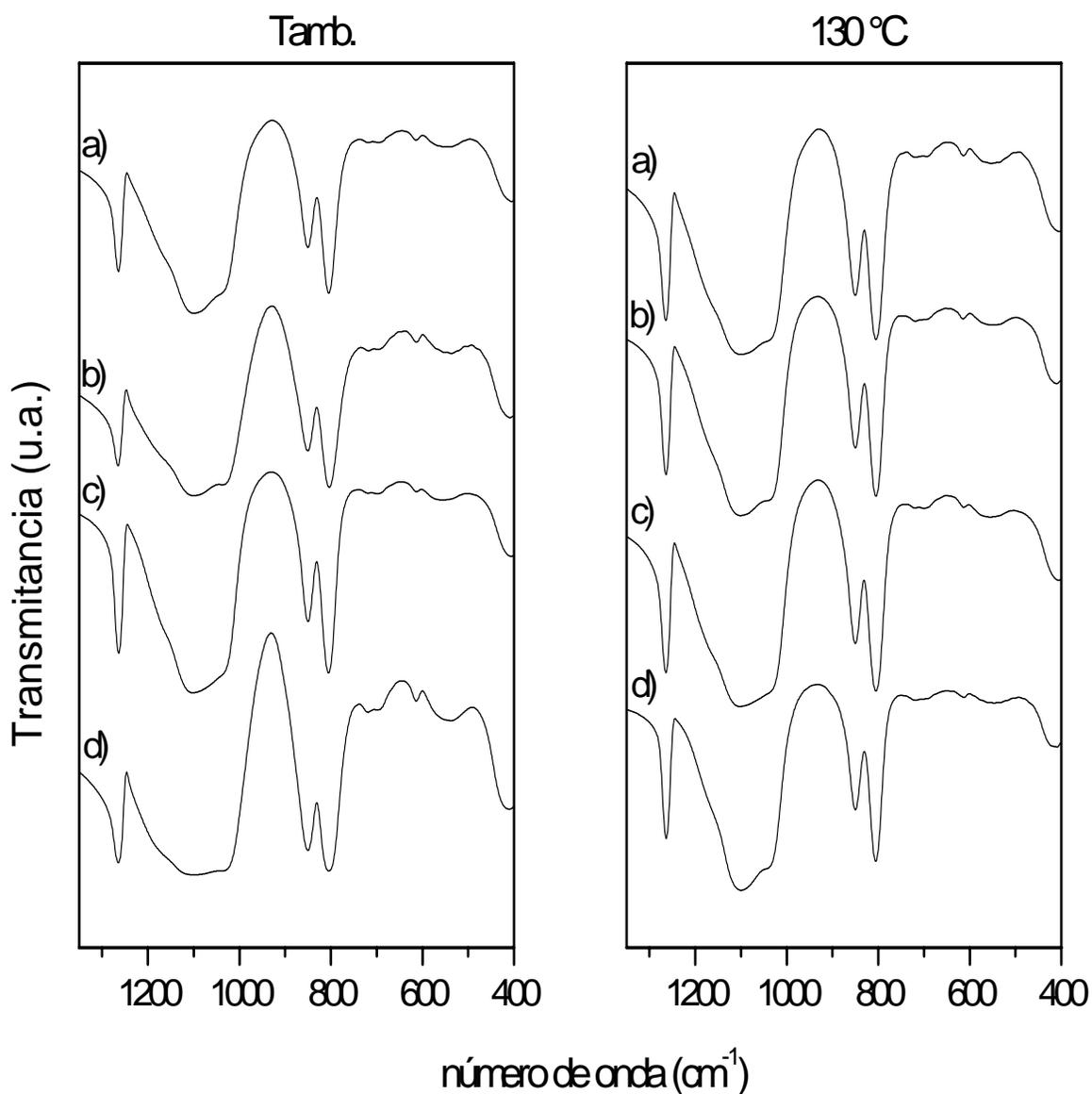


Figura 29. Espectros infrarrojos en la región espectral 1350-400  $\text{cm}^{-1}$  de los Ormosiles obtenidos a 22 °C y 130 °C, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 60/40.

Como se puede observar en las figuras 28 y 29, todos los espectros son muy similares al igual que en la figura 27, lo cual refleja que la estructura de estos materiales es muy similar

independientemente de las condiciones de síntesis (relación TEOS/PDMS y tipo de disolvente) empleados en este trabajo

En los espectros de las figuras 28 y 29 se observan las bandas correspondientes a la red de sílice, al PDMS y al enlace correspondiente a las unidades D-Q o copolimerización entre SiO<sub>2</sub>-PDMS de acuerdo con las reacciones descritas en generalidades (10 a 13), las cuales ya fueron descritas en la figura 27.

También se puede observar en los espectros de la figura 28 y 29, que no existe ningún cambio sustancial en la posición, en la amplitud ni en la intensidad de las bandas de absorción, así como no se observa la aparición de nuevas bandas.

Lo anterior se debe a que independientemente de las condiciones de síntesis, los materiales finales están formados por una estructura compuesta únicamente por una estructura híbrida de SiO<sub>2</sub>-PDMS.

Las figuras 30, 31 y 32 muestran los espectros infrarrojos de los Ormosiles obtenidos con diferente tipo de disolvente y con una relación en peso orgánico/inorgánico de 70/30, 65/35 y 60/40, respectivamente, tratados térmicamente a 450 °C.

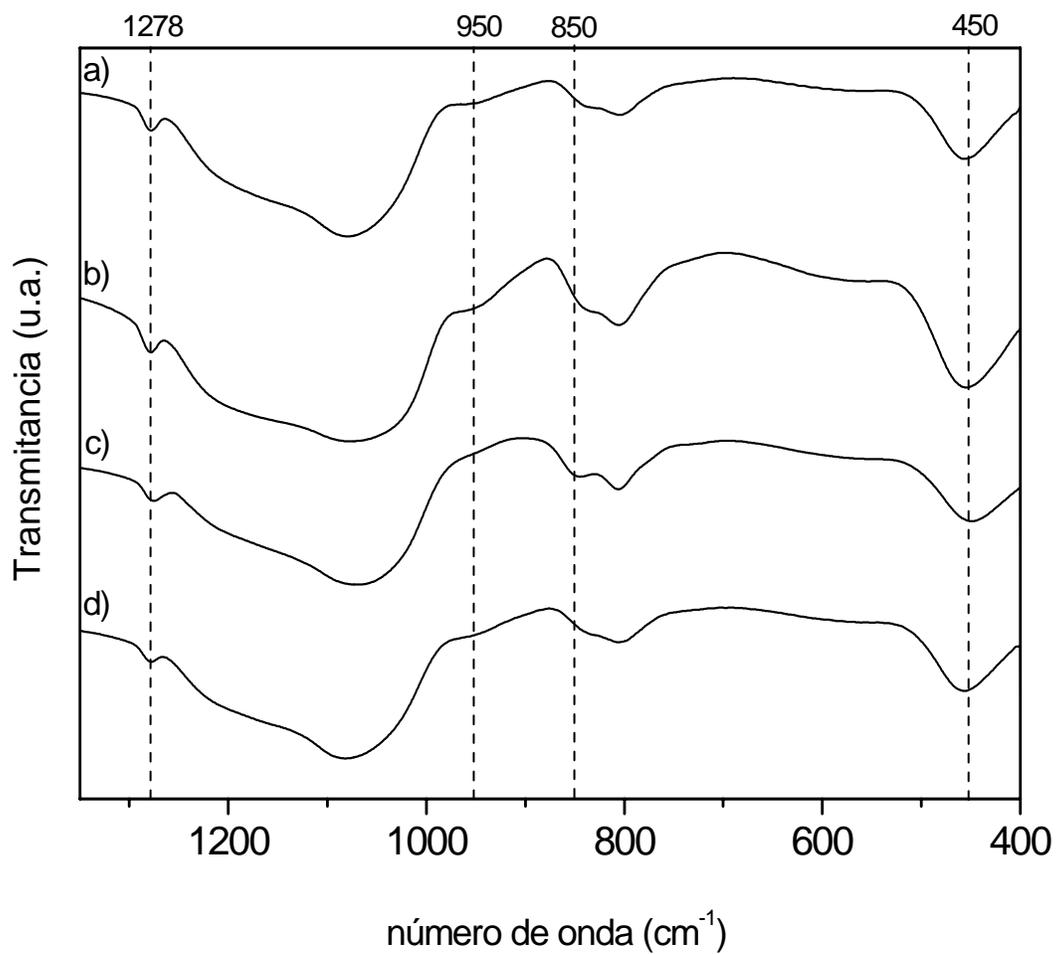


Figura 30. Espectros infrarrojos en la región espectral  $1350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  de los Ormosiles obtenidos con diferentes solventes, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 70/30 y  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

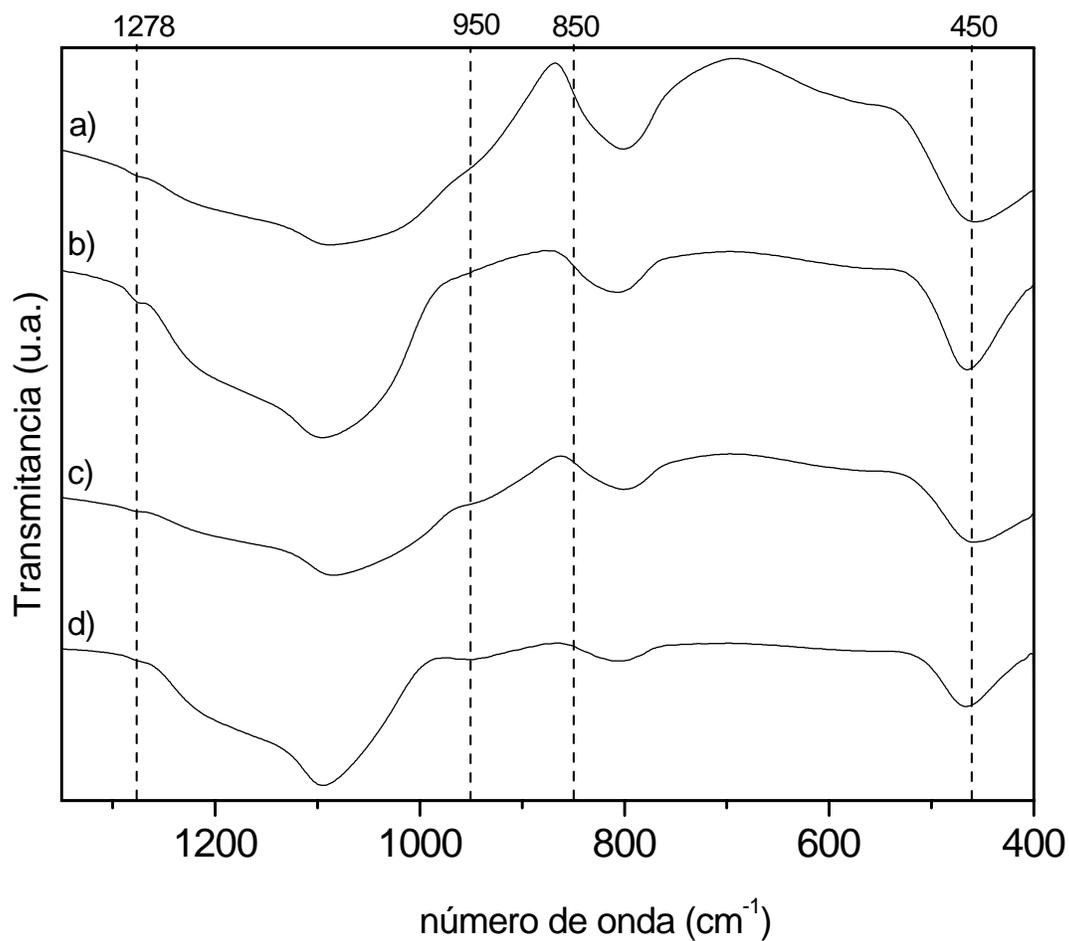


Figura 31. Espectros infrarrojos en la región espectral 1350-400  $\text{cm}^{-1}$  de los Ormosiles obtenidos con diferentes disolventes, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol con una relación en peso de TEOS/PDMS 65/35 y 450 °C.

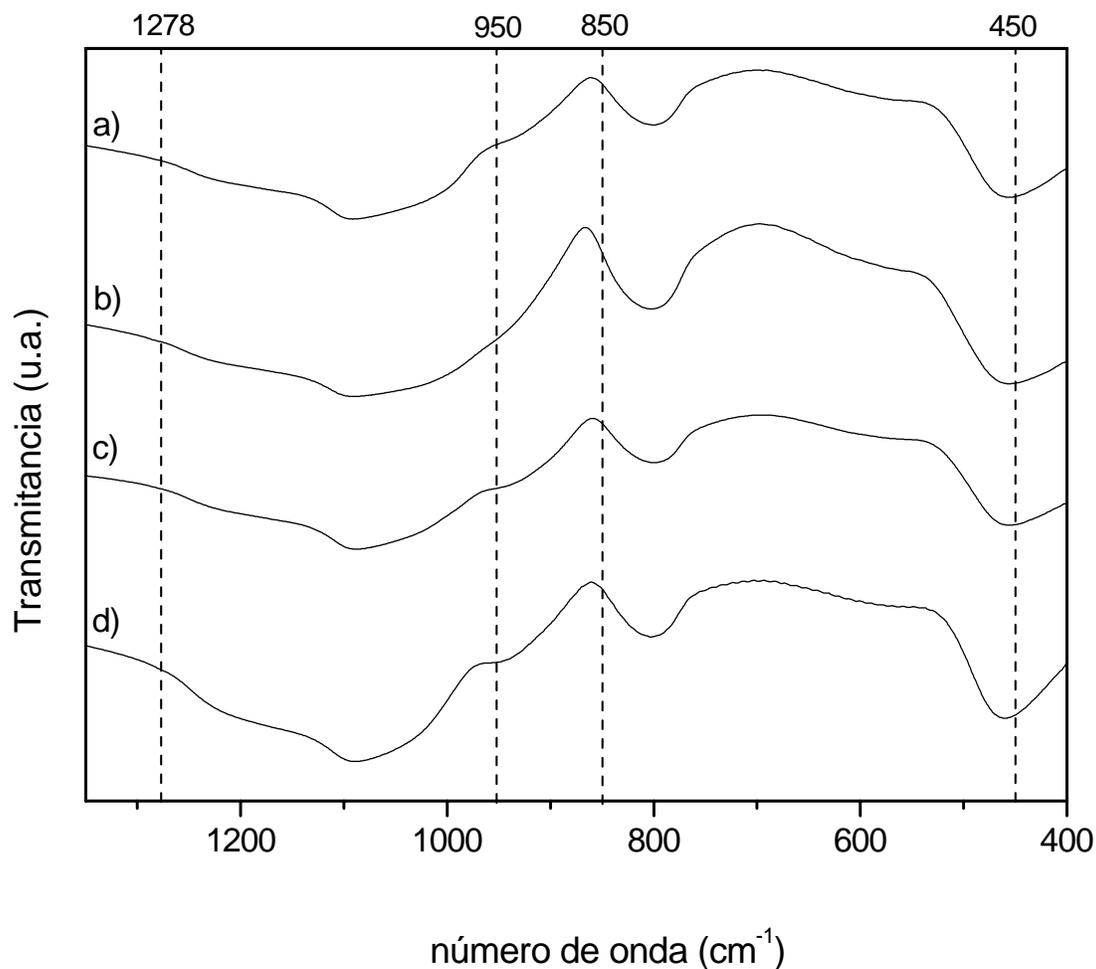


Figura 32. Espectros infrarrojos en la región espectral  $1350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  de los Ormosiles obtenidos con diferentes disolventes, a) etanol, b) propanol, c) isopropanol, d) butanol, con una relación en peso de TEOS/PDMS 60/40 y  $450^\circ\text{C}$ .

En dichas figuras se elimina en gran medida la cantidad de grupos  $-\text{CH}_3$  presentes en la parte orgánica del Ormosil lo cual se ve reflejado en la disminución de la banda en  $1263\text{ cm}^{-1}$  del PDMS, respecto a las muestras sin PDMS o tratados a  $130^\circ\text{C}$  (figuras 27-29) sin embargo esta banda tiene un desplazamiento a  $1278\text{ cm}^{-1}$ .

En las figuras 30-32, se observa la aparición de una banda amplia con un máximo localizado en  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ .

La banda a  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  de la figura 30 esta relacionada a los grupos silanol (Si-OH) residuales [51] resultado del movimiento de estiramiento de los átomos de oxígeno. Algunos autores [52] atribuyen esta banda a vibraciones de estiramiento de Si-OH, sin embargo esta asignación no es convincente y también se sugiere en la literatura que esta banda tiene contribuciones de  $\nu(\text{Si-O}^-)$  y vibraciones  $\nu(\text{Si-OH})$ . En todos los espectros de los ormosiles de la figura 30 aparece esta banda. También esta banda a  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la hidroxilación de la superficie de los materiales tratados a la temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En cambio en los materiales secos a tamb. y  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  no aparece (figuras 27-29) lo que sugiere que durante el tratamiento a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , gran parte orgánica se elimina y el material tiende a ser más inorgánico y por tanto materiales con mayor contenido inorgánico tiendan a hidroxilarse en su superficie.

Por otro lado también se observa la disminución de la banda en  $850 \text{ cm}^{-1}$  (unidades D-Q) lo cual va acorde con la desaparición de PDMS por efecto de la temperatura ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) respecto a los Ormosiles obtenidos a Tamb. y  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  (figuras 27-29). Cabe señalar que la banda en  $1273$  y  $850 \text{ cm}^{-1}$  aún están presentes indicando la presencia de una estructura híbrida (TEOS-PDMS).

Los espectros infrarrojos de las figuras 31 y 32 corresponden a Ormosiles con mayor contenido de PDMS lo cual los hace menos estables térmicamente. Se observa un corrimiento de la banda localizada en  $410 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros secos y tratados a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  (figuras 27-29), a una posición mayor de  $450 \text{ cm}^{-1}$  al ser tratados a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (figura 30), lo cual indica mayor estructura inorgánica del material respecto a los espectros infrarrojos de las figuras 31 y 32 .

Por otro lado la banda localizada en  $2950 \text{ cm}^{-1}$  aparece más amplia en los materiales que tienden a ser más inorgánicos lo cual corrobora que la superficie del ormosil tiende a hidroxilarse a medida que es más inorgánico. La figura 31 que corresponde al mayor contenido de PDMS (inorgánico/orgánico = 60/40) casi no presenta las bandas que corresponden a la presencia de PDMS u ormosil ( $1278$  y  $850 \text{ cm}^{-1}$ ), finalmente esta estructura tiene a parecerse a la estructura de la sílice vítrea, además de presentar la posición de la banda en  $\sim 9560 \text{ cm}^{-1}$ .

El tratamiento térmico a 450°C afecta la estructura del Ormosil y el contenido de PDMS afecta la estabilidad térmica del Ormosil, sin embargo no hay efecto del tipo de disolvente en la estructura de los materiales tratados térmicamente a 450 °C al igual que los ormosiles obtenidos a Tamb. y 130 °C., por lo tanto, el efecto del tratamiento térmico solo se debe al contenido de PDMS.

### 3.5 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS ORMOSILES

#### 3.5.1 Análisis Térmico Diferencial

En este trabajo, la estabilidad térmica de los ormosiles se estudió a partir de Tamb. hasta los 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera inerte de argón.

En la figura 33 y se presentan los termogramas del análisis térmico diferencial (ATD) de Ormosiles preparados con diferente tipo de disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 70/30.

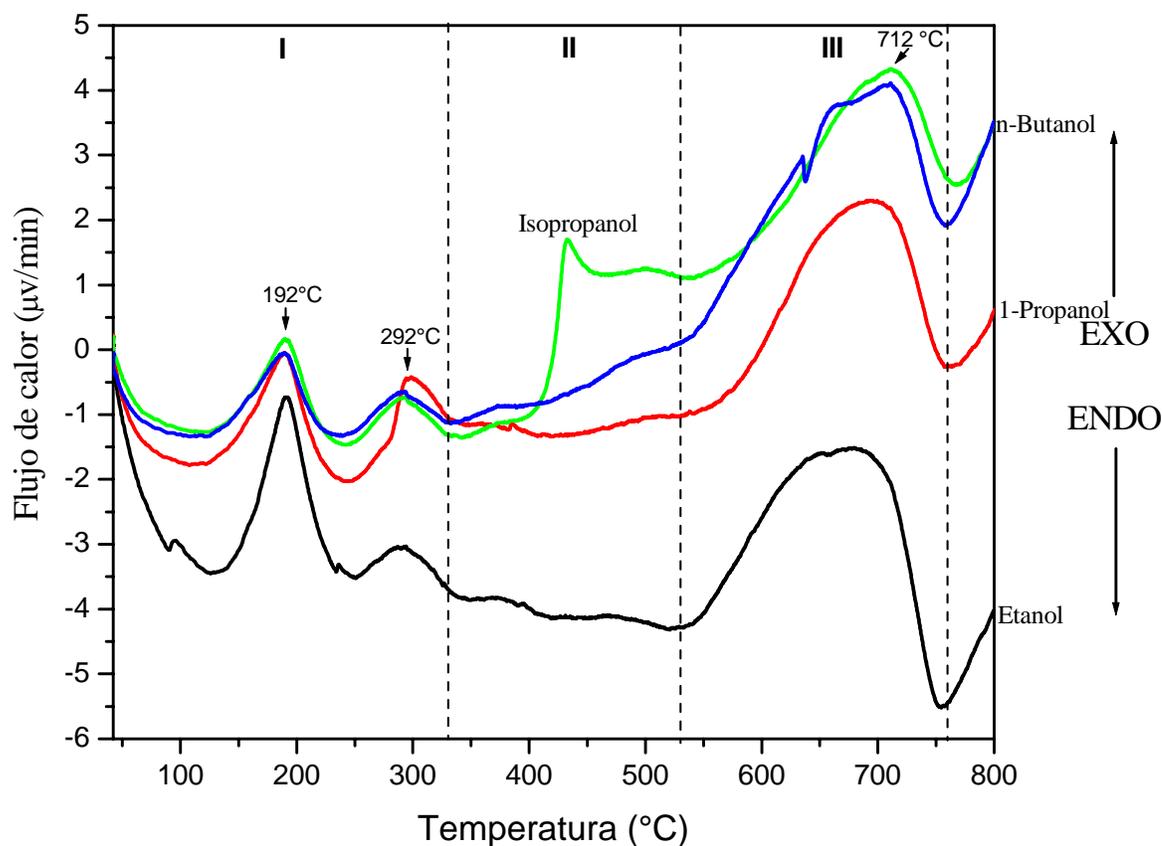


Figura 33. Análisis térmico diferencial de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso.

Durante el tratamiento térmico a alta temperatura de ormosiles, estos se encuentran sujetos a dos procesos que determinan su estabilidad [53]. El primero se refiere al ataque oxidico es decir, la eliminación de los grupos orgánicos por acción del oxígeno y el segundo se refiere al ataque térmico el cual provoca la despolimerización del PDMS en cadenas de menor peso molecular, las cuales están impedidas por la carencia de movilidad de las cadenas de PDMS.

El mecanismo de la despolimerización de poliorganosiloxanos (PDMS) ocurre en dos reacciones: cuando las reacciones se llevan en diferentes cadenas (intercadena) y en la misma cadena (intracadena), siendo los principales productos oligomeros cíclicos y lineales, los cuales son productos volátiles [53] como se muestra en la figura 34.

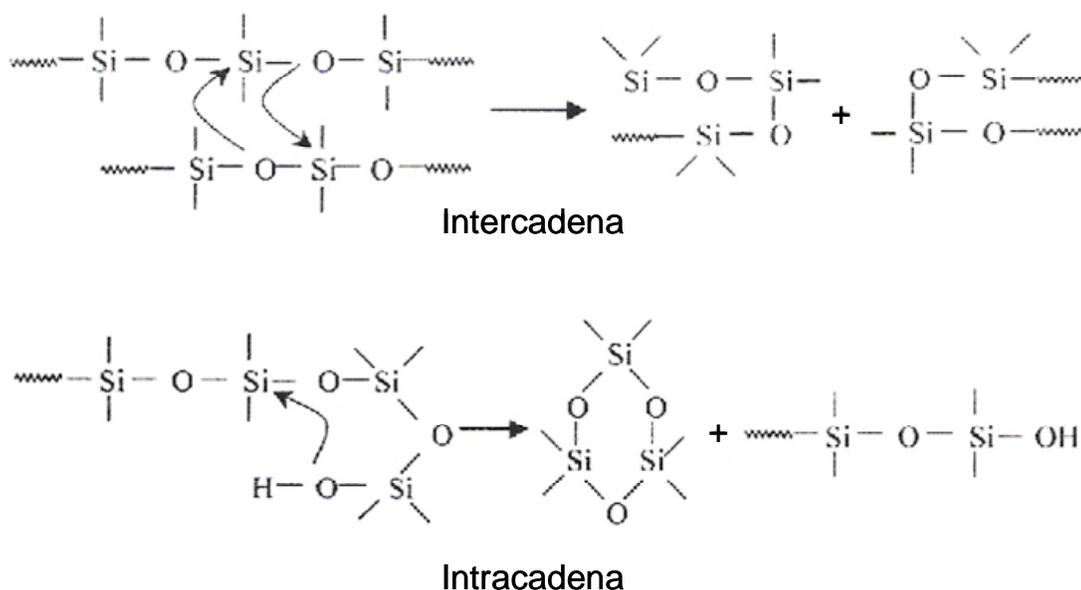


Figura 34. Reacciones que se originan en diferentes cadenas en el ATG en atmósfera inerte de argón.

Esta despolimerización involucra la redistribución de enlaces Si-O-Si, lo cual da lugar a la formación de oligomeros cíclicos volátiles. Por lo tanto un alto grado de entrecruzamiento permite obtener un material más cerámico (inorgánico) con mayor estabilidad térmica. Esto da lugar a que, en estructuras más entrecruzadas, la despolimerización sea difícil, lo cual va acorde con los resultados de tiempo de gelificación y FT-IR antes discutidos. Por lo anterior, los materiales son más resistentes térmicamente ya que se necesitan varias

reacciones para poder fragmentar la red. Los fragmentos originados son de baja volatilidad y suelen quedar retenidos en la estructura inorgánica aún a altas temperaturas.

En los termogramas de la figura 33 se observan tres etapas, la primera de 40-330 °C, la segunda de 330-530 °C y la tercera de 530-760 °C. Independientemente del disolvente utilizado, los termogramas presentan dos características comunes como son: el primer efecto exotérmico con un máximo en 192 °C se debe al ataque oxidativo es decir, la eliminación de los grupos orgánicos por acción del oxígeno y el segundo efecto exotérmico a 292 °C el cual se debe a la oxidación de grupos -CH<sub>3</sub> del PDMS que se encuentran en la superficie, o bien a la eliminación de cadenas lineales o cíclicas del PDMS no incorporadas y dispersas en la matriz de sílice que forma la estructura del ormosil el cual provoca la despolimerización del PDMS en cadenas de menor peso molecular, las cuales están impedidas por la carencia de movilidad de las cadenas de PDMS. [55].

Un tercer efecto exotérmico que corresponde a la tercera etapa varía la posición del pico exotérmico en cada termograma y que se atribuye a la eliminación de los grupos hidrófilo de silanoles que se encuentran en los poros, que por efecto de la temperatura condensan entre si formando un enlace Si-O-Si y liberando moléculas de agua [25, 53].

Los efectos exotérmicos se atribuyen a la oxidación de grupos -CH<sub>3</sub> que presentan diferente estabilidad térmica. Esta estabilidad térmica depende de la posición que ocupen los grupos -CH<sub>3</sub> en la estructura del ormosil y de las diferencias de porosidad del material. De esta manera los -CH<sub>3</sub> situados en los puntos de entrecruzamiento de unidades D-Q serán más estables térmicamente que los situados en las unidades D [54].

En las figuras 35 y 36 se presentan los análisis térmicos (ATD) de Ormosiles preparados con diferente tipo de disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de TEOS/PDMS = 63/35 y 60/40, respectivamente. Los resultados de las figuras 34 y 35 coinciden con los de la figura 33.

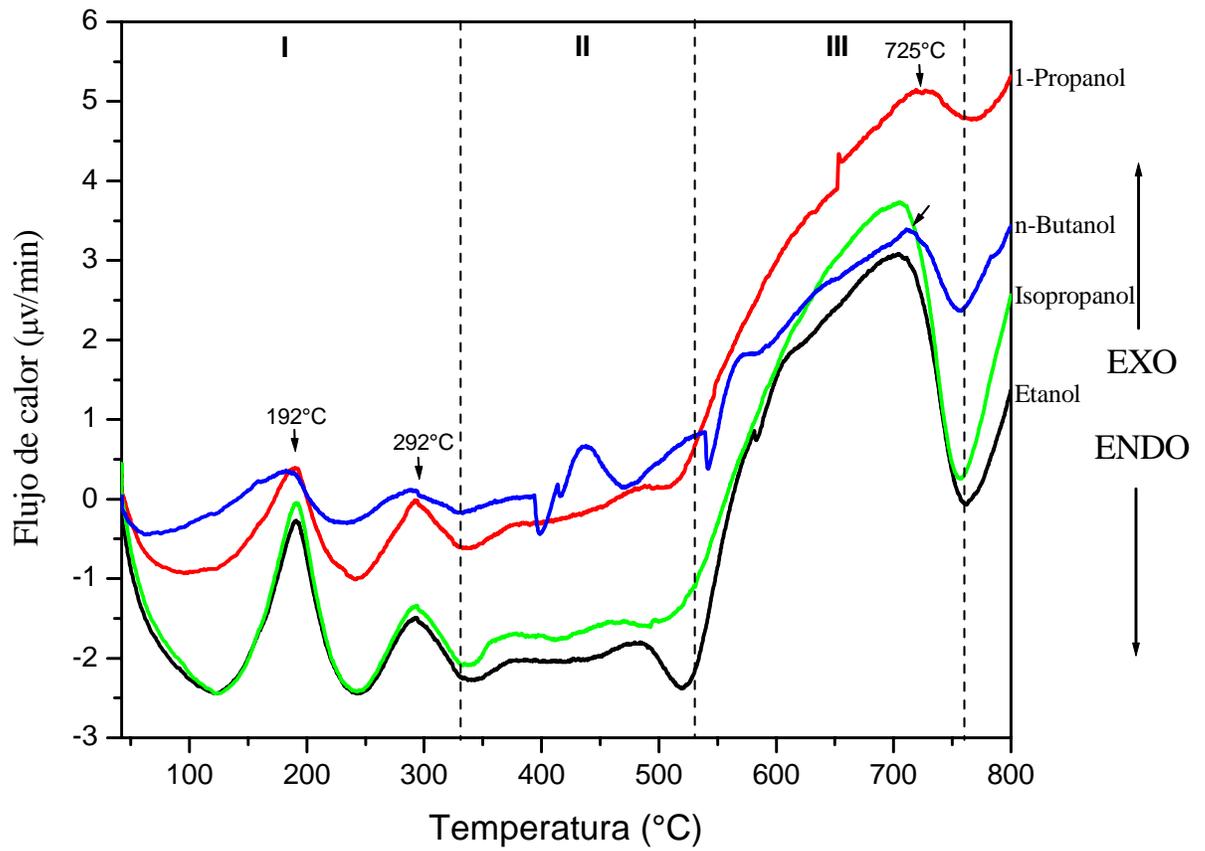


Figura 35. Análisis térmico diferencial de Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 65/35 en peso

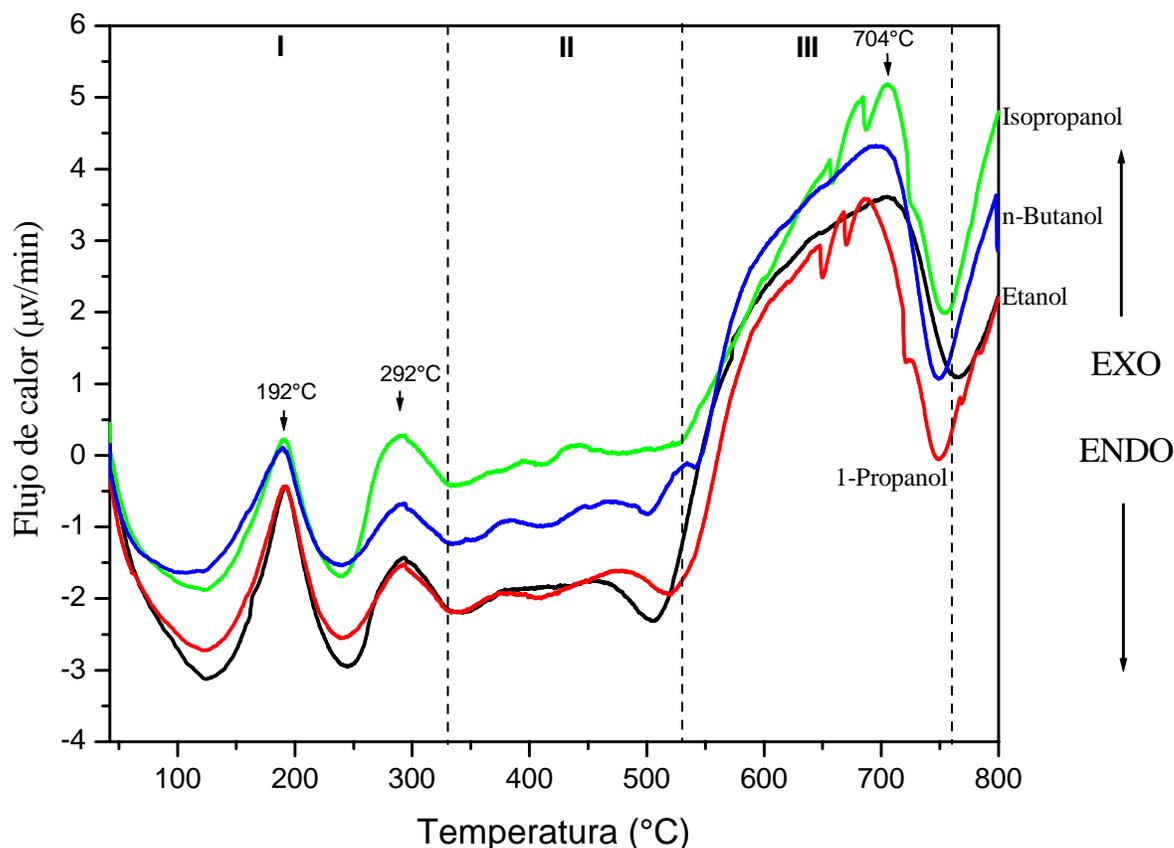


Figura 36. Análisis térmico diferencial de los ormosiles con relación TEOS/PDMS: 60/40 en peso.

Los Ormosiles que presentan efectos exotérmicos en el intervalo de 330-530 °C (II etapa) se atribuyen a la oxidación de los grupos  $-\text{CH}_3$  de cadenas de PDMS copolimerizadas. El hombro en 380°C se debe a grupos  $-\text{CH}_3$  unidos a átomos de silicio de unidades D, y el pico en 437 °C a grupos  $-\text{CH}_3$  de uniones D-Q o próximas a ellas que por impedimento estérico son térmicamente más estables [53].

### 3.5.2 Análisis Térmico Gravimétrico

La figura 37 muestra los termogramas de pérdida de peso de los Ormosiles con diferente tipo de disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 70/30.

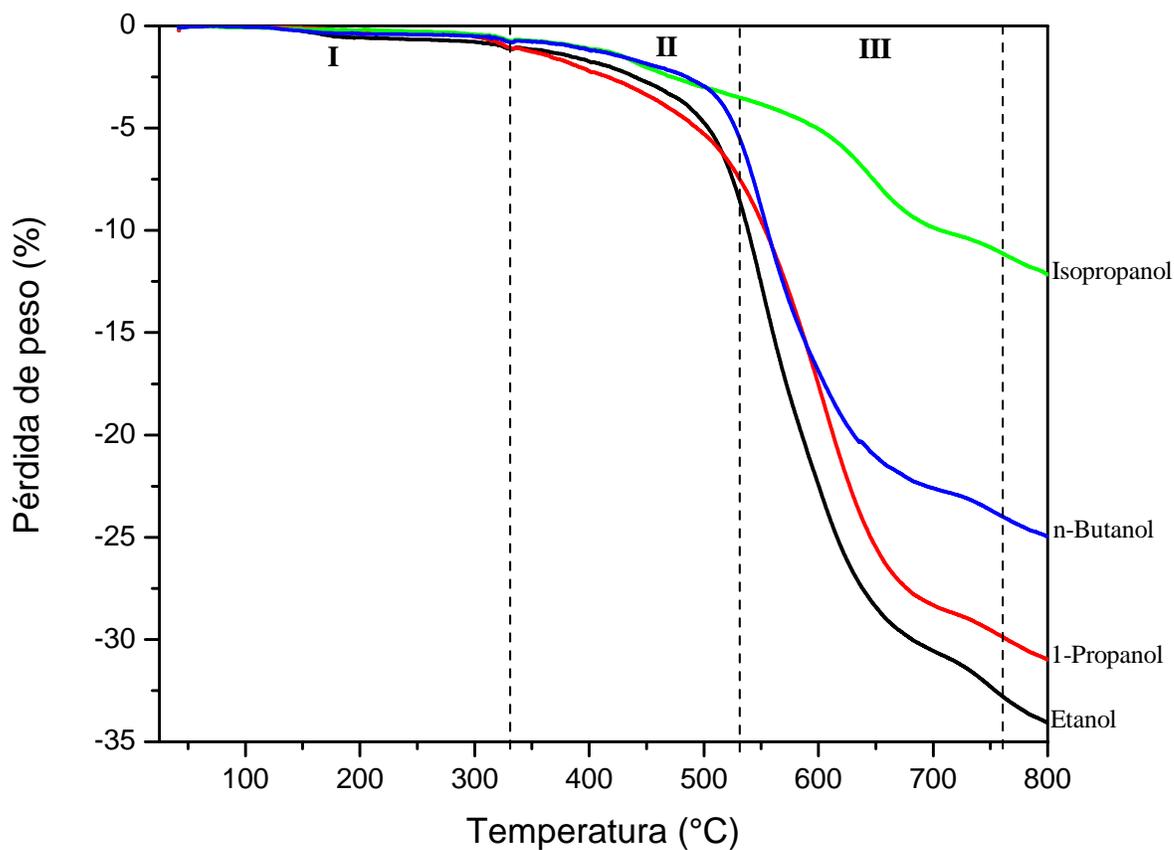


Figura 37. Análisis térmico gravimétrico de los Ormosiles preparados con diferente tipo de disolvente y una relación en peso TEOS/PDMS de 70/30.

En la figura 37 se presentan las curvas de los análisis térmico gravimétrico (ATG) de ormosiles preparados con diferente tipo de disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 70/30.

De acuerdo con la figura 37 se observan 3 etapas de pérdida de peso que comprenden los siguientes intervalos de temperatura: 40-330 °C, 330-530 °C y 530-760 °C.

Estas pérdidas de peso se relacionan con los eventos antes citados. (ver discusión de ATD de la figura 33).

La tabla 14 resume las pérdidas de peso observadas en la figura 36.

Tabla 14. Pérdida de peso de ormosiles preparados con diferente disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 70/30.

Disolvente	Pérdida de peso parcial (%w)			Pérdida de peso total (%w) 40-800 °C
	40-330 °C	330-530 °C	530-760 °C	
Etanol	1	7	26	34
1-Propanol	1	6	24	31
Isopropanol	1	3	8	12
n-Butanol	1	5	19	25

En la figura 37 y tabla 14 se observa que en la zona de 40-330 °C que corresponde al ataque oxidico es decir, la eliminación de los grupos orgánicos por acción del oxígeno de acuerdo con los análisis de ATD solo se pierde 1 % en peso, en la zona II (330-530 °C) la pérdida se debe a la oxidación de grupos -CH<sub>3</sub> del PDMS que se encuentran en la superficie, o bien a la eliminación de cadenas lineales o cíclicas del PDMS no incorporadas y dispersas en la matriz de sílice que forma la estructura del ormosil el cual provoca la despolimerización del PDMS en cadenas de menor peso molecular, las cuales están impedidas por la carencia de movilidad de las cadenas de PDMS, siendo la pérdida entre 3 y 7 % en peso.

Como se puede observar en la figura 37 y la tabla 14 la mayor pérdida de peso se lleva a cabo en el intervalo de temperatura entre 530-760 °C (III etapa) la cual corresponde a la eliminación de los grupos hidrófilo de silanoles que se encuentran en los poros, que por

efecto de la temperatura condensan entre si formando un enlace Si-O-Si y liberando moléculas de agua acorde al análisis ATD discutido anteriormente.

También se puede observar que la pérdida de peso lleva una relación respecto al tipo de disolvente empleado a una misma relación inorgánico/orgánico de 70/30 en peso siguiendo el orden de pérdida de peso siguiente: etanol>propanol>butanol>isopropanol.

Lo mismo sucede en la zona II (330-530 °C). Esto se relaciona con los tiempos de gelificación, el cual dicta la estructura porosa del material, es decir; a medida que los materiales son más densos, con estructuras más entrecruzadas (tiempos de gelificación mayor) estos materiales son más estables térmicamente.

La pérdida total de estos materiales varía entre 12 y 34 % lo cual se relaciona con la cantidad de PDMS presente en las muestras.

En las figuras 38 y 39 se presentan termogramas de pérdida de peso de Ormosiles preparados con diferente tipo de disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de TEOS/PDMS = 63/35 y 60/40 respectivamente.

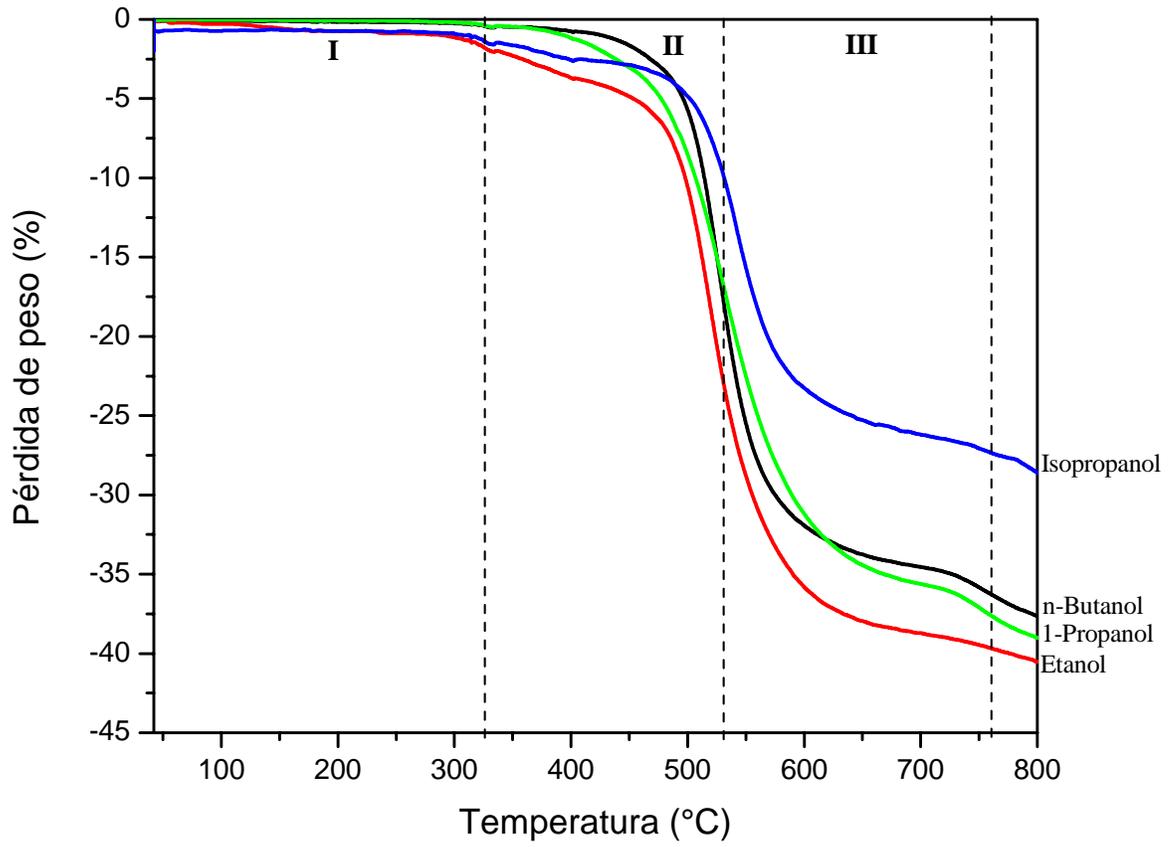


Figura 38. Análisis térmico gravimétrico de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 65/35 en peso.

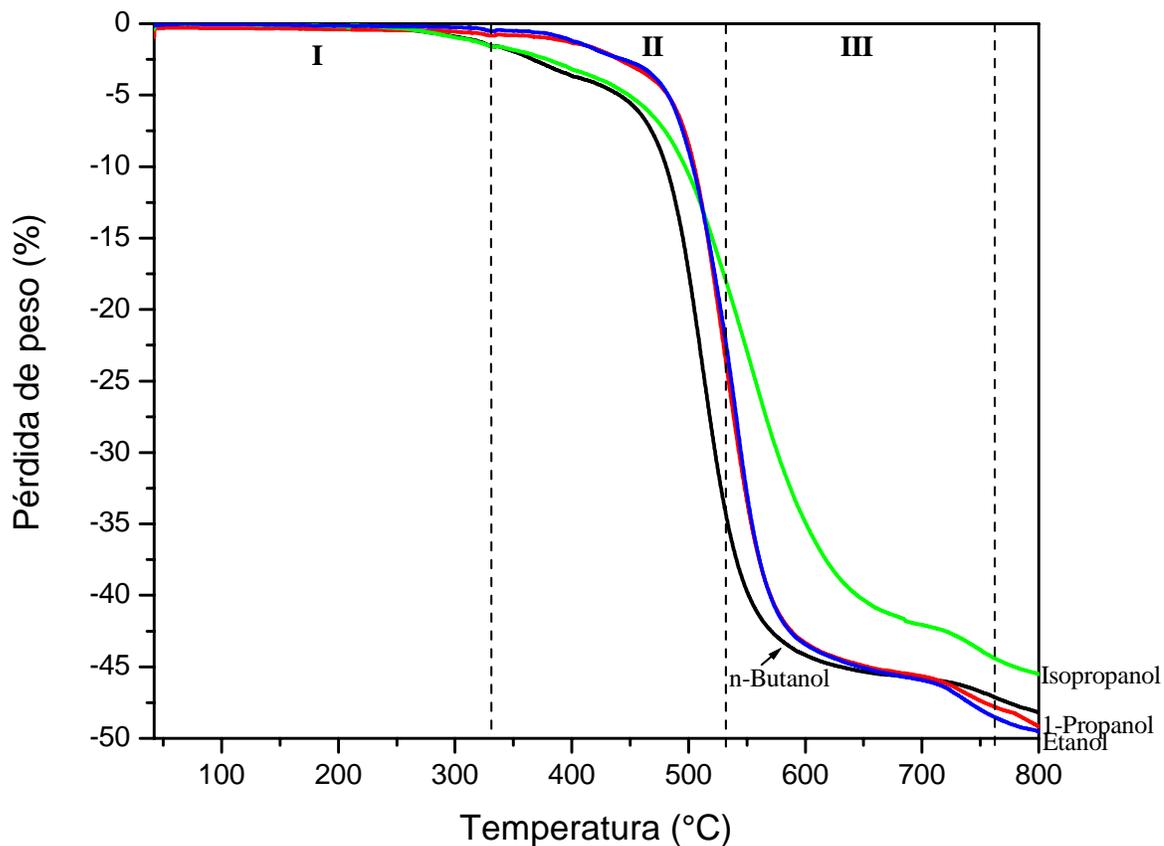


Figura 39. Análisis térmico gravimétrico de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 60/40 en peso

En las tablas 15 y 16 se resume la pérdida de peso observada en las figuras 38 y 39.

Tabla 15. Pérdida de peso de Ormosiles preparados con diferente disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 65/35.

Disolvente	Pérdida de peso parcial (%w)			Pérdida de peso total (%w) 40-800 °C
	40-330 °C	330-530 °C	530-760 °C	
Etanol	2	20	18.5	40.5
1-Propanol	0.5	19	19.5	39
Isopropanol	2	8	18.5	28.5
n-Butanol	0.5	17	20	37.5

Tabla 16. Pérdida de peso de Ormosiles preparados con diferente disolvente y una relación en peso inorgánico/orgánico de 60/40.

Disolvente	Pérdida de peso parcial (%w)			Pérdida de peso total (%w) 40-800 °C
	40-330 °C	330-530 °C	530-760 °C	
Etanol	0.50	21.5	27.5	49.5
1-Propanol	1	24	24	49
Isopropanol	1.5	15	29	45.5
n-Butanol	1.5	30.5	16	48

A medida que incrementa el contenido de PDMS mayor pérdida de peso tienen los materiales, debido a que estos presentan mayor contenido de componente orgánico. Esta pérdida de peso se hace más clara en la zona II (330-530 °C) y en la zona III (530-760 °C). Es de notar que en la zona II, a medida que se incrementa el contenido de PDMS mayor pérdida de peso se da en esta zona (330-530 °C) (ver tablas 14, 15 y 16). Esto se debe primero al incremento del contenido de PDMS, segundo, el PDMS no se encuentra

incorporado a la red, a medida que incrementa el PDMS en el Ormosil. Por lo tanto, se hace menos estable térmicamente.

La pérdida de peso incrementa de la siguiente manera: 60/40 > 65/35 > 70/30

De acuerdo con las tablas 15 y 16 en el intervalo de 330-530 °C la pérdida de peso es de 8-31 %w y de 530-760 °C es de 16-27.5 %w, se observa la mayor pérdida de peso parcial para todos los Ormosiles en la zona II, lo cual se atribuye a la oxidación de grupos  $-\text{CH}_3$  de PDMS copolimerizadas con la sílice y la oxidación de ciclos o cadenas no enlazadas que quedan ocluidas en poros de pequeño tamaño [27, 29].

La figura 40 muestra el espectro FT-IR en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  del residuo obtenido después del análisis ATD/TG (hasta 800 °C). Este espectro es representativo de todas las muestras, ya que es muy similar en todas ellas.

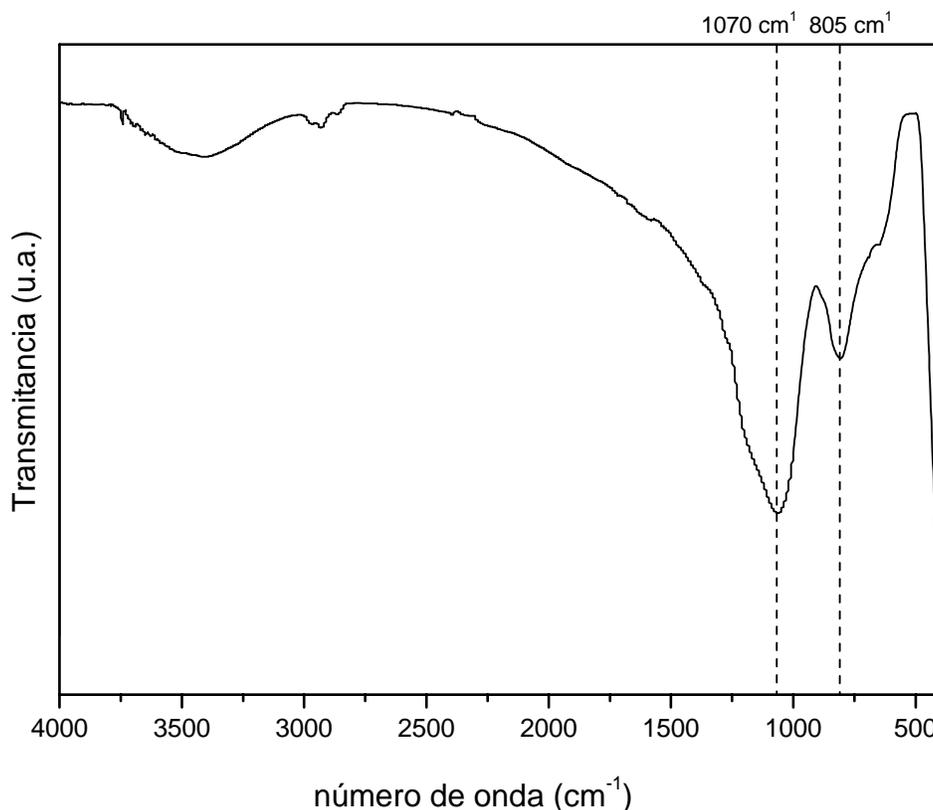


Figura 40. Espectro infrarrojo en la región espectral 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  a la temperatura de 800°C con una relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso.

Como se observa en el espectro de la figura 40 este es muy similar al espectro de la sílice vítrea. En estos espectros se observa la banda en  $805\text{ cm}^{-1}$  atribuida a Si-O en  $\text{SiO}_4$  en una estructura (red vítrea) completamente inorgánica ( $\text{SiO}_2$ ) con lo cual se puede apreciar la eliminación del PDMS de la estructura híbrida pasando a ser un material totalmente inorgánico. La banda a  $1263\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $-\text{CH}_3$ , atribuida al grupo  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$  desaparece, al igual que la banda que corresponde a Si-O en cadena lineal de PDMS en  $1070\text{ cm}^{-1}$ .

También se observa la desaparición de la banda en  $850\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la copolimerización de unidades D-Q que forman la estructura híbrida del material discutido antes en la parte de FT-IR.

### 3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La figura 41 muestra las micrografías MEB de los Ormosiles con una relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso sintetizados con diferentes tipos de disolventes. Todas las fotografías se analizaron en superficie de fractura.

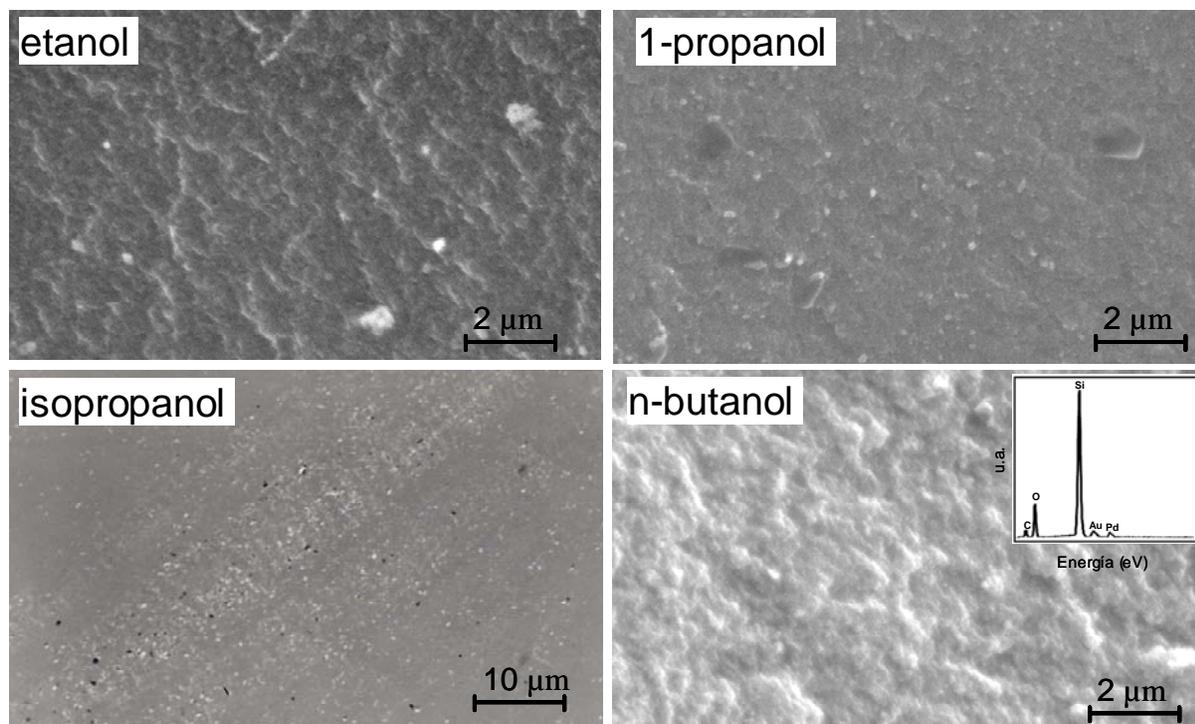


Figura 41. MEB de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso.

En la figura 41 se observan superficie lisas y rugosa. Lo anterior se debe a que los materiales son densos, compactos y homogéneos de acuerdo a lo visto en los resultados anteriormente discutidos.

El análisis por EDS hecho en la muestra preparada con butanol es representativo de todas, en esta se observa que la muestra esta constituida mayoritariamente por Si y después por O y C lo cual esta acorde con los resultados de análisis químico y con la composición del material planteada en la parte experimental.

Las morfologías de la figura 41 son lisas, por tanto, no se observa separación de fases lo que quiere decir que el PDMS se encuentra incorporado a la red. Estas morfologías corresponden a tiempos de gelificación y superficie específica elevada. El aspecto del tipo de disolvente no es muy marcado en la morfología obtenida a esta relación inorgánico/orgánico de 70/30 en peso.

En la figura 42 se muestra las micrografías de los Ormosiles que han sido preparados con una relación TEOS/PDMS: 65/35 en peso sintetizados con diferentes tipos de disolventes.

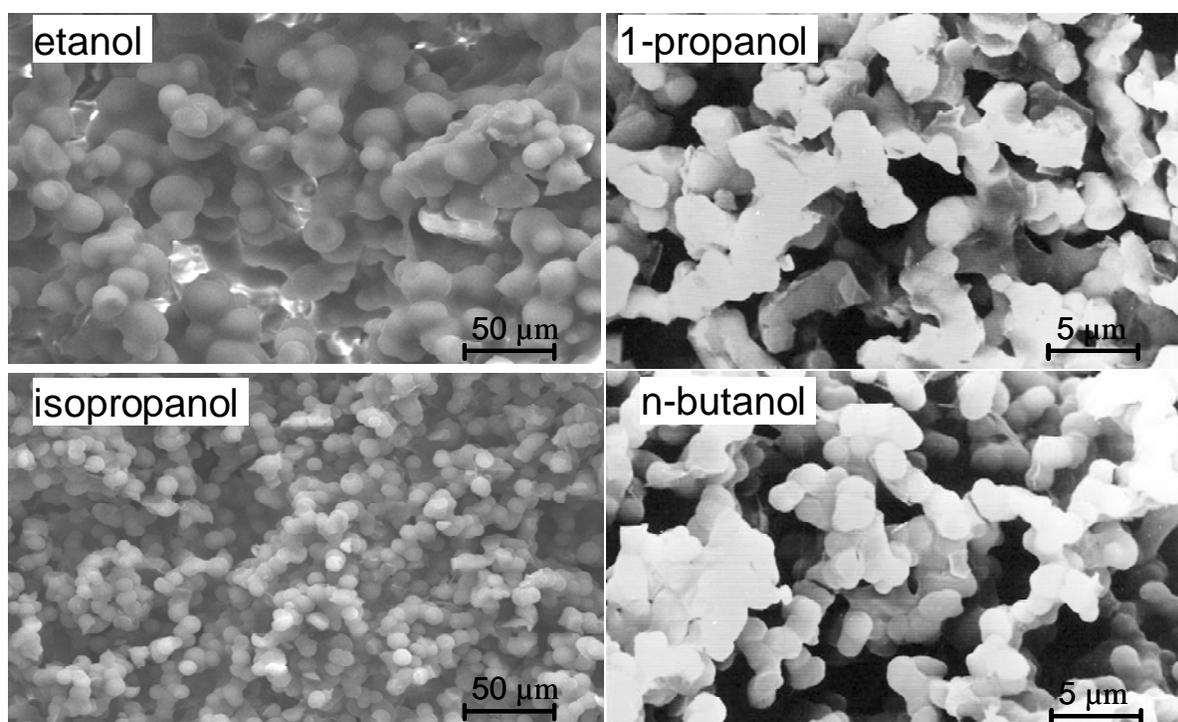


Figura 42. MEB de los ormosiles con relación TEOS/PDMS: 65/35 en peso.

En la figura 42 podemos observar estructuras porosas, con partículas esféricas interconectadas. El incremento del peso molecular del solvente el cual aumenta el tiempo de gelificación de los Ormosiles como ya se discutió anteriormente, tiene un efecto más marcado en la morfología de los materiales a esta relación inorgánico/orgánico: 65/35 en peso. Esto se debe a que el incremento en la cantidad de PDMS promueve estructuras de cadenas lineales, disminuyendo la posibilidad de que ocurra un mayor entrecruzamiento

entre las moléculas de los materiales de partida y provocando materiales menos densos y más porosos, como se observa en las fotos de la figura 41. El tamaño de esferas del Ormosil M2 preparado con etanol es de  $16 \pm 2 \mu\text{m}$  y para el Ormosil M8 preparado con isopropanol es de  $7 \pm 1 \mu\text{m}$ . Las partículas fueron medidas con el programa lince, en donde se obtuvo un promedio y una desviación estándar (paquete de Microsoft Excel) para determinar el tamaño promedio.

Como se observa el tamaño de las esferas disminuye con el incremento del peso molecular del disolvente empleado.

En la figura 43 se muestran las micrografías de los Ormosiles con una relación TEOS/PDMS: 60/40 en peso, sintetizados con diferentes tipos de disolventes.

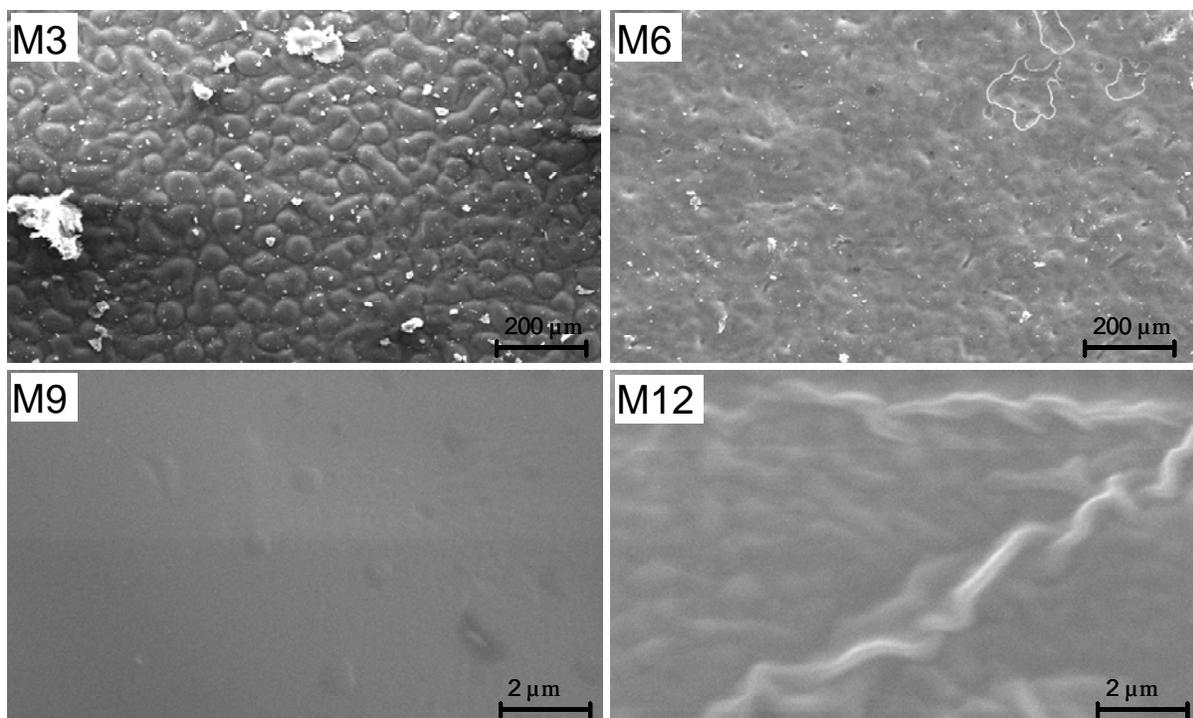


Figura 43. MEB de los ormosiles con relación TEOS/PDMS: 60/40 en peso.

De acuerdo con la figura 43, se observa una cierta cantidad de PDMS no incorporada al sistema, por lo tanto hay una separación de fases. De acuerdo con las condiciones de

síntesis los ormosiles obtenidos son heterogéneos, con estructuras más densas y menos porosa.

La microestructura final de los ormosiles obtenidos por el método sol-gel, dependen de factores como la relación entre componentes inorgánico/orgánico y del tipo de disolvente empleado, para la síntesis de los materiales, los cuales tienen efecto en las etapas de hidrólisis-policondensación y por ende en los tiempos de gelificación, lo cual tienen efecto en las morfologías observadas en las figuras 41-43.

Dependiendo de la cantidad del PDMS usado, los materiales finales podrán ser frágiles o flexibles [1]. La introducción de PDMS da lugar a una estructura porosa del orden de las micras. Además de facilitar la obtención de monolitos. Menos separación de microfases y mayor uniformidad molecular se logran con el empleo de PDMS de bajo peso molecular (550g/mol) [18]. Por otra parte, se eliminan especies cíclicas por evaporación, en la etapa de secado a temperatura ambiente, lo cual resulta en materiales con matriz de cadenas de longitud media y partículas de sílice pequeñas, con estructura porosa.

### 3.7 Fisisorción de Nitrógeno (*superficie específica*)

En la tabla 17 se indica los valores del área específica de los Ormosiles tratados térmicamente a 450 °C.

Tabla 17. Valores de superficie específica BET de los Ormosiles tratados a 450°C.

Disolvente	TEOS/PDMS (% peso)		
	70/30	65/35	60/40
Etanol	395	18	18
Propanol	520	143	23
Isopropanol	463	262	18
Butanol	425	190	16

Como se observa en la tabla anterior, la superficie específica de los materiales se ve afectada por las condiciones de síntesis, con una relación inorgánico/orgánico de 70/30 en peso se observan las superficies específicas más elevadas, mientras que con una relación inorgánico/orgánico de 60/40 en peso la superficie específica es muy baja, también se observa la disminución de la superficie específica a una misma relación inorgánico/orgánico en todos los casos de la forma siguiente:

Etanol>Propanol>Butanol>Isopropanol lo cual es acorde con los tiempos de gelificación y con las morfologías analizadas anteriormente.

### 3.8 Análisis de SiO<sub>2</sub> y C

Las tablas 18 y 19 muestran los resultados del análisis químico de SiO<sub>2</sub> y elemental de carbono de los Ormosiles obtenidos a 130°C, respectivamente.

Tabla 18. Análisis químico de SiO<sub>2</sub> de Ormosiles obtenidos a 130°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.

Disolvente	% sílice		
	TEOS/PDMS		
	(% peso)		
	70/30	65/35	60/40
Etanol	79	77	74
1-Propanol	79	78	71
Isopropanol	76	74	72
n-Butanol	79	77	71

Tabla 19. Análisis elemental de carbono de Ormosiles obtenidos a 130°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.

% carbono			
Disolvente	TEOS/PDMS (% peso)		
	70/30	65/35	60/40
Etanol	13	15	16
1-Propanol	15	17	18
Isopropanol	10	12	16
n-Butanol	14	16	18

Como se observa en la tabla 18, el contenido de SiO<sub>2</sub> disminuye ligeramente a medida que incrementa el contenido de PDMS y contrariamente esto sucede con el contenido de C (tabla 19), es decir a medida que el contenido de PDMS se incrementa el contenido de C es mayor, lo cual es acorde a la estequiometría planteada.

Las tablas 20 y 21 muestran los resultados del análisis químico de SiO<sub>2</sub> y elemental de C de los Ormosiles obtenidos después del tratamiento térmico a 450°C, respectivamente.

Tabla 20. Análisis químico de SiO<sub>2</sub> de Ormosiles obtenidos a 450°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.

<b>% sílice</b>			
Disolvente	TEOS/PDMS (% peso)		
	70/30	65/35	60/40
Etanol	87	88	88
1-Propanol	88	87	88
Isopropanol	89	86	86
n-Butanol	89	89	89

Tabla 21. Análisis elemental de carbono de Ormosiles obtenidos a 450°C con diferente relación inorgánico/orgánico y diferentes disolventes.

<b>% carbono</b>			
Disolvente	TEOS/PDMS (% peso)		
	70/30	65/35	60/40
Etanol	3	0.5	0.5
1-Propanol	2	1	0.5
Isopropanol	4.5	1	0.5
n-Butanol	3	1	0.5

Como se observa en las tablas 20 y 21, el incremento de la temperatura hace que el contenido de SiO<sub>2</sub> aumente y el contenido de C disminuya en todos los casos. Lo anterior se debe a la pérdida del compuesto orgánico por acción de la temperatura. También se observa que la pérdida de carbono (tabla 21), es mayor en los materiales con una relación orgánico/inorgánico 60/40 presentan menos contenido de carbono, lo cual se debe a que

estos materiales son más inestables térmicamente, lo cual es acorde con los resultados de ATG anteriormente discutidos.

Por otro lado, la pérdida de C es casi completa a 450 °C a diferencia de lo observado en los ATG, lo cual se debe a que estos análisis se llevan a cabo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min mientras que el contenido de carbono fue analizado después del tratamiento térmico a 450 °C, el cual se realizó durante 3 hrs, permitiendo la rápida descomposición del PDMS promoviendo la eliminación de una gran parte de carbono de la estructura.

### 3.9. Caracterización de los materiales de referencia

#### 3.9.1 Perfil de desorción del NaOH

Los perfiles de desorción de TPD de CO<sub>2</sub> del NaOH se observan en la figura 44

En la termodesorción programada de CO<sub>2</sub> se puede distinguir la fuerza de los sitios básicos presentes en el NaOH. Los picos de desorción a bajas temperaturas (30-250 °C) refleja la presencia de sitios básicos débiles [56]. En el intervalo de temperatura de 250 a 500°C el NaOH presenta un pico de desorción muy intenso, a 360°C atribuido a sitios básicos de Lewis [57] de acuerdo con la figura 44.

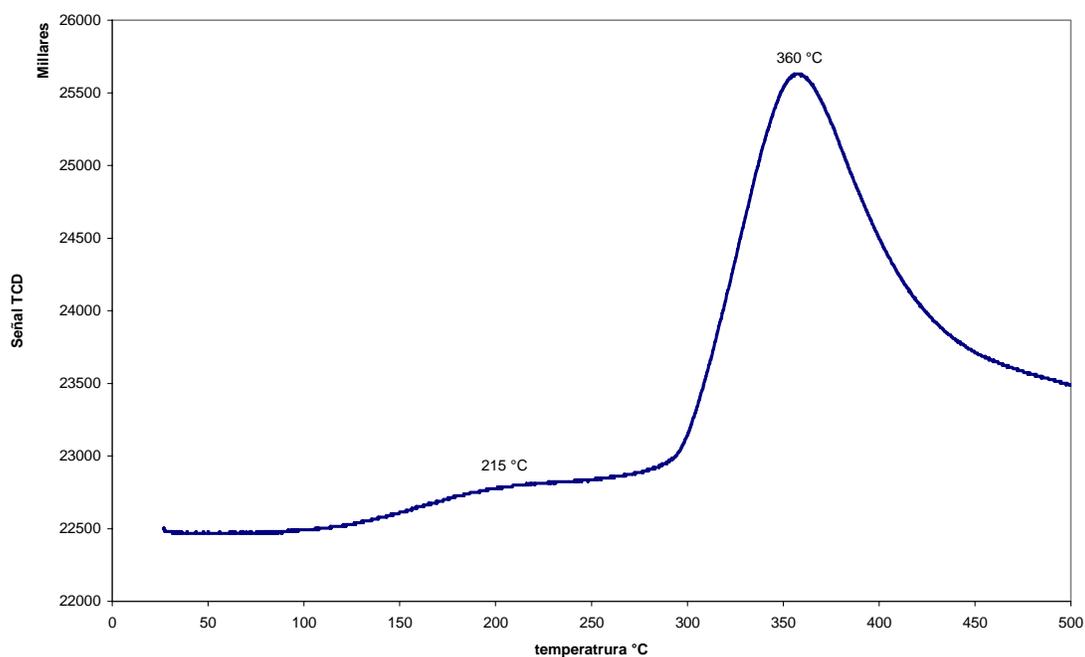


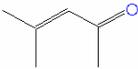
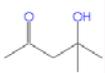
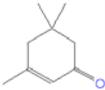
Figura 44. Perfil de desorción con CO<sub>2</sub> para el NaOH.

#### 3.9.2 Resultados de EM/CG para NaOH y $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para tener referencia respecto a los Ormosiles utilizados como catalizadores en la reacción de condensación Aldólica se procedió a evaluar catalíticamente al NaOH (sitios básico) y al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sitios ácidos) en tal reacción, acorde a las condiciones experimentales planteadas en el presente estudio.

La tabla 22 muestra los resultados obtenidos de esta evaluación para ambos catalizadores de referencia.

Tabla 22. Tiempos de retención de estándares obtenidos del EM/CG.

Compuesto químico	Tiempo (min.)	Estructura	% de Selectividad con NaOH	% de Selectividad con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Acetona	3.07		30.8	50.7
Óxido de mesitilo	5.06		7.8	47.9
Diacetona Alcohol	7.01		13.9	1.4
Isoforona	10.24		47.5	0

Como se observa en la tabla 22, la acetona (reactivo) utilizado como materia prima en la reacción de condensación aldólica muestra el menor tiempo de retención y conforme crece el peso molecular de los productos obtenidos aumenta el tiempo de retención, debido a que se forman productos más complejos.

También se observa que la selectividad (%) es mayor para la isoforona cuando se utiliza NaOH y cuando se utiliza  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se favorece hacia el óxido de mesitilo.

### 3.9.3 Caracterización de los Ormosiles utilizados como catalizadores

Como se comento anteriormente, las condiciones de síntesis empleadas dan como resultados morfologías y superficies específicas variadas.

También se comento que estos materiales presentan una superficie anfotérica, es decir; presentan sitios ácidos y básicos. El material seleccionado fue el material M1, cuyas condiciones de síntesis fueron inorgánico/orgánico de 70/30 en peso y como disolvente etanol. Las superficies son de 375 m<sup>2</sup>/g y 219 m<sup>2</sup>/g para los materiales M1-130 y M1-450

respectivamente y se utilizaron en la reacción de condensación aldólica de la acetona en fase líquida. A continuación se muestra las isothermas completas de estas muestras a 130 °C y a 450 °C (figura 45-a y 45-b respectivamente).

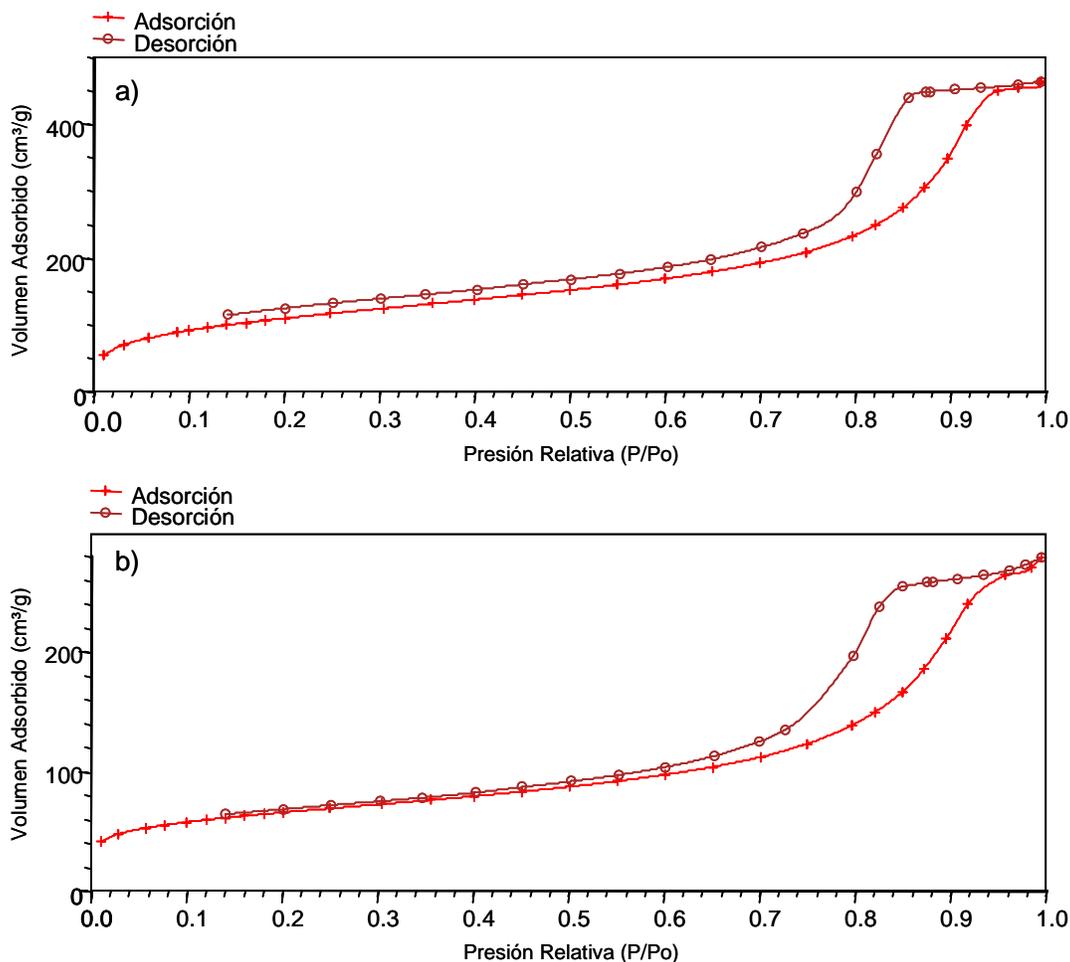


Figura 45. Isothermas de Adsorción-Desorción, a) M1-130, b) M1-450.

Se observa que la adsorción y desorción siguen mecanismos distintos. Los microporos son los primeros en ser llenados por el adsorbato (nitrógeno) y en general se acepta que a valores de presiones relativas de 0.3, estos microporos han sido completamente llenados. Luego se inicia el llenado de los mesoporos a presiones relativas cercanas a la unidad ( $P/P^\circ$  entre 0.95 y 0.97): Finalmente los macroporos solo son posibles de ser llenados a presiones relativas mayores a la unidad, como la gran mayoría de los equipos de adsorción trabajan hasta un rango de presiones relativas de 1, el estudio de macroporos no se realiza por esta

técnica. Las isotermas obtenidas para los ormosiles en estudio se identifican como tipo IV característica de sólidos mesoporosos. Los ciclos de histéresis que presentan dichas isotermas se pueden identificar como de tipo H2 que corresponden a una distribución porosa homogénea con un alto grado de interconexión. La isoterma tipo IV la presentan los sólidos más utilizados en catálisis heterogénea como la sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

La aparición de un ciclo de histéresis se debe a que la condensación y la evaporación de los mismos poros se producen a distinta presión. Este efecto se relaciona con la forma e interconexión de los poros. Ciclos de este tipo se asocian a poros formados por partículas casi esféricas empaquetadas o poros tipo tintero [40] acorde a la morfología observada en MEB.

En la tabla 23 se muestran los valores de superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro.

Tabla 23. Propiedades texturales para los ormosiles M1-130 y M1-450

Material	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño de poro (nm)
M1-130	375.39	0.7022	7.22
M1-450	219.32	0.4179	7.43

Lo anterior se ve reflejado en las morfologías observadas en MEB (figura 16<sup>a</sup>)

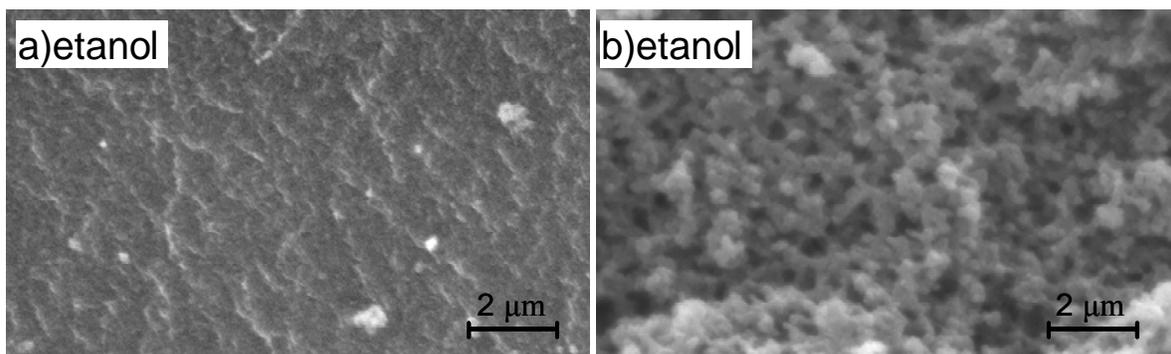


Figura 46. MEB de los Ormosiles con relación TEOS/PDMS: 70/30 en peso, disolvente: etanol; a)M1-130 y b)M1-450

La morfología observada en los materiales varía con el tratamiento térmico, a 130 °C (figura 46-a) es más densa y su superficie específica es más elevada respecto a la

morfología a 450 °C (figura 46-b) en la cual se observa una morfología más porosa y por lo tanto menor superficie, debido a que existe pérdida de carbono en la estructura,. Como se comento en la parte de antecedentes, los materiales presentan superficie anfotérica [26] debido a la presencia de grupos –OH en la superficie, la determinación de este tipo de superficie se llevó a cabo mediante la técnica de CGI. La TPD-CO<sub>2</sub> se aplica para determinar la densidad y la fuerza de los sitios básicos en mezclas de óxidos derivados de la calcinación. En el presente estudio la determinación de sitios básicos se llevo a cabo mediante la técnica de TPD de CO<sub>2</sub>. En la figura 46 se observa el perfil de desorción del los materiales utilizados como catalizadores, en donde se aprecia un pico a 438 °C para el material M1-130, y para el material M1-450 no se observa nada, lo anterior no indica sitios básicos en el material sino la descomposición del PDMS a esta temperatura como se vio anteriormente.

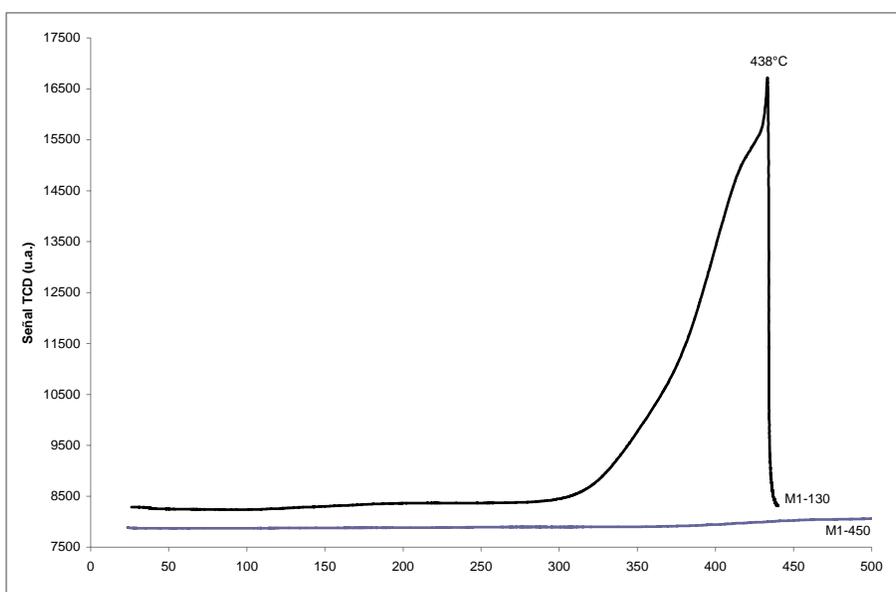


Figura 47. Perfil de desorción de CO<sub>2</sub> para el ormosil M1-130 y M1-450.

A continuación se muestra los termogramas de TPD de CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperatura ambiente a 500°C del material utilizado como referencia (NaOH y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el del ormosil a 130 °C y 450 °C seleccionado para la evaluación catalítica.

### 3.9.4 Selectividad de los Ormosiles

La figura 47 muestra el % de selectividad de los Ormosiles utilizados en la reacción de condensación aldólica de la acetona en fase líquida.

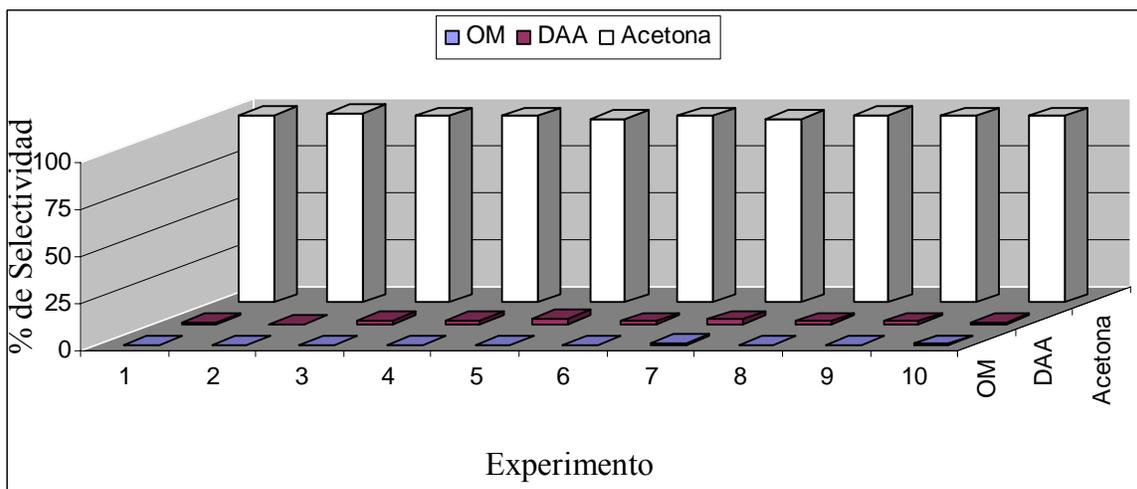


Figura 48. Selectividad del Ormosil M1-130 y M2-450

Como se puede observar de manera general los materiales presentaron casi nula selectividad, independientemente de las condiciones de síntesis y el Ormosil utilizado en la reacción de condensación aldólica se obtuvo ~0.5 a 1.1 % óxido de mesitilo y ~ 0.9 a 2.9 % de diálcohol acetona.

Lo anterior se puede deber a que la superficie reportada [26] es muy débil y por tanto no es funcional para usarse como catalizador.

---

**Referencias**

1. Sanchez C.; Ribot F., *New J. of Chem.*, **18** (1994) 1007.
2. Jenkins A. D.; Kratochvil P.; Stepto R. F.; Suter U. W., *J. Pure and Applied Chemistry*, **68** (1996) 2287.
3. Douglas A. L.; Kenneth J. S., *J. Chem. Rev.*, **95** (1995) 1431.
4. Mamede J. N.; Sánchez de Almeida P. L. A., *J. Quim. Nova*, **28**[2] (2005) 281.
5. González J.; Pérez J. F., *Superficies y Vacío*, **11** (2000) 1.
6. Mirosław H.; Witold J., *J. of Molecular Structure*, **704** (2004) 63.
7. Wen Jianye; Wilkes G. L., *J. Chem. Mater.*, **8** (1996) 1667.
8. Camino G.; Lomakin S. M.; Lazzari M., *J. Polymer*, **42** (2001) 2396.
9. Mackenzie J. D.; Huang Q.; Iwamoto T., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **7** (1996) 151.
10. James E. M.; Cheng Y. J.; Ming Y. T., *J. Macromolecules*, **17** (1984) 2613.
11. Huang H. H.; Orlor B.; Wilkes G. L., *J. Macromolecules*, **20** (1987) 1322.
12. Mackenzie J. D.; Chung Y. J.; Hu Y., *J. of Non Crystalline Solids*, **147 & 148** (1992) 271.
13. Hyeon-Lee J.; Guo L.; Beaucage G.; Macip-Boulis M. A.; Yang A. J. M., *J. Polymer Science part B: Polymer Physics*, **34** (1996) 3073.
14. McCarthy D. W.; Mark J. E.; Schaefer D. W., *J. Polymer Science part B: Polymer Physics*, **36** (1998) 1167.
15. Mackenzie J. D.; Bescher E. P., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **13** (1998) 371.
16. Blanco E.; García H. M.; Jiménez R. R.; Litrán R.; Prieto C.; Ramírez del S. M., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **13** (1998) 451.
17. Goo-Dae K.; Dong-A. L.; Ji-Woong M.; Jae-Dong K.; Ji-Ae P., *J. Appl. Organometal. Chem.*, **13** (1999) 361.
18. Guo L.; Hyeon-Lee J.; Beaucage G., *J. of Non Crystalline Solids*, **243** (1999) 61.
19. Foussaier O.; Menetrier M.; Videau J. J.; Duguet E., *J. Materials Letters*, **42** (2000) 305.
20. Chen Q.; Miyata N.; Kokubo T.; Nakamura T., *J. of Biomedical Materials*

- Research, **51** (2000) 605.
21. Chen Q.; Kamitakahara M.; Miyata N; Kokubo T., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **19** (2000) 101.
  22. Kanji T.; Yasushi A.; Takeshi Y.; Satoshi H.; Chikara O.; Akiyoshi O., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **21** (2001) 89.
  23. Kamitakahara M.; Kawashita M.; Miyata N.; Kokubo T., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **21** (2001) 75.
  24. Velasco M. J; Rubio J.; Oteo J. L., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **40**[1] (2001) 37.
  25. Chin M. W.; Chang S. Y.; Yoo H. K.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **12**[22] (2001) 1366.
  26. Martos C.; Rubio F.; Rubio J.; Oteo J.L., *J. of Sol-Gel Science and Technology* **20** (2001) 197.
  27. Oh E. O.; Chakrabarti K.; Jung H. Y.; Whang C. M., *J. Materials Science and Engineering* **B90** (2002) 60.
  28. Chakrabarti K.; Whang C. M.; *J. Materials Science and Engineering* **B88** (2002) 26.
  29. Chakrabarti K.; Kim S. M.; Oh E. O.; Whang C. M., *J. Materials Letters*, 57 (2002) 192.
  30. Yasushi A.; Tsuru K.; Satoshi H.; Akiyoshi O., *J. Materials Science and Engineering* **C20** (2002) 195.
  31. Aburatani Y.; Tsuru K.; Hayakawa S.; Osaka A.; *J. of the Ceramic Society of Japan*, **111** [5] (2003) 318.
  32. Oh E. O.; Gupta R. K.; Cho N. H.; Yoo Y. C.; Cho W. S.; Whang C. M., *Bull. Korean Chem. Soc.* **3 vol. 24** (2003) 299.
  33. Chunyan C.; Jie W.; Zhan C., *Langmuir* **20** (2004) 10186.
  34. Téllez L.; Rubio F.; Peña Alonso R.; Rubio J., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **43**[5] (2004) 883.
  35. Jung H. Y.; Gupta R. K.; Oh E. O.; Kim Y. H.; Whang C. M., *J. of Non Crystalline Solids*, **351** (2005) 372.
  36. Hijón N.; Manzano M.; Salinas A. J.; Vallet-Regí M., *J. Chem. Mater.*, **17** (2005) 1591.

37. Wei-Jen H.; Chiun-Jye Y.; Ohara R., *Analytica Chemica Acta* **572** (2006) 248.
38. Peña Alonso R.; Téllez L.; Tamayo A.; Rubio F.; Rubio J.; Oteo J. L., *J. of teh European Ceramic Society* **27** (2007) 969.
39. Zhang H.; Hayashi T.; Tsuru K.; Deguchi K.; Nagahara M.; Hayakawa S.; Nagai M.; Kamiya T.; Osaka A.; Abe K., *Brain Research* **1132** (2007) 29.
40. Toledo Fernández J. A.; Mendoza Serna R.; Morales Flores V.; De la Rosa Fox N.; Santos A.; Piñero M., Esquivias L. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **46**[3] (2007) 138.
41. Reichle W. T., *J. of Catalysis*, **63** (1980) 295.
42. Astle, M. J., Zaslowsky, J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, (1952) 2869.
43. Walter T. Reichle, *J. of Catalysis*, **94** (1985) 557.
44. Lorette, N. B., *J. Org. Chem.*, **22**, (1957) 346.
45. Matos M. C.; Ilharco L. M.; Almeida R., *M. J. of Non Crystalline Solids* **147&148** (1992) 232.
46. Limpo J.; Rubio J.; Oteo J. L., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **32**[1] (1993) 31.
47. Cuiming Wu.; Yonghui Wu; Tongwen Xu; Weihua Yang, *J. of Non Crystalline Solids* **352** (2006) 5642.
48. Yabuta, T.; Tsuru K.; Hayakawa S.; Akiyoshi O., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31** (2004) 273.
49. Sánchez C.; Livage J.; Henry M.; Babonneau F., *J. of Non Crystalline Solids* **100** (1988) 65.
50. Beatriz Julian, Christel Gervais, Eloisa Cordoncillo, Purificación Escribano, Florence Babonneau, Climent Sanchez, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3026.
51. Niznansky D.; Reshpringer J. L., *J. of Non Crystalline Solids* **180** (1995) 191
52. Alexandra Hidalgo; Laura M. Ilharco, *J. of Non Crystalline Solids* **283** (2001) 144.
53. Camino G., Lomakin S. M., Lazzari M. J. *Polymer* **42** (2001) 2395.
54. M. A. Schiavon, S. U. A. Redondo, S. R. O. Pina, I. V. P. Yoshida *J. of Non Crystalline Solids*, **304** (1992) 271. **42** (2002) 92
55. V. Belot; R. J. P. Corriu; D. Leclercq; P. H. Mutin, A. Vioux, *J. of Non Crystalline Solids* **176** (1994) 33.

56. Piotr K.; Dominika S.; Lucjan C.; Alicja R.; Barbara D.; Roman D., J. Microporous and Mesoporous Materials **78** (2005) 11.
57. S. Abelló; D. Tichit; J. Pérez; J. Grocn, Chem. Eur. J. **11** (2005) 728.
58. Brinker C. J.; Scherer G. W., “Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing”, New York, Academic Press, 1990.
59. Durán A. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. **25**[6] (1986) 395.
60. Wilkes G. L.; Orlor B.; Huang H. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. (*Polymer Preprints*), **26**(2) (1985) 300.
61. Schmidt H.; J. Non Cryst. Solids **73** (1985) 681

## Apéndice

## A1.1 Volúmenes utilizado para la síntesis de los ormosiles

Tabla 24. Volúmenes de las materias primas calculados para la obtención de los ormosiles.

Material	TEOS (ml)	PDMS (ml)	Solvente (ml)	HCl (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)
M1	35,1	14,5	40,6	3,8	6,1
M2	33,0	17,1	38,1	3,6	8,3
M3	32,5	20,8	37,5	3,5	5,6
M4	31,5	13,0	46,6	3,4	5,4
M5	29,8	15,4	44,1	3,2	7,5
M6	29,4	18,9	43,5	3,2	5,1
M7	31,3	12,9	47,0	3,4	5,4
M8	29,6	15,3	44,5	3,2	7,4
M9	29,2	18,7	43,9	3,2	5,0
M10	29,2	18,7	43,9	3,2	5,0
M11	27,1	14,0	49,1	2,9	6,8
M12	26,8	17,2	48,5	2,9	4,6

## A1.2 Características de los productos de la reacción de condensación aldólica.

Tabla 25. Propiedades físicas de los compuestos de la condensación aldólica de la acetona.

Compuesto	Formula	P.M. (g/mol)	No. CAS	Densidad (g/ml)	Pto. Infla.	Pto. Ebu. (°C)	Pto. Fusión (°C)
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58.08	67- 64-1	0.79	-19	56	-95
Óxido de mesitilo	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O CH <sub>3</sub> COCH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98.14	141- 79-7	0.865	31	130	-41.5
Dialcohol acetona	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	116.16	123- 42-2	0.94	58	168	-44
Isoforona	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCOCH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	138.2	78- 59-1	0.92	85	215	-8