

## 고분자 Silane을 첨가한 TEOS계의 ORMOSIL 특성(I)

이동아 · 김구대 · 김현민

한국과학기술연구원

(1992년 5월 14일 접수)

### The Properties of ORMOSIL with Adding Organic Silane in TEOS System(I)

Dong-A Lee, Goo-Dae Kim and Hyun-Min Kim

Korea Institute of Science and Technology

(Received May 14, 1992)

#### 요 약

졸-겔법을 이용하여 무기-유기 복합체를 제조할 수 있었으며 가수분해시 사용되는  $H_2O$ 의 양이 집합상태와 미세구조의 변화 및 강도, 연신률에 미치는 영향을 IR, NMR, Tg 등을 이용하여 관찰해 보았다.  $H_2O$ 의 양이 증가될수록 무기 Si-(OH)와 유기 Si-(OH)의 결합이 증가되었으며, 기공성 구조에서 보다 치밀한 미세구조로 변화되었다. 또한 인장강도와 연신률도  $H_2O$  양이 증가할수록 대략 감소되는 경향을 보였다.

#### ABSTRACT

Through sol-gel processing, Inorganic-organic composite was obtained. The influence of water content used in hydrolysis on the bonding state, microstructure, strength, and elongation was investigated into IR, NMR, Tg, etc. As the water content was increased, the bonds between inorganic Si-(OH) and organic Si-(OH) increased, and relatively denser microstructure was formed. Tensile strength and elongation decreased with amount of water content.

#### 1. 서 론

졸-겔법은 고전적 다른 제조공정 기술과 달리 상온반응으로서 균일하게 반응이 이뤄지며, 부피가 큰 유리나, 기공성 고체, 박막 등과 같은 세라믹을 제조할 수 있다. 이 방법은 기본적으로 망목형성 반응이라 생각할 수 있다. 그 출발물질로 많이 채택되는 TEOS를 예로들면 1차적으로 가수분해되어  $Si(OH)_4$ 가 된 후 이러한 (OH)-(OH) 사이에서 축중합이 일어나 3차원 망목을 형성하게 된다. 이러한 반응은 단순하지만 가수분해나 축중합이 동시에 발생하기 때문에 반응의 상대비는 망목 성장속도에 영향을 주어 최종생성물의 구조에 영향을 미친다<sup>1-3)</sup>.

이렇게 제조된 무기물질은 고온 안정성은 크지만 깨어지기 쉽고 크고 복잡한 형태를 취한 경우는 제조하기 어렵다. 또한 제조온도가 낮아도 결과물이 모두 산화물

형태의 결합을 취하여 여전히 깨어지기 쉽고 겔내의 기공 때문에 건조나 열처리시 깨어지게 된다.

최근에는 물질의 유연성을 개발하기 위해 순수 산화 겔을 고분자군과 결합시킴으로써 무기망목구조를 변형시킨다. 즉 이러한 공정은 무기물 유리망목에 유기고분자 망목사슬을 형성함으로써 이루어진다. 이렇게 제조된 물질들을 ORMOSIL이나 CERAMER라 칭하고 ORMOSIL은 결합의 많은 부분이 측면 고분자 군으로 종결되기 때문에 덜 부서지고 보다 유연한 물성을 가진다<sup>4,5)</sup>.

복합체의 최종 물질의 성질은 화학조성, 고분자의 분자량, 제조공정과 고분자 화학 특성 등에 의해 영향을 받으며, 이렇게 제조된 새로운 물질은 저온에서 치밀화를 보이며, 인장특성 등을 보인다. 또한 고분자의 일반적인 반응은 아데와 같이 두 단계로 이뤄진다. 즉, 금속 알콕사이드가 가수분해되어 금속 수산화기로 생성된 후 이 수산화군들이 축중합된다 이 과정은 무기질 유리제조에

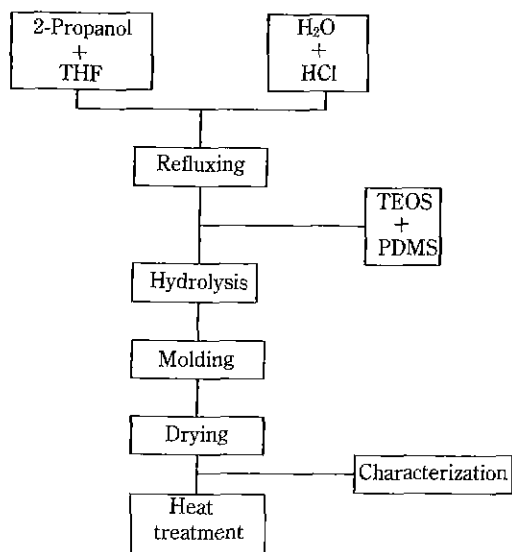


Fig. 1. Overall experimental flow chart.

비해 상당히 낮은 온도에서 이뤄진다. 이러한 낮은 온도 때문에 금속 알콕사이드를 종결 (OH)기인 고분자와 결합시켜 “복합 겔”을 제조할 수 있다. 즉 무기질 유리 망목에 유기고분자가 망목사슬(network chain)을 형성하게 된다<sup>6-8)</sup>.

본 실험에서는 가수분해 반응에 사용되는 H<sub>2</sub>O의 양을 변화시켜 IR, NMR, Tg 등을 이용한 결합상태의 차이와 미세구조의 변화 및 연신률 등을 관찰해 보았다.

## 2. 실험방법

유기-무기 복합체를 형성하기 위한 총괄적인 실험공정도가 Fig. 1에 주어져 있으며, 각 공정에 대한 세부적인 실험방법은 다음에 설명하는 바와 같다.

### 2.1. 유기-무기 복합체의 합성

복합체의 무기성분에 해당하는 물질로 TEOS(tetra-

thoxy silane)를, 유기성분에 해당하는 물질로 PDMS (polydimethyl silane)를 채택하였다. 이 TEOS와 PDMS를 혼합하면서 동시에 용매로 사용되는 2-Propanol과 THF(tetrahydrofuran)를 80°C로 유지되는 환류장치에서 혼합시킨다. 균일한 혼합상태가 되도록 일정한 시간 동안 용매를 혼합한 후 출발물질이 혼합된 용질을 위의 환류장치에 있는 플라스크에 첨가하였다. 20분 정도의 반응시간이 경과한 후 상온까지 냉각시켜 실린더형태를 가진 용기에 넣고 겔화가 일어나는 동안 상온에 방치하였다. 이와 같이 제조된 복합체를 건조시켜 복합체의 특성을 관찰하였다. 또한 본 연구에서 복합체 제조를 위해 제시된 실험조건은 Table 1에 도표화하였다. Table 1의 No. 1부터 No. 5까지는 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비만을 변화시키고, IPA/TEOS, HCl/TEOS, PDMS/TEOS와 PDMS의 분자량은 본 실험에서 선택한 표준조건(IPA/TEOS=4 mol/mol, HCl/TEOS=0.3 mol/mol, PDMS/TEOS=40/60 wt/wt, M.W. of PDMS=1700)을 사용하여 제조하였다.

### 2.2. 합성 ORMOSIL의 특성 관찰

합성시킨 복합체의 겔화시간은 Gelation Timer(Tecam Co.)를 사용하여 일정한 높이로 용액을 채운 후 측정하였다. 그후 겔화된 ORMOSIL을 상온에서 방치하면서 일정한 시간간격으로 무게감량을 측정하였고, 복합체의 분해온도를 관찰하기 위해서는 시차열분석(Mac Science)을 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1000°C까지 행하였다. 또한 각 원소들의 결합상태를 알기위해 FT-IR(Perkin-Elmer 735B)을 사용하였고 H<sup>1</sup>-NMR(Bruker AM-200)을 사용하여 TEOS와 PDMS의 주변원소들을 관찰하였다. 또한 Raman 스펙트럼(Instrument SA Jobin Yvon U 1000 Raman)으로부터 출발물질 TEOS와 완전 유리화된 Fused Quartz와의 결합상태를 비교 분석하였다. TEOS의 망목구조에 고분자 silane이 어느정도 균일하게 결합되었는지의 여부를 알기위해 DMTA(dynamic mechanical thermal analyzer, PL-Co. MK II)로 Tg

Table 1. Various Composition for Preparing ORMOSILS (I).

Sample/No.	H <sub>2</sub> O/TEOS (mole ratio)	M.W of PDMS	IPA/TEOS (mole ratio)	HCl/TEOS (mole ratio)	PDMS/TEOS (wt/wt)
1	1.0	1700	4.0	3.0	40/60
2	2.0				
3	3.0				
4	4.0				
5	7.0				

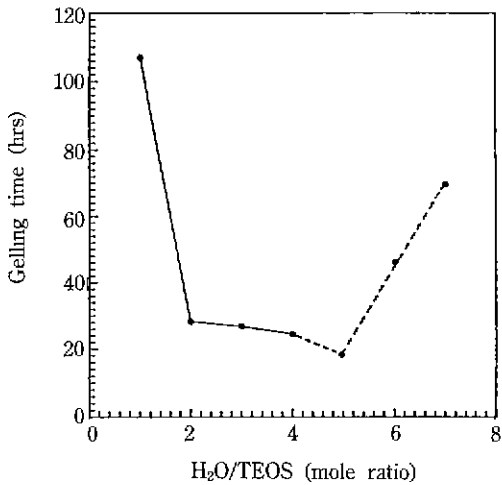


Fig. 2. Change of gelling time with various H<sub>2</sub>O/TEOS ratio.

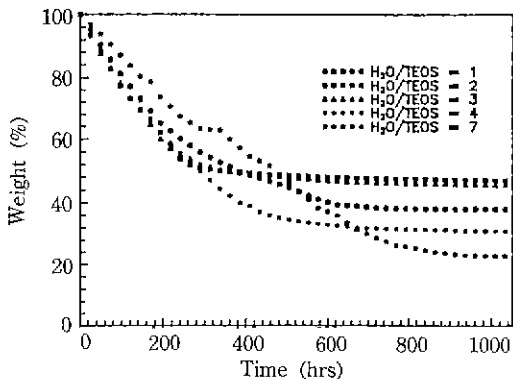


Fig. 3. Weight loss of hybrid materials with various H<sub>2</sub>O/TEOS ratio through drying.

(glass transition temperature, 유리전이온도)를 측정하였다. 제조된 복합체를 상온건조 후 100°C에서 10일 동안 건조하여 주사현미경(ISIDS-130, International Science Instrument Inc.)으로 각각의 미세구조를 관찰하였다.

그 후 100°C에서 건조를 행한 각 시편에 대해 인장응력 측정기(Instron-1127)를 사용하여 인장응력 및 연신율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 합성된 복합체의 관찰

Fig. 2는 H<sub>2</sub>O/TEOS의 비를 각각 1~7몰로 변화시킨 경우에 있어서 겔화시간의 변화를 관찰한 것이다. 산 촉매하에서 수분이 증가할수록 가수분해와 축중합이 증

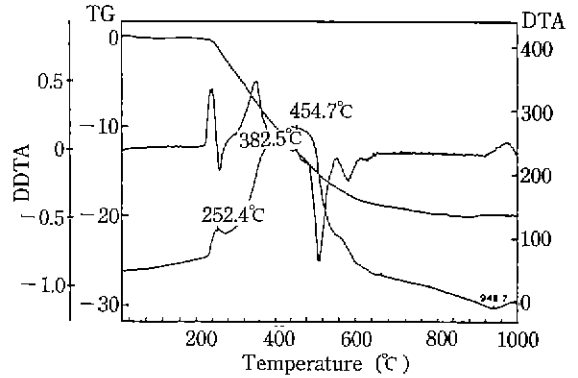


Fig. 4. DTA, TG and DDTA curves of the dried ORMOSIL.

가되므로 겔화시간이 감소되는 경향을 보이지만 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 5이상인 경우(점선표시)는 H<sub>2</sub>O의 과다로 인해 TEOS만의 가수분해와 자체 축중합 반응이 빠른속도로 일어나므로 PDMS와 결합될 확률이 상대적으로 작아 상분리가 형성되며, 이때는 2~4몰에 비하여 느린 겔화가 일어나는 것을 알 수 있었다.

겔화 이후에 실린더형 용기에서 분리시킨 복합체를 건조하면서 질량감소를 측정할 것이 Fig. 3이다. 이 그림에서 관찰해보면 300 hr과 400 hr 구간까지 급격한 감소를 볼 수 있는데, 이는 ORMOSIL 구조 내외에 있는 휘발성분이 급격히 건조되기 때문이다. 이 급격한 감소 구간 이후에서는 거의 일정하게 질량이 유지됨을 알 수 있었다. 그러나 No. 1과 No. 5의 경우는 이 구간 이후에서도 계속적인 감소가 크다. 그 이유는 No. 1의 경우는 H<sub>2</sub>O의 부족으로 인해서 알콕사이드의 완전 가수분해전에 무기질 Si-(OH)와 유기질 Si-(OH)의 동시 축중합 및 개별 축중합이 일어나기 때문에 부분 가수분해된 TEOS 중심의 구조에 상대적으로 적은 양의 PDMS가 결합되어 고분자형 구조를 가지게 되고, No. 5의 경우에는 알콕사이드의 빠른 축중합 때문에 분자끝의 Si-(OH)가 PDMS와 결합하는 것이 더욱 어렵기 때문에 이와같은 현상이 일어난다. 즉 고분자형의 복잡한 망목 구조(ink-bottle shape) 때문에 구조속에 갇혀진 알코올 등의 성분들이 건조초기에 모세관을 통해 쉽게 빠져나오지 못하고 순간적인 압력을 가지고 주기적으로 나오기 때문이라고 생각된다<sup>9,10)</sup>. Fig. 4는 제조된 ORMOSIL의 DTA와 TG 결과이다. 252°C 부근에 해당하는 발열 peak는 THF의 분해에 의한 것이고, 454°C 부근의 peak는 2-Propanol에 해당하며, 382°C 부근의 peak는 PDMS의 분해에 의한 것이라고 생각된다<sup>11,12)</sup>.

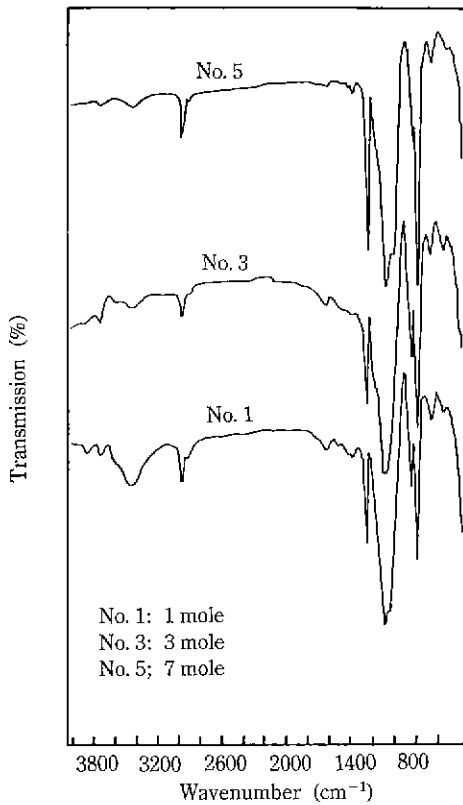


Fig. 5. Change of IR spectra with various H<sub>2</sub>O/TEOS ratio.

### 3.2. 조성에 따른 복합체의 결합 특성

#### 3.2.1. FT-IR 분석

Fig. 5는 H<sub>2</sub>O의 량을 변화시킨 시편의 IR 결과이다. 순수한 TEOS와 PDMS의 IR 자료<sup>13)</sup>와 비교해 볼 때 변하지 않는 1259 cm<sup>-1</sup> 부근의 날카로운 peak는 PDMS의 메틸기와 Si의 결합이라고 해석되며 3500 cm<sup>-1</sup> 부근에 넓게 형성된 peak는 TEOS와 PDMS 종결(OH) 결합에 해당되는 것임을 알 수 있다. 복합체의 형성 여부를 알 수 있는 peak는 TEOS와 PDMS 종결(OH) 결합에 해당되는 1100 cm<sup>-1</sup> 부근의 peak인데 이 peak는 Si-O-Si 결합 즉 무기물 부분에 해당하는 TEOS의 Si와 유기물 부분에 해당하는 PDMS의 Si의 결합이라고 볼 수 있다. H<sub>2</sub>O의 량이 변할수록 복합체의 형성 여부가 어떻게 변화하는 지를 대략적으로 알기위해 변하지 않는 PDMS의 메틸기인 1250 cm<sup>-1</sup> peak를 기준으로 하고 Si-O-Si 결합 peak인 1100 cm<sup>-1</sup> 부근의 peak 높이를 비로 계산해 보았다. H<sub>2</sub>O/TEOS의 비가 1몰에서 3몰로 증가할 때까지는 Si-O-Si 결합 즉 PDMS와 TEOS의 결합이 증

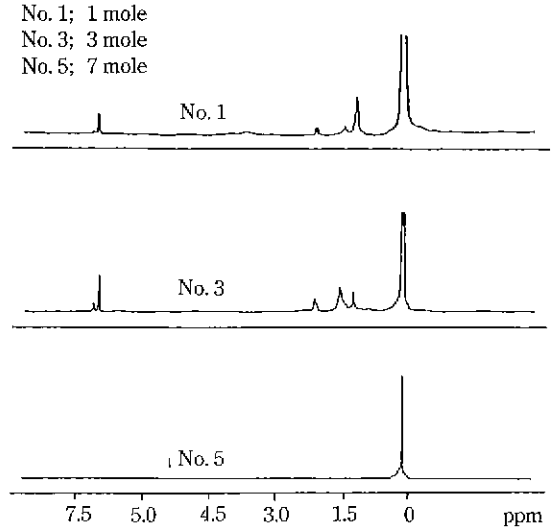


Fig. 6. NMR spectra of ORMOSIL as a function of H<sub>2</sub>O/TEOS ratio.

가되다가 7몰만큼 변화시킨 경우는 급격히 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 다량의 H<sub>2</sub>O로 인해 TEOS가 가수분해 및 자체 축중합을 동시에 일으켜 PDMS와 축중합으로 결합될 확률을 억제하기 때문이라고 생각된다.

#### 3.2.2. NMR 분석

일반적으로 proton-NMR 분석에 의하면 반응의 진행 정도를 알 수 있다. Fig. 6은 H<sub>2</sub>O량이 증가할수록 가수분해 후 결합된 (OH)가 PDMS의 종결부분에 있는 (OH)와 결합되어 물로 제거되는 기본적인 모델링을 뒷받침하는 결과이다. 즉 각각 다른 환경에 있는 원자 주변의 H가 감소함으로써 peak의 분리가 감소된다. 0~1 ppm 부근의 peak는 기준결합이 될 수 있는 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 peak이고 1~1.55 ppm 사이의 peak는 무기 알록사이드를 가수분해 시킨 후 생긴 Si-(OH) 결합의 H로 추측된다. 그리고 7.0~7.5 ppm 부근의 작은 peak는 PDMS의 종결(OH)기에 의한 peak로 생각된다<sup>14)</sup>.

#### 3.2.3. Raman 분석

일반적으로 Raman spectrum은 유리구조와 졸-겔 반응의 정도를 연구하는데 이용되는 분석법이다. 본 실험에서 표준조건으로 반응시켜 얻은 ORMOSIL에 대해 측정된 Raman spectrum 사진은 Fig. 7에 나타나 있다. 위에 첨가된 peak는 fused quartz와 TEOS 출발물질에 관한 것으로서 fused quartz는 100% 가수분해된 참고 자료이고 TEOS 출발물질은 0% 가수분해된 참고자료에 해당된다. 무기-유기결합의 정도를 알 수 있는 peak는 492 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 것으로써 본 실험에서는 sharp한

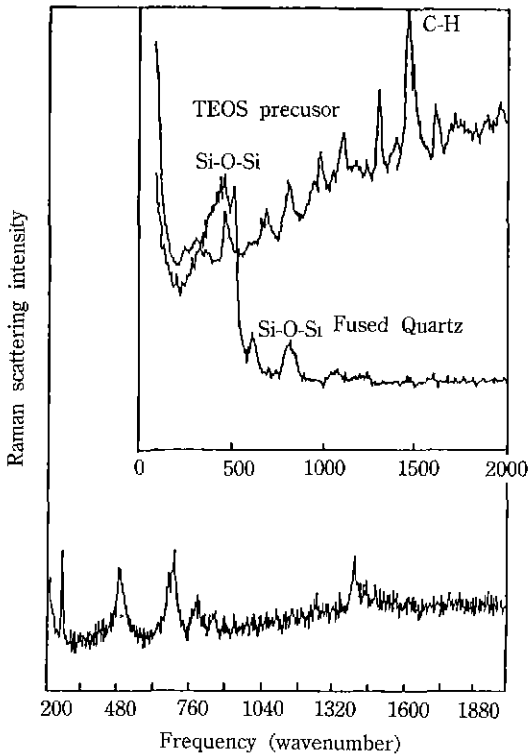


Fig. 7. Raman spectra of ORMOSIL(bottom) and TEOS precursor and Fused Quartz(top).

peak를 얻을 수 있었다. 그러나 첨가된 자료인 fused quartz인 경우는  $350\sim 500\text{ cm}^{-1}$  사이의 broad한 peak인데 이것은 Galeene<sup>15)</sup>에 의하면 3-membered siloxane ring 구조를 이루는 것으로서 결합구조라고 말할 수 있다. 이와 비교하여 본 실험에서 얻은 sharp한 peak는 4-membered siloxane 원형 구조로서 Tallant 등<sup>16,17)</sup>에 의하면 PDMS로 변형시킨 유리에서 나타나는 peak인데 안정하며 선형에서 원형 구조로 성장되었을 때 발생하며 산 촉매하에서 촉진되는 peak라고 알려져 있다. 그 외의  $200\text{ cm}^{-1}$ 와  $700\text{ cm}^{-1}$  부근의 peak는 PDMS에 의해 생기는 메틸과 silicon과의 결합이며  $800\text{ cm}^{-1}$ 에서는 Si-O-Si 결합이고  $1400\text{ cm}^{-1}$  이상에 해당하는 결합은 C-H이다<sup>18)</sup>.

### 3.3. Organic Modifying

고분자 silane의 종결부분에 있는 silanol기는 가수분해된 TEOS와 함께 축중합되게 된다. 이렇게 축중합된 복합체 망목의 균질성과 반응의 정도를 알기위해서 DMTA 장치를 통해 유리전이온도(Tg)를 측정해 보았다. 이 측정에 의하면 TEOS 망목에 고분자 silane이 균일하게 분포될수록 Tg는 고온으로 진행된다<sup>19)</sup>. DMTA에

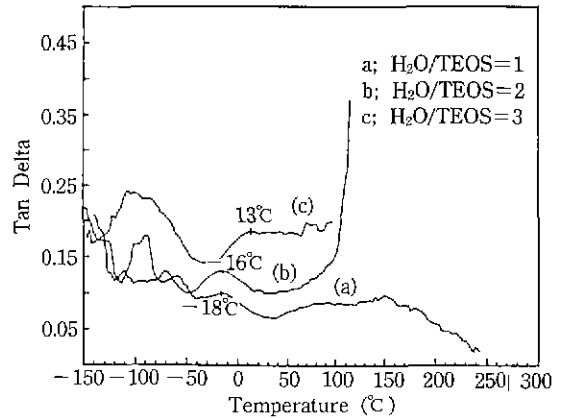


Fig. 8. Effect of various H<sub>2</sub>O/TEOS mole ratio on the tanδ behavior.

서는 storage modulus(E)와 loss modulus(E\*)의 비로 나타낼 수 있는 tanδ 값이 최대로 되는 지점에서의 온도변화를 관찰해야 한다. Storage modulus 값이 점점 감소되어 가면서 어느 일정지점에서 tanδ 값이 급격하게 증가되는데 처음으로 급격한 증가를 나타내는 점에서의 온도는 PDMS 물질의 Tg이고 그 후 계속적인 storage modulus 감소 후에 나타나는 tanδ의 급격한 상승점에서의 온도는 복합체 물질 자체의 Tg로 볼 수 있다. 이 Tg에서 복합체의 glassy한 상태는 rubbery한 상태로 전이되는 것으로 정의할 수 있다. Fig 8은 H<sub>2</sub>O의 양 변화에 따른 Tg의 여부를 알 수 있는 DMTA 측정결과이다. 그림 (a)~(c)로 증가될 때 복합체 물질 자체의 유리전이 온도가 점차로 높아지는 것으로부터 수분의 양이 많아질수록 고분자가 무기망목구조에 고루게 분산됨을 알 수 있었다.

### 3.4. 미세구조 특성관찰

Fig 9는 H<sub>2</sub>O/TEOS의 양을 변화시킨 경우의 미세구조 사진인데, 전반적으로 H<sub>2</sub>O/TEOS의 양이 증가할수록 치밀한 구조를 이루지만 No.1은 상당히 다공성 구조를 나타낸다. 이것은 부족한 H<sub>2</sub>O의 양으로 인해 PDMS 자체의 축중합이 TEOS와의 결합보다 크고 결합에 이르는 시간이 길기 때문으로 해석할 수 있다. 그 후 No.2 이상에서는 가수분해시 사용되는 H<sub>2</sub>O의 양이 증가될수록 치밀한 구조를 이루어가고 있음을 알 수 있었다<sup>20)</sup>.

### 3.5. 강도 측정

Fig. 10은 실험조건을 No.1~4로 변화시킨 경우의 인장 강도와 연신률에 대한 결과이다. 인장강도는 미세구조

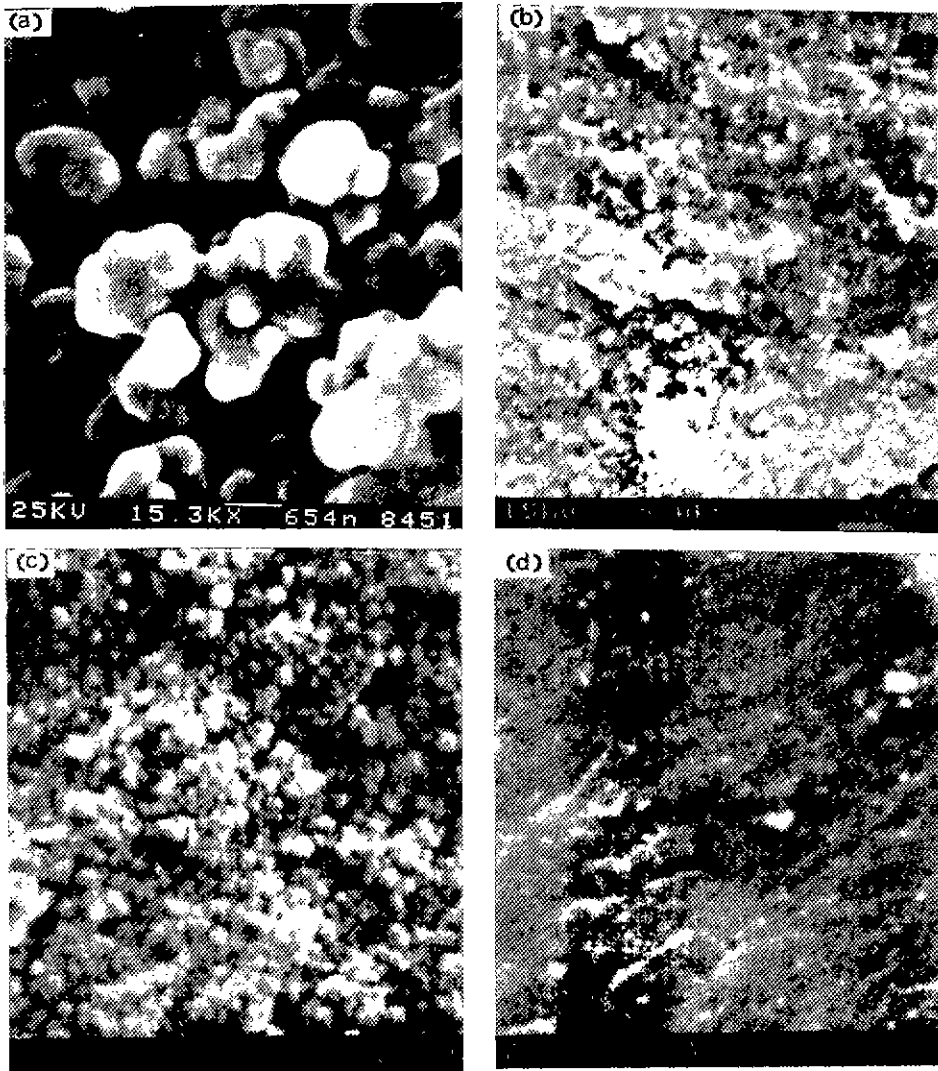


Fig. 9. SEM photographs of ORMOSIL with change of  $H_2O/TEOS$  ratio.  
 (a) 1 mole (b) 2 mole (c) 3 mole (d) 4 mole

특성관찰에서도 알 수 있듯이, No. 1의 경우에 있어서는 PDMS 자체 축중합이 크기 때문에 강도가 작았고, 그 이후 조건인 No. 2에서는 강도가 증가되었다가  $H_2O$ 의 양이 증가될수록 감소되었다. 그러나 연신률의 경우는  $H_2O$ 의 양이 증가할수록 계속적으로 감소하였다. 또한 겔화시간이 짧아질수록 연신률이 떨어지는 경향이 관찰되었다. 즉 숙성(aging) 효과가 클수록 고분자 사슬 형태의 구조를 가지므로 연신률은 큰 것으로 생각할 수 있었다.

#### 4. 결 론

겔-겔법을 이용하여 무기-유기 복합체를 제조한 결과는 다음과 같다.

1. 겔화 시간은  $H_2O$ 의 양이 많아질수록 단축되었으나, 7몰 이상의  $H_2O$ 를 첨가한 경우는, TEOS의 급격한 가수분해에 의해 부분과대망목이 성장되어 상분리가 형성되고 또한 PDMS와 축중합될 확률도 감소되어 겔화시간이 길어졌다.

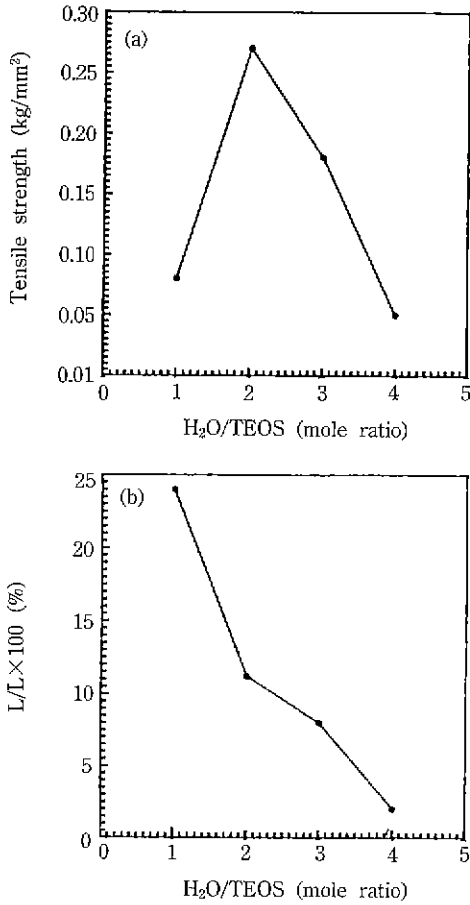


Fig. 10. Change of tensile strength and elongation as a function of H<sub>2</sub>O/TEOS ratio. (a) tensile strength (b) elongation

2. FT-IR 분석결과로부터 3몰까지의 H<sub>2</sub>O의 량 증가는 유기-무기결합에 해당하는 Si-O-Si 결합을 더욱 많이 생성하게 됨을 알 수 있었고, 그 이상의 농도인 7몰에서는 결합비가 감소되었는데 이것은 TEOS의 가수분해 및 자체 축중합이 PDMS와의 결합보다 더 빨리 진행되었기 때문으로 생각되었다.

3. Raman spectrum으로부터 TEOS와 PDMS가 결합된 Si-O-Si 결합이 안정한 4-membered ring을 형성함을 알 수 있었다.

4. 가수분해시 첨가되는 H<sub>2</sub>O의 량이 많을수록 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 고온으로 이동되었고 이것으로써 H<sub>2</sub>O의 량이 많을수록 무기 망목 구조에 유기 고분자가 더욱 고르게 분포됨을 알 수 있었다.

5. H<sub>2</sub>O의 량이 증가하면 미세구조가 더욱 치밀해지는

경향을 보였으며 이는 H<sub>2</sub>O가 가수분해를 촉진시켜서 더 많은 3차원 망목을 형성하기 때문임을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. H. Schmidt, "New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Materials," *J. Non-Crystalline Solid*, **73**, 681-691 (1985).
2. Hao-Hsin Huang, Bruce Orler, and Garth L. Wilkes, "Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process," *Polymer Bulletin*, **14**, 557-564 (1985).
3. Hao-Hsin Huang, Bruce Orler, and Garth L. Wilkes, "Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses," *Macromolecules*, **20**, 1322-1330 (1987).
4. Helmut Schmidt and Herbert Wolter, "Organically Modified Ceramics and their applications," *J. Non-Crystalline Solid*, **121**, 428-435 (1990).
5. H. Scholze, "New Possibilities for Variation of Glass Structure," *J. Non-Crystalline Solid*, **73**, 669-680 (1985).
6. Garth L. Wilkes, Bruce Orler et al., "Ceramers: Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-Gel Approach," *Polymer Preprint*, **26**(2), 300-302 (1985).
7. Hao-Hsin Huang and Garth L. Wilkes, "Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Poly(tetramethylene oxide) with Inorganic Silicates by a Sol-Gel Glasses," *Polymer Bulletin* **18**, 455-462 (1987)
8. Hao-Hsin Huang, "Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses," *Polymer Preprint*, **28**(1), 434-436 (1987).
9. K.K. Keefer, pp.15-24 in "Better Ceramics Through Chemistry," eds. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, North-Holland, NY, (1984).
10. T.A. Gallo, C.J. Brinker, L.C. Klem, and G.W. Scherer, pp.85-90 in Better Ceramics Through Chemistry, eds. C.J. Brinker D.E. Clark and D.R. Ulrich, Elsevier, North-Holland, NY, (1984)
11. Martha Windholz, Susan Budavari. "The Merck Index," published by Merck & Co, Inc., Rahway, N.J., pp.5064 (1983).
12. Robert C. Weast, Ph. D., "CRC Handbook of Chemistry and Physics," CRC Press Inc., pp c-330 (1981).
13. Charles J. Pouchert, "The Aldrich Library of IR Handbook," Published by Aldrich Chemical Company Inc., Wisconsin. pp. 1536-1544 (1981)
14. Charles J. Pouchert, "The Aldrich Library of NMR Handbook." Published by Aldrich Chemical Company

- Inc., Wisconsin, pp. 988-1008 (1983).
15. Galeener, F.L., Barrio, R.A., Martinez, E., Ellox, R.J., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2429 (1984).
  16. Tallant, D.R., Bunker, B.C., Brinker, C.J. Balfe, C.A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 261 (1986).
  17. Zerda, T.W., Artaki, Jonas, J., *J. Non-Crystalline Solids*, **81**, 365 (1986).
  18. Raymond H. Glaser et al., "Raman Spectroscopy of Sol-Gel Networks: TEOS based Glasses and PDMS Modified TEOS Glasses," *Polymer Preprint*, **28(2)**, 236-237 (1987).
  19. G.L. Wilkes, A.B. Brennan, et al., "The Synthesis, Structure and Property Behavior of Inorganic-Organic Hybrid Network Materials Prepared by the Sol-Gel Process," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 15-29 (1990).
  20. K.D. Keefer and D.W. Schaefer, *Phys. Rev Lett.*, **56**, 2376-2379 (1986).