UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CARLOS MIRANDA AWANO

**Contribuição ao estudo por SAXS da estrutura e cinética de formação de híbridos
orgânico/sílica.**

São Carlos

2017

CARLOS MIRANDA AWANO

**Contribuição ao estudo por SAXS da estrutura e
cinética de formação de híbridos orgânico/sílica.**

Versão Corrigida

Original na Unidade

Tese de Doutorado apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano
Mascarenhas

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M257c Miranda Awano, Carlos
CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO POR SAXS DA ESTRUTURA E
CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICO/SÍLICA. /
Carlos Miranda Awano; orientadora Yvonne Primerano
Mascarenhas. São Carlos, 2017.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Híbridos de Silica. 2. SAXS. 3. Evolução
Estrutural. 4. Cinética de Crescimento. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **CARLOS MIRANDA AWANO**.

Título da tese: "Contribuição ao estudo por SAXS da estrutura e cinética de formação de híbridos orgânico/sílica".

Data da defesa: 12/04/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Titular **Yvonne Primerano Mascarenhas**
(Orientadora)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **Dimas Roberto Vollet**

(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

APROVADO

Prof. Associado **Ubirajara Pereira Rodrigues Filho**

(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovado

Prof. Dr. **Alexandre Mesquita**

(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

Aprovado

Prof. Dr. **Ivan de Oliveira**

(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

*Aos meus pais Sueli Garcia de Miranda Awano
e Tsugumiti Awano que são minha base e fonte de inspiração.*

*As minhas irmãs Sheila e Sherly
que sempre estiveram ao meu lado.*

*A toda minha família que sem ela nada disso
teria acontecido.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por tudo que conquistei até aqui.

Aos meus pais Sueli Garcia de Miranda Awano e Tsugumiti Awano que sempre me apoiaram desde o início da minha escolha. Não tenho palavras para descrever o quão importante vocês são na minha vida. Se hoje defendo essa tese, com certeza isso é fruto da criação que me proporcionaram e serei eternamente grato. Agradeço também pela compreensão das minhas irmãs Sheila e Sherly que aceitaram minha ausência na vida delas durante todo esse período. Agradeço também ao meu cunhado Rodrigo companheiro de churrasco.

Agradeço especialmente a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo importante suporte financeiro ao longo deste trabalho – Processos FAPESP nº 2011/22702-1.

Agradeço também as outras agências de fomento à pesquisa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio à infraestrutura.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por oferecer sua infraestrutura desde o início da minha carreira acadêmica.

Agradeço também a Fundação Hermínio Ometto (FHO) por ter me acolhido como docente e proporcionado experiências incríveis na minha formação.

Ao Professor Dr. Dimas Roberto Vollet que teve paciência e competência para compartilhar todo seu conhecimento desde o meu primeiro ano de graduação (2006). TUDO que aprendi sobre a minha área de atuação é com certeza fruto de tudo que esse incrível profissional me ensinou.

Ao Professor Dr. Dario Antonio Donatti que me ensinou muito sobre a experimentação, coleta e tratamentos de dados fator muito importante para a minha formação.

A incrível profissional Professora Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas que me acolheu como um filho. Apesar de passarmos pouco tempo juntos, aprendi muito com ela nesse período não apenas sobre ciência mas também sobre cidadania. Agradeço de coração por tudo.

Ao professor Fábio Simões de Vicente que me ensinou sobre as tendências mundiais e áreas promissoras atuais que foi de grande importância para a minha formação acadêmica.

Agradeço aos professores e coordenadores, Carlos Roberto de Moraes, Huemerson Macetti, Cristiana Aparecida Ittner Mazali, William Douglas, João Geraldo, Marcus Vinicius, Ricardo Bruno que depositaram suas confianças para o desenvolvimento da minha profissão como docente na FHO.

Agradeço também ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo pelo auxílio administrativo e científico durante esses anos. Em especial, agradeço ao Victor Luiz Barioto, por todo o apoio fornecido durante este trabalho.

Agradeço essa tese para a Amanda Prina de Oliveira (NEGA) que nesses últimos anos tem sido minha companheira, confidente e principalmente aguentando meu stress diário (❤️), gostaria também de agradecer à Thays Guedes que conheci há pouco tempo e que convive diariamente comigo e que merece também os créditos dessa tese.

Gostaria de agradecer a toda minha família pelo apoio e suporte por toda a minha vida sem ela essa tese já mais teria se concretizada.

Aos companheiros diários de viagem: Gordinha, Brunão, Well e Lari pelo companheirismo e momentos de diversão.

Agradeço aos companheiros de trabalho que convivem diariamente comigo: Wadley, Jorbison, Elen, Pâmela, Moser, Cintia, Mendonça, Celso, Erinaldo, Figueiredo, Sofia, Julieta, Luciana, Márcio, Ivan, Sakai, Gilberto, Ivana, Tabata, José Ricardo, Elaine, Paulo, Gilson, Renato, Heleno, Ferri, Jeferson, Fabiana, Claudia, Danilo, Aurora, Bordon, Ferri Jeferson, Fabiana, Geremias, Odair, Roni, Renato.

A todos os discentes no qual tive o privilégio de lecionar e também de aprender muito com eles.

Aos amigos pelos momentos de diversão e ajuda: Cupim, Gorda, Boca, Fernanda, Carneiro, Mongo, Gaúcho, André, João, Léo, Miriam, Bárbara, Bia, Araça, Marcião, Harpa, Leandro, Geraldo, Maristela, Cusco.

Aos companheiros de laboratório: Otuka, Taina, Amanda, Kelly, Gel, Sol, Rui, Shrek, Raquel, Bruna.

AGRADEÇO A TODOS POR TUDO QUE FIZERAM POR MIM

“O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer”

Albert Einstein

RESUMO

AWANO, C. M. **Contribuição ao estudo por SAXS da estrutura e cinética de formação de híbridos orgânico/sílica**. 100p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2017.

Neste trabalho, estudam-se por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) a estrutura e a cinética de formação de materiais híbridos orgânico/inorgânico, preparados por processo sol-gel a partir da hidrólise de misturas de organometálicos de silício funcionalizados. Num primeiro sistema, a evolução estrutural de uma mistura hidrolisada 2:1 molar de Tetraetoxissilano (TEOS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) foi estudada em função do tempo “*in situ*” por SAXS, nas temperaturas de 25°C, 43°C e 60°C. Os resultados são compatíveis com o crescimento de domínios ricos em sílica (clusters) formados a partir de um número fixo de partículas primárias. O raio de giração, R_g , dos clusters e a intensidade de SAXS extrapolada a zero, $I(0)$, crescem com o tempo t seguindo leis de potência da forma $R_g \propto (t-t_0)^\alpha$ e $I(0) = B(t-t_0)^\beta$, sendo α e β independentes da temperatura e B uma medida da constante de velocidade $k = \beta B^{1/\beta}$ do processo, uma função de Arrhenius da temperatura. A energia de ativação $\Delta E = 67,7 \pm 1,1$ kJ/mol foi estimada para o processo. A intensidade $I(0)$ também escala experimentalmente com R_g na forma $I(0) \propto R_g^D$ com $D = 1,71 \pm 0,01$, em boa concordância com o valor $\beta/\alpha = 1,79 \pm 0,07$ obtido do estudo cinético. O crescimento de macromoléculas com dimensionalidade de 1,7 é típico de macromoléculas diluídas ou semidiluídas em condições de bom solvente. Os resultados de SAXS ainda sugerem que o sistema exibe propriedades dinâmicas de escala limitadas pelo tamanho das partículas primárias. Num segundo sistema, a evolução estrutural de uma mistura hidrolisada 1:1 molar de 3-Aminopropiltriethoxissilano (APTS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) foi estudada em função do tempo “*in situ*” por SAXS, em temperatura ambiente. Os resultados são compatíveis com a formação de partículas primárias e crescimento de clusters com características de fractal de massa ($1 < D < 3$). No estágio inicial, a população de partículas primárias não fractais ($D = 3$) aumenta em função do tempo. O crescimento de clusters com características fractais de massa ($D < 3$) a partir da agregação das partículas primárias aumenta gradativamente o raio médio de giração R_g do sistema. Nos estágios mais avançados de agregação, o crescimento dos clusters ocorre por aumento do número de partículas por cluster (enquanto o número de clusters diminui), de forma que o volume de correlação V_c dos clusters satisfaz a relação $V_c \propto R_g^D$, mesmo que os valores de D cresçam lenta e regularmente de 1,22 a 1,57 dentro do intervalo estudado, em concordância com o carácter fractal de massa dos clusters. Esses resultados suportam um mecanismo de agregação cluster-cluster controlado por difusão.

Palavras chave: Híbridos de Sílica, SAXS, Evolução Estrutural, Cinética de Crescimento.

ABSTRACT

AWANO, C. M. **Contribution to the study by SAXS of the structure and kinetic formation of organic / silica hybrids.** 100p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2017.

In this work, the structure and the kinetics of formation of organic/inorganic hybrid materials, prepared by sol-gel process from the hydrolysis of mixtures of functionalized silicon organometallics, are studied by small-angle X-ray scattering (SAXS). In a first system, the structural evolution of a 2:1 molar hydrolyzed mixture of Tetraethoxysilane (TEOS) and 3-Glycidoxypyriltrimethoxysilane (GPTS) was studied “*in situ*” as a time function by SAXS, at 25 °C, 43 °C and 60 °C. The results are compatible with the growth of silica rich domains (clusters) from a fixed number of primary particles. The gyration radius, R_g , of the clusters and the intensity extrapolated to zero, $I(0)$, increase in power laws with time t as $R_g \propto (t-t_0)^\alpha$ and $I(0) = B(t-t_0)^\beta$, being α and β independents on temperature while B is a measure of the process rate constant $k = \beta B^{1/\beta}$, an Arrhenius function of temperature. The activation energy $\Delta E = 67.7 \pm 1.1$ kJ/mol was evaluated for the process. The extrapolated intensity $I(0)$ also scales experimentally with R_g as $I(0) \propto R_g^D$ with $D = 1.71 \pm 0.01$, in good agreement with the value $\beta/\alpha = 1.79 \pm 0.07$ from the kinetic study. The growth of macromolecules with dimensionality 1.7 is typical of diluted or semi-diluted macromolecules in good-solvent conditions. The SAXS results yet suggest that the system exhibits dynamic scaling properties limited by the primary particle size. In a second system, the structural evolution of a 1:1 molar hydrolyzed mixture of 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) and 3-Glycidoxypyriltrimethoxysilane (GPTS) was studied “*in situ*” as a time function by SAXS, at ambient temperature. The results are compatible with formation of primary particles and growth of clusters with mass-fractal characteristics ($1 < D < 3$). At the initial stage, the population of the non-fractal primary particles ($D = 3$) increases with time. The growth of the mass-fractal clusters ($D < 3$) from the aggregation of the primary particles increases gradually the average radius of gyration R_g of the system. At advanced stages of aggregation, the growth of the clusters occurs by the increase of the number of particles per clusters (while the number of clusters diminishes), in such a way that the correlation volume of the clusters V_c fulfills the relationship $V_c \propto R_g^D$, even though the values of D have increased slowly and gradually from 1.22 to 1.57 in the studied range, in agreement with a mass-fractal character of the clusters. These results support a diffusion-controlled cluster-cluster aggregation mechanism.

Keywords: Silica Hybrids, SAXS, Structural Evolution, Kinetics Growth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação estrutural da molécula de TEOS (Tetraetilortosilicato).....	28
Figura 2.2 - Representação estrutural da molécula de um trialcóxido de silício.....	28
Figura 2.3 - Grupos poliméricos dos trialcóxidos utilizados nesse trabalho.....	29
Figura 2.4 - Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel [1].....	33
Figura 2.5 - O gráfico ilustrativo mostra a relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q	35
Figura 2.6 - Sistema de partículas (a) e de duas fases (b) aos quais se aplica a lei de Porod.....	40
Figura 2.7 - Gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ de uma amostra de um xerogel de sílica. O expoente -4 da lei de Porod é mostrado na região de altos q 's.....	41
Figura 2.8 - O Gráfico mostra a constante da lei de Porod observada a altos valores de q para uma amostra de xerogel de sílica.....	42
Figura 2.9 - Ilustração dos limites ζ e r_0 dentro do qual um objeto se comporta como um fractal de massa se $m(r) \propto r^D$ no intervalo $\zeta > r > r_0$ [41].....	44
Figura 3.1 - Foto do equipamento de espalhamento de raios-X a baixo ângulo do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).....	48
Figura 3.2 - Ilustração do procedimento experimental para espalhamento de raios- X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.....	49
Figura 4.1 - Evolução da intensidade de SAXS durante o crescimento dos híbridos provenientes de GPTS-TEOS nas temperaturas de 25°C , 43°C e 60°C . Os números significam o tempo em minutos. As linhas em azul com inclinações de $-1,7$, na região intermediária de q , e $-4,0$, na região de altos- q , foram desenhadas como linhas de referência.....	51
Figura 4.2 – Os pontos (o) representam os dados experimentais da evolução do híbrido GPTS-TEOS para diferentes temperaturas. As linhas em vermelho representam o ajuste da lei de Guinier com a função de interferência fraca entre o espalhamento dos domínios ricos em sílica. Os números representam o tempo em minutos.....	54
Figura 4.3 - Evolução estrutural dos parâmetros obtidos por SAXS. A linhas vermelhas nas Figs. 4.3A e 4.3B são ajustes das leis de potência $I(0) \propto (t - t_0)^\beta$ e $R_g \propto (t - t_0)^\alpha$ aos dados experimentais; na Fig. 4.3C as linhas foram traçadas apenas para guiar os olhos; e na Fig. 4.3D a linha vermelha representa o valor médio obtido para o invariante Q	55
Figura 4.4 – Ajuste da equação de Arrhenius com os valores da constante de velocidade $k = \beta B^{1/\beta}$ e também com os valores do inverso do tempo ($1/t^*$) necessário para o sistema atingir um dado grau de transformação.....	60
Figura 4.5 – Gráfico de $I(0)$ em função de R_g medidos experimentalmente em função do tempo para todas as temperaturas estudadas. A linha reta representa o ajuste linear da lei de potência $I(0) \propto R_g^D$ aos dados experimentais.....	63

Figura 4.6 - Gráfico da função $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$ em função de qR_g calculada com os dados experimentais $I(q,t)$, R_g e $D = 1,71$, para vários instantes nas temperaturas estudadas.....	65
Figura 4.7 - (A) Evolução da intensidade de SAXS para o processo de agregação do sistema APTS-GPTS. (B) Ajuste (vermelho) da equação de Beaucage para domínios fractais aos dados experimentais de SAXS (pontos); as curvas foram deslocadas verticalmente para melhor clareza. Os números representam os tempos em minutos.....	67
Figura 4.8.- Detalhamento do gráfico da intensidade de SAXS para o sol de APTS.....	69
Figura 4.9 - Uma possível pré disposição para ocorrência de separação de fase formando regiões não muito espessas ricas em sílica (concentração de pontos), separadas por grandes volumes de solvente com raio de giração R_{gs} e distância média d entre eles.....	69
Figura 4.10. Evolução em função do tempo dos parâmetros estruturais obtidos por SAXS para o sistema APTS-GPTS.....	72
Figura 4.11. Comportamento do volume de correlação V_c dos híbridos derivados de APTS/GPTS no intervalo de variação do raio de giração, mostrando a transição de minúsculas partículas primárias homogêneas ($V_c \propto R_g^3$) até formação de domínios com características de fractal de massa ($V_c \propto R_g^D$).....	76
Figura 4.12 - Evolução em função do tempo do número de clusters fractais formados por agregação no sistema APTS/GPTS ($N_{cluster} \propto Q/V_c$) e do número de partículas primárias por cluster [$n_{pc} \propto (R_g/r_{g0})^D$], em conexão com o raio de giração R_g dos clusters.....	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
2. ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	27
2.1 – O Processo Sol – Gel.....	27
2.2 – O Processo Sol – Gel de Alcóxidos de Silício.....	29
2.2.1 – Hidrólise e Policondensação.....	29
2.2.2 – Gelificação.....	31
2.3 - Espalhamento de raios – X a baixo ângulo (SAXS).....	34
2.3.1 - Espalhamento por um sistema de partículas - Lei de Guinier.....	38
2.3.2 - Espalhamento assintótico do sistema de duas fases - Lei de Porod.....	40
2.3.3 - Espalhamento por estruturas fractais de massa.....	43
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	47
3.1 Preparação das Amostras.....	47
3.2. Espalhamento de Raios–X a Baixo Ângulo (SAXS).....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1 Evolução Estrutural do Sistema GPTS-TEOS.....	51
4.1.1 Evolução de SAXS e mecanismo de crescimento.....	51
4.1.2 Cinética de crescimento de híbridos no sistema GPTS-TEOS.....	59
4.1.3. Estrutura e propriedades dinâmicas de escala.....	61
4.2 Evolução Estrutural do Sistema GPTS-APTS.....	67
5. CONCLUSÕES.....	79
6. TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS.....	85
ANEXOS.....	87

1. INTRODUÇÃO

Materiais híbridos orgânico/sílica (ORMOSILs) têm atraído muita atenção da comunidade científica pois combinam as vantagens dos polímeros orgânicos, como tenacidade e flexibilidade, com aquelas dos componentes inorgânicos, resultando em materiais com propriedades mecânicas melhoradas, como resistência química, qualidade óptica e outras propriedades úteis, oriundas da interação de grupos orgânicos individuais com constituintes inorgânicos [1,2-12].

A preparação de materiais vítreos via processo sol-gel usando tetralcóxidos de silício como precursores, tais como tetraetilortosilicato (TEOS) e tetrametilortosilicato (TMOS), dificilmente rendem peças monolíticas, flexíveis ou livres de trincas, principalmente devido às limitações impostas ao sistema durante o processo de secagem final. A utilização de precursores híbridos que combinam os tetralcóxidos de silício com trialcóxidos de silício proporcionam a obtenção de materiais com diferentes propriedades mecânicas, principalmente por causa das diferenças nas velocidades de hidrólise e policondensação, permitindo um maior controle no processo de gelificação e incorporação do grupo orgânico presente no trialcóxido à estrutura do híbrido.

O trialcóxido 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) é um importante tri-alcóxido de silício utilizado como precursor no processo sol-gel porque possui a funcionalidade dos grupos alcóxidos de silício e do grupo epóxi. O GPTS age como agente de acoplamento para fortalecer as interações entre os domínios orgânicos e inorgânicos [13], extremamente úteis para aplicações numa variedade de áreas, tais como membranas condutoras de próton, coberturas contra corrosão e risco, aplicações óticas, principalmente por causa da sua capacidade de interligação através do grupo epóxi. O estudo da estrutura e da cinética de formação de híbridos no sistema misto TEOS-GPTS tem interesse científico e tecnológico [14-17].

O 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTS) é um tri-alcóxido largamente utilizado como agente sililante para revestimento de superfícies de vidros e sílicas, por adição de grupos de amina primárias, que podem também serem usadas para fixação e imobilização de proteínas e outras moléculas. O APTS é também usado como agente para tratamento superficial da sílica para acoplar quimicamente vários ligantes a essas superfícies. Sílicas mesoporosas modificadas com APTS são usadas para retenção de íons metálicos em águas por adsorção/desorção[14], para absorventes de CO₂ de alta capacidade[15], para catalisadores[16], e também como materiais com superfície funcionalizada que apresentam

potenciais aplicações biomédicas [17]. O APTS tem sido usado como agente de intercalação na produção de materiais de sílica intercalados (os grupos orgânicos são removidos posteriormente por calcinação) [18], e também como agente controlador de agregação na preparação de nanopartículas ocas modificadas por APTS e de partículas coloidais de sílica de alta hidrofobicidade [19-20].

Neste trabalho, apresentamos uma contribuição ao estudo da estrutura e cinética de formação de híbridos orgânico/inorgânico, preparados com os importantes organosilanos de silício funcionalizados referidos (GPTS e APTS), utilizando principalmente a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Num primeiro sistema, a evolução estrutural de uma mistura hidrolisada 2:1 molar de Tetraetoxisilano (TEOS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) foi estudada “*in situ*” por SAXS em várias temperaturas. Num segundo sistema, a evolução estrutural de uma mistura hidrolisada 1:1 molar de 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) foi estudada “*in situ*” por SAXS em temperatura ambiente. No capítulo 2 descrevem-se os antecedentes teóricos sobre o processo Sol-Gel e da técnica de espalhamentos de Raios-X à baixo ângulo. No Capítulo 3 descrevem-se os métodos experimentais para preparação de amostras e os fundamentos da técnica de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS). No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões sobre o processo de agregação dos sóis de GPTS/TEOS e GPTS/APTS. No capítulo 5 apresentam-se as conclusões deste trabalho.

2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 – O Processo Sol – Gel

O processo Sol-Gel tem sido extensivamente estudado objetivando a obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas [1]. O termo sol “solids on liquids” é definido como uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida. O colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é constituída por partículas entre 1 e 100 nm de diâmetro, podendo conter de 10^6 a 10^9 átomos. As suspensões coloidais são geralmente produzidas a partir de precursores constituídos de um metal ou metalóide ligado a outros grupos (ligantes) que não contém outro metal ou metalóide. Nos colóides as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas pelas forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície. Se houver uma conectividade entre as partículas por alguma desestabilização da fase sol, ocasionadas principalmente por mudanças de *pH* e/ou temperatura, a viscosidade pode aumentar abruptamente, tornando o material rígido, processo denominado por gelificação. Esse material rígido recebe o nome de gel.

No processo Sol – Gel, o sol geralmente é produzido a partir de precursores constituídos de um metal ligado a outros elementos ligantes (orgânicos ou inorgânicos). Como exemplo de ligante inorgânico temos o nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, que é um precursor comum para a produção de óxido de alumínio.

O tetraetilortosilicato (TEOS) (figura 2.1) é um dos tetralcóxidos mais utilizado no processo sol-gel, pois tem grande facilidade em formar ligações do tipo Si-O-Si a baixas temperaturas, que acontecem durante as reações de hidrólise e policondensação. As reações de policondensação de um alcóxido podem resultar em partículas de sílica monodispersas ou numa rede polimérica dependendo das condições nas quais as sínteses são realizadas.

Figura 2.1 - Representação estrutural da molécula de TEOS (Tetraetilortosilicato).

Trialcóxidos de silício combinados com os tetralcóxidos de silício dão origem a uma classe de materiais híbridos conhecidos como (ORMOSIL). Esses materiais combinam as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz conferindo interessantes propriedades ópticas e mecânicas ao produto final. Os trialcóxidos de silício apresentam apenas 3 grupos alcóxidos e 1 grupo orgânico ligado ao silício, como mostra a figura 2.2.

Figura 2.2 - Representação estrutural da molécula de um trialcóxido de silício.

Neste trabalho foram combinados 2 tipos de trialcóxidos para a obtenção das sílicas híbridas:

- 3 - Aminopropiltriethoxissilano (**APTS**)
- 3 - Glicidoxipropiltrimetoxissilano (**GPTS**)

As estruturas poliméricas dos grupos orgânicos ligados aos trialcóxidos de silício estão representadas na figura 2.3.

Figura 2.3 - Grupos poliméricos dos trialcóxidos utilizados nesse trabalho.

2.2 – O Processo Sol – Gel de Alcóxidos de Silício

2.2.1 – Hidrólise e Policondensação

As reações de hidrólise entre o alcóxido de silício e água podem ser catalisadas por ácidos ou por bases. Alcóxidos e água geralmente são imiscíveis, de modo que um co-solvente comum, tal como o álcool ou acetona é normalmente utilizado como meio homogeneizante para promover a hidrólise no processo convencional [21]. No processo de hidrólise dos alcóxidos de silício é utilizado um ácido ou uma base como catalisador das reações de hidrólise [1].

Três reações são, geralmente, usadas para descrever o processo Sol-Gel envolvendo os alcóxidos de silício [1]:

onde R representa um grupo alquil. A reação de hidrólise (2.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). As reações de condensação, (2.2) e (2.3), envolvendo os grupos silanol (Si-OH) produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (2.2) ou água (2.3). A liberação de água na reação de condensação (2.3) permite que o processo de hidrólise (2.1) continue, de modo que uma razão molar inicial $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}] = 2$ seria teoricamente suficiente para completar a reação global de hidrólise e poli-condensação, rendendo como produtos finais apenas sílica e álcool. Entretanto, mesmo com água em excesso ($r > 2$), as reações de hidrólise e poli-condensação podem não se completarem integralmente. Isto se deve principalmente a efeitos estéricos e reações reversas que estariam restabelecendo as ligações Si-OR dos alcóxidos, como as reações reversas de esterificação e alcoólise (reversas de (2.2) e (2.3)). Em geral, a reação de hidrólise (2.1) não está completamente resolvida das reações de poli-condensação (2.2) e (2.3). Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação quando r é maior que 4 [1].

Dependendo da quantidade de água, do catalisador, da temperatura, da forma de homogeneização, do pH da solução e de outros fatores, a reação de hidrólise pode ocorrer até se completar integralmente, antes das reações de policondensação. A reação de hidrólise se completa quando todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH, de forma que:

A razão molar $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ na reação de hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais e a concentração de ácido ou base pode variar de 0,01 a 7 M [22,23], dependendo do produto final desejado. Inúmeras investigações têm mostrado que variações nas condições de preparação (por exemplo, o valor de r , o tipo e concentração do catalisador utilizado, o solvente, temperatura e pressão) causam modificações na estrutura e propriedades destes produtos. No caso de as reações de hidrólise e de poli-condensação ocorrerem completamente, isto é 100% (somente se $r > 2$), o gel final deve ser composto de uma fase sólida, sílica SiO_2 ,

embebida numa fase líquida, uma mistura de álcool ROH e água H₂O em excesso, de acordo com a reação:

Conforme mencionado, devido ao fato de alcóxido de silício e água serem imiscíveis [24], as reações de hidrólise e condensação são conduzidas normalmente em presença de agentes homogeneizantes, como o álcool ou acetona [25,26]. No entanto, o álcool não atua somente como agente homogeneizante. Ele tem efeito na reação de hidrólise (2.1) e também na de condensação que rende álcool (2.2), porque álcool é produto da reação nos dois casos.

2.2.2 – Gelificação

Com a evolução das reações de hidrólise e condensação há o aparecimento de partículas primárias e crescimento de clusters, que eventualmente colidem uns com os outros e se ligam até formar um gel. A visão mais simples da gelificação é que clusters crescem por condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas até que os clusters colidem. Então, ligações se formam entre os mesmos para produzir um cluster gigante que é chamado de gel. A conectividade do cluster gigante se estende através do recipiente que o contém, de forma que o sol não escorre quando o recipiente é entornado [1].

Uma mudança súbita nas propriedades reológicas do sistema é geralmente utilizada para identificar o ponto de gel [27]. O tempo decorrido entre a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de gelificação, geralmente representado por (t_{gel}). Esta última ligação entre os dois clusters grandes não se difere das inúmeras outras que se formam antes e depois do ponto de gel, a não ser que, a partir desta, haja a criação de uma rede sólida contínua e o sistema apresenta certa resistência elástica quando submetido a tensões. A velocidade geral do processo sol-gel pode ser estimada pelo valor de $1/t_{\text{gel}}$.

O tempo de gelificação poderia ser definido como o tempo necessário para que um determinado valor de viscosidade fosse alcançado. O problema é que a taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparação. Assim, t_{gel} decresce quando se aumenta a temperatura [28], a razão [água]/[alcóxido] [29] e a concentração do alcóxido [30]. Comumente, t_{gel} pode ser reduzido por parâmetros que aumentam a taxa de condensação [1,31]. Para géis de sílica, a gelificação é tipicamente mais rápida em presença de uma base ou HF do que quando em presença de outros ácidos. Como as reações de hidrólise e

condensação são termicamente ativadas, o aumento da temperatura diminui o tempo de gelificação [1]. A dependência do tempo de gelificação (t_{gel}) com a temperatura pode ser bem descrita pela equação de Arrhenius:

$$\ln(t_{\text{gel}}) = A + E/RT \quad (2.6)$$

, onde A é uma constante, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

A energia de ativação E para a gelificação dos géis de sílica se situa entre valores na faixa de 40,0 a 98,0 kJ/mol, dependendo do grupo alcóxido e do catalisador utilizados [1]. Porém essa energia de ativação não pode ser generalizada para qualquer reação em particular, pois o tempo de gelificação depende de fatores complicados como taxas de hidrólise, condensação e difusão de clusters.

O tempo de gelificação apresenta também uma dependência muito forte do pH . A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo em pH em torno de 1,5 e um máximo no intervalo intermediário de pH entre 4 e 5 [32]. Este é o motivo de, em muitos casos, se fazer o procedimento do processo Sol-Gel em dois estágios: hidrólise em condições ácidas ($pH \sim 2$), onde ocorre pouca condensação, seguido de um aumento no pH para valores entre 4 a 5, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de gelificação.

Durante o envelhecimento em condições saturadas, mesmo após a gelificação, as reações de condensação (equações 2.2 e 2.3) continuam ocorrendo num processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando o gel. Neste processo, a rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, em um fenômeno denominado sinérese [33].

Na figura 2.4, é apresentado um esquema de alguns produtos resultantes do processo Sol-Gel após os processos de hidrólise e de gelificação completados.

Figura 2.4 - Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel [1].

2.3 - Espalhamento de raios – X a baixo ângulo (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é muito utilizada na determinação de características estruturais de materiais com heterogeneidades estruturais de tamanhos coloidais, com domínios entre 0,5 e 50 nanômetros. Essa técnica recebe esse nome porque o espalhamento é limitado a pequenos ângulos, frequentemente no intervalo entre $0,1^\circ$ e 10° , dependendo do comprimento de onda da radiação utilizada.

Com o crescente interesse dos pesquisadores na área de novos materiais, a técnica de caracterização “in situ” por SAXS (utilizada nesse trabalho) tem sido largamente empregada para o acompanhamento em tempo real da evolução estrutural e cinética de formação das transformações de fase que geralmente ocorrem na preparação de novos materiais. O emprego dessa técnica fornece informações cruciais sobre os vários estágios de transformação que acompanham a preparação de novos materiais, particularmente à base de sílica, que possibilitam o entendimento do processo, aumentando as perspectivas para o seu controle, no interesse das diversas aplicações nas diferentes áreas do conhecimento científico [34].

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo está fundamentada na relação de interação entre fótons (raios-X) e elétrons do material estudado. A amplitude da onda espalhada elasticamente por cada elétron que constitui o material tem uma relação de fase com a amplitude da onda incidente, de modo que há interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes elétrons presentes na estrutura do material, de forma que a intensidade de espalhamento produzida é uma função do ângulo de espalhamento. A dependência angular da intensidade é função de diferenças na densidade eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ do material que pode ser calculada através de uma transformada de Fourier das intensidades do raio X espalhado pela amostra. A densidade eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ contém então informações sobre a estrutura do material, de modo que o objetivo final mais auspicioso dos especialistas é determinar a densidade eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ a partir da intensidade do espalhamento medida experimentalmente [34].

Além do espalhamento elástico de raios-X, os elétrons também produzem espalhamento Compton (inelástico), no qual não há relação de fase entre as ondas incidentes e espalhadas e, portanto, não é modulado por efeitos estruturais. Entretanto, a intensidade de espalhamento Compton pode ser desprezada na região de baixos ângulos e não afeta a técnica de SAXS.

O espalhamento da interação elástico entre o feixe de raios-X monocromático de comprimento de onda λ e pela densidade eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ do material produz uma amplitude $A(\vec{q})$ de espalhamento que é função do vetor espalhamento $\vec{q}$, dado pela diferença entre um vetor na direção do feixe espalhado ($\vec{Q}$) e um na direção do feixe incidente ($\vec{Q}_0$), ambos com módulo igual a $2\pi/\lambda$, de modo que o módulo de $\vec{q}$ é dado por $q = (4\pi/\lambda)\sin(\varepsilon/2)$, onde ε é o ângulo de espalhamento.

O domínio da intensidade de espalhamento de raios – X a baixo ângulo guarda uma lei de reciprocidade entre o módulo do vetor de espalhamento q e o comprimento característico L da escala com a qual se está estudando um objeto, tal que

$$L \sim 1/q \quad (2.7)$$

Dessa forma, variando-se o intervalo de q , pode-se estudar um objeto em diferentes escalas de resolução. Via de regra, partículas coloidais de pequenas dimensões produzem largos domínios na curva de intensidade de espalhamento $I(q)$, enquanto que partículas de grandes dimensões produzem estreitos domínios, conforme ilustrado na figura 2.5.

Figura 2.5 - O gráfico ilustrativo mostra a relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q .

A amplitude espalhada $A(\vec{q})$ por um material que apresenta flutuações de densidade eletrônica $\rho(\vec{r}) = \rho_e(\vec{r}) - \rho_e$, com relação à densidade eletrônica média ρ_e do material, é função do vetor espalhamento $\vec{q}$. $A(\vec{q})$ é calculada pela integral no volume V da amostra da densidade $\rho(\vec{r})$ multiplicada por um fator de fase $e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r})}$, que leva em consideração a interferência entre o espalhamento proveniente de duas posições distintas na amostra separadas por um vetor $\vec{r}$. Desse modo,

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r})} d\mathbf{v} \quad (2.8)$$

A intensidade de espalhamento $I(\vec{q})$ é dada pelo produto entre $A(\vec{q})A(\vec{q})^*$. Portanto

$$I(\vec{q}) = \iint_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}' + \vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r})} d\mathbf{v}' d\mathbf{v} \quad (2.9)$$

que pode ser escrita na forma

$$I(\vec{q}) = V \int_V \gamma(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r})} d\mathbf{v} \quad (2.10)$$

onde

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}' + \vec{r}) d\mathbf{v}' \quad (2.11)$$

representa a auto-convolução da flutuação de densidade eletrônica calculada no volume da amostra, denominada função de correlação.

A função de correlação $\gamma(\vec{r})$ pode ser obtida através da transformada de Fourier da intensidade experimental de espalhamento $I(\vec{q})$, de modo que:

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^3} V \int_V I(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r})} d\mathbf{v} \quad (2.12)$$

Para sistemas isotrópicos, a função $\gamma(\vec{r})$ dependerá apenas do módulo do vetor $\vec{r}$ e é simplesmente indicada por $\gamma(r)$. Neste caso, a intensidade de espalhamento $I(\vec{q})$ será também uma função apenas do módulo q do vetor espalhamento $\vec{q}$, e é simplesmente indicada por $I(q)$, sendo obtida pela equação:

$$I(q) = V \int_0^\infty \gamma(r) \left[\frac{\sin(qr)}{qr} \right] 4\pi r^2 dr \quad (2.13)$$

onde o fator $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ foi substituído pelo seu valor médio $\sin(qr)/qr$, calculado sobre todas as orientações possíveis de $\vec{r}$, e $dv = 4\pi r^2 dr$. A função de correlação isotrópica $\gamma(r)$ é então obtida pela transformada de Fourier da equação (2.13), resultando em:

$$\gamma(r) = \left[\frac{1}{(2\pi)^3} V \right] \int_0^\infty I(q) \left[\frac{\sin(qr)}{qr} \right] 4\pi q^2 dq \quad (2.14)$$

Um sistema muito comum frequentemente estudado por SAXS é o caso de um material que apresenta duas fases com densidades eletrônicas diferentes ρ_0 e ρ , ocupando as frações de volume ϕ e $(1-\phi)$ da amostra. Neste caso, a função de correlação $\gamma(r)$ pode ser escrita na seguinte forma:

$$\gamma(r) = \phi(1-\phi)\Delta\rho^2\gamma_0(r) \quad (2.15)$$

onde $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ e $\gamma_0(r)$ é função somente do tamanho e forma das heterogeneidades eletrônicas das fases. Então a equação (2.14) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\gamma_0(r) = \left[\frac{1}{2\pi^2} \phi(1-\phi)(\Delta\rho^2)V \right] \int_0^\infty q^2 I(q) \left[\sin\frac{(qr)}{qr} \right] dq \quad (2.16)$$

Como $\gamma_0(0) = 1$, porque a auto-convolução da flutuação de densidade eletrônica para $r = 0$ deve ser igual ao quadrado do valor da flutuação $\phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2$, então segue que

$$\gamma_0(0) = \left[\frac{1}{2\pi^2} \phi(1-\phi)(\Delta\rho^2)V \right] \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 1 \quad (2.17)$$

de forma que

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \phi(1 - \phi) \Delta\rho^2 V \quad (2.18)$$

A integral $Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq$ sobre o espaço recíproco q é conhecida como invariante Q , porque depende apenas do contraste de densidade eletrônica e das frações em volume das fases que constituem o material, sem levar em consideração o estado de subdivisão de fases ou da superfície de interface entre elas.

No caso de materiais constituídos de nanopartículas isoladas ou sistemas de duas fases contínuas, a intensidade de espalhamento $I(q)$, e até mesmo a função $\gamma_0(r)$, é frequentemente analisada com base em modelos clássicos, que levam em consideração formas simples e correlações espaciais simplificadas, para se fazer asserções sobre as estruturas em estudo. Os modelos são então ajustados aos dados experimentais de intensidade e os parâmetros estruturais determinados. Nas seções que se seguem, alguns modelos simples mais comumente utilizados e suas condições de aplicabilidade são analisados.

2.3.1 - Espalhamento por um sistema de partículas - Lei de Guinier.

A intensidade de espalhamento $I(q)$ por um sistema de N partículas idênticas espalhando independentemente pode ser aproximada pela lei de Guinier [35].

$$I(q \rightarrow 0) = N(\Delta\rho)^2 V_1^2 \exp(-R_g^2 q^2/3) \quad (2.19)$$

onde R_g é o raio de giração das partículas de volume V_1 e $\Delta\rho$ a diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e da matriz na qual elas estão dispersas. A lei de Guinier deve ser observada para pequenos valores de q , numa região em torno de $qR_g \sim 1$.

O raio de giração define a distância média quadrática de todos os elétrons ao centro de gravidade da partícula e é dado pela seguinte integral ao longo do volume da partícula:

$$R_g^2 = \iiint r^2 dv / \iiint dv \quad (2.20)$$

O gráfico de $\log I(q)$ versus q^2 na região onde $q \rightarrow 0$ (gráfico de Guinier) deve resultar numa linha reta com inclinação igual, em modulo, a $(R_g)^2/3\ln 10$. Para um sistema monodisperso de partículas esféricas de raio R_0 temos:

$$R_g^2 = (3/5) R_0^2 \quad (2.21)$$

Se o sistema é polidisperso, isto é, há uma distribuição de tamanho de partículas, então o valor de R_g observado através da lei de Guinier tem peso muito grande das maiores partículas [36]. Neste caso, apenas um valor médio de R_g , com peso muito grande das maiores partículas espalhando, pode ser obtido a partir da equação 2.12, através de um gráfico $\log I(q)$ versus q^2 .

A intensidade extrapolada $I(0)$ para $q = 0$ de um sistema que obedece a lei de Guinier dada por:

$$I(0) = N(\Delta\rho)^2 V_1^2. \quad (2.22)$$

Por outro lado, num sistema diluído de N partículas ($\phi \rightarrow 0$), o invariante Q definido pela equação (2.18) pode ser escrito na forma

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 N V_1, \quad (2.23)$$

uma vez que $\phi(\phi - 1)V \approx \phi V \approx N V_1$ para um sistema diluído. Desse modo, o volume V_1 da partícula pode ser obtido a partir da razão $I(0)/Q$ (equações 2.22 e 2.23), independente da forma da partícula, resultando

$$V_1 = 2\pi^2 I(0) / Q. \quad (2.24)$$

2.3.2 - Espalhamento assintótico do sistema de duas fases - Lei de Porod

A lei de Porod é aplicada a sistemas com um contorno bem definido na interface de separação entre as fases. A figura 2.6 ilustra os tipos de sistemas em que pode ser aplicada a lei de Porod.

Figura 2.6 - Sistema de partículas (a) e de duas fases (b) aos quais se aplica a lei de Porod.

Para a lei de Porod a função de correlação $\gamma_0(r)$ é expressa em termos da expansão em série em potências de r . Para pequenos valores de r ($r \rightarrow 0$), o que corresponde reciprocamente a altos valores de q , somente os termos até a primeira ordem na série de potências de r são importantes. Porod demonstrou que, nestas condições, a função de correlação $\gamma_0(r)$ é dada por [37].

$$\gamma_0(r) = 1 - (S/4\phi(1-\phi)V)r \quad , \quad (2.25)$$

onde S é a superfície de interface entre as fases (ou entre partículas e matriz). A substituição da equação (2.25) na equação (2.13), tendo em mente a equação (2.15), e resolvendo a integração com a condição $q \rightarrow \infty$, isto é, para altos valores de q , obtém-se o comportamento assintótico da intensidade espalhada $I(q)$ para altos valores de q , conhecida como a lei de Porod, que pode ser expressa da forma

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4} \quad (2.26)$$

A lei de Porod é válida para partículas de tamanhos dissimilares, independente do estado de compactação destas, desde que $qD_{\max} \gg 1$ para qualquer dimensão $D_{\max}$ das partículas. Ela é válida também para um sistema de duas fases (duas densidades eletrônicas) ocupando as frações de volume ϕ e $(1-\phi)$ da amostra, desde que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L das fases, e que a interface entre as fases tenha um contorno nítido (contorno não difuso) [38] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal).

Um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ para um sistema obedecendo a lei de Porod resulta numa reta com inclinação -4 na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q)q^4$ permanece constante na região de altos q 's. Essa constante é conhecida como a constante da lei de Porod e é frequentemente indicada por K_p . Ou seja

$$K_p = \lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi\Delta\rho^2S \quad (2.27)$$

As figuras 2.7 e 2.8 ilustram as características da lei de Porod observada experimentalmente para um sistema típico de duas fases com interface bem definida entre as fases.

Figura 2.7 - Gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ de uma amostra de um xerogel de sílica. O expoente -4 da lei de Porod é mostrado na região de altos q 's.

Figura 2.8 - O Gráfico mostra a constante da lei de Porod observada a altos valores de q para uma amostra de xerogel de sílica.

A superfície de interface S por unidade de volume V da amostra, S/V , pode ser obtida a partir da lei de Porod fazendo uso do invariante Q definido na equação (2.18). Inclusive a integração da equação (2.18) até o infinito, acima de certo valor máximo q_m experimentalmente acessível, é geralmente feita por extrapolação de $I(q)$ usando a lei de Porod (equação 2.27). A integração de (2.18) entre $q = q_m$ e $q \rightarrow \infty$ dá uma contribuição igual a K_p/q_m ao invariante Q . Das equações 2.27 e 2.28 obtém-se [37].

$$S/V = \pi\phi(1-\phi) K_p/Q \quad (2.28)$$

significando que a superfície de interface por unidade de volume S/V pode ser obtida através da medida da intensidade $I(q)$ somente, desde que a fração de volume de uma das fases seja conhecida.

A partir de S/V podemos obter a área de superfície específica (superfície por unidade de massa) dada por

$$S/m = 1/\rho (S/V) \quad (2.29)$$

desde que a massa específica ρ da amostra seja conhecida.

Em adiço, no caso de partculas slidas e poros compondo a estrutura com porosidade ϕ , o tamanho mdio de poros l_p e o tamanho de partculas slidas l_s pode ser obtido por:

$$l_p = 4\phi / (S/V) \quad (2.30)$$

$$l_s = 4(1-\phi) / (S/V) \quad (2.31)$$

2.3.3 - Espalhamento por estruturas fractais de massa.

Gis midos e aerogis de slica geralmente apresentam estruturas agregadas (clusters) que exibem estruturas que se comportam como uma estrutura fractal de massa. A massa de um objeto homogneo englobada por uma esfera de raio r centrada no centro de massa do objeto cresce a com r^3 . Se a massa $m(r)$ de um objeto no preenche todo o volume como o faz um objeto homogneo, de modo que $m(r)$ cresce com o raio r da esfera de medida elevada a uma potncia D menor que 3, ento o objeto dito ser um fractal de massa com dimenso fractal de massa D , desde que $1 < D < 3$. Ento a massa $m(r)$ de um objeto fractal de massa escala com r de acordo com a lei de potncia [39]

$$m(r) \propto r^D \quad (2.32)$$

onde D a dimenso fractal de massa do objeto. A intensidade de SAXS $I(q)$ por uma estrutura fractal de massa de dimensionalidade D tambm uma lei de potncia em q do tipo

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (1 < D < 3) \quad (2.33)$$

Um fractal de massa real é limitado fisicamente a um intervalo de tamanhos dado por $r_0 \ll r \ll \xi$ dentro do qual a equação 2.32 é observada, onde r_0 é o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura fractal e ξ o tamanho característico do objeto fractal [40]. Esta limitação física implica que a validade da equação 2.33 é também restrita, por reciprocidade, ao intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$. A figura 2.9 ilustra um fractal de massa nos intervalos de r_0 à ξ .

Figura 2.9 - Ilustração dos limites ξ e r_0 dentro do qual um objeto se comporta como um fractal de massa se $m(r) \propto r^D$ no intervalo $\xi > r > r_0$ [41].

De acordo com a equação (2.33), o parâmetro D pode ser obtido através da inclinação da reta resultante do gráfico $\text{di-log } I(q)$ versus q dentro do intervalo $\xi^{-1} < q < r_0^{-1}$ mencionado. O parâmetro D , quando no intervalo $1 < D < 3$, é uma medida da dimensão do fractal de massa do cluster [40,42].

A intensidade de SAXS de um objeto fractal real se afasta do regime de lei de potência da equação 2.33 na região de pequenos q 's, em virtude do tamanho característico finito ξ da estrutura fractal de massa, e também se afasta da lei de potência na região de grandes q 's, devido ao tamanho característico finito r_0 da partícula primária. Esses afastamentos têm sido tratados por alguns modelos através de cortes na função de correlação $\gamma_0(r)$ que permitem descrever a limitação física da estrutura fractal de massa restrita ao intervalo entre as

distâncias ξ e r_0 . [43] Basicamente nesses modelos, a intensidade de espalhamento é decomposta em fatores na forma

$$I(q) = AP(q)S(q) \quad (2.34)$$

onde A é uma constante, $P(q)$ é um fator de forma da partícula primária que compõe o fractal, e $S(q)$ é um fator de estrutura do objeto fractal. Neste caso, $S(q)$ deve ser capaz de descrever bem o afastamento de $I(q)$ da lei de potência 2.33 na região de pequenos valores de q , nas imediações de $q\xi \sim 1$, como na lei de Guinier, por exemplo, e descrever igualmente bem a lei de potência 2.33 na região intermediária de q ($\xi^{-1} < q < r_0^{-1}$), enquanto $P(q)$ deve descrever o espalhamento de uma partícula primária espalhando independentemente na região de altos q 's, ou $q > r_0^{-1}$, quando $S(q) \rightarrow 1$. Quando esse procedimento é possível, além da dimensão fractal D que pode ser estimada pela lei de potência (equação 2.33) dentro do intervalo entre ξ e r_0 , é possível também estimar os próprios parâmetros ξ e r_0 a partir de funções aceitáveis para $S(q)$ e $P(q)$, respectivamente [43].

Um modelo simples que tem sido aplicado com sucesso para descrever o espalhamento de clusters com estrutura fractal de massa foi proposto por Beaucage [44]. Neste modelo, o espalhamento independente de um cluster com raio de giração R_g e estrutura interna que é um fractal de massa pode ser separado como a soma de dois termos: um termo de Guinier do cluster espalhando independentemente (dominante na região de pequenos q 's, tal que $qR_g \sim 1$) e outro que domina o espalhamento a valores intermediários de q ($R_g^{-1} < q < r_0^{-1}$), que dá conta da dimensão fractal de massa (D) do cluster. Esse modelo não prevê transição na intensidade a altos ângulos ($q > r_0^{-1}$) que daria conta do espalhamento individual da partícula primária que compõe o cluster. O modelo de dois parâmetros de Beaucage pode ser escrito na forma

$$I(q) = I(0) \{ \exp(-R_g^2 q^2 / 3) + [D\Gamma(D/2)/R_g^D] [(1/q) [\text{erf}(qR_g / 6^{1/2})]^3]^D \} \quad (2.35)$$

onde $I(0)$ é a intensidade a $q = 0$ e $\Gamma(x)$ é a função gama do argumento $x=D/2$.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Preparação das Amostras

Sóis de GPTS – TEOS

Soluções (sóis) de espécies híbridas orgânico/sílica foram preparadas a partir da hidrólise ácida de misturas dos alcóxidos de silício GPTS e TEOS dissolvidas em etanol (EtOH) e água (H₂O). A hidrólise dos alcóxidos foi catalisada pela adição lenta de HCl (2M) à solução sob condições de refluxo a 70°C. As condições de refluxo e temperatura foram mantidas por mais 2 horas depois da adição do catalisador. A razão molar nominal GPTS:TEOS:EtOH:H₂O:HCl do sol hidrolisado foi de 1:2:4:8:0,73. A reação produz sois muito estáveis de sílica com pH em torno de 5. O estudo da evolução estrutural e da cinética de formação dos híbridos GPTS/TEOS foi realizado “*in situ*” por SAXS, a partir do instante que as reações de policondensação foram aceleradas pela adição de NH₄OH, de modo que o pH foi aumentado para 6,5.

Sóis de APTS e GPTS

Duas soluções (sóis) de espécies híbridas orgânico/sílica foram preparadas separadamente a partir da hidrólise dos tri-alcóxidos 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) e 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS), dissolvidos em solução de água deionizada, etanol e HNO₃ (68%) como catalisador. O sol resultante do APTS foi preparado a partir de uma composição APTS:H₂O:ETOH:HNO₃ igual a 48:12:15:0.5, em volume, e a hidrólise foi feita a 60°C por 12h sob agitação mecânica. O sol resultante do GPTS foi preparado a partir de uma composição GPTS:H₂O:ETOH:HNO₃ igual a 54:15:20:1, em volume, e a hidrólise da mistura foi feita a 60°C por 12 horas sob agitação mecânica. Os dois sóis foram misturados na proporção 1:1 em volume e a reação de formação dos híbridos foi estudada “*in situ*” por SAXS em função do tempo. APTS é auto-catalisador em meio aquoso para as reações de hidrólise e policondensação e funciona como um catalisador básico para a formação de híbridos orgânico-inorgânico nas misturas de GPTS/APTS [47]. A proporção molar final Trialcóxidos:H₂O:ETOH:HNO₃ na mistura reagente estudada por SAXS foi de aproximadamente 1:3.5:1.4:0.055, sendo que a proporção molar GPTS:APTS (específica entre os alcóxidos na mistura) foi também de 1:1.

O uso de uma pequena quantidade de ácido nítrico diluído na preparação do sol derivado do APTS teve como objetivo diminuir o pH e diminuir a taxa das reações de policondensação, com a finalidade de se obter sóis mais homogêneos [13]. Sabe-se que utilizando um processo em duas etapas (hidrólise separada de GPTS e APTS) obtêm-se sóis transparentes, enquanto que o processo em uma única etapa (hidrólise da mistura de GPTS e APTS) resulta em uma suspensão opaca [13]. O uso de uma quantidade molar 1:1 da mistura de GPTS e APTS propicia também melhor desempenho na obtenção dos híbridos orgânico/sílica.

3.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

Os dados de espalhamento de raios-X a baixo ângulo foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A figura 3.1 mostra a linha de SAXS do Laboratório.

Figura 3.1 - Foto do equipamento de espalhamento de raios-X a baixo ângulo do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

As medições da intensidade $I(q)$ do espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas utilizando-se um feixe de raios-X com comprimento de onda $\lambda = 0,1608$ nm, monocromatizado por um cristal de grafite curvado e colimado por um conjunto de fendas, dando origem a uma colimação essencialmente puntiforme. Um porta amostra maciço, feito

de aço inoxidável com controle de temperatura, capaz de abrigar no seu interior formas laminares de amostras seladas lateralmente por lâminas de mica, foi utilizado para os estudos “*in situ*” por transmissão. A atenuação pela amostra foi medida continuamente por dois detectores cintiladores colocados perpendicularmente aos feixes incidentes e transmitidos com relação amostra. A intensidade do feixe incidente foi monitorada medindo-se a intensidade refletida por uma lâmina semitransparente de mica colocada a 45° com o feixe incidente. A intensidade do feixe transmitido foi monitorada medindo-se o espalhamento parasita proveniente do “beam stopper” do detector. A intensidade espalhada foi medida em função do ângulo de espalhamento ε , ou do módulo q do vetor espalhamento, $q = (4\pi/\lambda)\sin(\varepsilon/2) \approx (2\pi/\lambda)\varepsilon$. A figura 3.2 mostra um esquema simplificado da montagem experimental frequentemente utilizada.

Figura 3.2 - Ilustração do procedimento experimental para espalhamento de raios-X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.

Um detector sensível à posição (canais ou pixels) foi utilizado para coletar os dados de $I(q)$ em função de q no intervalo de $q_0 = 0,17 \text{ nm}^{-1}$ a $q_{\text{max.}} = 3,49 \text{ nm}^{-1}$ em intervalos $\Delta q = 0,00490 \text{ nm}^{-1}$. Se a distância entre da amostra ao detector é d , em mm, e o detector tem k mm por canal (ou pixel), então a intensidade medida no canal (ou pixel) N , medido com relação ao canal (ou pixel) onde incide o feixe direto, corresponde à intensidade $I(q)$ associada ao valor de q dado aproximadamente por

$$q = (2\pi / \lambda)(k / d)N \quad (3.1)$$

A região acessível experimentalmente para q está dentro de um intervalo definido por um valor mínimo q_0 e um valor máximo q_m , que dependem da geometria e colimação do sistema e da região útil do detector.

Os dados foram corrigidos pelo espalhamento parasita (o espalhamento sem a amostra nas mesmas condições experimentais) e pela atenuação da amostra, e foram normalizados pela intensidade do feixe incidente e espessura da amostra, que é proporcional ao logaritmo da atenuação.

A equação empregada para corrigir a intensidade de SAXS nessas condições foi

$$I(q) = [(I_{\text{ca}}A/I_{0\text{ca}}) - I_{\text{sa}} / I_{0\text{sa}}] \times (1/\ln(A)) \quad (3.2)$$

onde:

I_{ca} : espalhamento pela amostra

A : atenuação da amostra

$I_{0\text{ca}}$: intensidade do feixe incidente com a amostra

I_{sa} : intensidade do espalhamento sem a amostra

$I_{0\text{sa}}$: intensidade do feixe incidente sem a amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 - Evolução Estrutural do Sistema GPTS-TEOS.

4.1.1 - Evolução de SAXS e mecanismo de crescimento.

A figura 4.1 mostra a evolução da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo q do vetor de espalhamento, durante o processo de crescimento dos híbridos inorgânico/sílica provenientes do sistema GPTS-TEOS, nas temperaturas de 25°C, 43°C e 60°C. O tempo t varia de $t = 0$ s, instante em que foi adicionado NH_4OH , até instantes bem além do ponto de gel ocorrido em cada temperatura. O tempo de gelificação foi determinando paralelamente aos experimentos de SAXS, pela determinação do instante em que amostras da solução (sol) em estudo por SAXS, já não apresentavam fluidez aparente, quando os frascos que as continham naquela temperatura eram entornados. Os tempos de gelificação foram de aproximadamente 120 min, 30 min e 10 min para as temperaturas de 25 °C, 43 °C e 60 °C, respectivamente.

Figura 4.1 - Evolução da intensidade de SAXS durante o crescimento dos híbridos provenientes de GPTS-TEOS nas temperaturas de 25 °C, 43 °C e 60 °C. Os números significam o tempo em minutos. As linhas em azul com inclinações de -1,7, na região intermediária de q , e -4,0, na região de altos- q , foram desenhadas como linhas de referência.

As curvas de SAXS da figura 4.1 exibem um patamar na região de baixos- q que são compatíveis com a lei de Guinier [36]. A intensidade $I(q)$ associada com o patamar aumenta em função do tempo, enquanto que o (range) q de definição do patamar fica mais estreito e mais restrito à região de pequenos q 's medida experimentalmente. Um máximo não muito acentuado é também aparente nas curvas de SAXS da figura 4.1, principalmente nos primeiros instantes do processo. Esse máximo vai se deslocando gradativamente com o tempo para as regiões de menores q 's, até desaparecer completamente dentro do range experimental medido. Na região de altos- q 's, as curvas de SAXS exibem um ponto isobéstico em aproximadamente $q_c \approx 2,2 \text{ nm}^{-1}$, no qual $I(q)$ é aproximadamente independente do tempo, com $I(q)$ crescendo com o tempo para $q < q_c$ e decrescendo com o tempo para $q > q_c$.

É tentador associar o máximo fraco, observado a pequenos q 's nas curvas de SAXS, com um mecanismo de separação de fase controlado por decomposição espinoidal, disparado quimicamente pela adição da base. Entretanto, há duas boas razões que não sustentam essa interpretação: (i) A teoria de Cahn [48] para separação de fases requer que a intensidade $I(q, t)$ exiba um crescimento exponencial em função do tempo t para um valor fixo de q [48,49], fato não observado no sistema em questão; (ii) a razão entre a posição do ponto isobéstico (q_c) e a do máximo (q_{max}) deve ser $\sqrt{2}$, como prevê a teoria de Cahn [48,49], em discordância com a faixa de valores entre 6 e 12 encontrada para a razão q_c/q_{max} no sistema em questão (enquanto o tênue máximo pode ser observado). Há também uma razão adicional que não dá suporte a um mecanismo de separação de fase: a evolução da separação de fase ocorre normalmente por amplificação de ondas de flutuações de densidade e formação de interface com contorno difuso, que não produzem normalmente estruturas fractais de massa [50], como de fato foram observadas no presente sistema, conforme veremos adiante.

Desse modo, a intensidade de SAXS produzida pelo sistema foi atribuída ao espalhamento por domínios ricos em sílica em solução e os tênues máximos na intensidade na região de pequenos q 's (mais aparentes nos primeiros instantes do processo) foram atribuídos a uma interação fraca entre o espalhamento pelos domínios ricos em sílica. Coerentemente, a interação fraca entre o espalhamento dos domínios diminui com o tempo à medida que a distância média entre os domínios ricos em sílica aumenta, com a evolução do processo de agregação e crescimento dos clusters.

Os dados de SAXS foram então analisados utilizando a lei de Guinier incluindo um fator de correção que leva em consideração a interferência fraca entre os espalhamentos dos domínios ricos em sílica. Para enfatizar alguns conceitos abordados nos antecedentes teóricos,

a lei de Guinier, válida para pequenos valores de q , estabelece que um sistema diluído de partículas idênticas com orientações ao acaso espalhando de acordo com a expressão [51]:

$$I(q \rightarrow 0) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2 / 3), \quad (4.1)$$

onde R_g é raio de giração das partículas e $I(0)$ a intensidade do espalhamento extrapolada para $q = 0$. O gráfico de $\log I(q)$ versus q^2 dá uma reta na região de pequenos q 's, cujo coeficiente angular fornece o raio de giração R_g e o intercepto o valor de $I(0)$. A lei de Guinier se aplica também para um sistema de partículas polidispersas orientadas ao acaso espalhando independentemente, entretanto o domínio onde a lei de Guinier se aplica fica restrito à região de pequeníssimos q 's e os parâmetros R_g e $I(0)$ representam valores médios com peso muito forte das partículas maiores [49].

A interferência resultante de interações fracas entre o espalhamento de partículas tem sido tratada por Beaucage [52] usando uma função de interferência $S(qd)$, baseada num modelo de esferas rígidas, que pode ser escrita como

$$S(qd) = 1/[1 + \eta \Phi(qd)], \quad (4.2)$$

onde $\Phi(qd) = 3[\sin(qd) - qd \cos(qd)]/(qd)^3$, d é a distância radial média entre os domínios e η é um fator de empacotamento [51]. Então, por causa da interferência fraca entre o espalhamento das partículas, os dados experimentais de SAXS na região de Guinier foram tratados com base na equação

$$I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2 / 3) S(qd), \quad (4.3)$$

A figura 4.2 mostra os gráficos de Guinier em função do tempo nas temperaturas de 25°C , 43°C e 60°C , com a função de interferência fraca entre o espalhamento dos domínios ricos em sílica, de acordo com a equação (4.3). Os parâmetros $I(0)$, R_g , d e η foram determinados em função do tempo para todas as temperaturas estudadas, usando um método não linear de ajuste por mínimos quadrados dos dados experimentais usando a equação (4.3) na região de Guinier. A figura 4.3 mostra a evolução dos parâmetros $I(0)$, R_g , d e η

Figura 4.2 – Os pontos (o) representam os dados experimentais da evolução do híbrido GPTS-TEOS para diferentes temperaturas. As linhas em vermelho representam o ajuste da lei de Guinier com a função de interferência fraca entre o espalhamento dos domínios ricos em sílica. Os números representam o tempo em minutos.

A figura 4.3 exibe a evolução dos parâmetros obtidos por SAXS em função da evolução temporal nas diferentes temperaturas.

Figura 4.3 - Evolução estrutural dos parâmetros obtidos por SAXS. As linhas vermelhas nas Figs. 4.3A e 4.3B são ajustes das leis de potência $I(0) \propto (t - t_0)^\beta$ e $R_g \propto (t - t_0)^\alpha$ aos dados experimentais; na Fig. 4.3C as linhas foram traçadas apenas para guiar os olhos; e na Fig. 4.3D a linha vermelha representa o valor médio obtido para o invariante Q .

A figura 4.2 mostra que a região de pequenos q 's, onde a lei de Guinier se aplica, se estreita com o tempo de avanço do processo, enquanto que o raio de giração médio dos domínios ricos em sílica cresce. Isso significa que os domínios ricos em sílica crescem no processo (por causa do aumento de R_g médio), possivelmente apresentando maior polidispersividade (por causa do estreitamento da região de Guinier a baixos q 's), e parecem se distanciar uns dos outros (por causa do desaparecimento da interferência fraca do espalhamento entre eles), como seria esperado num processo de agregação a partir de um número fixo de partículas primárias.

As leis cinéticas de crescimento isotérmico dos domínios híbridos orgânico/sílica derivados do GPTS/TEOS foram inspecionadas pela dependência temporal de $I(0)$ e R_g . A evolução isotérmica dos parâmetros $I(0)$ e R_g apresentados nas figuras 4.3A e 4.3B exibiram uma lei de potência em função do tempo t , que podem ser descritas pelas funções $I(0) = B(t - t_0)^\beta$ e $R_g = A(t - t_0)^\alpha$. Na tabela I estão representados os dos parâmetros B , β , A , α , e t_0 obtidos para cada temperatura estudada.

Tabela I – Evolução temporal dos parâmetros $I(0)$ e R_g em função da temperatura.

T ($^{\circ}\text{C}$)	B ($\text{int} \times \text{min}^{-\beta}$)	β	t_0 (min) [$I(0)$]	A ($\text{nm} \times \text{min}^{-\alpha}$)	α	t_0 (min) (R_g)
25°C	0,032 (1)	0,432 (7)	-5,0 (7)	0,626 (7)	0,240 (2)	-4,4 (3)
43°C	0,056 (2)	0,446 (6)	-0,7 (3)	0,87 (2)	0,253 (5)	-0,2 (3)
60°C	0,101 (4)	0,452 (9)	+0,8 (3)	1,26 (4)	0,248 (6)	+1,5 (3)

O parâmetro t_0 foi interpretado como certo deslocamento na escala de tempo necessária para incorporar condições iniciais fora de controle, como eventuais transformações associadas pela rápida adição da base ou da elevação da temperatura, que poderiam influenciar o processo de agregação em condições mais próximas ao equilíbrio. Os expoentes β e α obtidos são praticamente constantes com a temperatura enquanto que os fatores B e A são funções muito fortes da temperatura, dentro do intervalo estudado.

O valor médio do parâmetro α na lei de potência $R_g = A(t - t_0)^\alpha$ no intervalo de temperatura estudado foi de aproximadamente $0,247 \pm 0,005$. Esse valor de aproximadamente 0.25 no expoente para o crescimento radial dos domínios ricos em sílica no sistema GPTS-TEOS é menor do que aquele frequentemente observado no crescimento radial dos domínios ricos em sílica no sistema TEOS puro [53,54,55]. O valor $\alpha \sim 0,25$ é também considerado muito pequeno para suportar inequivocamente a afirmação de que o processo é controlado por

um mecanismo de agregação de clusters limitado por difusão (DLCA) [1,64]. O aumento do parâmetro A com a temperatura indica que o crescimento radial dos domínios ricos em sílica é ativado termicamente.

O parâmetro β na lei de potência $I(0) = B(t - t_0)^\beta$ é praticamente independente da temperatura, conforme salientado, com valor médio de $0,433 \pm 0,008$ dentro do intervalo estudado, enquanto que o parâmetro B aumenta fortemente com a temperatura, e representa a velocidade global do processo de transformação que está contida na evolução de $I(0)$. Antes de efetivamente associarmos a evolução do processo de agregação à evolução do parâmetro $I(0)$, permita-nos considerar a propriedade integrada da intensidade sobre o espaço recíproco q , o invariante Q , definido pela equação (2.18) na seção de antecedentes teóricos para um sistema de duas fases, que repetimos aqui para clareza e facilidade [61]:

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2 \pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi)V, \quad (4.4)$$

Os valores do invariante Q foram obtidos em função do tempo de agregação em todas as temperaturas estudadas, e resultaram num valor essencialmente constante, independente do tempo e temperatura, conforme mostra a figura 4.3D. A constância dos valores de Q significa que as frações em volume ϕ e $(\phi-1)$ das fases (partículas ricas em sílica e matriz na qual elas se dispersam) permanecem constantes durante o processo, como num processo de agregação de partículas a partir de um número fixo delas [49]. Provavelmente essas partículas primárias já estão formadas mesmo na fase sol (antes da adição da base NH_4OH para acelerar o processo de agregação), como resultado de algum grau de policondensação concomitante com o processo de hidrólise, dando origem a pequenos domínios ricos em sílica. Essa possibilidade foi confirmada experimentalmente porque a lei de Guinier se ajusta muito bem ao espalhamento produzido por uma amostra do sol original (sem a adição da base NH_4OH), dentro de praticamente o intervalo inteiro de q medido experimentalmente, com um único valor de raio de giração $R_{g(\text{sol})} = 0,62$ nm, compatível com o espalhamento de um sistema de partículas muito homogêneo em tamanhos. Então, a evolução estrutural associada às curvas da figura 4.1 é compatível com um processo de agregação a partir de um número fixo de partículas primárias, com eventual agregação entre os clusters, de forma que estes crescem em tamanho enquanto o número deles diminui.

A figura 4.3C mostra que a distância d entre as partículas ricas em sílica (resultado do modelo de interação fraca entre o espalhamento das partículas) aumenta com o tempo,

enquanto o raio de giração R_g dos clusters também aumenta. O valor do fator de empacotamento η é realmente muito pequeno (da ordem de 0,1), compatível com a hipótese de fracas correlações entre as partículas. O aumento da distância d é também compatível com um processo de agregação a partir de um número fixo de partículas, no qual o crescimento de clusters ocorre por agregação de partículas primárias ou por agregação cluster-cluster, de forma que o número de clusters (ou de partículas primárias não agregadas) por unidade de volume da amostra diminui com o tempo, aumentando naturalmente d e diminuindo a interferência entre o espalhamento pelos domínios ricos em sílica. O processo de agregação cluster-cluster ocorre porque a proporção TEOS-GPTS = 2 usada no presente estudo apresenta muitos ligantes SiOH favorecendo a agregação do tipo cluster-cluster.

A partir do valor da intensidade extrapolada para $q = 0 \rightarrow I(0)$ é possível determinar o valor médio do chamado volume de correlação V_c associado aos domínios ricos em sílica em agregação, que pode conter informações adicionais sobre o mecanismo de formação e estrutura dos agregados. A intensidade de espalhamento por um sistema de duas fases, ocupando as frações ϕ e $(\phi-1)$ do volume V da amostra, é dada por [43]

$$I(q) = V\phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) (\sin qr / qr) dr , \quad (4.5)$$

onde $\gamma(r)$ é a função de correlação da estrutura. O volume de correlação V_c dessa estrutura é definido pelo cálculo da equação (4.5) em $q = 0$, que resulta em

$$I(0) = V\phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2 V_c , \quad (4.6)$$

onde

$$V_c = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (4.7)$$

Dividindo a equação 4.6 pelo o invariante Q (equação 4.4), obtemos finalmente [43,52]:

$$V_c = 2\pi^2 I(0)/Q \quad (4.8)$$

A equação (4.8) mostra que o volume de correlação V_c é simplesmente proporcional a $I(0)$, no caso de constância do invariante Q , como é o caso do presente estudo de agregação. É possível mostrar também que se os clusters estão diluídos na matriz ($\phi \rightarrow 0$), como no caso do presente estudo, então V_c é uma medida direta do volume total das partículas primárias que compõem o cluster em formação [53]. Então V_c (portanto $I(0)$) é uma medida da quantidade transformada por agregação. Num sistema polidisperso, o valor médio de V_c obtido a partir de $I(0)$ é dominado pela contribuição do espalhamento pelos maiores clusters tem peso mais forte dos maiores clusters espalhando.

4.1.2 - Cinética de crescimento de híbridos no sistema GPTS-TEOS

A equação geral que descreve a velocidade de uma dada transformação é frequentemente escrita na forma

$$dc/dt = k f(c), \quad (4.9)$$

onde c é a quantidade transformada em função do tempo t , k é a constante de velocidade, frequentemente dependente da temperatura absoluta T através da equação de Arrhenius $k = k_0 \exp(-E/RT)$, onde k_0 é um pré-fator, E a energia de ativação e R a constante universal dos gases, e $f(c)$ é uma função do modelo cinético. Como $I(0) = B(t - t_0)^\beta$, conforme estabelecido no presente estudo, então $dI(0)/dt = \beta B(t - t_0)^{\beta-1}$, e portanto,

$$dI(0)/dt = \beta B^{1/\beta} [I(0)]^{1-1/\beta}. \quad (4.10)$$

A equação 4.10 representa a equação de velocidade para o crescimento dos clusters no sistema GPTS-TEOS, sendo $k = \beta B^{1/\beta}$ uma verdadeira constante de velocidade do processo e $f(c) = [I(0)]^{1-1/\beta}$ uma verdadeira função do modelo cinético, uma vez que $I(0)$ é uma medida da quantidade transformada c , conforme estabelecido anteriormente.

A figura 4.4 mostra que os valores de $k = \beta B^{1/\beta}$ calculados com os dados da tabela I se ajustam razoavelmente bem à equação de Arrhenius, fornecendo uma energia de ativação $E = (67,7 \pm 1,1)$ kJ/mol para o processo.

Figura 4.4 – Ajuste da equação de Arrhenius com os valores da constante de velocidade $k = \beta B^{1/\beta}$ e também com os valores do inverso do tempo ($1/t^*$) necessário para o sistema atingir um dado grau de transformação.

A energia de ativação também foi considerada com base num modelo mais intuitivo para as constantes de velocidades do processo, adotadas como sendo simplesmente proporcionais ao inverso do tempo t^* , $1/t^*$, necessário para o sistema para atingir o mesmo grau de transformação na temperatura em questão. Esse grau de transformação foi arbitrariamente fixado naquele para o qual a intensidade $I(0)$ atinge o valor igual a 0,5, na

escala arbitrária da figura 4.3A, e os valores de $1/t^*$ correspondentes em cada temperatura foram determinados. A figura 4.4 mostra que os valores de $1/t^*$ se ajustam igualmente bem à equação de Arrhenius, fornecendo uma energia de ativação $E = (63,7 \pm 1,8)$ kJ/mol para o processo, que está em boa concordância com o valor obtido a partir dos valores da constante de velocidade k .

Em sistemas preparados a partir de TEOS puro, a energia de ativação para o crescimento de clusters ricos em sílica apresenta uma faixa larga de valores, entre 36 kJ/mol e 96 kJ/mol, dependendo do catalisador, quantidade de água, e outras condições para a hidrólise [57]. Particularmente, para sistemas derivados do TEOS puro, foram reportados valores tão pequenos quanto 19,4 kJ/mol para a energia de ativação do processo de gelificação em pH neutro [57], e valores de 91,7 kJ/mol em processos de agregação com pH = 4,5 [68]. Esses relatos sugerem que a energia de ativação do processo de agregação em sistemas derivados de TEOS puro diminui com o aumento do pH. A interpolação linear para estimar a energia de ativação em pH = 6,5, feita entre esses dois valores do sistema TEOS puro, dá um valor de aproximadamente 34 kJ/mol, que é menor do que o valor de 67,7 kJ/mol obtido para o presente estudo do sistema GPTS-TEOS em pH 6,5. Então a energia de ativação do processo de agregação aumenta com a adição de GPTS ao TEOS com relação ao sistema derivado do TEOS puro. É difícil associar o valor da energia de ativação obtido para o presente sistema com um mecanismo particular de transformação, uma vez que o processo pode depender de vários fatores como a velocidade de condensação, difusão entre os clusters e possivelmente forças hidrodinâmicas [1].

4.1.3 - Estrutura e propriedades dinâmicas de escala.

Sistemas que apresentam estrutura fractal de massa com dimensão fractal D e tamanho de correlação ξ podem exibir propriedades dinâmicas de escala [49,59]. As seguintes propriedades dinâmicas de escala são observadas em tais sistemas: (i) a intensidade de SAXS em função do tempo t , num determinado valor de q , $I(q,t)$, satisfaz as condições para compor uma função independente do tempo dada por $F(q\xi) = I(q,t)\xi^{-D}/Q$; (ii) a distância de correlação ξ exibe um comportamento de lei de potência em t dada por $\xi \propto t^\alpha$, onde o expoente α depende do mecanismo de agregação; (iii) o máximo na intensidade de SAXS, normalmente aparecendo numa posição $q_{\max} \propto \xi^{-1}$, $I(q_{\max},t)$, exibe uma dependência do tempo dada por $I(q_{\max},t) \propto t^\beta$, onde $\beta/\alpha = D$.

No presente sistema GPTS-TEOS, o tnue mximo observado na intensidade na regio de Guinier para os primeiros estgios de agregao foram atribudos a correlaes fracas entre o espalhamento das partculas, ento d (a distncia mdia de interferncia) no representa a distncia de correlao principal para o espalhamento dos clusters. O tamanho de correlao associado aos clusters ξ , para um sistema de duas fases dado por $(1/\xi) = (1/l_\phi) + (1/l_{1-\phi})$, onde l_ϕ e $l_{1-\phi}$ so os tamanhos mdios das fases com frao de volume ϕ e $(1-\phi)$, respectivamente, ou, equivalentemente, $\xi = (1-\phi)l_\phi = \phi l_{1-\phi}$. No presente sistema GPTS-TEOS, a frao de volume ϕ das partculas na amostra muito pequena ($\phi \rightarrow 0$, sistema diludo), de maneira que a distncia de correlao dos clusters $\xi \cong l_\phi$, e pode ser associado ao raio de girao R_g dos clusters, de forma que $\xi \propto R_g$.

Ento, as propriedades dinmicas de escala do presente estudo foram inspecionadas adotando-se (i) o raio de girao R_g como a distncia de correlao ξ da estrutura fractal e (ii) a intensidade espalhada em $q = R_g^{-1}$ em funo do tempo t , $I(R_g^{-1}, t)$, como a candidata a obedecer a lei de potencia em t , $I(R_g^{-1}, t) \propto t^\beta$. A posio $q = R_g^{-1}$ pertence ao intervalo onde a lei de Guinier vlida de modo que $I(R_g^{-1}, t) = I(0, t)\exp(-1/3)$, pela equao 4.1, ou simplesmente $I(R_g^{-1}, t) \propto I(0)$ em cada instante t . Como experimentalmente observou-se que $I(0) \propto (t-t_0)^\beta$ (figura 3A), segue diretamente que $I(R_g^{-1}, t) \propto (t-t_0)^\beta$, em concordncia com a condio $I(q_{\max}, t) \propto t^\beta$ para existncia de propriedades dinmicas de escala. Tambm se observou que $R_g \propto (t-t_0)^\alpha$ (figura 3B), em concordncia com a condio $\xi \propto t^\alpha$ para as propriedades dinmicas de escala. Das relaoes experimentais $I(R_g^{-1}, t) \propto (t-t_0)^\beta$ e $R_g \propto (t-t_0)^\alpha$, segue imediatamente que $I(R_g^{-1}, t) \propto R_g^{\beta/\alpha}$, ou que $I(0) \propto R_g^{\beta/\alpha}$, sugerindo que o sistema GPTS-TEOS exibe propriedades dinmicas de escala com $D = \beta/\alpha$, tal que $I(0) \propto R_g^D$. Da tabela I temos experimentalmente que $\alpha = 0,247 \pm 0,005$ e $\beta = 0,443 \pm 0,008$, resultando que a dimenso dada por: $D = \beta/\alpha = 1,79 \pm 0,07$.

As propriedades dinmicas de escala foram ento estudadas diretamente atravs da inspeo da dependncia da intensidade $I(0)$ com o raio de girao mdio R_g , medidos experimentalmente. A figura 4.5 mostra o grfico de $I(0)$ em funo de R_g , utilizando os dados experimentais obtidos em funo do tempo em todas as temperaturas estudadas.

Figura 4.5 – Gráfico de $I(0)$ em função de R_g medidos experimentalmente em função do tempo para todas as temperaturas estudadas. A linha reta representa o ajuste linear da lei de potência $I(0) \propto R_g^D$ aos dados experimentais.

Os dados experimentais da figura 4.5 são bem ajustados por uma lei de potência dada por $I(0) \propto R_g^D$, rendendo um valor $D = 1,71 \pm 0,01$ para a dimensão fractal da estrutura, em boa concordância com o valor $\beta/\alpha = 1,79 \pm 0,07$ obtido a partir do estudo cinético. Uma vez que $I(0) \propto V_c$, de acordo com a equação (4.8) com Q constante, então segue diretamente que

$$V_c \propto R_g^D, \quad (4.11)$$

de forma que V_c (o volume de correlação dos clusters porque $\phi \rightarrow 0$) se comporta como um fractal de volume [52]. A lei de potência estabelecida pela equação 4.11 significa que a massa M dos clusters escala também [52] com uma lei de potência com R_g do tipo $M \propto R_g^D$, fornecendo informações da geometria dos agregados e do mecanismo de agregação [48]. Para uma estrutura fractal de massa, D assume valores dentro do intervalo $1 < D < 3$.

As reações de polimerização de alcoxisilanos podem resultar em uma grande variedade de estruturas, dependendo dos grupos funcionais ligados aos alcóxidos e das condições de reação. Híbridos resultantes da mistura de GPTS-TEOS apresentam microheterogeneidades estruturais resultantes das interações entre os polysilsesquioxanes e os domínios ricos em sílica, que acabam afetando a estrutura interna, como tamanho e distribuição desses domínios em solução. O valor $D \cong 1,7$ do presente estudo é próximo da dimensão fractal $D = 5/3$ esperada para macromoléculas em condições de bom solvente, em solução diluída ou semi-diluída, onde as interações entre os segmentos do polímero e as moléculas do solvente são energeticamente favoráveis, causando expansão do enovelado polimérico [60]. O valor de D em torno de 1,7 é também compatível com a dimensão fractal de objetos que crescem por mecanismo de agregação de clusters limitado por difusão (DLCA) [1,48]. Entretanto, a lei de evolução cinética $R_g \propto (t-t_0)^\alpha$ com $\alpha \approx 0,25$ não é suficientemente rápida para assegurar inequivocamente um mecanismo de agregação de clusters limitado por difusão (DLCA) [56]. A interação com o solvente, sendo energeticamente favorável (condições de bom solvente), permitiria que seções orgânicas dos clusters pudessem se expandir, acarretando numa diminuição do valor de D , com relação ao valor $D \cong 2,1$ comumente encontrados nos géis provenientes do TEOS puro [53, 54]. Nesse sentido, essas estruturas mais abertas, também relacionadas com efeitos do grupo epóxi no crescimento dos clusters, podem mascarar a ação possível de um mecanismo de agregação de clusters limitados por reação, para o qual um valor maior de D ($D \cong 2,1$) é esperado [1]. Em resumo, possivelmente o processo de agregação possa depender de uma maneira complexa das taxas de condensação, difusão dos clusters, e mesmo de forças hidrodinâmicas.

Finalmente, gostaríamos de discutir as possibilidades da função experimentalmente medida $I(q,t)$ preencher as condições de compor uma função universal independente do tempo $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$, característica de um sistema com propriedades dinâmicas de escala. A intensidade $I(q)$ na região de altos q 's é o resultado do espalhamento independente das partículas primárias e, portanto, não se espera que guarde as propriedades dinâmicas de escala naquela região. Entretanto na região de pequenos e intermediários q 's, a intensidade é resultado do espalhamento dos clusters (com dimensão fractal D constante e tamanho R_g crescente com o tempo t) e deve ter dependência explícita de D e R_g , o que faz de $I(q,t)$ candidata natural a compor a função universal $F(qR_g)$ nesta região.

A figura 4.6 mostra a função $F(qR_g)$ em função de qR_g , construída a partir dos dados experimentais de $I(q,t)$, R_g , e D , tal que $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$. Todas as curvas coincidem razoavelmente bem dentro de um domínio da escala qR_g ; este domínio aumenta de extensão na direção crescente da escala qR_g , à medida que os clusters aumentam de tamanho com o tempo. A diminuição progressiva do domínio de universalidade da função $F(qR_g)$ com a diminuição do tamanho R_g do cluster foi atribuída ao valor finito do tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura. A figura 4.6 também traz uma ilustração esquemática associando o tamanho do cluster com o tamanho do domínio da universalidade de função $F(qR_g)$, mostrando que clusters de pequeno tamanho apresentam estreito domínio de propriedades dinâmicas de escala, todos limitados pelo tamanho da partícula primária que compõe o fractal.

Figura 4.6 - Gráfico da função $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$ em função de qR_g calculada com os dados experimentais $I(q,t)$, R_g e $D = 1,71$, para vários instantes nas temperaturas estudadas.

Para compreender melhor o significado da função universal $F(qR_g)$ e porque o domínio de sua universalidade diminui com a diminuição do raio de giração R_g , podemos imaginar que a função $I(q,t)$ produzida por uma estrutura fractal pode ser escrita como:

$$I(q,t) = I(0)G(qR_g), \quad (4.12)$$

onde $G(qR_g)$ representa uma função que descreve bem o regime fractal, naturalmente limitada na região de pequenos valores de qR_g , por uma lei de Guinier, por exemplo, de forma que $I(0)$ e R_g são dependentes do tempo. A função $G(qR_g)$ pode ser, por exemplo, uma função como a de Teixeira [52] ou como a de Beaucage [43] (equação 2.35), que descrevem bem o decaimento em lei de potência do tipo $I(q) \sim q^{-D}$ na região intermediária de q , e igualmente bem o corte da lei de potência na região de pequenos q 's (em $q < \sim R_g^{-1}$) usando a Lei de Guinier, ou ainda $G(qR_g)$ pode mesmo ser uma entre as funções compiladas por Burchard [61] como fator de espalhamento de policondensados lineares ou ramificados em solução. Em todos os casos, a universalidade da função $G(qR_g)$ é limitada a altos q 's pelo tamanho finito da partícula primária que forma a estrutura.

Introduzindo o invariante Q (equação 4.4) na equação 4.12 obtém-se

$$I(q,t)/Q = [I(0)/Q]G(qR_g) \quad (4.13)$$

Tendo em mente que $I(0)/Q = V_c/2\pi^2$ (equação 4.7) e $V_c = \gamma R_g^D$ (equação 4.11), sendo γ uma constante, concluímos que

$$I(q,t)R_g^{-D}/Q = (\gamma/2\pi^2)G(qR_g) = F(qR_g) \quad (4.14)$$

A equação 4.14 fornece uma compreensão melhor da universalidade da função $F(qR_g)$ e o motivo pelo qual seu domínio fica limitada pelo tamanho finito da partícula primária que forma a estrutura, inerente a formas analíticas possíveis para $G(qR_g)$ que não contemplam uma transição para o espalhamento exclusivo das partículas a altos q 's.

4.2 - Evolução Estrutural do Sistema GPTS-APTS

A figura 4.7 mostra a evolução da intensidade de SAXS da mistura de APTS/GPTS em temperatura ambiente, cobrindo estágios que vão desde o espalhamento produzido separadamente pelos sóis hidrolisados de GPTS e APTS, até estágios bem além do ponto de gelificação das misturas dos sóis hidrolisados de GPTS e APTS.

O sol de GPTS apresenta estrutura bem homogênea e produz intensidade de SAXS muito pequena e praticamente constante na região de baixo ângulo. O sol de APTS tem heterogeneidades estruturais mais significantes e produz intensidade de SAXS cerca de duas vezes maior que a do sol de GPTS, além apresentar claramente um máximo na intensidade de SAXS em torno de $q \cong 2,70 \text{ nm}^{-1}$. A figura 4.8 mostra detalhes do espalhamento pelo sol de APTS separadamente para uma análise mais detalhada.

Figura 4.7 - (A) Evolução da intensidade de SAXS para o processo de agregação do sistema GPTS-APTS. (B) Ajuste (vermelho) da equação de Beaucage para domínios fractais aos dados experimentais de SAXS (pontos); as curvas foram deslocadas verticalmente para melhor clareza. Os números representam os tempos em minutos.

O aparecimento de um máximo na intensidade de SAXS geralmente está associado com a interferência gerada entre pelos motivos espalhadores do sistema, como em processos de separação de fase ou em sistemas fortemente correlacionados compostos por partículas compactadas. Entretanto a hidrólise do APTS produz monômeros de aminopropylsilanetriol de fórmula geral $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_3$ e já nos primeiros estágios de policondensação dímeros de fórmula geral $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Si}(\text{OH})_2\text{-(CH}_2)_3\text{NH}_2$ [48]. Além disso, o processo de policondensação pode produzir várias espécies complexas como o aminopropylpolysiloxanols de fórmula geral $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})\text{-O-Si}(\text{OH})\text{-(CH}_2)_3\text{NH}_2]_n(\text{OH})_2$. Essas espécies em solução têm tendência natural de sofrerem separação de fase ou de crescimento de partículas quando as forças estabilizantes da solução são eventualmente perturbadas, disparando um processo de separação de fase.

Figura 4.8. Detalhamento do gráfico da intensidade de SAXS para o sol de APTS.

A ideia de que o crescimento de partículas ricas em sílica provenientes das reações de policondensação possa estar relacionado com o máximo da curva de SAXS do sol de APTS não é sustentável neste caso, uma vez que para produzir um pico de interferência como aquele mostrado na figura 4.8, as partículas precisariam estar bem compactadas, o que não ocorre no presente sistema diluído de partículas em solução ($\phi \rightarrow 0$). Uma alternativa é considerar a possibilidade de ocorrência de uma pré-separação de fase, onde pequenas regiões ricas em sílica são formadas e conseqüentemente separadas por uma grande quantidade de solvente, formando uma estrutura possivelmente como aquela esquematizada na figura 4.9. A tendência

para uma separação de fase poderia vir como resultado de reações de condensações, provavelmente já iniciadas na fase sol, ou mesmo de interações com o solvente do efeito surfactante que tem vários grupos funcionais das espécies de sílica formadas no sistema [49,56]. A figura 4.9 é um tanto parecida com a estrutura inferida por TEM numa matriz formada a partir da hidrólise de APTS usado como agente de agregação de partículas coloidais de sílica [49].

Figura 4.9 - Uma possível pré disposição para ocorrência de separação de fase formando regiões não muito espessas ricas em sílica (concentração de pontos), separadas por grandes volumes de solvente com raio de giração R_{gs} e distância média d entre eles.

No modelo da figura 4.9, o solvente ocupa a maior parte do volume da amostra, como requer o caráter diluído do sol de APTS e pelo princípio de Babinet, o espalhamento desse sistema pode ser equivalentemente descrito como aquele produzido por um sistema de “partículas” compactadas (o solvente) com raio de giração R_{gs} , separadas em média por uma distância d , que pode ser escrito como [56]

$$I(q) = I(0)\exp(-R_{gs}^2 q^2/3)/[1 + \eta\Phi(qd)] , \quad (4.15)$$

onde $\Phi(qd) = 3[\sin(qd) - qd \cos(qd)]/(qd)^3$ é um termo para levar em conta a interferência (relativamente forte) entre o espalhamento das “partículas” (solvente) de raio de giração R_{gs} , separadas em média pela distância d e o fator de empacotamento η [56].

A figura 4.8 mostra que a equação 4.15 se ajusta muito bem aos dados experimentais fornecendo os seguintes parâmetros: $R_{gs} = 0,471 (3) \text{ nm}$, $d = 1,56 (1) \text{ nm}$, $\eta = 1,47 (2)$, e $I(0) = 0,0164 (1)$.

Quando os sols de GPTS e APTS são misturados, a estrutura presente inicialmente no sol de APTS, responsável pelo espalhamento da figura 4.8 e esquematizada na figura 4.9, é rapidamente destruída e um novo processo de crescimento de partículas ricas em sílica se inicia com o prosseguimento das reações de policondensação. A rápida destruição da estrutura inicial do sol de APTS pode ser constatada prontamente, porque a curva de espalhamento obtida 1 minuto após os sóis de GPTS e APTS terem sido misturados (curva 1 minuto na figura 4.7A) é completamente diferente do espalhamento de quaisquer dos sóis (de GPTS ou APTS) precursores, de modo que o espalhamento começa a ter um comportamento compatível com o de um sistema de partículas diluídas dispersas em solução.

As curvas de intensidade de SAXS medidas experimentalmente para o sistema preparado a partir de misturas de GPTS e APTS são mostradas na figura 4.7A em função do tempo de agregação. Em geral, a intensidade de SAXS aumenta com o tempo de agregação e sua evolução é compatível com a formação e crescimento de domínios ricos em sílica em solução. As curvas de SAXS da figura 4.7A exibem um patamar de largo domínio dentro da região de pequenos ângulos, compatível com a lei de Guinier. A intensidade do patamar aumenta com o tempo de agregação, enquanto que o domínio do patamar se estreita e se desloca para o lado de pequenos q 's. Para longos tempos de agregação, as curvas de intensidade de SAXS passam a apresentar uma dependência em forma de lei de potência em q , do tipo $I(q) \propto q^{-D}$, na região de altos q 's, com valores de D entre 1 e 3, compatível com a formação de clusters com estrutura fractal de massa. Um modelo simples proposto por Beaucage [47], que utiliza apenas dois parâmetros independentes (R_g e D), além de $I(0)$, discutido na seção de antecedentes teóricos de SAXS e enfatizado aqui para facilitar, foi adotado para descrever a evolução estrutural em função do tempo do espalhamento independente dos clusters no presente sistema, e que pode ser escrito como

$$I(q) = I(0) \{ \exp(-R_g^2 q^2 / 3) + [D \Gamma(D/2) / R_g^D] [(1/q) [\text{erf}(q R_g / 6^{1/2})]^3]^D \} \quad (4.16)$$

onde $I(0)$ é a intensidade extrapolada para $q = 0$, R_g o raio de giração dos clusters com dimensão fractal D , e $\Gamma(x)$ a função gama do argumento $x=D/2$. A vantagem de descrever objetos como fractais, mesmo que eles obedeçam a lei de potência apenas num range limitado

de q , está associada com o fato de que a lei de potência descreve geometrias muitas vezes complexas, usando linguagem e simbolismo simples próprios para geometrias mal definidas [47].

A figura 4.7B mostra o bom ajuste da equação 4.15 aos dados experimentais ao longo de todo o intervalo de tempo estudado durante a evolução estrutural dos domínios ricos em sílica formados no sistema GPTS/APTS. A figura 4.10 mostra a evolução dos parâmetros $I(0)$, R_g e D em função do tempo. Antes de entrarmos na discussão da evolução desses parâmetros em função do tempo, permita-nos reforçar alguns aspectos básicos de SAXS.

A intensidade de SAXS para um sistema de duas fases com duas densidades eletrônicas, preenchendo as frações de volume ϕ e $(1-\phi)$ da amostra, é dada por [6]:

$$I(q) = \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \gamma(r) (\sin qr / qr) dr, \quad (4.17)$$

onde $\Delta\rho$, $\gamma(r)$ e os outros parâmetros foram definidos anteriormente. A equação 4.17 calculada em $q = 0$ fornece $I(0) = \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V V_c$, o que define o volume de correlação V_c da estrutura de forma que $V_c = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \gamma(r) dr$. Conforme argumentado anteriormente, no caso de um sistema diluído ($\phi \rightarrow 0$), como no presente caso do sistema GPTS/APTS, V_c está associado ao volume médio do cluster e representa o volume total de todas as partículas primárias que compõem o cluster [27].

Figura 4.10. Evolução em função do tempo dos parâmetros estruturais obtidos por SAXS para o sistema APTS-GPTS.

O invariante Q foi definido pela equação (2.18) e representa uma medida da flutuação média da densidade eletrônica $\phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2$ do sistema, tal que $Q = 2\pi^2\phi(1-\phi)V$. A figura 4.10 mostra a evolução em função do tempo do invariante Q para o sistema GPTS-APTS, junto com os parâmetros $I(0)$, R_g e D obtidos anteriormente pela equação 4.15. O invariante Q

aumenta com o tempo até cerca de 10 min depois de preparada a mistura dos sols de APTS e GPTS e, a partir desse instante, permanece aproximadamente constante até o instante final de investigação usado no presente estudo. O aumento inicial de Q está associado com o aumento da fração de volume ϕ das partículas ricas em sílica, devido à formação de novas partículas primárias provenientes das reações de condensação. O valor constante do invariante Q a partir desse estágio indica que um processo de agregação a partir de um número fixo de partículas primárias se estabelece daí adiante. Na figura 4.10, nota-se também que o raio de giração R_g começa a aumentar praticamente no mesmo tempo em que o invariante Q começa a ficar constante, corroborando a ideia de crescimento de clusters por agregação, quer por incorporação de partículas primárias ou por agregação cluster-cluster, porém sempre a partir de um número total fixo de partículas primárias que compõem o sistema.

A figura 4.10 mostra que o expoente D da função de Beaucage [equação (4.16)] ajustada aos dados experimentais de intensidade é praticamente igual a 3, enquanto o raio de giração R_g dos domínios ricos em sílica permanece praticamente constante ($\sim 0,37$ nm), durante o período inicial no qual o invariante Q cresce. O parâmetro $D = 3$ significa que as partículas primárias formadas nos estágios iniciais do processo tem estrutura compacta não fractal. O extenso domínio em q observado para a lei Guinier (primeiro termo da função de Beaucage, equação 4.16) neste estágio inicial do processo sugere que as partículas primárias formadas apresentam pequena polidispersividade em tamanhos.

O aparecimento dos primeiros clusters por agregação das partículas causa naturalmente o aumento do raio de giração R_g e diminuição abrupta do expoente D (figura 4.10), porque as estruturas formadas pela agregação das partículas, e mesmo por agregação cluster-cluster, são naturalmente mais abertas e menos massivas, em analogia com estruturas que são fractal de massa. Entretanto, neste estágio inicial de crescimento dos clusters pode não estar definida inequivocamente a dimensão fractal de massa (D) dos clusters, uma vez que o tamanho (R_g) dos primeiros clusters formados é pequeno, além do que, o espalhamento produzido por esse sistema seria o de um sistema polidisperso, composto por uma população de partículas primárias ($R_g \sim 0,37$ nm e $D = 3$) e clusters em crescimento (R_g aumentando e D a determinar).

Com o avanço do processo de agregação, as partículas primárias vão se incorporando à estrutura dos clusters, aumentando o raio de giração R_g dos clusters (figura 4.10) com consequente diminuição da população de partículas primárias livres na amostra. Dessa forma, o espalhamento médio medido se aproxima daquele produzido por um cluster, de tamanho médio R_g e dimensão fractal D , espalhando independentemente. Nessas condições, o valor

medido para o expoente D através da equação 4.16 se aproxima do valor real da dimensão fractal de massa dos clusters. A figura 4.10 mostra que o valor de D diminui até atingir um valor mínimo (cerca de 1,22) em torno de 28 min após o início do processo, dentro de período no qual o raio de giração R_g dos clusters cresce seguindo uma lei de potência em t dada por $R_g \propto t^{0,50}$ (figura 4.10). O valor mínimo $D = 1,22$ encontrado para a dimensão fractal dos clusters é compatível uma estrutura fractal bastante aberta. Curiosamente, o tempo de aproximadamente 28 min para que D atinja o valor mínimo de 1,22 coincide muito bem com o tempo de gelificação, medido paralelamente aos experimentos de SAXS para esse sistema. A partir desse ponto de mínimo, a dimensão fractal volta a aumentar lentamente até atingir um valor de $D \cong 1,57$, dentro do intervalo de tempo investigado, enquanto que o raio de giração passa a ter um crescimento numa lei de potência mais lenta em t dada por $R_g \propto t^{0,38}$ (figura 4.10). O aumento da dimensão D do fractal de massa está associado com a compactação dos clusters da estrutura fractal, provavelmente pelo efeito de sinérese no interior desses clusters, diminuindo um pouco a velocidade de crescimento dos clusters, através da diminuição do expoente da lei de potência $R_g \propto t^\alpha$ para o crescimento final dos clusters.

Os valores típicos de D encontrados no presente sistema são menores do que aqueles normalmente esperados para o crescimento de objetos por um mecanismo de agregação limitado por difusão (DLCA) [1]. Entretanto, a lei cinética de crescimento $R_g \propto t^\alpha$ apresenta valores de α entre 0,38 e 0,50, que são compatíveis com um mecanismo DLCA [56]. Por outro lado, os valores de D esperados para um mecanismo de agregação de clusters limitados por reação (RLCA) são ainda maiores do que aqueles esperados para um mecanismo DLCA. O valor de $D = 1,54$ obtido ao final do intervalo de tempo investigado no presente estudo é próximo do valor $5/3$, esperado para macromoléculas em condições de bom solvente em solução diluída ou semidiluída [60]. A interação com o solvente (nas condições de bom solvente) é energeticamente favorável para algumas espécies solúveis formadas a partir dos precursores trialcóxidos, de modo que seções dos clusters híbridos tendem a se expandir, causando diminuição adicional na dimensão fractal do cluster.

A evolução das propriedades fractais de massa dos domínios ricos em sílica (clusters) pode ser estudada alternativamente por SAXS a partir do volume de correlação V_c dos clusters, determinado experimentalmente a partir de $I(0)$ e Q , através da seguinte equação, já abordado em seções anteriores,

$$V_c = 2\pi^2 I(0) / Q . \quad (4.18)$$

Para objetos fractais com dimensão D é esperado que o volume de correlação V_c obedeça uma lei de potência com o raio de giração R_g do tipo $V_c \propto R_g^D$, com D entre 1 e 3. Isso significa que V_c é sempre menor do que o seu equivalente proporcional a R_g^3 , que seria ocupado pelo cluster no espaço tridimensional euclidiano, e corresponde ao volume somado de todas as partículas primárias (n_{pc}) que compõem o cluster, como se elas estivessem reunidas formando um objeto homogêneo com dimensionalidade 3 [65]. Desse modo, o volume de correlação V_c pode ser escrito na forma

$$V_c = n_{pc} v_0 \quad (4.19)$$

onde v_0 é o volume de uma partícula primária que compõe o cluster.

A figura 4.11 mostra o gráfico de V_c em função de R_g^D . Os resultados são compatíveis com a interpretação apresentada anteriormente com base no comportamento de D e R_g . Nos primeiros estágios, a população de partículas primárias com características não fractais ($D = 3$) é dominante, logo $V_c \propto R_g^3$. Com o surgimento de clusters como resultado do processo de agregação, o raio de giração médio R_g começa a crescer e o expoente D diminui abruptamente, indicando a formação de estruturas mais abertas, entretanto, a população de partículas primárias não agregadas nesse estágio é grande o suficiente para não permitir uma estimativa real da dimensão fractal D dos clusters em crescimento, nem da observação da lei de potência $V_c \propto R_g^D$, conforme sugere a figura 4.11 nesse estágio intermediário. Com o aumento da população de clusters e diminuição da população de partículas primárias livres, o valor do expoente D começa a se aproximar do valor verdadeiro da dimensão fractal dos clusters, tal que, nos estágios mais avançados, a população de clusters é dominante e a relação $V_c \propto R_g^D$ torna-se válida (figura 4.11), em concordância com as características de estrutura fractal de massa para os clusters híbridos orgânico/sílica formados no presente sistema.

Figura 4.11 - Comportamento do volume de correlação V_c dos híbridos derivados de APTS/GPTS no intervalo de variação do raio de giração, mostrando a transição de minúsculas partículas primárias homogêneas ($V_c \propto R_g^3$) até formação de domínios com características de fractal de massa ($V_c \propto R_g^D$).

O número de partículas primárias n_{pc} que compõem o cluster com estrutura fractal de massa, com dimensão fractal D e raio de giração R_g , pode ser obtido a partir da equação 4.19, com a condição experimental $V_c \propto R_g^D$ estabelecida, resultando [61]:

$$n_{pc} \propto (R_g / r_{g0})^D, \quad (4.20)$$

onde r_{g0} é o raio de giração das partículas primárias, usado como critério de tamanho para normalização de R_g . O valor de $r_{g0} = 0,372 \text{ nm}$ foi medido nos primeiros instantes do presente processo (curva de SAXS com 1 min mostrada na figura 4.7) e foi adotado como sendo o raio de giração das partículas primárias, utilizado na equação 4.19 para gerar os dados de $(R_g/r_{g0})^D$

mostrados na figura 4.12. O número de clusters N_{clusters} dentro do volume V irradiado da amostra foi investigado através da relação

$$N_{\text{clusters}} \propto Q/V_c, \quad (4.20)$$

uma vez que $Q \propto \phi(1-\phi)V \cong \phi V$ (para o presente sistema diluído onde a fração de volume das partículas $\phi \rightarrow 0$) e, portanto, $Q \propto \phi V$ ou $Q \propto n_{\text{pT}}V_0$, porque $\phi V = n_{\text{pT}}V_0$, onde n_{pT} é o número total de partículas primárias de volume v_0 dentro do volume V irradiado da amostra. Então, da relação $Q \propto n_{\text{pT}}V_0$ e da equação $V_c = n_{\text{pc}}v_0$ (equação 4.19), segue diretamente que $Q/V_c \propto n_{\text{pT}}/n_{\text{pc}} = N_{\text{clusters}}$, em concordância com a equação 4.20.

A evolução em função do tempo do número de clusters N_{clusters} (expresso em termos relativos proporcionais a Q/V_c) e do número de partículas por cluster n_{pc} (expresso em termos relativos proporcionais a $(R_g/r_{g0})^D$), em conexão com o raio de giração R_g dos clusters, é mostrada na figura 4.12.

Figura 4.12 - Evolução em função do tempo do número de clusters fractais formados por agregação no sistema APTS/GPTS ($N_{\text{cluster}} \propto Q/V_c$) e do número de partículas primárias por cluster [$n_{\text{pc}} \propto (R_g/r_{g0})^D$], em conexão com o raio de giração R_g dos clusters.

A figura 4.12 mostra que, num curto período inicial do processo, apenas o número total de partículas primárias aumenta na amostra, porque o número de clusters N_{clusters} cresce apenas lentamente neste período, onde os pequenos clusters (não fractais) se confundem as partículas primárias, de modo que R_g permanece constante e n_{pc} provavelmente não fica definido. Com o avanço do processo de agregação, o número de partículas primárias por cluster n_{pc} aumenta de forma correlacionada com o raio de giração R_g dos clusters, enquanto que o número de clusters N_{clusters} no volume irradiado da amostra diminui. Esses resultados suportam um mecanismo de agregação cluster-cluster e, junto com o valor tipicamente muito baixo observado para dimensão fractal de massa dos clusters ($\sim 1,57$), estão a favor de um mecanismo de agregação de clusters controlado por difusão.

5. CONCLUSÕES

A estrutura e a cinética de formação de híbridos orgânico/sílica no sistema GPTS-TEOS foram estudadas “*in situ*” por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) nas temperaturas de 25°C, 43°C e 60°C.

A evolução em função do tempo t das curvas de SAXS é compatível com a formação e crescimento em solução de domínios ricos em sílica (clusters). A constância encontrada para o invariante Q (uma propriedade integrada da intensidade de SAXS) ao longo do todo o processo sugere que os clusters crescem por um mecanismo de agregação a partir de um número fixo de partículas primárias. O crescimento do raio de giração médio R_g dos clusters segue uma lei de potência em t do tipo $R_g = A(t-t_0)^\alpha$, sendo $\alpha = 0,247$ uma constante no intervalo de temperaturas estudado e A uma função forte da temperatura. A intensidade extrapolada $I(0)$ também cresce numa lei de potência em t do tipo $I(0) = B(t-t_0)^\beta$, sendo $\beta = 0,443$ uma constante no intervalo de temperaturas estudado e B uma função forte da temperatura. A energia de ativação para a formação de clusters $\Delta E = 67,7 \pm 1,1$ kJ/mol foi estimada para o processo através da equação de Arrhenius usando as constantes de velocidade $k = \beta B^{1/\beta}$. A intensidade extrapolada $I(0)$ segue também uma lei de potência em R_g dada por $I(0) \propto R_g^D$, com $D = 1,71 \pm 0,01$, em boa concordância com o valor $D = \beta/\alpha = 1,79 \pm 0,07$ que pode ser obtido independentemente do estudo cinético. Isso sugere que os clusters crescem com uma dimensionalidade $D \cong 1,7$, típico de macromoléculas em solução diluídas ou semidiluídas em condições de bom solvente.

A intensidade dinâmica de SAXS $I(q,t)$ satisfaz as condições para obtenção de uma função universal independente do tempo $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$, sugerindo em que o sistema exhibe propriedades dinâmicas de escala, limitada pelo tamanho finito da partícula primária.

A estrutura e cinética de formação de híbridos orgânico/sílica no sistema APTS-GPTS também foram estudadas “*in situ*” por SAXS à temperatura ambiente em função do tempo t , medido a partir do instante em que sóis hidrolisados previamente de GPTS e APTS foram misturados.

Nos primeiros estágios do processo, a população de partículas primárias, com características não fractal ($D = 3$) e raio de giração em torno de 0,37 nm é predominante e cresce em número (mantendo aproximadamente o mesmo tamanho), como resultado de reações de condensação na mistura.

Nos estágios subsequentes, clusters com estrutura fractal de massa e dimensão fractal D começam a crescer em solução, por incorporação de partículas primárias ou por cluster-cluster agregação. Entretanto, a dimensão fractal D real dos clusters permanece indeterminada nesse estágio inicial de crescimento dos clusters, porque os clusters são ainda muito pequenos e porque o espalhamento produzido é o de um sistema polidisperso, composto por uma população predominante de partículas primárias ($R_g \sim 0,37$ nm e $D = 3$) e clusters, de forma que a determinação do raio de giro médio R_g e da real dimensão fractal D dos clusters ficam prejudicadas.

Com o avanço do processo de agregação, o tamanho dos clusters e o número de partículas por cluster aumentam, diminuindo a população de partículas primárias (não agregadas) na amostra, de forma que o número de clusters efetivamente diminui no volume irradiado da amostra. Nos estágios mais avançados do processo de agregação, a população de clusters é dominante e o volume de correlação V_c dos clusters segue uma lei de potência em R_g do tipo $V_c \propto R_g^D$, compatível com uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal D .

Esse conjunto de resultados, combinado com o fato de se ter encontrado um valor tipicamente muito baixo para dimensão fractal de massa dos clusters ($\sim 1,57$), suportam um mecanismo de agregação de clusters controlado por difusão, para a formação de híbridos inorgânico/sílica no sistema GPTS-APTS.

6. TRABALHOS FUTUROS

Os objetivos para trabalhos futuros são o de estudar a cinética de formação de diversos híbridos de sílica por SAXS, variando parâmetros que podem influenciar na estrutura do produto final como razões molares, pH e temperatura.

Outro objetivo é o de promover a aplicação desses materiais nas áreas de engenharia e de biologia, para a aplicação nas áreas de imobilização biológica e catálises.

Iniciar um projeto para estudar a estrutura final desses materiais promovendo a secagem por diversas formas.

Com o conhecimento sobre a formação de híbridos é possível promover a dopagem desses materiais com polímeros que apresentam propriedades condutoras e fotoluminescentes.

Estudar o colapso dessas estruturas em função do aumento ou diminuição da temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W., **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego : Academic Press, **1990**.
- [2] JONES, R. W. **Fundamental Principles of Sol-Gel Technology**; The Institute of Metals: London, **1990**.
- [3] DENG, T. S.; ZHANG, Q. F.; ZHANG, J. Y.; SHEN, X.; ZHU, K. T.; WU, J. L. **J. Colloid Interf. Sci.**, v.329, p. 292–299, **2009**.
- [4] CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S. **Catal. Today**, v.93–95, p. 293–299, **2005**.
- [5] CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S.; KUSTEDJO, A. T.; QIAO, S. Z. **Microporous Mesoporous Mater.** v.72, p.33–42, **2004**.
- [6] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **J. Am. Chem. Soc.** v.120, p.6024–6036, **1998**.
- [7] ITAGAKI, A.; NAKANISHI, K.; HIRAO, K. **J. Sol Gel Sci. Technol.** v.26, p.153–156, **2004**.
- [9] POSSET, U.; GIGANT, K.; SCHOTTNER, G.; BAIA, L.; Popp, J. **Opt. Mater.** v.26, p.173–179, **2004**.
- [10] JITIANU, A.; GARTNER, M.; ZAHARESCU, M.; CRISTEA, D.; MANEA, E. **Mater. Sci. Eng. C** v. 23, p.301–306, **2004**.
- [11] VERCAEMST, C.; FRIEDRICH, H.; DE JONGH, P. E.; NEIMARK, A. V.; GODERIS, B.; VERPOORT, F.; VAN DER VOORT, P. **J. Phys. Chem. C**, v.113, p. 5556-5562, **2009**.
- [12] SOREK, Y.; REISFELD, R.; WEISS, A. M. **Chem. Phys. Lett.** v. 244, p.371–378, **2004**.
- [13] ROBERTSON, M. A.; RUDKIN, R. A.; PARSONAGE, D.; ATKUNSON, A. **J. Sol-Gel. Sci. Tech.** v. 26, p. 291–295, **2003**.
- [14] LOMBARDO, M. V.; VIDELAB, M.; CALVOC, A.; REQUEJOC, F. G.; SOLER-ILLIAA, G.J.A.A. **J. Hazard. Mater.**, v. 223-224, p.53-62, **2012**.
- [15] KNOWLES, G. P.; GRAHAM, J. V.; DELANEY, S. W.; CHAFFEE, A. L. **Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.** v.49, p.255-256, **2004**.
- [16] RAHIMI, R.; GHOREISHI, S. Z.; DEKAMIN, M. G. **Monatsh. Chem.** v.143, p.1031–1038, **2012**.
- [17] ZHANG, L.; CHEN, B.; PENG, H.; HE, M.; HU, B. **J. Sep. Sci.** v.34, p.2247–2254, **2011**.

- [18] AHENACH, J.; COOL, P.; IMPENS, R. E. N.; VANSANT, E. F. **J. Porous Mater.** v.7, p.475–481, **2000**.
- [19] XU, L.; HE, J. **Langmuir**, v.28, p.7512–7518, **2012**.
- [20] XU, Q. F.; WANG, J. N.; SANDERSON, K. D. **ACS Nano**, v.4, p.2201–2209, **2010**.
- [21] RAMAM, K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C.J., **Chemistry of Materials.**, v.8, p.1682-1701, **1996**.
- [22] BRINKER, C. J.; KEEFER, K. D.; SCHAEFER, D. W.; ASHLEY, C. S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 47-64, **1982**.
- [23] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E., **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, **1968**.
- [24] KAMYA, K.; YOKO, T., **Journal of Materials Science**, v. 21, p.842-848, **1986**.
- [25] CHANG, S.Y.; RING, T.A., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 56, p. 147-148, **1992**.
- [26] KLEMPERER, W.G.; RAMAMURTHI, S.D., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 16-20, **1990**.
- [27] SACK, M. D.; SHEU, R. S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 92, n. 2-3, p.383-396, **1987**.
- [28] COLBY, M. W.; OSAKA, A.; MACKENZIE, J. D., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99(1), p. 129-139, **1988**.
- [29] GOTTARDI, V.; GUGLIELMI, M.; BERTOLUZZA, A.; FAGNANO, C.; MORELLI, M.A., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63(1), p. 71-80, **1984**.
- [30] DEBSIKDAR, J. C., **Advanced Ceramic Material**, v.1, p. 93, **1986**.
- [31] ILER, R.K., **The Chemistry of Silica**, New York, **1988**.
- [32] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Science**, v.279, p.548-552, **1998**.
- [33] SCHERER, G.W., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.87, p.199-225, **1986**.
- [34] CULLITY, B. D., **In: Elements of X-Ray Diffraction**, Eds. MORRIS COHEN, 2 ed., Califórnia: Addison-Wesley Publishing Company Inc., cap. 10, p. 335- 336, **1978**.
- [35] GUINIER, A., FOURNET, G., **Small Angle Scattering of X-Rays**, John Wiley, New York, **1955**.
- [36] GUINIER, A., **X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**, Freeman, San Francisco, **1963**.
- [37] POROD, G., **General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering**, Eds. GLATTER, O., KRATKY, O., Academic Press, London, **1982**.

- [38] RULAND, W., *Journal of Applied Crystallography*, v. 4, p. 70-73, 1971.
- [39] MARTIN, J. E., ACKERSON, B. J., *Physical Review A*, v. 31(2), p. 1180-1182, **1985**.
- [40] SCHAEFER, D. W., KEEFER, K. D., *Physical Review Letters*, v. 53(14), p. 1383-1386, **1984**.
- [41] 1995 IEVICH, A., In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, Ed. SAKKA, S., v. 2, capítulo 8, p. 178, Kluwer: Dordrech, 2005.
- [42] MARTIN, J. E., *Journal of Applied Crystallography*, v. 19, p. 25-27, **2005**.
- [43] TEIXEIRA, J. ; *Journal of Applied Crystallography*; v.21, p.781 - 785, **1988**.
- [43] BECAUGE, G., ULIBARRI, T.A., BLACK, E.P., SCHAEFER, D.W.; **American chemical Society Symposium**, V. 585, P. 97-111, **1995**
- [46] ROBERTSON, M. A.; RUDKIN, R. A.; PARSONAGE, D.; ATKUNSON, A. J. **Sol-Gel. Sci. Tech.** v. 26, p. 291–295, **2003**.
- [47] SANCHEZ, C.; SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; RIBOT, F.; LALOT, T.; MAYER, C. R.; CABUIL, V. **Chem. Mater.** v. 13, p. 3061–3083, **2001**.
- [48] CRAIEVICH, A.; SANCHEZ, J. M. **Phys. Rev. Lett.** v.47, p.1308–1311, **1981**.
- [49] AHENACH, J.; COOL, P.; IMPENS, R. E. N.; VANSANT, E. F. **J. Porous Mater.**, v. 7, p. 475–481, **2000**.
- [50] NAKANISHI, K. Macroporous Morphology Control by Phase Separation. In **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, SAKKA, S. (Ed.); Kluwer: Dordrecht, Vol. 1, pp. 529–540, **2005**.
- [51] CRAIEVICH, A. F. Small-Angle X-ray Scattering by Nanostructured Materials. In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, S. Sakka (Ed.); Kluwer: Dordrecht
- [52] BEAUCAGE, G.; ULIBARRI, T. A.; BLACK, E. P.; SCHAEFER, D. W. **Am. Chem. Soc. Symp. Series**, 585, 97–111, **1995**.
- [53] VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; IBAÑEZ RUIZ, A.; VICENTE, F. S. **J. Appl. Cryst.**, 43, 949–954, **2010**.
- [54] GOMMES, C. J.; GODERIS, B.; PIRARD, J. P.; BLACHER, S. **J. Non-Cryst. Solids**, 353, 2495–2499, **2007**.
- [55] NAKANISHI, K. **J. Porous Mater.** 1997, 4, 67–112.

- [56] XU, Q. F.; WANG, J. N.; SANDERSON, K. D.. **ACS Nano**, v. 4, p. 2201–2209, **2010**.
- [57] BEAUCAGE, G. **J. Appl. Cryst.**, v.28, p.717-728, **1995**.
- [58] AVNIR, D.; BIHAM, O.; LIDAR, D.; MALCAI, O. **Science**, v. 279, p. 39–40, **1998**.
- [59] GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small Angle X-ray Scattering**; Academic Press: London, **1982**.
- [60] BEAUCAGE, G.; RANE, S.; SUKUMARAN, S.; SATKOWSKI, M. M.; SCHECHTMAN, L. A.; DOI, Y. **Macromolecules**, 30, 4158–4162, **1997**.
- [61] BURCHARD, W. **Macromolecules**, 10, 919–927, **1977**.
- SORENSEN, C. M.; ROBERTS, G. C. **J. Colloid Interf. Sci.** v. 186, p.447-452 **1997**.
- [62] SORENSEN, C. M.; ROBERTS, G. C. **J. Colloid Interf. Sci.** v. 186, p.447-452 **1997**.
- [63] XU, Q. F.; WANG, J. N.; SANDERSON, K. D. **ACS Nano**, 4, 2201–2209, **2010**.
- [64] OGASAWARA, T.; YONEHARA, H.; OKABAYASHI, H.; O'CONNOR, C. J. **Colloids and Surfaces A**, 168, 147-158, **2000**.
- [65] DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; IBAÑEZ RUIZ, J. **Sol-Gel Sci. Technol.** v. 54, p. 243-248, **2010**.

Structure and Growth Kinetics of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane-Derived Organic/Silica Hybrids at Different Temperatures

Carlos M. Awano,^{†,‡} Fabio S. de Vicente,[†] Dario A. Donatti,[†] and Dimas R. Vollet^{*,†}

[†]Unesp – Univ Estadual Paulista, IGCE, Departamento de Física, Cx.P. 178, 13500-970 Rio Claro (SP), Brazil

[‡]Unesp – Univ Estadual Paulista, Instituto de Química, 14800-900 Araraquara (SP), Brazil

ABSTRACT: The structure and the growth kinetics of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTS)-derived organic/silica hybrids have been studied in situ by small-angle X-ray scattering (SAXS) at 298, 316, and 334 K. The SAXS data were compatible with the growth of silica-rich domains from a fixed number of primary particles, with polydispersity likely increasing with time. The isothermal growth of the average radius of gyration R_g of the domains occurs in a power law with time t as $R_g \propto (t - t_0)^\alpha$, with t_0 being a small offset time and $\alpha = 0.247$ in the studied temperature range. The SAXS intensity $I(0)$ extrapolated to $q = 0$ increases in a power law with time as $I(0) = B(t - t_0)^\beta$, where B is a function of temperature and β a constant equal to 0.443 in the studied temperature range. The activation energy was evaluated as $\Delta E = 67.7 \pm 1.1$ kJ/mol from an Arrhenius equation for the rate constant $k = \beta B^{1/\beta}$. The extrapolated intensity $I(0)$ scales with R_g as $I(0) \propto R_g^D$ with $D = 1.71 \pm 0.01$ in the studied temperature range, in good agreement with the value $\beta/\alpha = 1.79 \pm 0.07$ from the kinetic study. This suggests that the macromolecules grow in a dimensionality ~ 1.7 , typical of macromolecules in good solvent conditions in diluted or semidiluted solution. A time-independent function $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$, where Q is the invariant, was found to hold for every time and temperature within a domain limited by a primary particle size. This finding suggests that the system exhibits primary-particle-size-limited dynamic scaling properties.

■ INTRODUCTION

Organic–inorganic hybrid materials have attracted much attention because they combine the advantages of organic polymers, like toughness and flexibility, with those of inorganic components, yielding materials with enhanced mechanical properties, chemical resistance, optical quality, and other useful properties arising from the interaction of the individual organic and inorganic constituents.^{1–10} Organically modified silicas (ORMOSIL) are an important class of hybrids due to their applicability in several fields such as optics, microelectronics, energy, and medicine.^{1,2} ORMOSIL synthesized via sol–gel yield nanoscale growth of inorganic domains into the organic polymeric matrix, consisting of a highly dispersed and homogeneous system achieved by molecular interactions and covalent linkages during hydrolysis and polycondensation reactions. ORMOSIL films are prominent materials, because by tailoring the sol–gel synthesis parameters, it is possible to control the porosity, refractive index, and thickness of the coating and to improve the mechanical properties and transparency of the film without heat treatment.¹¹

Tetraethoxysilane (TEOS) has been largely used in the sol–gel process due to its property of easily converting into silicon dioxide through hydrolysis and polycondensation reactions at low temperatures, producing a variety of structures, ranging from monodisperse silica particles to polymeric silica networks,

depending on the conditions involved in synthesis.¹² Due to the fast reaction rate of tetraethoxysilane (TEOS) in the sol–gel process and severe shrinkage during the drying process, it is generally difficult to obtain flexible and crack-free bulks. In the sol–gel processing of a system with mixed tetra- and trialkoxysilane precursors, the difference in rates of hydrolysis and polycondensation reactions can lead to prolonged gelation times, yielding materials with enhanced mechanical properties. The bulky organic compounds incorporated in glasses fill the pores between the inorganic oxide chains diminishing the shrinkage on aging so the material reaches its final density even at low temperature.

3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) is an important trialkoxysilane precursor because it possesses functionality of both silicon alkoxide and a terminal epoxy group. GPTS has been employed as a coupling agent to strengthen the interaction between organic and inorganic domains,¹³ and it has been applied in a variety of areas like proton conducting membranes, corrosion and scratch-resistant coatings, and optical applications, mainly due to its cross-linking capacity through the epoxy group. For instance, the introduction of

Received: May 29, 2012

Revised: October 23, 2012

Published: October 23, 2012

GPTS into chitosan¹⁴ and PVA¹⁵ matrix moderates the condensation rate of silanol in sol–gel process, effectively preventing macro-phase separation during membrane formation.

The study of mixed TEOS–GPTS systems is of high interest, once the resulting ORMOSIL can be tailored to possess the optimal properties and characteristics of each alkoxy silane precursors by varying sol–gel processing parameters. The sol–gel chemistry of mixed silicon alkoxide precursors is highly complex, and a great deal of investigation has gone into their hydrolysis and condensation reactions and in their final properties. The important feature of the organic-functionalized alkoxide polymerization is competition among the ongoing processes of hydrolysis, condensation, and phase separation, which are strongly dependent on the pH value and determine the final properties of the hybrid.^{16,17}

In previous work,¹⁸ we have studied the growth kinetics of GPTS-derived organic/silica hybrids in solution suggesting that the system exhibits dynamic scaling properties. In this work, the growth kinetics of organic/silica hybrids prepared from mixtures of GPTS and TEOS was studied in situ by small-angle X-ray scattering (SAXS) at different temperatures, in a larger range of the reciprocal space q probed by SAXS, which allowed us to establish a lower limit for the dynamic scaling properties. In addition, we presented experimental evidence for a time gradual definition of a domain at intermediary q in which the SAXS intensity is a power law on q accounting for the evolution of mass-fractal domains growing in solution, which has not been directly observed earlier because of the small q -range probed by SAXS in the mentioned previous work.¹⁸ Although the validity of the fractal character is discussible because of the limited range of q to which the scattering power law fits,¹⁹ new physical insights can be found here by seeing how the dimensionality of even ill-defined power law structures can be obtained (and compared) from two additional independent methods: (i) from the SAXS intensities extrapolated at $q = 0$ and (ii) from the kinetic study. The benefit in describing power law objects as fractal, even in a limited q -range, is associated with the fact that the power law condenses the description of an often complex geometry and provides a simple model and appropriated language and symbolism to describe ill-defined geometries.¹⁹ The activation energy of the process was estimated from the rate constants. The phase separation kinetics is of great interest to several researchers in order to confront different phase-separation theories and mechanisms associated.^{20,21}

EXPERIMENTAL SECTION

Sols of organic/silica hybrid species were prepared by acid hydrolysis of mixtures of glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) (Aldrich 98%) and tetraethoxysilane (TEOS) (Aldrich 98%) dissolved in ethanol (EtOH) and water. A 4.0 M HCl in water solution was slowly dropped into the alkoxides solution for addition of the acid catalyst. The nominal GPTS:TEOS:EtOH:H₂O:HCl molar ratio used in the hydrolysis was approximately 1:2:4:8:0.73. The reactant mixtures were refluxed at 343 K for 2 h under mechanical stirring to produce very stable sols with a measured pH $\approx$ 5. For the SAXS experiments, the condensation reactions were accelerated by addition of a 0.5 M NH₄OH solution under magnetic stirring into the hydrolyzed sols so the final pH was about 6.5. The kinetics of the aggregation process was studied in situ by SAXS

at 298, 316, and 334 K as a time function from the instant of the base addition up to far beyond the gel point.

The SAXS experiments were carried out using synchrotron radiation with a wavelength $\lambda = 0.1608$ nm at the SAXS beamline of the LNLS synchrotron radiation facility, Campinas, Brazil. The beam was monochromatized by a silicon monochromator and collimated by a set of slits defining a pinhole geometry. A 2D position-sensitive X-ray detector was used to obtain SAXS intensity from isotropic systems as a function of the modulus of the scattering vector $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, where θ is the scattering angle. The experimental setup allowed us to obtain SAXS data from $q_0 = 0.172$ nm⁻¹ up to $q_m = 3.49$ nm⁻¹ with resolution of 3×10^{-4} nm⁻¹. The data were corrected by sample attenuation and parasitic scattering, and normalized with respect to the beam intensity.

RESULTS AND DISCUSSION

Evolution of the SAXS Intensity and Growth Mechanism. Figure 1 shows the time evolution of the SAXS intensity

Figure 1. Time evolution of the SAXS intensity in the growth of GPTS-derived organic/silica hybrids at 298, 316, and 334 K. Numbers mean time in minutes. A straight line at intermediary q with slope -1.7 and another at high q with slope -4 were drawn in each figure as guide lines.

$I(q)$ as a function of q during the growth process of GPTS-derived organic/silica hybrids at 298, 316, and 334 K. The time t varies from zero at the instant of the addition of NH₄OH up to beyond the gel point in each temperature. The sol–gel threshold was studied in a separate experiment by determining when the solution no longer flowed when it was tilted, and it was found that the gel point occurred in approximately 120 min at 298 K, 30 min at 316 K, and 10 min at 334 K. No particular event could be assigned to the gel point in the SAXS curves of Figure 1. The final stage associated with the total evolution of the SAXS intensity probed in each temperature was found to be more advanced at higher temperature.

The SAXS curves in log–log plots of Figure 1 show a plateau at low q compatible with a Guinier's law regime.²² The intensity associated with the plateau increases with time, while the q -range of the plateau shifts toward the low q side. A faint maximum in the intensity shifting toward the low q region with time is also apparent in the plateau of the curves of Figure 1. At high q , the SAXS curves exhibit an isosbestic point at about $q_c \approx 2.2$ nm⁻¹ for which the intensity is approximately time-independent and above which the intensity diminishes with time.

It is very tempting to associate the faint maximum in the SAXS data as evidence for some stage of phase separation by spinodal decomposition triggered by the chemical quenching provoked by the base addition.²³ However, we have two strong reasons to suppose that it could not be the case: (i) Cahn's theory²¹ for phase separation requires that the intensity $I(q, t)$ (as measured in a fix value of q) exhibit an exponential growth with time t ,^{21,24} which has never been observed in the present system (as we will see); (ii) the ratio between the isosbestic point q_c to that of the faint maximum was found to be too large (varying from ~ 6 up to ~ 12 , while the faint maximum is fairly apparent) when compared to the value $\sqrt{2}$ predicted by the Cahn theory.^{21,24} We also have two minor reasons to suppose that phase separation may not be the case here: (iii) phase separation by amplification of density fluctuations waves and formation of diffuse interface boundaries is expected not to yield the growth of mass fractal structures,²³ as observed in the present system (as we will see); (iv) we have observed no maxima in the SAXS data in studying the aggregation process at 298 K of a more diluted sample of the present system, even by probing it in a lower q region.¹⁸

Thus, we attributed the SAXS intensity to the scattering from silica-rich domains in solution and the faint maximum to weak correlations between the scattering from the domains, following a procedure adopted by Beaucage et al.²⁵ The weak correlation diminishes with time, as the average distance between the silica-rich domains increases because the number of domains diminishes as they grow in solution by aggregation. The SAXS data were accordingly first all analyzed using Guinier's law with a factor accounting for weak correlations between the scattering particles.

Guinier's law holds at small q for an isotropic system of identical randomly oriented particles scattering independently, and it can be cast as²²

$$I(q \rightarrow 0) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2/3) \quad (1)$$

where R_g is the radius of gyration of the particles and $I(0)$ the intensity extrapolated at $q = 0$. A $\log I(q)$ vs q^2 plot is expected to be a straight line in the Guinier domain, the slope of which conducts to R_g and the intercept to $I(0)$. Guinier's law also holds for an isotropic system of polydisperse randomly oriented particles scattering independently, but the Guinier domain is restricted to very small q and the parameters R_g and $I(0)$ are average values strongly weighted by the large particles.²⁴

Weak correlations of particles have been considered by an interference function factor $S(qd)$ on the basis of a hard sphere model that can be cast as²⁵

$$S(qd) = 1/[1 + \eta\Phi(qd)] \quad (2)$$

where

$$\Phi(qd) = 3[\sin(qd) - qd \cos(qd)]/(qd)^3 \quad (3)$$

is a form factor for weak correlations of particles occurring at an average radial distance d and η is a packing factor.²⁵

Figure 2 shows the Guinier plots as a time function at 298, 316, and 334 K. The q -range associated to Guinier's law at small q shortens while the average radius of gyration increases with time. This means that the silica-rich domains grow in solution with time while the polydispersity possibly increases too.²⁴ Because of the weak correlations between the scattering particles, the experimental data in the Guinier plots were fitted by the equation

Figure 2. Time evolution of Guinier's plots (points) in the growth of GPTS-derived organic/silica hybrids. Full lines (red) are fittings of Guinier's law with a weak correlation model between the scattering particles. Numbers mean time in minutes.

$$I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2/3) S(qd) \quad (4)$$

using a nonlinear least-squares routine (Levenberg–Marquardt algorithm) to obtain the parameters $I(0)$, R_g , d , and η as a function of time in each temperature. Figure 3 shows the time evolution of the fitted parameters $I(0)$, R_g , d , and η in each temperature.

The isothermal time evolution of both $I(0)$ and R_g (Figure 3A,B) were found to be well-described by a power law with time t as $I(0) = B(t - t_0)^p$ and $R_g = A(t - t_0)^q$ for all studied

Figure 3. Time evolution of the structural parameters evaluated by SAXS. The full lines plotted in $I(0)$ (A) and in R_g (B) are nonlinear fittings of the power law $I(0) \propto (t - t_0)^p$ and $R_g \propto (t - t_0)^q$ to the respective experimental data. The full lines in C were drawn to guide the eyes. The horizontal line in D represents the average value of the invariant Q evaluated at all times and temperatures.

Table 1. Parameters of the Time Evolution of $I(0)$ and R_g as a Function of Temperature

T (K)	B ($\text{int} \times \text{min}^{-\beta}$)	β	t_0 (min) [$I(0)$]	A ($\text{nm} \times \text{min}^{-\alpha}$)	α	t_0 (min) (R_g)
298	0.032 (1)	0.432 (7)	-5.0 (7)	0.626 (7)	0.240 (2)	-4.4 (3)
316	0.056 (2)	0.446 (6)	-0.7 (3)	0.87 (2)	0.253 (5)	-0.2 (3)
334	0.101 (4)	0.452 (9)	+0.8 (3)	1.26 (4)	0.248 (6)	+1.5 (3)

temperatures. Table 1 shows the values of the parameters B , β , A , α , and t_0 fitted in each temperature.

The parameter t_0 was interpreted as an offset time to account for all cumulative eventual transformation from the base addition and heating the samples up to the measuring temperature. This parameter was found to be a relatively very small positive or negative offset to match the beginning of the power law behavior with time in each measured temperature. The exponents β and α were found to be approximately temperature independent, while B and A were found to be a strong function of temperature.

The average value of the exponent α in the power law $R_g \propto (t - t_0)^\alpha$ was found to be 0.247 with dispersion of ± 0.005 in the range of temperature studied. The kinetic law for the radial growth of the GPTS/TEOS-derived silica-rich domains of the present work was found to be relatively less rapid than that observed in the aggregation of pure TEOS-derived systems.^{26–28} The exponent $\alpha \approx 0.25$ of the present work may be small enough to not support completely a diffusion-limited cluster aggregation (DLCA) mechanism.^{2,20} The parameter A increases with temperature and it represents a measure of the rate constant for the radial growth of the domains in solution.

The average value of the exponent β in the power law $I(0) = B(t - t_0)^\beta$ was found to be 0.443 with dispersion of ± 0.008 in the studied temperature range. The parameter B increases strongly with temperature and it represents a rate constant for the overall transformation which can be accounted by $I(0)$. Before we could better assign the overall transformation to the parameter $I(0)$, let us to consider the integrated intensity in the reciprocal space q , a quantity known as invariant Q given, for a two-phase system, by²²

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi)V \quad (5)$$

where V is the irradiated volume of the sample, ϕ and $(1 - \phi)$ are the volume fractions of the phases, and $\Delta\rho$ is the difference in electronic density between the phases. The invariant Q was found to be approximately a constant value with time in all studied temperatures (Figure 3D). In the evaluation of Q , the validity of Porod's law [$I(q) \propto q^{-4}$]²² was supposed for values of q greater than the maximum value $q_m = 3.47 \text{ nm}^{-1}$ probed by SAXS in the present study. This assumption is not so critical in the evaluation of Q , since q_m is far enough above that value $q_c \approx 2.2 \text{ nm}^{-1}$ of the isosbestic point observed in this system. The constancy of Q is expected to hold in a process in which the volume fractions ϕ and $(1 - \phi)$ remain constant, as in processes of growth of domains by aggregation from a fixed number of primary particles.²⁴ We think that small species of hybrids eventually present in the early sol at pH 2 should be completely hydrolyzed and partially condensed forming small silica-rich domains, because of the severe acid hydrolysis undergone by the GPTS/TEOS solution at pH 2. Guinier's law was found to hold in practically all ranges of measure of q (from $q_0 = 0.17 \text{ nm}^{-1}$ to $q_m = 3.49 \text{ nm}^{-1}$) for a sample of the sol at pH 2, suggesting that the sol is composed of very small silica-rich domains with radius of gyration evaluated as $R_{g(\text{sol})} = 0.62 \text{ nm}$.

So, the structural evolution of the present system can be well described as the growth of silica-rich domains by aggregation from a fixed number of primary particles. In this mechanism, the radius of gyration of the silica-rich domains increases with time, so diminishing the number of the clusters with time.

The average value of the correlation volume V_c of silica-rich domains can be obtained from the extrapolated intensity $I(0)$. The scattering intensity $I(q)$ for a two-phase system is given by²²

$$I(q) = V\phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) (\sin qr/qr) dr \quad (6)$$

where $\gamma(r)$ is the correlation function which describes the surrounding average probability of starting from a point in a phase to find a second point, distant r from the first, belonging to the same phase. The correlation function defines the correlation volume V_c of the structure through the evaluation of eq 6 at $q = 0$ so that

$$I(0) = V\phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2 V_c \quad (7)$$

where

$$V_c = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (8)$$

From eq 7, by using the invariant Q , we obtain^{22,29}

$$V_c = 2\pi^2 I(0)/Q \quad (9)$$

The average value V_c is strongly weighted by the large silica-rich domains,²⁸ in the case of polydispersity. Since the invariant Q was found to be constant in the present system, and so $\phi(1 - \phi)$, we conclude that the average value of the correlation volume V_c is proportional to $I(0)$ and it represents a measure of the quantity transformed with time. As we will see, the correlation volume V_c of the silica-rich domains evolves as a volume fractal.²⁹

The average interparticle radial distance d was found increasing with time (Figure 3C), approximately accompanying the increase of R_g , while the packing factor η was found to be typically around 0.1 (Figure 3C), just compatible with very weak correlations of particles. The increase of the interparticle distance d is in agreement with the mechanism of particle growth. In this process, the particles grow so that the number of domains in the volume sample is diminished, increasing the average interparticle distance d and diminishing the interference factor. The cluster-cluster aggregation process occurs because the proportion TEOS/GPTS ≈ 2 used in the present study is great enough to allow several active SiOH terminals be present at the interphase of the organic/inorganic hybrid to promote cluster-cluster aggregation. We do not think that the cluster-cluster aggregation by curing of the epoxy group associated with the GPTS could be significant under the present experimental conditions. The value $\eta \approx 0.1$ is apparently not in agreement with the expected $\eta = 8\phi$ in the hard-sphere interference model,²⁵ if we use the value $\phi \approx 0.08$ roughly estimated for the silica content in the present system. This

apparent disagreement has been explained in terms of the effect that the polydispersity of both the particle size (R_g) and the interparticle average distance (d) could play on the adopted interference model.¹⁸

Growth Kinetics. The general transformation rate equation is often written as³⁰

$$dc/dt = kf(c) \quad (10)$$

where c is the transformed quantity at a time t ; k is the rate constant, often dependent on the absolute temperature T through an Arrhenius equation $k = k_0 \exp(-E/RT)$, where k_0 is a prefactor, E the activation energy, and R the universal gas constant; and $f(c)$ is a function of the kinetic model. Since $I(0) = B(t - t_0)^\beta$, so $dI(0)/dt = \beta B(t - t_0)^{\beta-1}$, we conclude that

$$dI(0)/dt = \beta B^{1/\beta} [I(0)]^{1-1/\beta} \quad (11)$$

Equation 11 represents the rate equation for the growth process of the present system with $k = \beta B^{1/\beta}$ and $f(c) = [I(0)]^{1-1/\beta}$, since $I(0)$ is a measure of the transformed quantity c . Thus, $k = \beta B^{1/\beta}$ works as a true rate constant for the growth process.

Figure 4 shows the values of the rate constant $k = \beta B^{1/\beta}$ fitting reasonably well the Arrhenius equation yielding $E =$

Figure 4. Fitting the Arrhenius equation to the rate constant $k = \beta B^{1/\beta}$ and to the inverse of the time ($1/t^*$) for a given transformation degree.

(67.7 ± 1.1) kJ/mol for the activation energy. The activation energy was also considered under a point of view of a rather model-free overall rate constant given by the inverse of the time t^* , $1/t^*$, spent for the system to reach a given transformation degree accounted by a value $I(0)$, chosen as $I(0) = 0.5$, in accordance with the horizontal line plotted at $I(0) = 0.5$ in the arbitrary scale of Figure 3A. We have obtained $E = (63.7 \pm 1.8)$ kJ/mol from $1/t^*$, which is in reasonable agreement with the value obtained from the rate constant k .

For the pure TEOS system, the energy of activation for gelation in acidic medium was found to vary between 36 and 96 kJ/mol, depending on the catalyst and the water content for the previous hydrolysis.³¹ Particularly, for pure-TEOS system, a value as low as 19.4 kJ/mol has been reported for the activation energy for the gelation with no catalyst³¹ (it is supposed to be neutral conditions) and a value of 91.7 kJ/mol reported for the aggregation process at $pH \approx 4.5$.³² This suggests that the energy of activation for the aggregation process in pure TEOS

system diminishes with increasing pH , at least in the acid range. By linear interpolation, we would obtain the value 34 kJ/mol for the activation energy for aggregation in the pure TEOS system at pH 6.5, the pH value used in the aggregation process of the present study. In comparison with the value 67.7 kJ/mol of the present work, it is suggested that the activation energy increases with incorporation of GPTS to TEOS in the aggregation process, with respect to the value of the pure-TEOS system. It is difficult to ascribe the value of the activation energy to some particular mechanism since the aggregation process could depend in a complicated way on the condensation rates, diffusion of clusters, and possibly hydrodynamic forces.²

Structure and Dynamic Scaling Properties. Mass-fractal systems with fractal dimension D and correlation length ξ may exhibit dynamical scaling properties.^{24,33} The following properties are expected to hold for such systems:²⁴ (i) the SAXS intensities corresponding to different times t , $I(q,t)$, obey a time-independent function given by $F(q\xi) = I(q,t)\xi^{-D}/Q$; (ii) the characteristic correlation distance ξ exhibits a power-law behavior with time as $\xi \propto t^\alpha$, the exponent α depending on the mechanism of aggregation; (iii) the maximum of the SAXS intensity as appearing at a given $q_{max} \propto \xi^{-1}$, $I(q_{max},t)$, exhibits a time dependence given by $I(q_{max},t) \propto t^\beta$, with $\beta/\alpha = D$. In the present system, the faint maximum observed in the Guinier's region, mainly in the first stages of the aggregation process, was attributed to weak correlations between the scattering from the silica-rich domains and does not represent the main heterogeneity correlation distance of the structure. The heterogeneity correlation length ξ of a general two-phase system is given by²² $(1/\xi) = (1/l_\phi) + (1/l_{1-\phi})$ and $\xi = (1 - \phi) l_\phi = \phi l_{1-\phi}$ where l_ϕ and $l_{1-\phi}$ are the mean sizes of the phases occupying the volume fractions ϕ and $(1 - \phi)$, respectively. For the present system, l_ϕ can be assigned to R_g while $l_{1-\phi}$ is to d , and, since $\phi < 1$, we have $\xi \approx R_g$. Then, $R_g \approx \xi$ was assumed as the main heterogeneity correlation distance of the present structure and the dynamic intensity at a particular $q = R_g^{-1}$, $I(R_g^{-1}, t)$, was considered to probe dynamic scaling properties. It should be emphasized that the intensity at $q = R_g^{-1}$ is always in the range of the Guinier law and it is given by $I(R_g^{-1}, t) = I(0,t) \exp(-1/3)$ through eq 1, or simply proportional to $I(0)$ in each time t . Since $I(0)$ was found to be proportional to $(t - t_0)^\beta$ (Figure 3A), then we should have $I(R_g^{-1}, t) \propto (t - t_0)^\beta$. In addition, since R_g was found to also be proportional to $(t - t_0)^\alpha$ (Figure 3B), we can write $I(R_g^{-1}, t) \propto R_g^{\beta/\alpha}$, suggesting that the system obeys a dynamic scaling property with $\beta/\alpha = D$. From the average values $\alpha = 0.247 \pm 0.005$ and $\beta = 0.443 \pm 0.008$ in Table 1, we obtain $\beta/\alpha = 1.79 \pm 0.07$.

Dynamic scale properties were also probed directly from the experimental dependency of $I(0)$ on the average radius of gyration R_g . Figure 5 shows the plots of $I(0)$ versus R_g in a log-log scale using the experimental data obtained at all time in each temperature. The data could all be well fitted by a power law $I(0) \propto R_g^D$ yielding $D = 1.71 \pm 0.01$ for the exponent D , which is in good agreement with the value $\beta/\alpha = 1.79 \pm 0.07$ obtained from the kinetic study.

Since $I(0) \propto V_c$ according to eq 9, we can write for the present system

$$V_c \propto R_g^D \quad (12)$$

meaning that V_c behaves as a volume-fractal.²⁹ The power law dependence of V_c on the radius of gyration R_g as stated by eq

Figure 5. Plot of $I(0)$ versus R_g corresponding to all times and temperatures demonstrating the power law relationship $I(0) \propto R_g^D$ for the present system.

12 means that the mass M of the silica-rich organic/inorganic hybrid domain should also scale in a power law²⁹ with R_g as $M \propto R_g^D$, where the exponent D provides information on the geometry of the aggregates and on the mechanisms of growth in solutions.³⁴ For mass-fractal structures, D exhibits values in the interval $1 < D < 3$. Equation 12 holds even for a set of nonidentical macromolecules, since the macromolecule mass distribution could be described by a dynamic scaling³⁴ and R_g could be interpreted as the average radius of gyration, which is often strongly biased toward the largest macromolecules.

The polymerization reaction of alkoxysilanes may result in a variety of structures depending on the functionalities of the alkoxyde and on the reaction conditions. Tetraalkoxysilanes form often densely cross-linked silica structure SiO_2 , while organofunctional trialkoxysilanes polymerize to branched polysilsesquioxanes of general formula $\text{RSiO}_{3/2}$. The organic/inorganic hybrids resulting from mixing TEOS and GPTS should present structural microheterogeneities that result from the interactions between the polysilsesquioxane parts with the cross-linked silica domains, which should affect the internal structure, the size, and the size distribution of the silica-rich domains. The value of about 1.7 found for D in the present system is close to the mass-fractal dimension $D \approx 5/3$ expected for macromolecules in good solvent conditions in dilute or semidilute solution.³⁵ It is expected that the interactions with the solvent would be energetically favorable causing the polymer sections to expand due to the excluded volume associated, diminishing the value of the mass fractal dimension D with respect to the value $D \approx 2$ often observed for pure TEOS gelling system.^{26,27} The good solvent conditions seem to be propitiated by the 3-glycidioxypropyl functional group, while the particle growth is by the TEOS content. The value $D \approx 1.7$ of the present work is also compatible with the fractal dimension of objects growing by a mechanism of diffusion-limited cluster aggregation (DLCA).^{2,34} However, the growth kinetic law $R_g \propto (t - t_0)^\alpha$ with $\alpha \approx 0.25$ seems not to be too rapid to support a DLCA mechanism altogether.²⁰ It is possible that the aggregation process is dependent in a complicated way on the condensation rates, diffusion of clusters, and even hydrodynamic forces. In this sense, it may be that steric effects of the 3-glycidioxypropyl group on the growth of the hybrid could contribute to the formation of more open structures (minor D), even if a reaction-limited cluster aggregation (RLCA) were active, for which a larger value for D (≈ 2.1) would be expected.²

Finally, we wonder what the limitation may be for the SAXS intensities $I(q,t)$ fulfilling the dynamic scaling properties conditions so we could find a time-independent function given by $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$. We expected the scattering at high q to be the result of scattering from the isolated primary particles, so it could not match the dynamic scaling properties. As the scattering at low q is the result of scattering from the mass-fractal domains, the size of which increases with time, we expected that dynamic scaling properties could be more properly held there. Figure 6 shows the plots of the function

Figure 6. Plots of the function $F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$ versus qR_g with $D = 1.71$ for every time and temperature during the growth process of GPTS/silica hybrids.

$F(qR_g) = I(q,t)R_g^{-D}/Q$ versus qR_g as evaluated with $D = 1.71$ for every time t in each temperature. All curves coincide reasonably well within a domain of the scale qR_g , this domain extending toward the high qR_g region as the correlation distance R_g increases with time t . Then, the progressive diminution found in the domain of the universality of the function $F(qR_g)$ is attributed to the finite value of the characteristic size of the primary particle building up the fractal structure. Figure 6 shows a scheme trying to associate the size of the fractal domain with the extension of the universality domain in the function $F(qR_g)$, which is limited by the size of the primary particles building up the fractal structure.

To better understand the meaning of the universal function $F(qR_g)$ and why there is a diminution on its domain as R_g diminishes, we imagine that $I(q,t)$ could be factored as

$$I(q, t) = I(0)G(qR_g) \quad (13)$$

where $G(qR_g)$ represents a function just accounting for a fractal regime limited by a Guinier behavior at low qR_g in which both $I(0)$ and R_g are time-dependent. $G(qR_g)$ could be, for instance, a function like that from Teixeira³⁶ or that associated to one structural level from Beaucage,²⁵ both describing a mass-fractal structure limited at low q by a cutoff distance proportional to R_g , or even like one among the particle scattering factors of linear and branched polycondensates in solution as compiled by Burchard.³⁷ In all these cases, the universality character of $G(qR_g)$ is limited at high q when the scattering is mainly due to the primary particles building up the fractal structure or the polycondensates in solution. Introducing the invariant Q in eq 13, we obtain $I(q, t)/Q = [I(0)/Q]G(qR_g)$. Since $I(0)/Q = V_c/2\pi^2$ by eq 9 and $V_c = \gamma R_g^D$ according to eq 12, with γ being a constant, we finally could write

$$I(q, t)R_g^{-D}/Q = (\gamma/2\pi^2)G(qR_g) = F(qR_g) \quad (14)$$

which is in accordance with the results in Figure 6 and explains why the universality of the function $F(qR_g)$ is limited at high q by the finite size of the primary particle building up the structure of silica-rich domains of the organic/silica hybrids.

CONCLUSIONS

The structure and the growth kinetics of GPTS/TEOS-derived organic/silica hybrids have been studied in situ by small-angle X-ray scattering (SAXS) at 298, 316, and 334 K. The time evolution of the SAXS data was compatible with the growth of weakly interfering silica-rich domains in solution with polydispersity likely increasing with time. The invariant Q was found to be a constant value suggesting a growth process by aggregation from a fixed volume fraction of primary particles. The isothermal growth of the average radius of gyration R_g of the domains occurs in a power law with time t as $R_g \propto (t - t_0)^\alpha$, being t_0 a small offset time, with $\alpha = 0.247$ and dispersion of ± 0.005 in the range of the studied temperature. The SAXS intensity $I(0)$ extrapolated to $q = 0$ increases in a power law with time as $I(0) = B(t - t_0)^\beta$, where B is a function of temperature and β is a constant equal to 0.443 and dispersion of ± 0.008 in the studied temperature range. The activation energy was evaluated as $\Delta E = 67.7 \pm 1.1$ kJ/mol from an Arrhenius equation for the rate constant $k = \beta B^{1/\beta}$. The extrapolated intensity $I(0)$ scales with R_g as $I(0) \propto R_g^D$ with $D = 1.71 \pm 0.01$ in the range of studied temperature, in good agreement with the value $\beta/\alpha = 1.79 \pm 0.07$ from the kinetic study. This suggests the macromolecules grow in a dimensionality ~ 1.7 , typical of macromolecules in good solvent conditions in diluted or semidiluted solution. The SAXS intensities $I(q, t)$ are given by a time-independent function $F(qR_g) = I(q, t)R_g^{-D}/Q$ limited by a primary particle size common to every time and temperature, suggesting that the system exhibits primary-particle-size-limited dynamic scaling properties.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone +55-19 35269180; FAX +55-19 35269179; e-mail: vollet@rc.unesp.br.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Research partially supported by LNLS – National Synchrotron Light Laboratory, FAPESP, and CNPq, Brazil.

REFERENCES

- (1) Jones, R. W. *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*; The Institute of Metals: London, 1990.
- (2) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: New York, 1990.
- (3) Deng, T. S.; Zhang, Q. F.; Zhang, J. Y.; Shen, X.; Zhu, K. T.; Wu, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 329, 292–299.
- (4) Chong, A. S. M.; Zhao, X. S. *Catal. Today* 2004, 93–95, 293–299.
- (5) Chong, A. S. M.; Zhao, X. S.; Kustedjo, A. T.; Qiao, S. Z. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 72, 33–42.
- (6) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024–6036.
- (7) Itagaki, A.; Nakanishi, K.; Hirao, K. *J. Sol Gel Sci. Technol.* 2003, 26, 153–156.
- (8) Posset, U.; Gigant, K.; Schottner, G.; Baia, L.; Popp, J. *Opt. Mater.* 2004, 26, 173–179.

- (9) Jitianu, A.; Gartner, M.; Zaharescu, M.; Cristea, D.; Manea, E. *Mater. Sci. Eng. C* 2003, 23, 301–306.
- (10) Vercaemst, C.; Friedrich, H.; de Jongh, P. E.; Neimark, A. V.; Goderis, B.; Verpoort, F.; Van Der Voort, P. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 5556–5562.
- (11) Sorek, Y.; Reisfeld, R.; Weiss, A. M. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 244, 371–378.
- (12) Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3061–3083.
- (13) Robertson, M. A.; Rudkin, R. A.; Parsonage, D.; Atkinson, A. J. *Sol Gel Sci. Technol.* 2003, 26, 291–295.
- (14) Liu, Y. L.; Su, Y. H.; Lal, J. Y. *Polymer* 2004, 45, 6831–6837.
- (15) Peng, F.; Liu, L.; Sun, H.; Wang, Y.; Liu, J.; Jiang, Z. *Chem. Mater.* 2005, 17, 6790–6796.
- (16) Deng, T. S.; Zhang, Q. F.; Zhang, J. Y.; Shen, X.; Zhu, K. T.; Wu, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 329, 292–299.
- (17) Kang, K. S.; Kim, J. H. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 618–620.
- (18) Vollet, D. R.; Donatti, D. A.; Awano, C. M.; Chiappini, W., Jr.; de Vicente, F. S. *Macromolecules* 2011, 44, 6849–6855.
- (19) Avnir, D.; Biham, O.; Lidar, D.; Malcai, O. *Science* 1998, 279, 39–40.
- (20) Craievich, A.; Sanchez, J. M. *Phys. Rev. Lett.* 1981, 47, 1308–1311.
- (21) Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. *Phys. Rev. B* 1995, 51, 8801–8809.
- (22) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: London, 1982.
- (23) Nakanishi, K. Macroporous Morphology Control by Phase Separation. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*; Sakka, S., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 2005; Vol. 1, pp 529–540.
- (24) Craievich, A. F. Small-Angle X-ray Scattering by Nanostructured Materials. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*; Sakka, S., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 2005; Vol. 2, pp 161–189.
- (25) Beaucage, G.; Ulibarri, T. A.; Black, E. P.; Schaefer, D. W. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1995, 585, 97–111.
- (26) Vollet, D. R.; Donatti, D. A.; Ibañez Ruiz, A.; de Vicente, F. S. *J. Appl. Crystallogr.* 2010, 43, 949–954.
- (27) Gommers, C. J.; Goderis, B.; Pirard, J. P.; Blacher, S. *J. Non-Cryst. Solids* 2007, 353, 2495–2499.
- (28) Nakanishi, K. *J. Porous Mater.* 1997, 4, 67–112.
- (29) Donatti, D. A.; Vollet, D. R.; Ibañez Ruiz, A. *J. Sol Gel Sci. Technol.* 2010, 54, 243–248.
- (30) Burke, J. *The Kinetics of Phase Transformation in Metals*; Pergamon Press: New York, 1965.
- (31) Colby, M. W.; Osaka, A.; Mackenzie, J. D. *J. Non-Cryst. Solids* 1988, 99, 129–139.
- (32) Vollet, D. R.; Donatti, D. A.; Ibañez Ruiz, A. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 288, 81–87.
- (33) Lecomte, A.; Dauger, A.; Lenormand, P. *J. Appl. Crystallogr.* 2000, 33, 496–499.
- (34) Riello, P.; Minesso, A.; Craievich, A.; Benedetti, A. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3390–3399.
- (35) Beaucage, G.; Rane, S.; Sukumaran, S.; Satkowski, M. M.; Schechtman, L. A.; Doi, Y. *Macromolecules* 1997, 30, 4158–4162.
- (36) Teixeira, J. *J. Appl. Crystallogr.* 1988, 21, 781–785.
- (37) Burchard, W. *Macromolecules* 1977, 10, 919–927.

Structure and Kinetics of Formation of APTS/GPTS-Derived Organic/Inorganic Hybrids

Carlos M. Awano, Dario A. Donatti, Fabio S. de Vicente, and Dimas R. Vollet*

Unesp—Univ. Estadual Paulista, IGCE, Departamento de Física, Cx.P. 178, 13500-970 Rio Claro (SP), Brazil

ABSTRACT: The structure and the kinetics of formation of APTS/GPTS-derived organic/inorganic hybrids were studied in situ by small-angle X-ray scattering. The data were interpreted in terms of a process of primary particles formation and growth of mass-fractal clusters. At the very early stage, the population of the nonfractal primary particles ($D = 3$) increases with time. As the mass-fractal clusters appear ($D < 3$) as a result of the aggregation process, the radius of gyration, R_g , of the clusters increases on average. At advanced stages of aggregation, the clusters grow in a mechanism in which the number of particles per clusters increases while the number of clusters diminishes with time, in such a way that the correlation volume of the clusters, V_c , fulfills the relationship $V_c \propto R_g^D$, in agreement with a mass-fractal character of the clusters. These results supporting a cluster–cluster aggregation process, together with the typically very low value found for the mass-fractal dimension D , are in favor of a diffusion-controlled cluster aggregation mechanism.

INTRODUCTION

Organic–inorganic hybrid materials have attracted much attention since they can be tailored to combine the advantages of organic polymers with those of inorganic components, yielding advanced materials with enhanced properties, with potential applications in optics, electronics, mechanics, membranes, functional and protective coatings, catalysis, sensors, and biology.^{1–3} These hybrid materials may also be used as precursors to novel inorganic solids that could be obtained by specific thermal or chemical treatment.

3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) is a trialkoxysilane largely used as a silylating agent for coating glass and silica surfaces to add primary amines, which can be used to cross-link and immobilize proteins and other molecules. APTS is also used as a surface treatment to chemically couple various ligands to glass or silica surfaces. Compounds of interest are then coupled to the newly added amino groups directly, or additional chemistries are applied using the amino function prior to coupling. Due to the singular characteristics of the amino group in the APTS molecule, APTS-modified mesoporous silica are extensively studied for metal ion retrieval from water by adsorption/desorption,⁴ high capacity CO₂ adsorbents,⁵ and catalysts,⁶ and are also used to functionalize material surfaces yielding potential biomedical applications.⁷ APTS was also reported to be used as an intercalating guest basic metalorganic molecule for silica-pillared material preparation (with organic groups removable after calcination),⁸ and as controlled an aggregating agent in APTS-modified silica hollow nanoparticles and in silica colloid particles yielding superhydrophobic silica-based materials.^{9,10}

3-Glycidypropyltrimethoxysilane (GPTS) is an important trialkoxysilane precursor because it possesses the functionality of both silicon and a terminal epoxy group in its molecule. GPTS is commonly employed as coupling agent to strengthen the interaction between organic and inorganic domains because

the epoxy ring can be chemically or UV-light opened and activated for molecular bonding.¹¹ GPTS has applications in a variety of areas like proton conducting membranes, corrosion, and scratch resistant coatings, as well as optical applications, mainly due to its cross-linking capacity through the epoxy group.

Organic–inorganic hybrids synthesized via sol–gel yield nanoscale growth of inorganic domains into the organic polymeric matrix, consisting of a highly dispersed and homogeneous system achieved by molecular interactions and covalent linkages during hydrolysis and polycondensation reactions of alkoxy silanes precursors.

It is well-known in organic–inorganic hybrid materials chemistry that the morphology of primary species at the very early initial stage of the sol–gel process and their time evolution until network consolidation, in connection with temperature, pH, and precursor concentration, define the properties and the performance of the final material.

In this work, the structure and the kinetics of formation of APTS/GPTS-derived organic/inorganic hybrids were studied in situ by small-angle X-ray scattering (SAXS). This study has scientific and technological interest by seeing how a direct and simple methodology can characterize the structure and the kinetics of formation of the hybrids quite well, opening the possibility of tailoring the process for optimal properties and characteristics of the hybrids. This work brings new physical insights to the matter as different stages of the aggregation process can be matched with the SAXS structural parameters.

Received: June 20, 2013

Revised: August 2, 2013

Published: August 2, 2013

EXPERIMENTAL SECTION

Sols of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS, Aldrich 97%) and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTS, Aldrich 97%) were prepared in water (deionized) and ethanol (Aldrich, PA) solutions using HNO_3 (Aldrich, 68%) as a catalyst. The APTS sol was prepared by mechanical stirring for 12 h at 60 °C of a APTS:water:ethanol: HNO_3 mixture in a 48:12:15:0.5 volume proportion. The GPTS sol was prepared by mechanical stirring for 12 h at 60 °C of a GPTS:water:ethanol: HNO_3 mixture in a 54:15:20:1 volume proportion. APTS is autocatalyst in water solution for the hydrolysis reaction and works as a base catalyst for the formation of APTS/GPTS-derived organic/inorganic hybrids.¹² The use of a dilute quantity of nitric acid was intended to diminish the basic strength of the medium, so moderating the rate of the polycondensation reactions in order to yield sols with better homogeneity.¹³ It has been found that using a two-step process (prehydrolyzing both the APTS and GPTS sols) yields clear sols, whereas the one step process (hydrolyzing a mixture of APTS and GPTS) results in a milky suspension.¹³ In addition, the using of equal molar ratio mixtures of APTS and GPTS gives the best results in preparing the hybrids.¹³ The present SAXS study was carried out using a 1:1 volume proportion reactant mixture prepared from the prehydrolyzed sols of APTS and GPTS, so that the final trialkoxydes:water:ethanol: HNO_3 molar ratio in the reactant mixture was approximately 1:3.5:1.4:0.055 with the APTS/GPTS molar ratio equal to 1.

The SAXS experiments were carried out using synchrotron radiation with a wavelength $\lambda = 0.1608$ nm at the SAXS beamline of the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, Brazil. The beam was monochromatized by a silicon monochromator and collimated by a set of slits defining a pinhole geometry. A 2D position sensitive X-ray detector was used to obtain isotropic SAXS intensity $I(q)$ as a function of the modulus of the scattering vector $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, where θ is the scattering angle. The experimental setup allowed us to get SAXS data from $q_0 = 0.172$ nm⁻¹ up to $q_m = 3.485$ nm⁻¹ with resolution of about 4×10^{-4} nm⁻¹. The resolution was estimated from the CCD detector constant k , given in mm/pixel, through the relation $(2\pi/\lambda)k/D_{\text{sam}}$, where D_{sam} is the sample to detector distance. The data were corrected by sample attenuation and parasitic scattering and normalized with respect to the beam intensity.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1A shows the time evolution of the SAXS intensity of the APTS/GPTS-derived sols reactant mixture at ambient temperature. Figure 1A also shows the SAXS intensity of the prehydrolyzed APTS and GPTS sols before they were mixed.

The GPTS sol is structurally very homogeneous and produces just a very weak approximately constant SAXS intensity at low- q . The APTS sol produces an approximately constant SAXS intensity at low- q , which is about twice the intensity of the prehydrolyzed GPTS, and exhibits a clear broad maximum in the intensity at about $q \cong 2.70$ nm⁻¹. Figure 2 shows a detached plot of the scattering curve of the APTS sol for a more detailed analysis.

The maximum in the SAXS intensity is often associated with strong interference between the scattering motives of the system, as in a phase separation process or in a strongly correlated system of compacted particles. The hydrolysis of APTS yields monomers which are aminopropylsilanetriol of

Figure 1. (A) SAXS evolution of the aggregation process in the APTS/GPTS-derived system. (B) Fitting (red lines) the Beaucage approach for fractal domains to the experimental SAXS data (points), which were vertically relatively shifted for the sake of clarity. Numbers are time in minutes.

Figure 2. Detached plot of the SAXS intensity curve of the APTS sol.

general formula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_3$ and, at very early polycondensation, dimers of general formula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Si}(\text{OH})_2\text{-(CH}_2)_3\text{NH}_2$.⁸ Further polycondensation could yield several complex,⁸ particularly aminopropylpolysiloxanols of general formula $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})\text{-O-Si}(\text{OH})\text{-(CH}_2)_3\text{NH}_2]_n(\text{OH})_2$. Such species in solution have a natural tendency to undergo a phase separation or a particle growth process, when the stabilizing forces are eventually disturbed giving place to a phase separation.

The postulation of growth of rich silica particles as a result of polycondensation reaction to explain the observed maximum in the SAXS curve of the APTS sol fails, because to yield the interference peak shown in Figure 2, the particles should be in such a way compacted, i.e., to be so close one to another, that it would be incompatible with the silica content in such a dilute sol. An alternative is to consider a (pre) phase separation in which narrow silica-rich regions are formed separating large portions of solvent, as sketched in Figure 3, just as a possible structure. The tendency for a phase separation could come from a result of the polycondensation reactions or even due to the potential surfactant interactions of the several functional groups of silica species with the solvent.^{10,14} Figure 3 suggests a structure which could be inferred from TEM images of the matrix formed from hydrolysis of APTS when it is used as a reunion agent to aggregate silica colloidal particles.¹⁰ In the model of Figure 3, the solvent occupies most of the volume fraction of the sample, as required by the present GPTS sol, and the scattering from such a system can equally be described, according to the well-known principle of Babinet in optics, as

Figure 3. A possible predisposition for a phase separation built up by narrow silica-rich regions (points) separating large volumes of solvent of gyration radius R_g , separated from one another by distance d .

that produced from a compacted system of particles (solvent) with a radius of gyration R_g , separated from one another by distance d .

The scattering from a system like that sketched in Figure 3 was considered in terms of the scattering from a strongly interacting system of particles (solvent) of radius of gyration R_g , separated from one another by distance d , which can be cast as follows:¹⁵

$$I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2 / 3) / [1 + \eta \Phi(qd)] \quad (1)$$

where $\Phi(qd) = 3[\sin(qd) - qd \cos(qd)] / (qd)^3$ is based on the form factor of a sphere to account for the interference between the particles (solvent) occurring at an average radial distance d , and η is a packing factor.¹⁵ Figure 2 shows the good fitting of eq 1 to the experimental data yielding the parameters: $R_g = 0.471$ (3) nm, $d = 1.56$ (1) nm, $\eta = 1.47$ (2), and $I(0) = 0.0164$ (1) in the arbitrary units used in the present work.

By mixing both the APTS and GPTS sols, the interfering structure of the hydrolyzed APTS as inferred from Figure 2 (and sketched in Figure 3 as a possible structure) is apparently rapidly destroyed and a process of particle formation and growth driven probably by poly condensation reactions starts. The rapid destruction of the (pre) phase separation of the hydrolyzed APTS sol can be clearly seen from the scattering curve from the mixture of APTS and GPTS sols taken at 1 min after both the sols were mixed (Figure 1). Such a curve is completely different from either of the sols and is compatible with the scattering from a diluted system of particles.

The time evolution of the SAXS intensity curves of the APTS/GPTS-derived mixture in Figure 1A is compatible with formation and growth of silica-rich domains in solution. As the SAXS intensity becomes time-dependent according to a power-law on q as $I(q) \propto q^{-D}$ at high- q , with $1 < D < 3$, we assume a mass-fractal character for silica-rich domains growing in solution. We adopted a simple two-parameter approach proposed by Beaucage¹⁶ to describe the SAXS time evolution that can be cast as follows:

$$I(q) = I(0) \left\{ \exp(-R_g^2 q^2 / 3) + \left[D \Gamma(D/2) / R_g^D \right] \left[(1/q) \left[\text{erf}(q R_g / 6^{1/2}) \right]^5 \right]^D \right\} \quad (2)$$

where $I(0)$ is a prefactor meaning the intensity at $q = 0$, R_g the gyration radius of the silica-rich domain with mass-fractal dimension D , and $\Gamma(x)$ the gamma function of the argument $x = D/2$. The benefit in describing power-law objects as fractal, even in a limited q -range as found at high- q in the SAXS curves of Figure 1, is associated with the fact that the power-law condenses the description of an often complex geometry and provides a simple model and appropriated language and symbolism to describe ill-defined geometries.¹⁷

Figure 1B shows eq 2 fitting reasonably well with the SAXS experimental data during the whole time interval probed during the structural evolution of the silica-rich domains in the present APTS/GPTS-derived system. Figure 4 shows plots of the fitted

Figure 4. Time evolution of the SAXS structural parameters.

structural parameters $I(0)$, R_g , and D as a time function. Before we could discuss the evolution of these parameters with time, let us resume some basic aspects of SAXS.

The SAXS intensity from a system consisting of two phases with constant electron density each, and filling the fractions ϕ and $(1-\phi)$ of the total irradiated volume V , is given by the following:¹⁸

$$I(q) = \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) (\sin qr / qr) dr \quad (3)$$

where $\Delta\rho$ is the difference of the electron density of the phases, and $\gamma(r)$ is the correlation function, which describes the averaged surrounding probability of, starting from an arbitrary point in a given phase, finding a second point, distant r from the first, belonging to the same phase. The correlation function defines a correlation volume V_c through the evaluation of eq 3 at $q = 0$, so,

$$I(0) = \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V V_c \quad (4)$$

where,

$$V_c = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (5)$$

is the correlation volume of the structure. In the case of ϕ being much smaller than $(1-\phi)$, as in the case of the phase built up

by the silica-rich domains of the present system, V_c is a good representation of the correlation volume of silica-rich domains.

The integral Q of the intensity over the reciprocal space q is related to the mean square fluctuation of electron density, which is equal to $\phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2$ in the case of a two-phase system, and it is given by the following:¹⁸

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \phi(1 - \phi)(\Delta\rho)^2 V \quad (6)$$

Figure 4 shows the time evolution of the experimental values obtained for the invariant Q together with the other fitted structural parameters $I(0)$, R_g , and D . Q increases with time up to about 10 min from mixing the sols, when it remains in an approximately constant value until the end of the time probed by SAXS in the present study.

The period of increasing Q was associated with the increase of the volume fraction ϕ due to the formation of new primary silica particles with the evolution of the condensation reactions. The constant Q regime was attributed to an aggregation process from a fixed number of primary silica particles. This conclusion is supported because the number of primary particles (and so ϕ) keeps constant in the case of constant Q , as stated by eq 6. So, the growing of rich silica domains (clusters) while ϕ is constant, as observed by the increase of R_g in Figure 4, can be associated to an aggregation process from a fixed number of primary particles. Possibly, some aggregation could be occurring even in the first stage of increasing Q together with the formation of new primary silica particles.

The mass fractal dimension D was found to be essentially equal to 3, while the radius of gyration R_g was approximately a constant value in the stage of increasing Q (Figure 4). This observation is in accordance with the nonfractal character and small polydispersity expected for the primary particles population.

As the primordial clusters appear as a result of the aggregation process, the radius of gyration R_g increases on the average while the mass fractal dimension D diminishes with respect to the value 3 of primary particles because of the formation of fractal aggregates ($D < 3$). However, at this stage, the true value of the mass-fractal dimension D of the clusters remains undetermined because the measured D represents a smeared value between the contribution of the value 3 from the population of primary particles and the true value D of the initially small population of fractal clusters.

As the mass-fractal clusters population grows at expense of the primary particles and likely also by cluster-cluster aggregation, the measured value of D approximates to the true value of the clusters as well as it does the radius of gyration. Figure 4 shows that D diminishes until it reaches a minimum value of about $D = 1.22$ at about 28 min after mixing the sols, while the radius of gyration R_g of the mass-fractal clusters grows in an approximate power-law on time t as $R_g \propto t^{0.50}$ (Figure 4). The minimum $D = 1.22$ is small enough compatible with very open mass-fractal structures and the time elapsed to attain this minimum (28 min) was found to match very well with the gel point of this system, as measured as the time necessary to a sol sample no more flow when tilted. From this point of minimum D , the mass-fractal dimension increases slowly with time up to attain a value of about $D = 1.57$ at the end of the time probed by SAXS in the present study, while the radius of gyration loses a few its growth strength going to an approximate power-law as $R_g \propto t^{0.38}$ (Figure 4), i.e., with the t exponent somewhat smaller than that of the precedent stage.

The increase of D was associated to some compaction of the mass-fractal structure likely due to some internal syneresis. The compaction of the mass-fractal cluster may be among the motives to the diminution of the t exponent in the last power-law growth of the radius of gyration of the clusters.

These particularities in the structure evolution and the kinetics of transformation may be associated with the pH modifications observed elsewhere in studying the hydrolysis and condensation of mixtures of GPTS and APTS, where the pH was observed to vary and to really reach a minimum value during the process.¹²

The typical values for D found in the present system are even lower than those found in systems of objects growing by diffusion-limited cluster aggregation (DLCA) mechanisms,¹⁹ although the growth kinetic law $R_g \propto t^\alpha$, with α between 0.38 and 0.50 for the most part of the present study, would be perfectly compatible with a DLCA mechanism.²⁰ For a reaction-limited cluster aggregation (RLCA) mechanism, the expected values for D would be even larger than those expected for DLCA.¹⁹ The value $D = 1.54$ found at the end of the period probed by SAXS in present study approximates to the value 5/3, expected for macromolecules in good solvent conditions in dilute or semidilute solution.²¹ The interactions with the solvent could be energetically favorable in some very soluble species formed from such trialkoxides precursors, so the polymer sections tend to expand due to the excluded volume associated, causing further diminution in the mass-fractal dimension.

The evolution of the fractal properties of the silica-rich domains (clusters) could be probed alternatively from the SAXS correlation volume V_c of the scattering motives. From eqs 4 and 6, we obtain the correlation volume V_c as follows:

$$V_c = 2\pi^2 I(0)/Q \quad (7)$$

For fractal objects of mass-fractal dimension D , one expect that V_c scales with R_g in a power-law as $V_c \propto R_g^D$. This means that V_c is smaller than that proportional to the quantity R_g^3 occupied by the mass-fractal cluster in the tridimensional Euclidian space, and it corresponds just to the volume occupied by all of the primary particles in the cluster (n_{pc}) as if they were gathered in a homogeneous object with dimensionality 3.²² So,

$$V_c = n_{pc} v_0 \quad (8)$$

where v_0 is the volume of an isolated primary particle.

Figure 5 shows plots of V_c as a function of R_g^D . The results are compatible with the earlier interpretation inferred from D and R_g behaviors. At the very early stage, the population of the nonfractal primary particles ($D = 3$) is dominant so $V_c \propto R_g^3$. As the clusters appear ($D < 3$) as a result of the aggregation process, the radius of gyration R_g increases on average, but the measured mass-fractal dimension D represents a smeared value between the contribution of the value 3 from the population of primary particles and the true value D of the initially small population of primordial fractal clusters. During this intermediary stage of smeared values for D , the relationship $V_c \propto R_g^D$ remains meaningless and could not be matched experimentally as really observed in Figure 5. As the mass-fractal clusters grow at expense of the primary particles (and likely also by cluster-cluster aggregation), the population of the clusters becomes progressively dominant so the measured value of D approximates to that true value of the clusters and so the average radius of gyration. At advanced stages of aggregation,

Figure 5. The behavior of the SAXS correlation volume V_c of the APTS/GPTS-derived hybrid domains in the range of variation of the radius of gyration, showing a transition from a homogeneous very small particle ($V_c \propto R_g^3$) at the beginning of the process up to the definition of a more properly mass-fractal domain ($V_c \propto R_g^D$).

the population of the clusters is dominant so the relationship $V_c \propto R_g^D$ is fulfilled (Figure 5) demonstrating the mass-fractal character of the silica-rich domains.

The number of primary particles, n_{pc} , in a mass-fractal cluster with fractal dimension D and radius of gyration R_g could be probed through eq 8, or more fundamentally, as adopted in the present work, through the following relationship:²³

$$n_{pc} \propto (R_g/r_{g0})^D \quad (9)$$

where r_{g0} is the radius of gyration of the primary particle, which was used as a gauge length to normalize R_g . The value $r_{g0} = 0.372$ nm obtained at the first instant of measurement of the present study (1 min, Figure 1) was used as the radius of gyration of the primary particles of the present system, and it was used in eq 9 to generate the $(R_g/r_{g0})^D$ data plotted in Figure 6. The number of clusters $N_{clusters}$ in the irradiated sample was evaluated in a relative proportion through the following relationship:

$$N_{clusters} \propto Q/V_c \quad (10)$$

Figure 6. Time evolution of the number of the APTS/GPTS-derived silica mass-fractal domains ($N_{clusters} \propto Q/V_c$) and the number of primary particles per mass-fractal domain [$n_{pc} \propto (R_g/r_{g0})^D$] in correlation with the radius of gyration of the mass-fractal domains.

since $Q \propto \phi(1-\phi)V$, by eq 6, so $Q \propto \phi V = n_{pT}v_0$ in the present system in which $\phi \ll 1$, where n_{pT} is the total number of primary particles of volume v_0 in the irradiated sample volume V . Then, $Q/V_c \propto n_{pT}/n_{pc} = N_{clusters}$ bearing in mind eq 8. The time evolution of the relative values for $N_{clusters}$ in connection with n_{pc} and R_g is shown in Figure 6.

Figure 6 shows clearly that, after a short period in which the number of the primary particles readily increases, the clusters grow at the expense of the smaller ones in a mechanism in which the number of particles per clusters increases, while the number of clusters diminishes with time. These results supporting a cluster-cluster aggregation process, together with the typically very low value found for the mass-fractal dimension of the growing clusters, are in favor of a diffusion-controlled cluster aggregation mechanism actuating in the formation of the APTS/GPTS-derived organic/inorganic hybrids.

CONCLUSIONS

The interfering structure observed in the prehydrolyzed APTS sol is apparently rapidly destroyed when the APTS sol is mixed with the prehydrolyzed GPTS sol, starting a process of formation and growth of silica rich particles.

At the very early stage, the population of the nonfractal primary particles ($D = 3$) is dominant and readily increases with time as a result of condensation rations. As the primordial mass-fractal clusters appear ($D < 3$) as a result of the aggregation process, the radius of gyration, R_g , of the clusters increases on average, but the real value of the mass-fractal dimension D remains undetermined because of the initially small population of the mass-fractal clusters. As the mass-fractal clusters grow, the population of the clusters becomes progressively dominant, so the measured value of D approximates to the true value of the clusters. At advanced stages of aggregation, the clusters grow at the expense of the smaller ones in a mechanism in which the number of particles per cluster increases, while the number of clusters diminishes with time. In this last period, the population of the clusters is dominant, so the relationship $V_c \propto R_g^D$ is fulfilled, where V_c is the SAXS correlation volume of the cluster, in agreement with the mass-fractal character of the clusters.

These results supporting a cluster-cluster aggregation process together with that typical very low value found for the mass-fractal dimension D of the growing clusters are in favor of a diffusion-controlled cluster aggregation mechanism actuating at advanced stages of the formation of the APTS/GPTS-derived organic/inorganic hybrids.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone +55-19 35269180; fax: +55-19 35269179; e-mail: vollet@rc.unesp.br.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was partially supported by the LNLS—National Synchrotron Light Laboratory, FAPESP, and CNPq of Brazil.

REFERENCES

- (1) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 696–753.
- (2) Kanamori, K.; Nakanishi, K. Controlled Pore Formation in Organotrialkoxysilane-Derived Hybrids: From Aerogels to Hierarchically Porous Monoliths. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 754–770.
- (3) Hoffmann, F.; Fröba, M. Vitalising Porous Inorganic Silica Networks with Organic Functions—PMOs and Related Hybrid Materials. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 608–620.
- (4) Lombardo, M. V.; Videlab, M.; Calvo, A.; Requejoc, F. G.; Soler-Illia, G. J. A. A. Aminopropyl-Modified Mesoporous Silica SBA-15 as Recovery Agents of Cu(II)-Sulfate Solutions: Adsorption Efficiency, Functional Stability and Reusability Aspects. *J. Hazard. Mater.* 2012, 223–224, 53–62.
- (5) Knowles, G. P.; Graham, J. V.; Delaney, S. W.; Chaffee, A. L. Aminopropyl-Functionalised Silicas as High Capacity CO₂ Adsorbents. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004, 49, 255–256.
- (6) Rahimi, R.; Ghoreishi, S. Z.; Dekamin, M. G. Immobilized Metalloporphyrins on 3-Aminopropyl-Functionalized Silica Support as Heterogeneous Catalysts for Selective Oxidation of Primary and Secondary Alcohols. *Monatsh. Chem.* 2012, 143, 1031–1038.
- (7) Zhang, L.; Chen, B.; Peng, H.; He, M.; Hu, B. Amino-propyltriethoxysilane-Silica Hybrid Monolithic Capillary Micro-extraction Combined with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Trace Elements in Biological Samples. *J. Sep. Sci.* 2011, 34, 2247–2254.
- (8) Ahenach, J.; Cool, P.; Impens, R. E. N.; Vansant, E. F. Silica-Pillared Clay Derivatives Using Aminopropyltriethoxysilane. *J. Porous Mater.* 2000, 7, 475–481.
- (9) Xu, L.; He, J. Fabrication of Highly Transparent Superhydrophobic Coatings from Hollow Silica Nanoparticles. *Langmuir* 2012, 28, 7512–7518.
- (10) Xu, Q. F.; Wang, J. N.; Sanderson, K. D. Organic-Inorganic Composite Nanocoatings with Superhydrophobicity, Good Transparency, and Thermal Stability. *ACS Nano* 2010, 4, 2201–2209.
- (11) Robertson, M. A.; Rudkin, R. A.; Parsonage, D.; Atkinson, A. Mechanical and Thermal Properties of Organic/Inorganic Hybrid Coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003, 26, 291–295.
- (12) Riegel, B.; Blittersdorf, S.; Kiefer, W.; Hofacker, S.; Müller, M.; Schottner, G. Kinetic Investigations of Hydrolysis and Condensation of the Glycidopropyltrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxy-Silane System by Means of FT-Raman Spectroscopy I. *J. Non-Cryst. Solids* 1998, 226, 76–84.
- (13) Kim, D. H.; Moon, J. H.; Lee, D. W.; Shul, Y. G. Investigation of the Curing Mechanism in the GPTS/APTS Binder System. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003, 26, 403–406.
- (14) Ogasawara, T.; Yonehara, H.; Okabayashi, H.; O'Connor, C. J. Raman Scattering Study of Polyaminopropylsiloxane Aggregates and Conformational Change of Aminopropylsilyl Segments. *Colloids Surf., A* 2000, 168, 147–158.
- (15) Beaucage, G.; Ulibarri, T. A.; Black, E. P.; Schaefer, D. W. Multiple Size Scale Structures in Silica-Siloxane Composites Studied by Small-Angle Scattering. *Am. Chem. Soc. Symp. Series* 1995, 585, 97–111.
- (16) Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* 1995, 28, 717–728.
- (17) Avnir, D.; Bilham, O.; Lidar, D.; Malcai, O. Is the Geometry of Nature Fractal? *Science* 1998, 279, 39–40.
- (18) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: London, 1982.
- (19) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: New York, 1990.
- (20) Craievich, A.; Sanchez, J. M. Dynamical Scaling in the Glass System B₂O₃-PbO-Al₂O₃. *Phys. Rev. Lett.* 1981, 47, 1308–1311.
- (21) Beaucage, G.; Rane, S.; Sukumaran, S.; Satkowski, M. M.; Schechtman, L. A.; Doi, Y. Persistence Length of Poly(hydroxy butyrate). *Macromolecules* 1997, 30, 4158–4162.
- (22) Donatti, D. A.; Vollet, D. R.; Ibañez Ruiz, A. Fractal Character of the SAXS Correlation Volume in Poly(ethylene glycol)/Silica Hybrid Wet Gels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010, 54, 243–248.
- (23) Sorensen, C. M.; Roberts, G. C. The Prefactor of Fractal Aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 186, 447–452.