

Síntese e caracterização de esferas monodispersas de látex e sua utilização no preparo de filmes de cristais coloidais tridimensionais.

Mateus Geraldo Schiavetto*, Roberto Bertholdo, Sidney José Lima Ribeiro, Younès Messaddeq

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química - UNESP, C. P. 355, 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

*e-mail: mateusiq@yahoo.com.br

Resumo: Esferas de poliestireno foram obtidas através da polimerização do estireno sem a presença de emulsificante. A suspensão foi caracterizada por Espalhamento de Luz e Microscopia Eletrônica de Transmissão apresentando monodispersidade com tamanho em torno de 463 nm. O método de deposição vertical foi utilizado para preparar filmes em substratos de vidro a partir da suspensão de esferas. Filmes de opalas de alta qualidade foram obtidos e caracterizados por Espectroscopia de Reflectância, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica.

Palavras-chave: esferas de látex, filmes 3D, cristais coloidais e dispositivos ópticos.

Introdução

Colóides

Os colóides encontram-se amplamente inseridos em nosso contexto, estando presentes tanto em produtos do cotidiano, como por exemplo, alimentos, cosméticos, tintas, medicamentos, filmes fotográficos, ou encontrando inúmeras aplicações tecnológicas, tais como, em ciência dos materiais, através de argilas, espumas, minerais e aerossóis; em química, onde destacam-se os sóis de Au ou Ag, surfactantes e semicondutores; em biologia, envolvendo proteínas, vírus, bactérias e células; entre outros [1-5].

A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais os constituintes de uma mistura apresentam pelo menos uma de suas dimensões no intervalo de 1 a 1000 nm, ou seja, refere-se essencialmente a sistemas contendo tanto moléculas grandes como pequenas partículas [1]. No que diz respeito às partículas coloidais, as mesmas podem apresentar formatos variados, tais

como, elipsóides de revolução, esferas, bastões, discos, entre outros, sendo que estas variações são conseqüências das interações e ligações entre as cadeias que as formam [6]. Dentre os inúmeros formatos que uma partícula coloidal pode adquirir, há em particular, um grande interesse voltado às partículas esféricas, cujas sínteses têm sido reportada por Xia e colaboradores [5], os quais vêm estudando o processo de formação das esferas de acordo com as reações processadas durante a síntese. Processo este que é freqüentemente constituído por duas etapas, sendo a primeira responsável pela nucleação (formação de pequenos núcleos) e a segunda pelo crescimento dos núcleos. Para que se possa alcançar uma monodispersidade das partículas, essas duas etapas devem ser rigorosamente separadas, ou seja, a nucleação deve ser evitada durante o período de crescimento.

Os sistemas coloidais formados por esferas de sílica ou esferas de látex destacam-se dos demais por apresentarem boa monodispersidade, sendo que este parâmetro é uma condição indispensável para futuras aplicações na preparação de

dispositivos com propriedades ópticas de grande interesse [7].

Esferas de Látex

Partículas esféricas monodispersas de látex podem ser preparadas através de uma reação de polimerização em emulsão, onde os principais componentes para este processo são o monômero, um meio de dispersão (usualmente a água), um agente emulsificante (surfactante) e um iniciador solúvel no solvente.

O processo inicia-se com o monômero sendo disperso em uma emulsão aquosa, com o auxílio do agente emulsificante, formando então pequenas partículas cujos diâmetros variam entre 1-100 μm . De acordo com o mecanismo proposto por Xia e colaboradores [5], muitas moléculas do surfactante existem como micelas com aproximadamente 10 nm de diâmetro e podem ser “inchadas” pelo monômero.

A formação dos polímeros de látex tem início com a decomposição do iniciador solúvel em água, onde uma grande quantidade de radicais livres primários é gerada. Esses radicais polimerizam uma pequena quantidade do monômero que se encontra dissolvido na fase aquosa, resultando na formação de núcleos oligoméricos, que se apresentam na forma de minúsculas partículas. Subseqüentemente, estes núcleos “entram” nas micelas e eventualmente crescem em partículas maiores até que todo o monômero dissolvido em cada micela seja completamente consumido. Ao mesmo tempo, o monômero encapsulado em gotas da emulsão atua como um reservatório, fornecendo uma reserva de unidades para que haja a repetição do ciclo de crescimento das cadeias poliméricas, através de um processo de difusão. O crescimento dos polímeros de látex termina no ponto em que todos os monômeros tenham sido consumidos [5].

Para um polímero de látex que tem um tamanho de 100 nm, existem aproximadamente 1000 cadeias macromoleculares emaranhadas como espirais formando a esfera. Cada cadeia começa e termina com um grupo funcional formado pela decomposição do radical iniciador. Nos casos

em que o persulfato de potássio é utilizado como iniciador da reação, a superfície do polímero de látex preparado apresenta um grupo sulfato carregado negativamente como grupo terminal da cadeia polimérica [5].

A utilização da técnica de polimerização de emulsão tem possibilitado a preparação, em grande quantidade de esferas monodispersas de polímeros como o polimetilmetacrilato (PMMA) e o poliestireno (PS), onde o tamanho das esferas poliméricas de látex pode ser perfeitamente controlado em uma faixa que varia de 20 nm até aproximadamente 1 μm [5].

Uma outra rota alternativa tem sido explorada visando a obtenção de esferas monodispersas de látex. Um grande destaque tem sido dado à preparação de esferas de PS, através de uma simples reação de polimerização do estireno, em uma emulsão aquosa, sem a utilização do agente emulsificante. Este processo, utilizado por Holland e colaboradores [8], tem sido chamado de polimerização de emulsão livre de surfactante e pode ser aplicado na preparação de esferas de PS cujos diâmetros podem ser controlados em uma escala submicrométrica, sendo possível variar o tamanho das partículas realizando alterações nos parâmetros que controlam a síntese, como, por exemplo, modificando a velocidade de agitação mecânica.

Dentre inúmeros fatores, inclusive os já apresentados neste trabalho, as partículas esféricas vêm sendo alvo de numerosas pesquisas nas últimas décadas, visando à obtenção de novos materiais que apresentem forma e tamanho definido. Por exemplo, um arranjo tridimensional organizado de esferas de tamanho coloidal leva a observação de efeitos ópticos interessantes como o da difração da luz visível. Estes “cristais coloidais tridimensionais” (CC - 3D) podem ser considerados como materiais de *pseudo-gap* fotônico uma vez que a difração é observada em ângulos específicos obedecendo a Lei de Bragg. Verdadeiros cristais fotônicos tridimensionais (CF-3D), onde a difração de determinado comprimento de onda seja observada para todos ângulos de observação, podem ser obtidos, por exemplo, utilizando-se os CC como moldes (*templates*) no preparo dos CF - 3D de materiais com elevado índice de refração como silício ou calcogenetos metálicos.

Neste contexto, os sistemas coloidais formados por esferas de látex destacam-se pela relativa facilidade de síntese em quantidades apreciáveis e apresentando elevada monodispersidade, parâmetro indispensável na formação de um CC com um alto grau de ordenamento e com pequeno número de defeitos [7].

Cristalização Coloidal

Os primeiros relatos encontrados na literatura científica a respeito da cristalização de partículas coloidais foram descritos por J. Perrin [9] no ano de 1909, onde em seu clássico trabalho, o cientista utilizando-se de resultados obtidos por microscopia, fez a medida do tamanho de partículas submicrométricas que suportadas em um substrato sólido formavam um arranjo bidimensional. Foi mostrado que o ordenamento das esferas começava quando a espessura da camada de água da suspensão de partículas se tornava igual ao diâmetro das mesmas. Foi analisado não ser devido às repulsões eletrostáticas nem as forças de van der Waals entre as partículas a responsabilidade pela formação de um cristal em duas dimensões, mas sim, observações diretas revelaram que muitos fatores estão envolvidos na explicação para a formação do arranjo, tais como, forças capilares atrativas (devido a um menisco formado ao redor das partículas) e o transporte conectivo de partículas para a região ordenada. O controle na taxa de evaporação da água permite a preparação de arranjos que podem ser constituídos por uma ou várias camadas de esferas altamente ordenadas [10].

A preparação de cristais coloidais, resultando em *templates* com esferas altamente ordenadas, pode ser realizada através de inúmeros métodos, como, por exemplo, pela deposição por eletroforese [11], pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB), [12-13], por sedimentação natural (ou gravitacional) [14-15], por centrifugação [8], filtração em membrana [5], entre outros.

Entretanto, uma maior facilidade de manipulação e caracterização dos CC formados é conseguida quando estes encontram-se suportados em substratos na forma de filmes. Para tanto, algumas técnicas tem sido utilizadas, como por exemplo,

spin coating [16], *dip-coating* [17] e deposição vertical [18].

Assim sendo, o presente trabalho relata a síntese e caracterização de esferas monodispersas de látex, bem como a preparação e caracterização de filmes de CC - 3D de látex em substratos de vidro, através do método deposição vertical com evaporação controlada do solvente.

Material e Métodos

Síntese das esferas de látex

Partículas esféricas monodispersas de látex foram preparadas através de uma reação de polimerização em emulsão, livre de surfactante [8,19]. Para tanto foram utilizados: estireno (Merck), solução de persulfato de potássio (Mallinckrodt) e água Milli-Q (Millipore Filtro Elix). Os reagentes foram adicionados em um balão de fundo redondo provido de 5 bocas, com capacidade para 3,0 litros, imerso em um banho termostático a 70° C. O tempo de permanência da reação, sob N₂ e agitação mecânica, foi de 28 horas. A taxa de agitação mecânica para a síntese aqui reportada foi de 270 ± 2 rpm.

Tratamento dos substratos de vidro

Lâminas de vidro (Corning, 2947) foram cortadas nas dimensões 75 x 12,5 x 1mm e posteriormente tratadas em banho ultra-sônico com: solução aquosa 10% de Extran (Merck); água Milli-Q (Millipore Filtro Elix); acetona (PA J.T. Baker) e etanol (99,9% J.T. Baker), sendo de 10 minutos o tempo para cada etapa do tratamento. Ao final desse processo, os substratos se apresentavam totalmente limpos e sem manchas, o que possibilitou a secagem dos mesmos sob fluxo de N₂ antes de serem submetidos à deposição das esferas.

Deposição dos filmes

Recipientes contendo suspensões aquosas de esferas de látex a 0,5%; 1,0%; e 1,5% (m/m) foram utilizados na deposição dos filmes, nomea-

dos FL05, FL10 e FL15 respectivamente. O substrato de vidro foi disposto verticalmente dentro do frasco com a suspensão coloidal. Cada conjunto recipiente-substrato foi acondicionado dentro de uma estufa, com temperatura previamente estabilizada em 55 ± 2 °C. O tempo de permanência foi de aproximadamente 5 dias, para a completa evaporação do solvente. As amostras foram armazenadas em dessecador.

Caracterização

As esferas de látex foram caracterizadas por Espalhamento de Luz (PCS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM Microscópio Philips CM200).

Os filmes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM - Microscópio Zeiss Modelo 960) e Microscopia Óptica (Microscópio Leica DMR).

A qualidade óptica dos filmes preparados foi comprovada através dos espectros obtidos por Reflectância Especular em diversos ângulos (Cary - 500 Scan Spectrophotometer Varian).

Resultados e Discussão

Esferas de látex

A figura 1 (a) mostra uma fotomicrografia da amostra de esferas de látex. As esferas são homogêneas em relação ao formato e com elevada monodispersidade. O diâmetro médio e o coeficiente de variação foram determinados estatisticamente para uma amostragem de aproximadamente 200 esferas. A determinação do diâmetro de cada esfera foi realizada manualmente utilizando-se um negatoscópio, e os resultados obtidos foram expressos na forma de um histograma de distribuição que também é apresentado na Figura 1 (b). A distribuição de tamanhos é estreita (463 nm) e o valor do coeficiente de variação foi calculado em 10,9%.

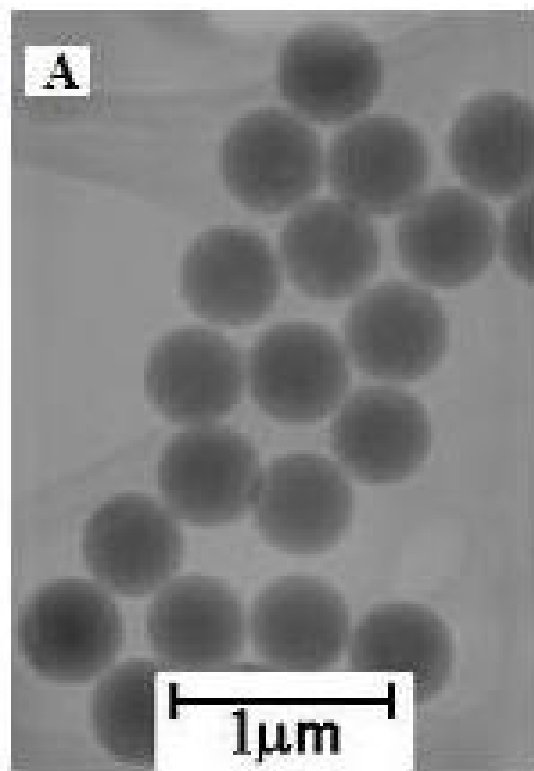


Figura 1 – (A) Fotomicrografia de MET da amostra de esferas de látex; (B) Histograma de distribuição obtido a partir de fotomicrografias de MET.

O crescimento das partículas esféricas é constituído por duas etapas. A primeira é responsável pela nucleação - formação de pequenos núcleos do monômero - e a segunda pelo crescimento dos núcleos. A monodispersidade observada indica que essas duas etapas foram realizadas independentemente, ou seja, cada qual ao seu tempo, sendo rigorosamente separadas. A nucleação foi evitada durante o período de crescimento, resultando em uma estreita distribuição nos valores dos diâmetros das partículas [5]. De fato o controle das condições de preparação é possível e esferas com diferentes tamanhos podem ser facilmente obtidas [19].

Filmes de CC - 3D

O processo de crescimento das multicamadas de esferas ocorre quando há a formação de

um menisco ao mesmo tempo em que o solvente é evaporado, propiciando o ordenamento das partículas no substrato de vidro disposto verticalmente, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2 [20].

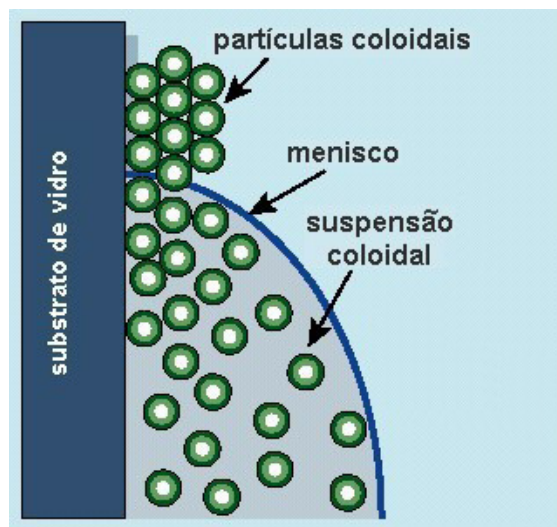


Figura 2 – Esquema ilustrando o processo de ordenamento forçado das esferas (adaptado da referência [20]).

A Figura 3 apresenta fotomicrografias de varredura para os filmes FL05 e FL15. Observam-se áreas com esferas de látex bem organizadas, com arranjo do tipo hexagonal, no plano cristalográfico [111], apontando à estrutura cúbica de face centrada (cfc), que preferencialmente se forma com o crescimento do CC nestas condições [12].

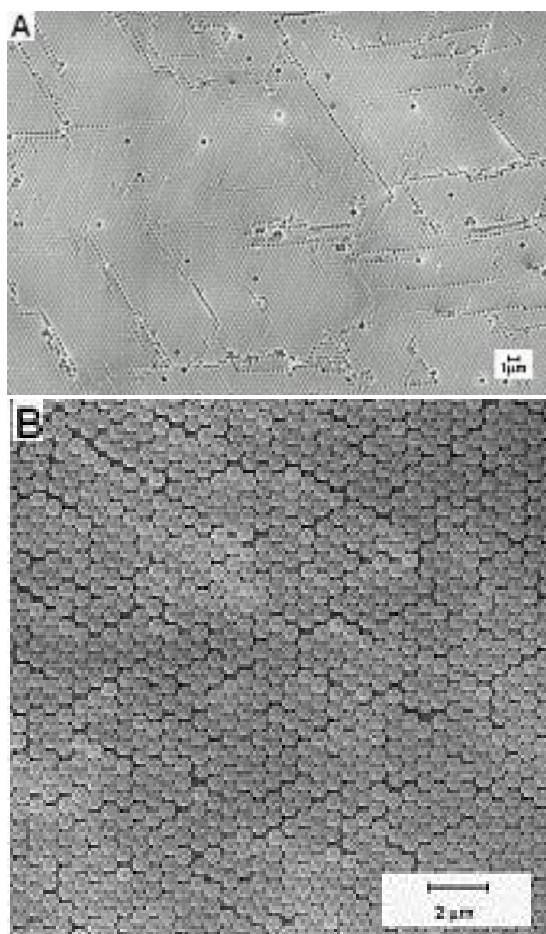


Figura 3 – Fotomicrografias de MEV dos CC - 3D obtidos para os filmes: (A) FL15 (5.000x) e (B) FL05 (10.000x).

Como discutido também por Nagayama e colaboradores [21], a taxa de evaporação do solvente está diretamente ligada a forma com que as esferas se agrupam formando o CC. O agrupamento das esferas formando um arranjo hexagonal, como apresentado pelas fotomicrografias de MEV da Figura 3, é regido pela atuação de forças capilares atrativas entre as esferas coloidais, onde um núcleo - uma região ordenada, constituída por um agrupamento de esferas - é primeiramente formado quando a espessura da camada do solvente se aproxima do valor do diâmetro das esferas. Posteriormente, mais esferas são dirigidas a esse núcleo, através de um transporte conectivo, se

auto-organizando ao redor do núcleo formado, devido à atuação das forças capilares atrativas [22].

Apesar de algumas regiões dos CC - 3D apresentarem irregularidades estruturais, como a ausência de algumas esferas no arranjo cristalino e algumas trincas, há de se ressaltar a qualidade das amostras preparadas, pois nota-se a presença de um arranjo periódico de esferas que se estende ao longo do cristal.

As trincas observadas nos filmes são ocasionadas principalmente pela saída do solvente (água) que ocorre durante o processo de evaporação das amostras e secagem dos CC, tornando estes materiais mecanicamente frágeis. Essas trincas podem ser observadas detalhadamente através das fotomicrografias da Figura 4 obtidas para o filme FL10.

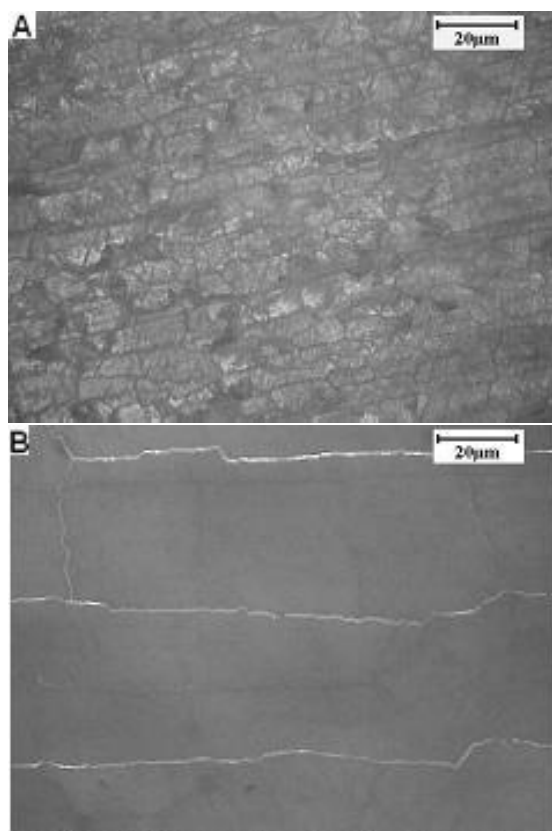


Figura 4 – Fotomicrografia de Microscopia Óptica do filme FL10 (A) 100x e (B) 200x.

Apesar de todos os filmes terem apresentado estas rachaduras características, a frequên-

cia de trincas não é a mesma para todas as amostras, sendo que a periodicidade das rachaduras e o modo cujo qual elas afetam a morfologia dos filmes pode variar. Estas variações são mais acentuadas quando utiliza-se amostras de esferas com baixa monodispersidade [22].

Os filmes apresentam iridescência e a Figura 5 (a) apresenta os espectros de reflectância obtidos com ângulo variável. A banda observada refere-se a difração de Bragg da luz visível pela estrutura cristalina do empacotamento das esferas.

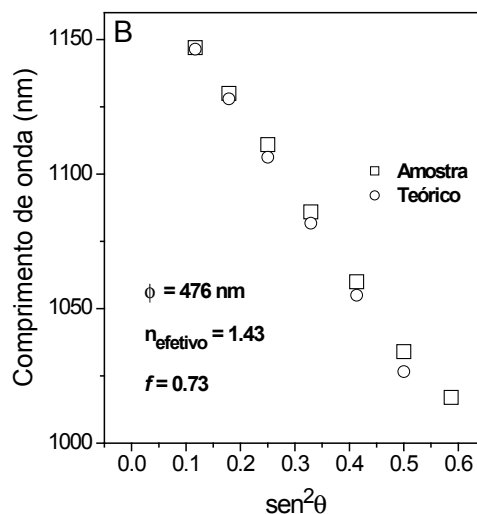
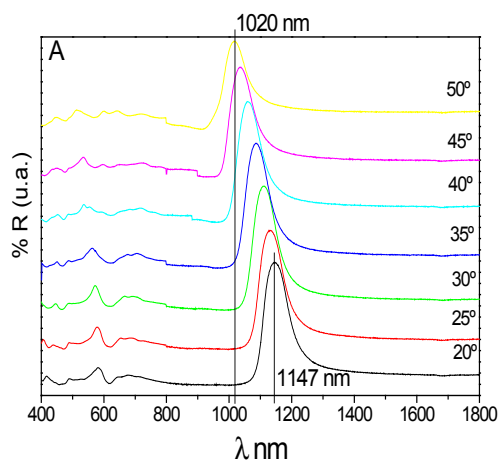


Figura 5 – Espectro de reflectância especular para o filme FL10.

A Lei de Bragg resulta da difração de raios x por planos de átomos paralelos e identificados por um conjunto de números, os índices de Miller hkl . Os ângulos incidente e difratado formam ângulos iguais com a normal ao plano, mesmo que o plano não esteja paralelo a superfície da amostra. Num cristal coloidal a situação é um pouco diferente porque a refração da luz na superfície da amostra deve ser levada em conta. Combinando assim as Leis de Bragg (difração) e Snell (refração) obtém-se uma relação entre o comprimento de onda λ e o ângulo θ [23].

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{ef}^2 - \sin^2\theta} \quad (1)$$

d_{hkl} é a distância entre os planos de índice hkl , m é a ordem de difração e θ é o ângulo entre o feixe incidente e a normal ao plano.

n_{ef} é o índice de refração efetivo [24] dado por:

$$n_{ef} = n_{mat} \cdot f + n_{air} (1 - f) \quad (2)$$

onde f é a fração de volume ocupada, que vale 0,74 para um empacotamento denso perfeito de esferas. Nestas condições d_{hkl} pode ser escrito:

$$d_{hkl} = \sqrt{3} / 2 \cdot d_{esf} \quad (3)$$

onde d_{esf} é o diâmetro das esferas.

O fator de empacotamento experimental foi obtido para o filme FL10 conforme mostrado na Figura 5 (b). Para o ajuste dos pontos entre as curvas teórica e experimental foi utilizado o valor de 476 nm para o diâmetro das esferas, que corresponde a um índice de refração efetivo de 1,43. A partir das equações 1, 2 e 3, o valor do fator de empacotamento foi calculado, sendo de aproximadamente 0,73.

Sendo assim, há de se destacar a qualidade dos filmes de esferas de látex preparados neste trabalho, o que viabiliza a aplicação futura dos mesmos como moldes na técnica de síntese *template*, para a fabricação de dispositivos com potenciais aplicações ópticas, como por exemplo, os CF - 3D [5,22].

Conclusões

Através de uma reação de polimerização em emulsão, do estireno, sem a presença de surfactante, foram preparadas esferas submicrométricas de látex. Foi utilizada uma taxa de rotação de 270 rpm e as partículas sintetizadas apresentaram-se monodispersas e bem homogêneas em relação ao formato esférico. As esferas foram empregadas na preparação de filmes.

Atribuiu-se aos CC - 3D, preparados na forma de filmes, uma estrutura de empacotamento do tipo cfc, apresentando arranjo hexagonal, sendo que o filme FL10 apresentou fator de empacotamento bem próximo ao valor teórico esperado. Os filmes apresentaram iridescência devido ao fenômeno de difração óptica da luz ao longo do arranjo cristalino. A qualidade óptica dos filmes foi comprovada e os mesmos podem ser utilizados nos testes iniciais para a fabricação de dispositivos com potenciais aplicações ópticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

Synthesis and characterization of monodispersed latex spheres and preparation of colloidal crystals three-dimensional films.

Abstract: Polystyrene latex spheres were obtained by free-emulsifier polymerization of styrene. Suspension was characterized by Photon Correlation Spectroscopy (PCS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) and were observed to be monodisperse with sizes around 463 nm. A vertical deposition method was used in order to prepare films deposited on glass slides from the spheres suspension. High-quality opal-like films were obtained and characterized by Reflectance Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy.

Key words: latex spheres; 3D films; colloidal crystals and optical devices.

Bibliografia

1. D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
2. E. Matijevic, *Acc. Chem. Res.* 14(1) (1981) 22.
3. E. Matijevic, *Chem. Mater.* 5(4) (1993) 412.
4. E. Matijevic, *Langmuir* 10(1) (1994) 8.
5. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* 12(10) (2000) 693.
6. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 4th ed., 1992.
7. E. M. Zaiser, V. K. Lamer, *J. Colloid Sci.* 3(6) (1948) 571
8. B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* 11(3) (1999) 795.
9. Perrin, J.; *Ann. Chim. Phys.* 18 (1909) 1.
10. N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir*, 8(12) (1992) 3183.
11. S. R. Yeh, M. Seul, B. I. Shraiman, *Nature*, 386(57) (1997) 57.
12. H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, S. M. Gruner, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 7(6) (1989) 1832.
13. F. Lenzmann, K. Li, A. H. Kitai, H. D. H. Stover, *Chem. Mater.* 6(2) (1994) 156.
14. L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Gornitz, *Mat. Sci. Eng. C.* 22(2) (2002) 233.
15. R. C. Salvarezza, L. Vasquez, H. Miguez, R. Mayoral, C. Lopez, F. Meseguer, *Phys. Rev. Lett.*, 77(22) (1996) 4572.
16. Ng, V., Y. V. Lee, B. T. Chen, A. O. Adeyeye, *Nanotechnology*, 13(5) (2002) 554.
17. Z. Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.* 14(2) (2002) 760.
18. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* 11(8) (1999) 2132.
19. D. A. Barros Filho, C. Hisano, R. Bertholdo, M. G. Schiavetto, C. V. Santilli, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *Colloid Interface Sci.* 291(2) (2005) 448.
20. J. D. Joannopoulos, *Nature* 414(6861) (2001) 257.
21. N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature* 361(6407) (1993) 26.
22. A. E. Larsen, D. G. Grier, *Nature* 385(6613) (197) 230.
23. M. Allard, E. H. Sargent, E. Kumacheva, O. Kalinina, *Opt. Quantum Electron.* 34(1) (2002) 27.
24. V. Yannopoulos, N. Stefanou, A. Modinos, *J. Phys.: Cond. Matter.* 9(46) (197) 10261.