



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



اثر غلظت آغازگر پلیمریزاسیون در ابعاد میکرو کرات پلیمری PMMA به عنوان عناصر سازنده بلورهای فوتونی اوپال

ملیحه سادات عرب جعفری^۱، فرزانه بیات^{۱*}، کاظم جمشیدی قلعه^۱

^۱گروه فیزیک، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

*f.bayat@azaruniv.ac.ir

چکیده - در این کار، از پلیمریزاسیون سوسپانسیون برای ساخت میکرو کرات پلی متیل متاکریلات (PMMA) با قطرهای مختلف استفاده شده و تاثیر غلظت آغازگر در اندازه نهایی قطرمیکروکرات بررسی شده است. سپس، بلورهای فوتونی مصنوعی اوپال به روش لایه نشانی تبخیری عمودی با استفاده از خود آرایی میکروکرات PMMA ساخته شده و اندازه کرات و خواص نوری اوپالها مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت، نشان داده شده است که غلظت آغازگر پلیمریزاسیون نقش مهمی در تعیین اندازه نانو کرات پلیمری و در نتیجه خواص نوری بلورهای فوتونی اوپال ساخته شده از آنها دارد.

کلید واژه - میکرو کرات پلیمری، بلورهای فوتونی اوپال، لایه نشانی تبخیری عمودی، پلیمریزاسیون سوسپانسیون.

The Effect of the Polymerization Initiator's Concentration on the Size of the PMMA Microspheres as the Building Blocks of the Opal Photonic Crystals

Maliheh Sadat Arab Jafari¹, Farzaneh Bayat^{1,*}, and Kazem Jamshidi-Ghaleh¹

¹Department of Physics, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

*f.bayat@azaruniv.ac.ir

Abstract- In this work, suspension polymerization is applied to fabricate monodisperse polymethylmethacrylate (PMMA) microspheres with different diameters and the effect of the polymerization initiator's concentration on the size of the microspheres is studied. Then, the artificial opal photonic crystals are fabricated with PMMA microspheres using the vertical deposition via evaporation induced self-assembly method. Furthermore, the size of the microspheres and optical properties of opals are investigated. It is shown that the concentration of the

polymerization initiator plays a key role in specifying the size of the polymer microspheres and consequently the optical properties of the opal photonic crystals.

Keywords: Polymeric microparticles, Opal photonic crystals, Vertical deposition method, Suspension Polymerization

مقدمه

خواص نوری موجود در مواد با ساختار متناوب، منجر به کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف فناوری شده است [۱]. این مواد منظم و متناوب به اصطلاح بلورهای فوتونی (PCs) نامیده می‌شوند و از زمان بررسی ریلی در سال ۱۸۸۷ به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. ایده ایجاد این بلورهای فوتونی مصنوعی، در ابتدا از طبیعت گرفته شده است. به عنوان مثال بال‌های پروانه‌ها، موش‌های دریایی و حتی گل‌های خاصی دارای ساختار بلور فوتونی می‌باشند. بلورهای فوتونی مصنوعی اوپال، نوعی از بلورهای فوتونی سه بعدی هستند که از میکرو/نانو کراتی از جنس پلیمر یا سیلیکا با استفاده از روش‌های خود آرایی ساخته می‌شوند که روشی بسیار کم هزینه برای ساخت بلورهای فوتونی است [۲]. اخیراً، بلورهای فوتونی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند، زیرا ویژگی‌های اساسی بلورهای فوتونی از جمله گاف باند فوتونی، در پیشرفت فناوری‌های جدید در ارتباطات و تصویربرداری می‌تواند نقش بسیار مهمی را ایفا کند. تاکنون مطالعات زیادی بر روی انواع روش‌های سنتز عناصر سازنده ساختار اوپال‌ها، کره‌های پلیمری و سیلیکا، انجام گرفته است. پلی متیل متاکریلات (PMMA) به دلیل دوره واکنش کوتاه آن، انعطاف پذیری در طراحی، پایداری شیمیایی، مقاوم در برابر آب و هوا، یکی از گزینه‌های مناسب به عنوان عنصر سازنده اوپال‌ها می‌باشد. این خصوصیات PMMA نوید دهنده‌ی توانایی آن برای ترکیب در اکثر ابزارهای فوتونی مانند لنزهای نوری در دوربین‌ها و فیبر نوری است.

در این مقاله، از پلیمریزاسیون سوسپانسیون برای سنتز میکروکرات پلیمری PMMA در اندازه‌های مختلف استفاده شده و اثر غلظت آغازگر پلیمریزاسیون بر اندازه میکروکرات پلیمری ساخته شده بررسی می‌شود. سپس، از

روش لایه نشانی تبخیری عمودی که روشی مبتنی بر خودآرایی میکروکرات پلیمری است برای رشد اوپال‌های مصنوعی استفاده می‌شود. در انتها، خواص میکروکرات پلیمری و اوپال‌های ساخته شده با استفاده از روش‌های آنالیز مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد.

مواد مورد نیاز آزمایش

در این کار، متیل متاکریلات (MMA, Merck)، پتاسیم پرسولفات (KPS, Merck)، اسید سولفوریک (Merck, 95-98%)، آب اکسیژنه (Merck, 35%) و آب دیونیزه (DI) استفاده شده‌اند.

روش انجام آزمایش

رآکتور مورد استفاده برای سنتز میکروکرات پلیمری به صورت شماتیک در شکل ۱- نشان داده شده است. از یک فلاسک سه دهانه ته گرد برای ساخت میکروکرات پلیمری استفاده شده است که به یک مبرد متصل به لوله ورودی و خروجی آب و گاز نیتروژن، وصل شده است. در ابتدا، ۱۰۶ میلی لیتر آب دیونیزه به همراه یک مگنت به داخل فلاسک اضافه کرده تحت شارش گاز نیتروژن کاملاً اکسیژن زدایی می‌شود. دمای فلاسک را با قرار دادن آن در حمام آب گرم که بر روی هیتر-همزن مغناطیسی قرار گرفته است، در ۷۸ درجه‌ی سانتیگراد ثابت نگه می‌داریم. سپس ۲۰ میلی لیتر MMA به فلاسک اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه صبر می‌کنیم تا شرایط ثابت شود. آنگاه ۱wt% پتاسیم پرسولفات (KPS) نسبت به MMA (نمونه اول) که در ۲۰ میلی لیتر از آب دیونیزه حل شده را سریعاً به فلاسک اضافه کرده به مدت ۴۵ دقیقه صبر می‌کنیم که واکنش انجام پذیرد. محلول بدست آمده را پس از ۱۵ دقیقه از ورقه صافی عبور داده، سپس برای جدا سازی پلیمرهای تشکیل شده از مونومرهای باقی مانده در محلول

تبخیر آب از فصل مشترک محلول کلئیدی-شیشه-هوا منجر به ایجاد یک جریان در داخل سلول شده و ذرات کلئیدی به سمت فصل مشترک انتقال می‌یابند. به علت وجود نیروی وزن ذرات روی زیر لایه ته نشین می‌شوند و به صورت منظم بر روی سطح قرار گیرند.

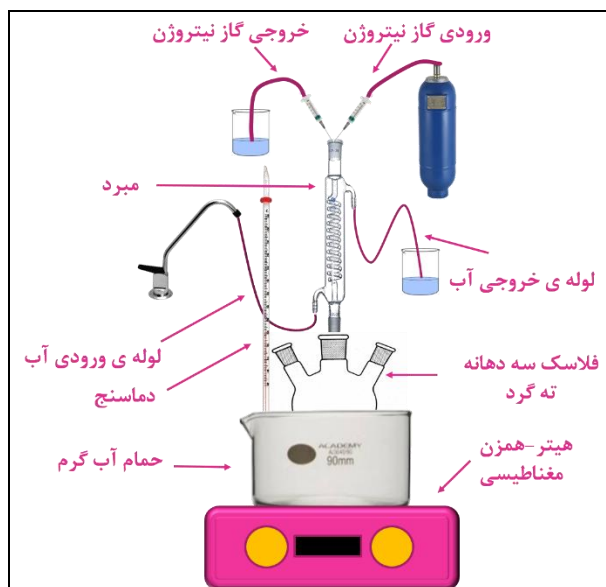
شکل-۲، تصویر گرفته شده از ناحیه تک لایه نمونه‌های تولید شده را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمایش می‌دهد. در این تصاویر، ساختارهای شش وجهی میکرو ذرات پلیمری به خوبی مشاهده می‌شوند. همان‌طور که از نتایج این شکل‌ها نمایان است هرچه غلظت آغازگر کمتر شده ساختار میکروکرات پلیمری یکنواخت‌تر و اندازه آن‌ها درشت‌تر می‌شود.

شکل-۳ طیف عبوری سه نمونه از بلور کلئیدی تهیه شده از محلول‌های ساخته شده $0.1\text{ wt}\%$ ، $0.5\text{ wt}\%$ و $1.0\text{ wt}\%$ را نشان می‌دهد. به دلیل تناوب ساختار و بروز خواص نوری بلورهای فوتونی، گاف باند فوتونی در طیف عبوری از ساختار مشاهده می‌شود. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود، برای نمونه اول کمینه مقدار عبور در طول موج ۶۱۵ اتفاق افتاده است (منحنی آبی). هر چه ذرات بزرگتر می‌شوند کمینه مقدار عبور به طرف طول موج‌های بالاتر جابجا می‌شود. این جابجایی به علت تغییر ثابت شبکه بلوری با تغییرات اندازه میکروکرات است.

نتایج آزمایش DLS در جدول-۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که هر چه غلظت آغازگر اولیه کمتر باشد اندازه‌ی قطر میکروکرات بزرگتر شده است. همچنین، شاخص پلی دیسپرسی (PDI) نمونه‌ها نشانگر آن است که با کاهش غلظت آغازگر توزیع اندازه ذرات میکروکرات یکنواخت‌تر شده است. این کار امکان ساخت بلورهای فوتونی اوپال مرغوب‌تر را فراهم می‌سازد.

از آن جایی که فاکتورهای مختلفی مانند دما، غلظت مواد، مدت زمان انجام واکنش نقش مهمی را در اندازه میکروکرات پلیمری بازی می‌کنند، از اینرو، در تهیه نمونه‌های مذکور در

چندین بار به مدت ۱۵ دقیقه و سرعت چرخش ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌کنیم. این آزمایش را تحت شرایط یکسان برای غلظت‌های آغازگر $0.5\text{ wt}\%$ (نمونه دوم) و $1.0\text{ wt}\%$ (نمونه سوم) KPS تکرار می‌کنیم.



شکل-۱: شماتیک رآکتور مورد استفاده جهت ساخت میکروکرات پلیمری.

محصول خشک شده نهایی را با آب دیونیزه مخلوط کرده و محلول $0.15\text{ wt}\%$ را برای رشد بلورهای فوتونی اوپال به روش لایه نشانی عمودی آماده می‌کنیم. زیر لایه‌های مورد استفاده از نوع لام شیشه‌ای بوده که ابتدا با محلول آب و صابون و بعد با آب دیونیزه شست و شو داده شده و با گاز نیتروژن خشک می‌شوند. برای افزایش آبدوستی زیر لایه‌ها، به مدت یک ساعت در محلول پیرانها (H_2SO_4) در دمای 80°C درجه سانتی گراد قرار گرفته و بعد با آب دیونیزه آب کشی شده و با گاز نیتروژن خشک می‌شوند. در ادامه، محلول $0.15\text{ wt}\%$ حاوی کرات پلیمری PMMA در داخل بطری‌های کوچک به حجم ۸ میلی لیتر ریخته شده و زیرلایه‌ها به شکل عمودی در داخل بطری‌ها قرار داده می‌شوند. در نهایت، بطری‌ها در داخل آون با دمای 45°C درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت قرار می‌گیرند.

جدول ۱: داده‌های بدست آمده از آزمایش DLS برای سه نمونه ساخته شده. ستون دوم و سوم به ترتیب نمایشگر میانگین قطر میکروکرات و شاخص پلی دیسپرسیتی می‌باشد.

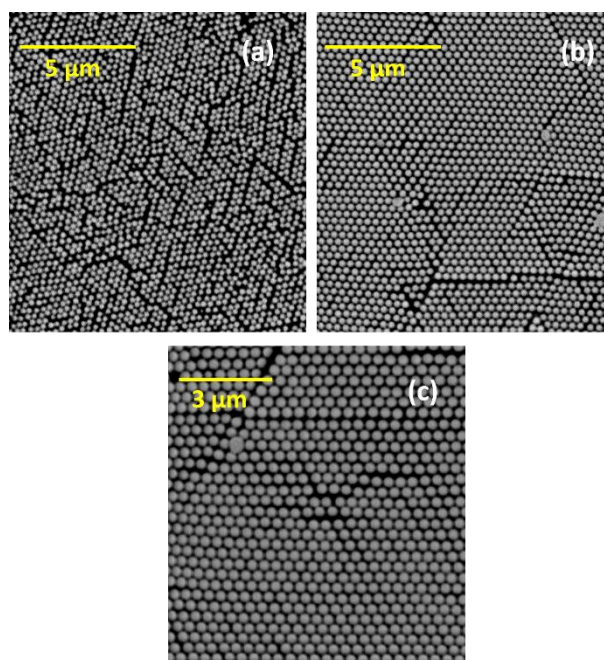
نمونه	Dia	PDI
نمونه ۱	306(nm)	0/822
نمونه ۲	342(nm)	0/508
نمونه ۳	368(nm)	0/238

نتیجه‌گیری

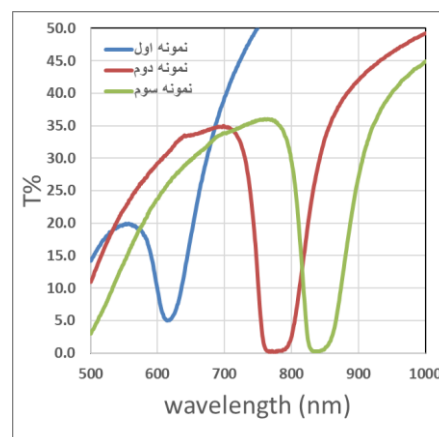
در این مقاله، اثر غلظت آغازگر پلیمریزاسیون بر روی اندازه، یکنواختی و کیفیت میکروکرات پلیمری ساخته شده با روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون بررسی شد. میکروکرات پلیمری ساخته شده جهت رشد بلورهای فوتونی اوپال بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای به روش لایه نشانی تبخیری عمودی به کار گرفته شد. مطالعه‌ی طیف عبوری از ساختار نشان داد که بهترین کیفیت بلور برای نمونه‌های آماده شده با غلظت آغازگر کمتر (۰,۲۵ wt%) بدست می‌آید. همچنین، با کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز DLS مشخص شد که مرغوب‌ترین اوپال به ازای کمترین غلظت آغازگر حاصل می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که غلظت آغازگر MMA یکی از پارامترهای تعیین کننده در ساخت عناصر سازنده‌ی بلورهای فوتونی اوپال است.

- [1] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell, and D. M. Atkin, "All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding," Optics Letters, vol. 21, no. 19, p. 1547, Oct. 1996.
- [2] J. W. Strutt, "On Waves propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid," Scientific Papers, pp. 441-447.
- [3] E. Armstrong and C. O'Dwyer, "Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage," Journal of Materials Chemistry C, vol. 3, no. 24, pp. 6109-6143, 2015.

این کار همه شرایط به غیر از مقدار غلظت آغازگر KPS ثابت نگه داشته شده‌اند [۳].



شکل ۲: تصویر SEM از میکرو ذرات پلیمری، شکل (a) مربوط به نمونه اول، شکل (b) مربوط به نمونه دوم و شکل (c) مربوط به نمونه سوم.



شکل-۳: طیف عبوری از بلورهای فوتونی اوپال برای سه نمونه ساخته شده در این کار.