

Фотонно-кристаллические структуры на основе субмикронных частиц полиметилметакрилата

И.В. Немцев^{1,2}, О.В. Шабанова³, Н.П. Шестаков^{2,4}, А.А. Иваненко²,
А.В. Черпахин^{2,4}, В.Я. Зырянов^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр» Сибирского отделения РАН, Академгородок 50, Красноярск, Россия, 660036

²Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок 50, стр. 38, Красноярск, Россия, 660036

³Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» Красноярского научного центра Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок 50, Красноярск, Россия, 660036

⁴Сибирский федеральный университет, пр. Свободный 79, Красноярск, Россия, 660041

Аннотация. Изучены морфологические особенности, спектры отражения, ИК-спектры поглощения и температуры стеклования субмикронных сфер полиметилметакрилата (ПММА), сформированных в дисперсионной среде вода-ацетон, по сравнению с аналогичными сферами, полученными в дистиллированной воде. Исследована зависимость степени усадки субмикросфер от концентрации ацетона в воде. Рассмотрены особенности формирования периодических структур на основе водно-ацетоновых дисперсий ПММА четырьмя различными способами. Получены двумерные (фотонно-кристаллические плёнки) и трёхмерные (прямые и обратные опалы) резонансные структуры.

1. Введение

Полиметилметакрилат (ПММА) – хорошо известный аморфный синтетический полимер, более известный как «органическое стекло» из-за его высокой оптической прозрачности. Дисперсии ПММА в различных средах являются многообещающим и привлекательным материалом для практического применения в биомедицинских, сенсорных, электрохимических и электропроводящих устройствах, полимерных оптических материалах, аналитических сепараторах, солнечных батареях, клеточных технологиях, для приложений в нанотехнологиях и других областях [1]. Для биомедицинских применений ПММА видится наиболее перспективным полимером из-за его нетоксичности, малой стоимости, минимальных воспалительных реакций с тканями, а также лёгкой обрабатываемости. Среди применений следует отметить доставку лекарств, материал имплантатов, биологическую маркировку, терапию, биодетекцию, биоизображение [2, 3]. Кроме того, ПММА является одним из наиболее часто используемых полимеров для микрофлюидики [4]. В число возможных оптических применений входят температурные датчики и трёхмерные дисплеи, экстраординарное оптическое пропускание, передача с низкими потерями, улучшенное поглощение, а также многофункциональная и мультиреактивная люминесценция [5–7].

Органическое стекло также может быть использовано для изготовления монодисперсных микро- и наноразмерных сфер [8]. Такие сферы могут образовывать упорядоченные и даже идеально упорядоченные 2D и 3D мезопористые структуры (фотонно-кристаллические плёнки, искусственные опалы) [9]. Следует отметить, что существует ряд работ, посвящённых применению оптических приборов на основе фотонных кристаллов (ФК) [10]. Примеры ФК на основе полимеров приведены в [11, 12].

Частным случаем ФК является обратный, или инверсный опал (ИО) [13]. Макропористые структуры ИО имеют многообещающее применение в газоанализе, фотокатализе и даже в терапии раковых клеток. В настоящее время для изготовления обратного опала обычно используются полимерные шаблоны – темплаты. Неотъемлемой частью производства обратного опала является изготовление шаблона ПММА [14], обладающего достаточной прочностью. Следовательно, требуется упрочнение ПММА-опала путём спекания. Таким образом, понимание химических и термических свойств, таких как температура отжига, тактичность полимера, длина полимерной цепи, играет решающую роль в усилении матрицы ПММА путём лёгкого подплавления частиц полимера.

Свойства классических субмикросфер ПММА (классический подход к синтезу частиц ПММА – эмульсионная безэмульгаторная полимеризация) хорошо изучены. Однако, используя более сложную дисперсионную среду, можно модифицировать [15, 16] методику полимеризации и получить микрочастицы с варьируемыми свойствами [17]. Цель данного исследования заключается в разработке методики изготовления сферических полимерных субмикрочастиц из ПММА в водно-ацетоновой дисперсионной среде для получения стабильного фотонно-кристаллического шаблона опала.

2. Экспериментальная часть

Субмикрочастицы ПММА с полидисперсностью менее 5% [18] были изготовлены в воде для сравнения их с частицами, полученными в водно-ацетоновой дисперсионной среде.

Измерения нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проводились *in situ* на FTIR-спектрометре *FT-801* (Simex, Новосибирск, Россия) для контроля процесса синтеза. Для обеспечения электропроводимости при микроскопии использовалось устройство для нанесения покрытия магнетронным распылением *K575XD* (Emitech, Великобритания), чтобы покрыть поверхность ПММА тонкой плёнкой платины. Морфологические особенности образцов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения *FE-SEM S-5500* (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 3 кВ. Сканирующий электронный микроскоп *SU3500* (Hitachi, Япония) использовался для визуализации больших площадей плёнок опала ПММА и трёхмерных ФК структур: прямых и инверсных опалов. Сушку образцов проводили в лабораторной печи с цифровым термометром *SIBLAB 30L 350 °C* (ДИОН, Новосибирск, Россия). ИК-Фурье спектрометр *Vertex 70* (Bruker, Германия) использовался для получения колебательных ИК спектров. ИК-Фурье спектрометр *Vertex 80v* с приставкой *A513* использовались для получения спектров отражения с переменным углом. Для исследования температуры стеклования были проведены калориметрические исследования с использованием дифференциального сканирующего калориметра премиум-класса *Phoenix 204 F-1* (NETZSCH, Германия).

Девять партий высококачественных субмикросфер ПММА с очень узкой полидисперсностью были синтезированы методом цепной радикальной полимеризации метилметакрилата [19]. Средние диаметры в партиях были между 237 и 447 нм.

Каждые 5 минут регистрировали *in situ* FTIR-спектры эмульсии с помощью *FT-801* для контроля, по меньшей мере, двух особенностей полимеризации. Во-первых, необходимо определить, завершён ли процесс полимеризации (резкое повышение температуры на глубоких стадиях реакции, поскольку для полимеризации ММА характерен жёсткий гель-эффект). Во-вторых, убедиться, что в дисперсии не осталось мономера [19].

Периодические коллоидные структуры на основе монодисперсных сферических частиц ПММА были изготовлены четырьмя различными способами [18]:

1. *Гравитационное вертикальное осаждение.* Дисперсия осаждалась в герметично закрытых бутылках при комнатной температуре в течение нескольких месяцев.
2. *Получение ФК гибридным методом.* Горячая дисперсия (сразу после приготовления) заливалась тонким слоем (7 мм) в плоские подложки, покрытые политетрафторэтиленом, и высушивалась в течение 2-х недель.
3. *Осаждение в мениске.* Горячие дисперсии заливались в пластиковые стаканчики (100-120 мл) и высушивались в течение нескольких недель до полного испарения жидкости. Частицы укладывались вертикально на стенки стаканчика, образуя регулярную ФК структуру толщиной 2-3 мм.
4. *Горизонтальное испарение.* Покровные стёкла опускались в неразбавленные дисперсии и выкладывались в чашки Петри горизонтально для сушки при комнатной температуре.

Таблица 1. Параметрическая таблица некоторых образцов субмикросфер А и Б.

Номер образца	Объём ПММА, мл	Объём воды, мл	Объём ацетона, мл	Скорость перемешивания, об/мин	Масса инициатора, г	Температура синтеза, °С	Средний диаметр частиц до усадки, нм	Степень усадки, %	Средняя первоначальная вязкость дисперсионной среды, мПа·с
1	100	620	0	700	0,2	75	303	18	85,2
2	100	590	30	700	0,2	75	330	9	81,8
3	100	550	70	700	0,2	72,7	358	7	77,3

Целью этого этапа работы было не получение высокоупорядоченных ФК с монокристаллической структурой, как в [18, 20–22], а исследование различных дефектов упорядочения при различных методах самосборки.

Для оценки размера отдельные частицы ПММА сканировались на небольшом увеличении при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе зонда 10 мкА, но с максимальным разрешением (2560x1920 пикс) и самой медленной скоростью сканирования, чтобы минимизировать шум и повреждение полимерных частиц, но при этом впоследствии иметь возможность цифровой обработки изображений на ПК. Затем с использованием программы редактирования растровых изображений с открытым исходным кодом GIMP (GNU Image Manipulation Program) были оценены размеры субмикросфер. Метод более подробно описан в [18].

3. Результаты и обсуждения

Проведено исследование шаблонов ПММА, приготовленных различными способами [16, 18]. На рисунке 1 показана усадка образца 3 (вода-ацетон) и водного образца 1 для сравнения. Здесь мы видим степень усадки 18% субмикрочастиц Б и только 7% субмикрочастиц А.

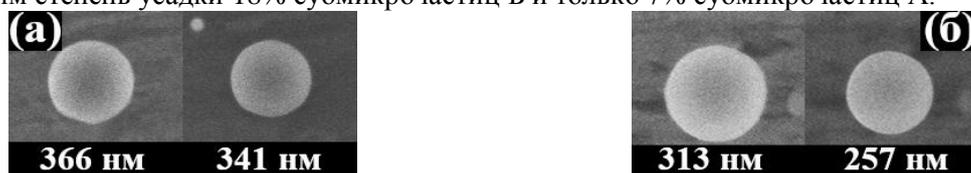


Рисунок 1. Электронные микрофотографии субмикросфер ПММА до и после воздействия электронным пучком. (а) – полученная в водно-ацетоновой дисперсионной среде. Усадка составила 7%. (б) – полученная в воде. Усадка составила 18%.

Все образцы, независимо от условий приготовления и размера частиц при электронно-микроскопическом исследовании показали примерно одинаковую способность к самосборке.

Ввиду меньшей усадки ПММА сфер (ацетоновые образчики), ФК опаловые плёнки имеют меньшей ширины трещины в отличие от опаловых плёнок, полученных из водных образчиков (рисунки 2а, 2б).

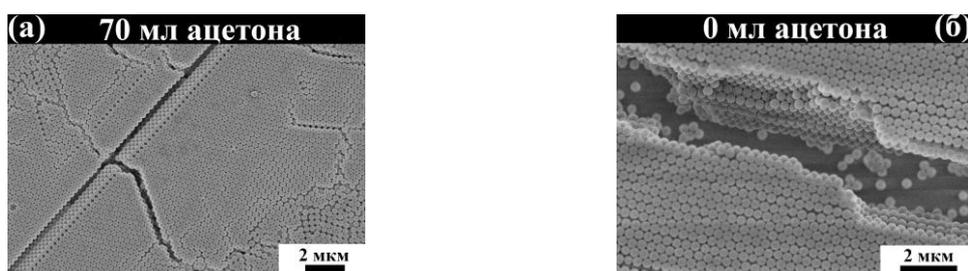


Рисунок 2. РЭМ-изображения фотонных кристаллов на основе искусственных опалов, полученных из субмикронных частиц ПММА методом горизонтального испарения

Получены спектры абсолютного отражения трёхмерных ФК при разных углах падения. Спектр отражения при угле падения 56° выявил многократное брэгговское рассеяние (multiple Bragg diffraction) света. По закону Брэгга - Снеллиуса была сделана оценка интенсивности максимума абсолютного отражения при прямом падении:

$$\lambda_{max} = d_{111} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где d_{111} – межплоскостное расстояние, θ – угол падения, n_{eff} – эффективный показатель преломления. Таким образом, рассчитанный абсолютный максимум отражения при нормальном падении составляет 98%.

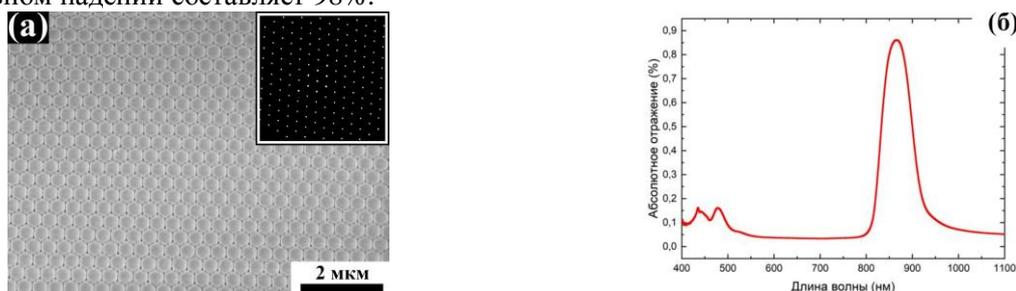


Рисунок 3. (а) – поверхность 111 трёхмерного фотонного кристалла, полученного на основе ПММА сфер. Диаметр глобул 367 нм. На вставке Фурье-преобразование, демонстрирующее монокристаллическую структуру. (б) – спектр абсолютного отражения поверхности 111, представленной на рисунке 3а. Спектр получен при угле падения 12° . Абсолютное отражение составило 87%.

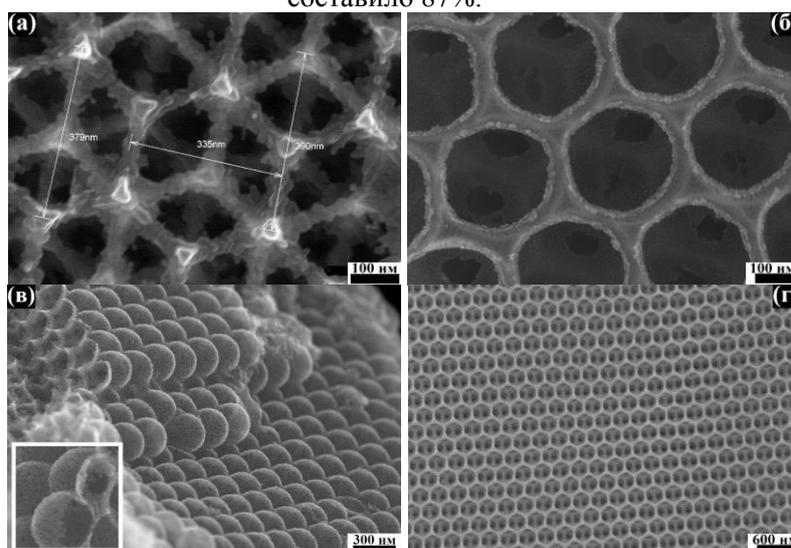


Рисунок 4. Электронные микрофотографии фотонных кристаллов на основе инверсного опала. (а) TiO_2 ; (б) SiO_2 ; (в) SnO ; (г) ZrO_2 . Диаметр пор для ZrO_2 265 нм, толщина стенки 35 нм.

Хорошо известно, что для формирования упорядоченных близкоупакованных массивов требуются монодисперсность и стабильность сферических частиц, а диаметры не должны варьироваться более чем на 5-8% [23] (рисунок 3). Однако, на рисунке 2а видно, что образуются небольшие (около 5-10 мкм) высокоупорядоченные домены, чередующиеся с областями (несколько микрометров), где наблюдается периодичность ближнего порядка. Показано, что поверхностное натяжение играет одну из важнейших ролей при самосборке. Кроме того, экспериментально установлено, что чем больше порядок опаловой плёнки, тем больше в ней дефектов. Чем больше порядок, тем глубже трещины. Этот факт особенно заметен для крупных частиц, которые оседают быстрее.

Получены трёхмерные фотонные кристаллы на основе инверсных опалов из различных прекурсоров.

4. Выводы

Чтобы повысить морфологическую стабильность структуры опалового шаблона, субмикрочастицы ПММА были синтезированы с использованием эмульсионной полимеризации в водно-ацетонной дисперсионной среде. Влияние содержания ацетона на морфологические особенности сфер ПММА и модификацию мезопористых плёнок, а также на их оптические, физические и химические свойства было изучено методами СЭМ, НПВО ИК-спектроскопии и ДСК. Показано, что степень усадки полимерных субмикросфер Б выше по сравнению с субмикросферами А и составляет 18-25% и 7-16%, соответственно. Обнаружено, что частицы ПММА становятся более прочными, твёрдыми и более вязкими при добавлении некоторого количества ацетона. Экспериментально обнаружены сложные зависимости усадки частиц от различных факторов. Эти наблюдаемые зависимости представляют значительный интерес и требуют дополнительного исследования.

НПВО ИК-спектроскопия показала, что субмикросферы ПММА содержат значительное количество воды, испарение которой приводит к усадке сфер.

Экспериментально установлено, что оптимальное соотношение химических реагентов для получения стабильного ФК мезопористого шаблона ПММА является следующим: 100 мл ММА, 550 мл дистиллированной воды, 70 мл дистиллированного ацетона и 0,2 г инициатора.

Результаты исследования рассматриваемых субмикросфер ПММА, а также полученных на их основе ФК структур опалов могут быть полезны для применения в областях терапии и биологической маркировки, биообнаружения и биоизображения, технологиях изготовления солнечных батарей, датчиков температуры и трёхмерных дисплеев, многофункциональной люминесценции, аккумуляторных электролитов и других нанотехнологий.

5. Благодарности

Мы благодарны Красноярскому региональному Центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование. Также авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 18-42-243013).

6. Литература

- [1] Ali, U. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) / U. Ali, K.J.A. Karim, N.A. Buang // Polymer Reviews. – 2015. – Vol. 55(4). – P. 678-705.
- [2] Venditti, I. Morphologies and functionalities of polymeric nanocarriers as chemical tools for drug delivery: A review // Journal of King Saud University - Science. – 2019. – Vol. 31(3). – P. 398-411.
- [3] Nyk, M. High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Doped Fluoride Nanophosphors / M. Nyk, R. Kumar, T.Y. Ohulchansky, E.J. Bergey, P.N. Prasad // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8(11). – P. 3834-3838.
- [4] Li, J. Low-temperature thermal bonding of PMMA microfluidic chips / J. Li, D. Chen, G. Chen // Analytical Letters. – 2005. – Vol. 38(7). – P. 1127-1136.
- [5] Lin, S.Y. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths / S.Y. Lin,

- J.G. Fleming, D.L. Hetherington, B.K. Smith, R. Biswas, K.M. Ho, M.M. Sigalas, W. Zubrzycki, S.R. Kurtz, J. Bur // *Nature*. – 1998. – Vol. 394(6690). – P. 251-253.
- [6] Glushko, O. Extraordinary transmission in metal hole array-photonic crystal hybrid structures / O. Glushko, R. Brunner, R. Meisels, S. Kalchmair, G. Strasser // *Optics Express*. – 2012. – Vol. 20(15). – P. 17174.
- [7] Wang, H. Luminescent photonic crystals with multi-functionality and tunability / H. Wang, X. Gu, R. Hu, J.W.Y. Lam, D. Zhang, B.Z. Tang, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, Y.-P. Li, Y.-G. Ma, H.-B. Sun, D. Zhang, D. Wiersma, G.A. Ozin // *Chem. Sci*. – 2016. – Vol. 7(9). – P. 5692-5698.
- [8] Gu, Z.Z. Self-assembly of monodisperse spheres on substrates with different wettability / Z.Z. Gu, Y.H. Yu, H. Zhang, H. Chen, Z. Lu, A. Fujishima, O. Sato // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2005.
- [9] Waterhouse, G.I.N. Achieving Color and Function with Structure: Optical and Catalytic Support Properties of ZrO₂Inverse Opal Thin Films / G.I.N. Waterhouse, W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse // *ACS Omega*, 2018.
- [10] Wang, Y. Effects of Microsphere Size on the Mechanical Properties of Photonic Crystals / Y. Wang, S. Dou, L. Shang, P. Zhang, X. Yan, K. Zhang, J. Zhao, Y. Li // *Crystals*. – 2018. – Vol. 8(12). – P. 453.
- [11] Lee, K.T. Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries / K.T. Lee, J.C. Lytle, N.S. Ergang, S.M. Oh, A. Stein // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol. 15(4). – P. 547-556.
- [12] Микляев, Ю.В. Интерференционно-литографический синтез трехмерных фотонных кристаллов с использованием излучения, слабо поглощаемого фоторезистом / Ю.В. Микляев, С.В. Карпеев, П.Н. Дьяченко, В.С. Павельев, С.Д. Полетаев // *Компьютерная оптика*. – 2008. – Т. 32, № 4. – С. 357-360
- [13] Shetty, P.P. Pack Aluminization Assisted Enhancement of Thermo-mechanical Properties in Nickel Inverse Opal Structures / P.P. Shetty, R. Zhang, J.P. Angle, P. V. Braun, J.A. Krogstad // *Chemistry of Materials*, 2018.
- [14] Kamitani, K. Fabrication of porous alumina ceramics having cell windows with controlled size by PMMA template method / K. Kamitani, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45(13). – P. 3602-3609.
- [15] D'Amato, R. Growth control and long-range self-assembly of poly(methyl methacrylate) nanospheres / R. D'Amato, I. Venditti, M.V. Russo, M. Falconieri // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 102(5). – P. 4493-4499.
- [16] Nemtsev, I.V. Morphology stability of polymethylmethacrylate nanospheres formed in water – acetone dispersion medium / I.V. Nemtsev, O.V. Shabanova, N.P. Shestakov, A.V. Cherepakhin, V.Y. Zyryanov // *Applied Physics A*. – 2019. – Vol. 125. – P. 738.
- [17] De Angelis, R. From nanospheres to microribbons: Self-assembled Eosin Y doped PMMA nanoparticles as photonic crystals / R. De Angelis, I. Venditti, I. Fratoddi, F. De Matteis, P. Proposito, I. Cacciotti, L. D'Amico, F. Nanni, A. Yadav, M. Casalboni, M. V. Russo // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 414. – P. 24-32.
- [18] Nemtsev, I.V. Angle-resolved reflection spectroscopy of high-quality PMMA opal crystal / I.V. Nemtsev, I.A. Tambasov, A.A. Ivanenko, V.Y. Zyryanov // *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. – 2018. – Vol. 28. – P. 37-44.
- [19] Shabanova, O.V. Features of self-assembly of opal-like structures based on poly(methyl methacrylate) submicron dispersions / O.V. Shabanova, M.A. Korshunov, I.V. Nemtsev, A.V. Shabanov // *Nanotechnologies in Russia*. – 2016. – Vol. 11(9-10). – P. 633-639.
- [20] Xia, T. Fabrication of Crack-Free Photonic Crystal Films on Superhydrophobic Nanopin Surface / T. Xia, W. Luo, F. Hu, W. Qiu, Z. Zhang, Y. Lin, X.Y. Liu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9(26). – P. 22037-22041.
- [21] Yoo, J.-H. Facile fabrication of a superhydrophobic cage by laser direct writing for site-specific colloidal self-assembled photonic crystal / J.-H. Yoo, H.-J. Kwon, D. Paeng, J. Yeo, S. Elhadj, C.P. Grigoropoulos // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27(14). – P. 145604.

- [22] Huang, Y. Colloidal Photonic Crystals with Narrow Stopbands Assembled from Low-Adhesive Superhydrophobic Substrates / Y. Huang, J. Zhou, B. Su, L. Shi, J. Wang, S. Chen, L. Wang, J. Zi, Y. Song, L. Jiang // *J. American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134(41). – P. 17053-17058.
- [23] Stein, A. Sphere templating methods for periodic porous solids // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – Vol. 44-45. – P. 227-239.

Photonic crystal structures based on submicron particles of polymethyl methacrylate

I.V. Nemtsev^{1,2}, O.V. Shabanova³, N.P. Shestakov^{2,4}, A.A. Ivanenko², A.V. Cherepakhin^{2,4}, V.Ya. Zyryanov^{1,2}

¹Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences"

²Kirensky Institute of Physics, Federal Research Centre Krasnoyarsk Scientific Center of SB RAS

³Special Designing and Technological Bureau "Nauka" Krasnoyarsk Scientific Center of SB RAS

⁴Siberian Federal University, 79 Svobodny pr., 660041 Krasnoyarsk, Russia

Abstract. Morphological features, reflection spectra, IR absorption spectra and glass transition temperatures of the submicron spheres of polymethylmethacrylate (PMMA) formed in a water-acetone dispersion medium were studied in comparison with similar spheres obtained in distilled water. A dependence of a shrinkage degree of the submicrospheres on the concentration of acetone in water is studied. Features of the formation of periodic structures based on water-acetone dispersions of PMMA in four different ways are considered. 2D (photonic crystal films) and 3D (direct and inverse opals) resonance structures were obtained.