

## **Raport stiintific**

*privind implementarea proiectului*

### ***Cristale fotonice cvasi unidimensionale bazate pe controlul indexului de refractie in nanofibre polimerice***

*In perioada ianuarie-octombrie 2014*

#### Etapa IV:

**Controlul indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti cu ajutorul nanoparticulelor.**

#### Obiectivul etapei:

**O.3.1.** Modificarea controlata a indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti.

#### Activitatile desfasurate in cadrul acestei etape:

**A.3.1.** Sinteza nanofibrelor polimerice dopate cu diferiti coloranti si codopate cu particule metalice (Ag), semiconductoare (TiO<sub>2</sub>) si dielectrice (SiO<sub>2</sub>).

**A.3.2.** Stabilirea influentei diametrului nanoparticulelor asupra indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti si codopate cu particule.

**A.3.3.** Realizarea controlului indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti si codopate cu diferite particule prin distribuirea uniforma a materialului codopant.

#### **Introducere**

Datorita posibilitatii de a combina avantajele folosirii polimerilor (cost redus, flexibilitate si disponibilitate) cu proprietatile speciale si fenomenele induse de materialul dopant (magnetic, optic sau electric), fabricarea dispozitivelor bazate pe polimeri care incorporeaza materiale functionale organice sau anorganice atrage din ce in ce mai multa atentie.

Procesul de electrospining, in care un camp electric intens este folosit pentru asamblarea de fibre dintr-un polimer fluid, solutie sau topitura, este o metoda eficienta de a produce fibre polimerice cu proprietati morfologice speciale. Suprafata activa mare, rezultat al diametrelor mici, face fibrele nanometrice electrospinate extrem de atractive pentru un domeniu mare de aplicatii. In ultimii ani au fost publicate numeroase articole focalizate pe procesul de electrospining si caracterizarea fibrelor obtinute cu ajutorul acestei metode, cum ar fi articole de sinteza [1-5], articole ce prezinta imbunatatiri ale tehnicii de electrospining [6, 7] sau studii privind proprietatile fibrelor electrospinate [8-10]. Alte lucrari sunt focalizate pe folosirea inovatoare a fibrelor polimerice pentru o varietate larga de aplicatii in medicina, biotehnologie si inginerie [11-13], datorita raportului mare suprafata/volum si a arhitecturii nanometrice deosebite. Nanofibrele polimerice produse prin electrospining au potentiale aplicatii variind de la medicina, ca proteze medicale, pansamente, inginerie tisulara sau eliberarea controlata a medicamentelor, pana la surse de energie

si senzori pentru aplicatii electrice sau optice [14-21]. Mai multe tipuri de dopanti pot fi folositi pentru controlarea si ajustarea proprietatilor nanofibrelor polimerice produse prin electrospining e.g. nanoparticule semiconductoare si metalice sau materiale organice [22-25].

O arie de cercetare emergenta o reprezinta sinteza si caracterizarea nanofibrelor polimerice cu proprietati optice speciale [26, 27]. In acest caz, doparea polimerilor este folosita pentru a imbunatati si a ajusta proprietatile optice ale fibrelor. Colorantii sunt folositi pentru aplicatii precum, i.e., colorarea fibrelor textile, imagistica medicala, material cu efect laser, dispozitive fotonice si diode organice emitatoare de lumina, comportamentul lor spectroscopic in solutii fiind foarte cunoscut. Cand sunt folositi ca dopanti in nanofibre polimerice, colorantii pot genera emisii in toata zona spectrala din vizibil, cu eficienta a excitarii crescuta si putere de excitare scazuta [28-32].

In cadrul acestei etape a proiectului s-a urmarit realizarea controlului indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti cu ajutorul nanoparticulelor. In acest scop, in cadrul acestei etape au fost obtinute prin electrospining nanofibrelor polimerice dopate cu diferiti coloranti si codopate cu particule metalice (Ag), semiconductoare (TiO<sub>2</sub>) si dielectrice (SiO<sub>2</sub>). Proprietatile morfologice ale fibrelor au fost caracterizate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj si au fost determinate proprietatile lor optice (transmisie, reflexie si indice de refractie).

## Proceduri experimentale

In cadrul acestei etape a fost folosit ca matrice polimerica polimetilmetacrilatul (PMMA), cu formula (C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> si mase moleculare Mw=120.000 si Mw=350.000. Dintre colorantii cu benzi de emisie in zona spectrala portocaliu-rosu a fost folosita Rodamina 6G (Rh 6G). Nanofibrele preparate prin electrospining au fost apoi dopate sau codopate cu particule metalice (Ag), semiconductoare (TiO<sub>2</sub>) sau dielectrice (SiO<sub>2</sub>).

Materialele folosite au fost achizitionate de la firma Aldrich. Formulele chimice ale polimerului si colorantului utilizati in cadrul acestei etape sunt prezentate in Figura 1.

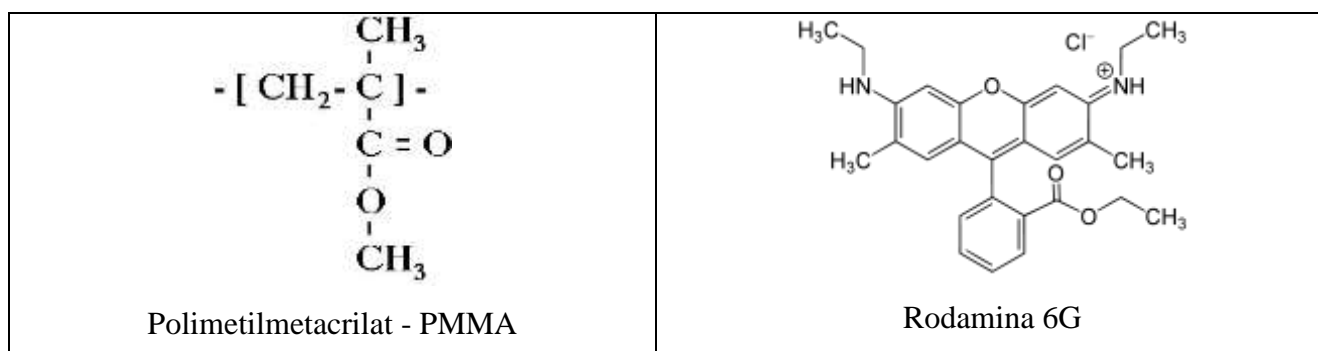


Fig. 1. Formulele chimice ale compusilor organici folositi pentru obtinerea fibrelor polimerice dopate cu coloranti si codopate cu particule metalice (Ag), semiconductoare (TiO<sub>2</sub>) si dielectrice (SiO<sub>2</sub>).

Nanofibrele polimerice au fost preparate din solutii de PMMA in dimetilformamida. Imagini ale solutiilor dopate cu nanoparticule si a celor dopate cu colorant si codopate cu nanoparticule ce au fost folosite la obtinerea nanofibrelor sunt prezentate in Figura 2.

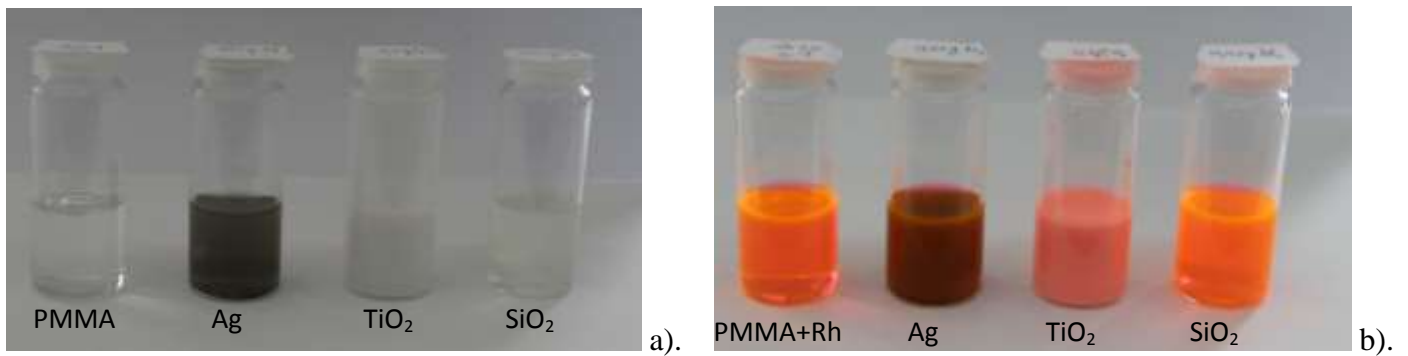


Fig. 2. Soluțiile polimerice folosite pentru obținerea nanofibrelor de (a) PMMA și (b) PMMA dopat cu Rh 6G (a)-dopate și (b)-codopate cu particule metalice (Ag), semiconductoare ( $TiO_2$ ) și dielectrice ( $SiO_2$ ).

Au fost studiate proprietățile morfologice și optico-spectrale ale nanofibrelor de polimetilmetacrilat dopate cu coloranți și apoi codopate cu nanoparticule (metalice, semiconductoare și dielectrice) care au fost obținute prin electrospinning utilizând două instalații, una pentru obținerea fibrelor așezate aleator pe suport (Fig. 3) iar cealaltă pentru producerea nanofibrelor polimerice aliniată (Fig. 4). Ambele instalații constau din: sursă de înaltă tensiune DC (30kV Spellman SL300) la care este conectat un ac de seringă reprezentând anodul, pompa (New Era Pump System) și un colector metallic ce reprezintă catodul.

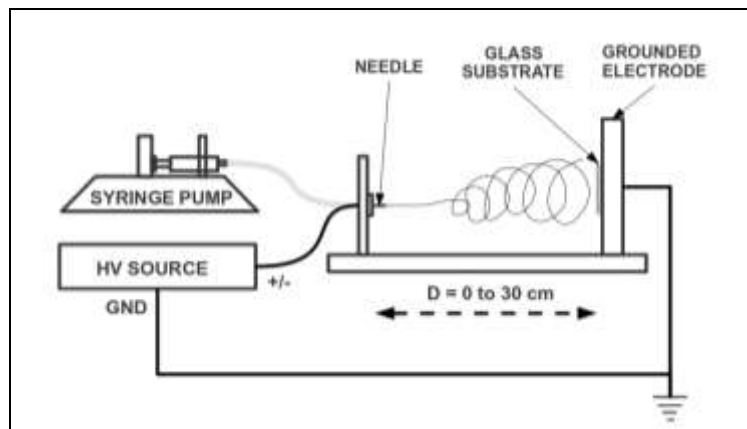


Fig. 3. Schema montajului folosit pentru producerea prin electrospinning a nanofibrelor dispuse aleator.



Fig. 4. Imaginea instalației de electrospinning folosită pentru a obține nanofibre polimerice aliniată.

Siringa conține soluția polimerică care este pompată prin vârful acului. Când o tensiune suficient de mare este aplicată picăturii ce se formează în vârful acului, aceasta se încarcă. În momentul în care atracția

electrostatica este mai mare decat tensiunea superficiala, picatura se alungeste, se formeaza conul Taylor, solutia este filata si fibra este colectata pe catodul metalic. Procesul de electrospining duce la obtinerea de panze formate din fibre cu diferite morfologii. Parametrii procesului de electrospining ne permit sa controlam proprietatile geometrice ale nanofibrelor. Masa moleculara a polimerului, distanta dintre capilar si suportul de depunere si conditiile de mediu (temperatura, umiditate si curenti de aer din incapere) sunt factori cheie care influenteaza formarea nanofibrelor polimerice.

Morfologia fibrelor obtinute a fost studiata folosind un microscop electronic de baleiaj (SEM) Carl Zeiss EVO 50 XVP, dupa ce structurile au fost acoperite cu un strat subtire de aur, si un microscop optic CARL ZEISS AxioMat1 (in transmisie si fluorescenta). Pentru a evalua nanofibrele polimerice din punct de vedere structural s-a folosit analiza prin difractie de raze X utilizand un difractometru Bruker D8 Advanced cu radiatie Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Difractogramele au fost inregistrate intre  $20^\circ$  si  $80^\circ$ .

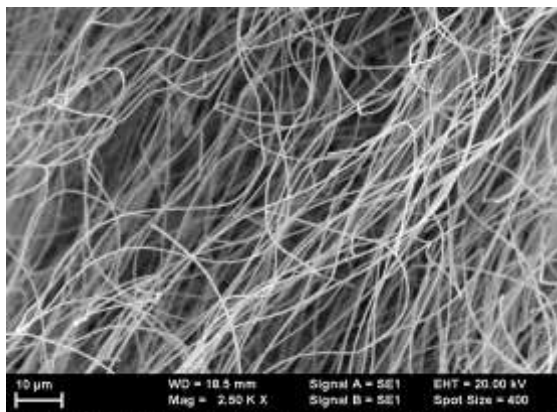
Proprietatile optico-spectrale ale nanofibrelor au fost analizate folosind un spectrofotometru Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR (200-3300 nm) si un spectrofotometru Perkin Elmer Lambda 45 echipat cu sfera integratoare.

Masuratorile de elipsometrie au fost realizate cu un elipsometru spectroscopic marca Woollam echipat cu un monocromator HS-190, in intervalul spectral 300-1700 nm cu pas de 10 nm.

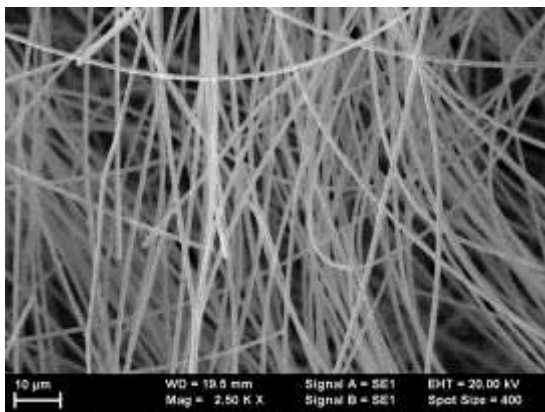
## Rezultate si discutii

Din imaginile SEM ale probelor obtinute prin electrospining folosind solutii de PMMA (Fig. 5a) si PMMA dopat cu Ag (Fig. 5b), TiO<sub>2</sub> (Fig. 5c) si SiO<sub>2</sub> (Fig. 5d), utilizand aceiasi parametri de proces, se observa ca doparea cu particule metalice (Ag) nu modifica diametrul si morfologia nanofibrelor de polimer, in schimb doparea cu particulele semiconductoare (TiO<sub>2</sub>) duce la aparitia de bile pe fibra in timp ce doparea cu particule dielectrice (SiO<sub>2</sub>) duce la ingrosarea nanofibrelor urmata de lipirea lor.

Morfologia fibrelor dopate cu Rh 6G si codopate cu nanoparticule nu difera de cea a fibrelor de PMMA dopate cu nanoparticule. Astfel, utilizand aceiasi parametri pentru procesul de electrospining si folosind solutii de PMMA (Fig. 5) si PMMA dopat cu Rh6G (Fig. 6) se observa ca prin codoparea cu Ag (Fig. 6b) nu se modifica diametrul fibrelor, codoparea cu particulele de TiO<sub>2</sub> duce la aparitia de bile pe fibra (Fig. 6c) iar codoparea cu SiO<sub>2</sub> duce la ingrosarea si lipirea nanofibrelor (Fig. 6d).



a).



b).

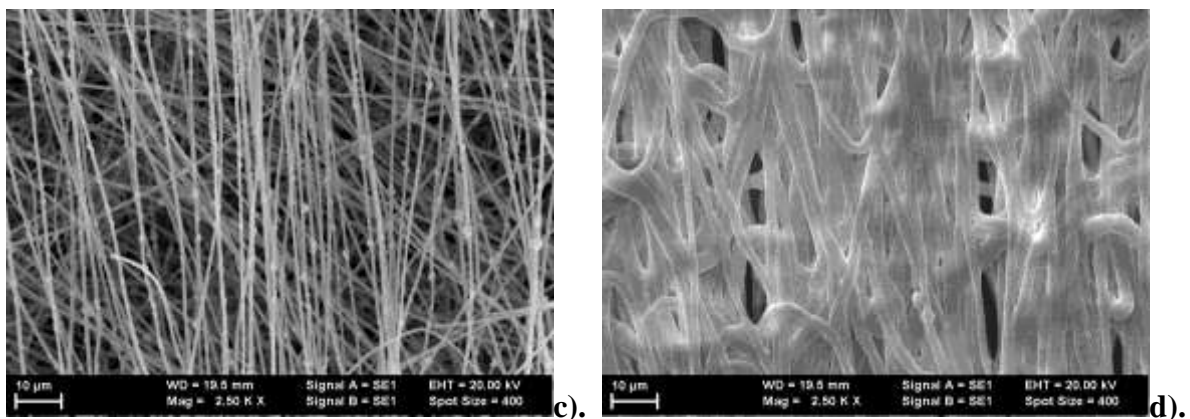


Fig. 5. Imagini SEM ale fibrelor de (a) PMMA, (b) PMMA dopat cu particule de Ag, (c) PMMA dopat cu particule de TiO<sub>2</sub> si (d) PMMA dopat cu particule de SiO<sub>2</sub>.

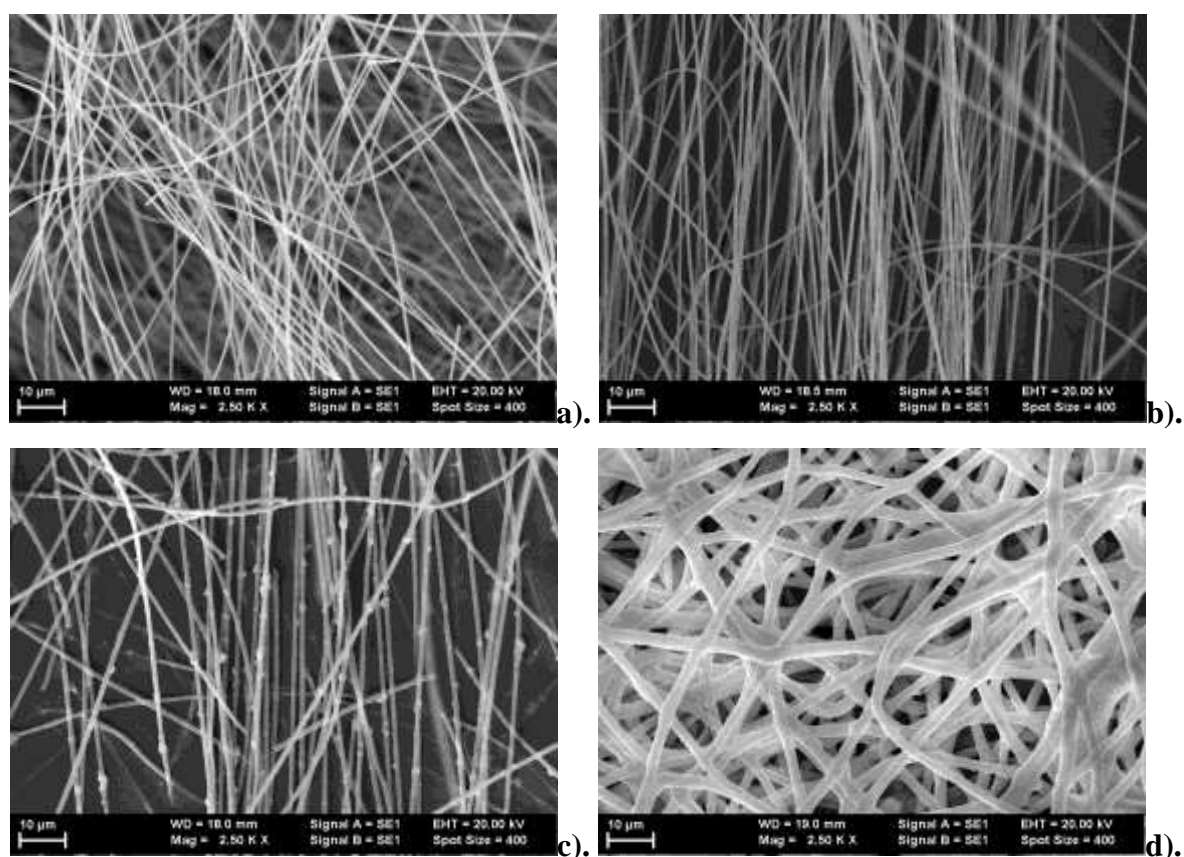


Fig. 6. Imagini SEM ale fibrelor de (a)- PMMA dopat cu Rh 6G, PMMA dopat cu Rh 6G si codopat cu particule de (b)- Ag, (c)- TiO<sub>2</sub> si (d)- SiO<sub>2</sub>.

S-a putut observa ca morfologia nanofibrelor depinde atat de tipul nanoparticulelor cat si de dimensiunile si concentratia particulelor codopante. Astfel, se poate observa ca in cazul TiO<sub>2</sub> se formeaza agregate de nanoparticule care se distribuie in mod cvasiuniform pe lungimea fibrelor polimerice in timp ce in cazul SiO<sub>2</sub> particulele se distribuie uniform in interiorul si pe suprafata fibrelor polimerice codopate

Cresterea concentratiei de nanoparticule codopante a fost studiata in cazul nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>. Astfel, s-a observat o crestere a numarului de agregate distribuite cvasiuniform in nanofibrele polimerice odata cu cresterea concentratiei, rezultat confirmat si de difractogramele de raze X prezentate in Fig. 7, care releva o crestere constanta a intensitatii maximelor de difractie odata cu cresterea concentratiei de particule TiO<sub>2</sub> codopante in fibrele polimerice.

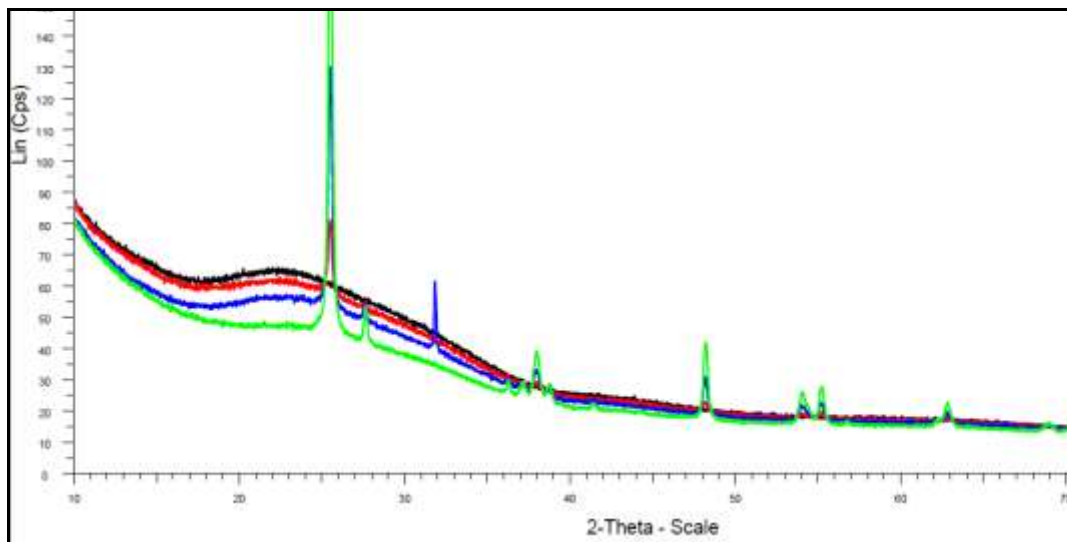


Fig. 7. Diffractograme ale fibrelor de PMMA dopate cu  $TiO_2$  in diferite concentratii.

Studiile privind influenta codopantului asupra proprietatilor optice si a indicelui de refractie s-au efectuat pe nanofibre polimerice aliniata utilizand instalatia de electrospinning prezentata in Fig. 4.

S-au achizitionat, pentru nanofibrele polimerice aliniata asezate pe suport de sticla, spectre conventionale de transmisie optica folosind lumina incidenta polarizata p-unghi de polarizare  $P=0^\circ$  (paralel cu planul de incidenta, perpendicular pe directia de orientare a fibrelor), polarizata s-unghi de polarizare  $P=90^\circ$  (perpendicular pe planul de incidenta, paralel cu directia de orientare a fibrelor) si polarizata la  $P=45^\circ$  (Fig. 8).

Avand in vedere aranjarea directionala a fibrelor pe substratul de sticla, s-a urmarit evidentierea acestei orientari preferentiale folosind o metoda de caracterizare optica. Reteaua de fibre paralele ar trebui sa induca o anisotropie optica in planul panzei formate de acestea, polarizorii cu retele de fire metalice fiind utilizati in IR [35]. Termenii folositi sunt birefringenta (diferenta dintre indicii de refractie,  $n$ ) si dicroismul (diferenta dintre coeficientii de extinctie,  $k$ ). Atat birefringenta cat si dicroismul sunt functii dielectrice (dependente de lungimea de unda a radiatiei). Geometria si dimensiunile probei (diametrul fibrelor, distanta dintre ele) sunt elemente care influenteaza gradul de anizotropie optica.

In Fig. 8 se observa o diferenta a valorilor lungimilor de unda la care incepe sa se evidentieze fenomenul de anizotropie optica indicand modificarea indicelui de refractie cu schimbarea nanoparticulelor dopante (Ag,  $TiO_2$  sau  $SiO_2$ ). Anizotropia optica in cazul nanofibrelor de PMMA dopate cu Ag incepe sa se manifeste la o valoare a lungimii de unda apropiata de cea observata pentru nanofibrele de PMMA (~600 nm), aceste fibre avand diametrul comparabil, in cazul nanofibrelor de PMMA dopate cu  $TiO_2$  se observa o valoare putin mai mare a lungimii de unda (~800 nm), iar in cazul nanofibrelor de PMMA dopate cu  $SiO_2$  anizotropia apare la lungimi de unda mai mari de 1000 nm.

Din masuratorie de spectroscopie conventionala folosind lumina incidenta liniar polarizata se observa ca daca aceasta este polarizata perpendiculara pe directia de orientare a fibrelor, transmitanta este mai mare decat in cazul in care este polarizata paralel cu directia de orientare a fibrelor. Tinand cont de diametrul fibrelor de aproximativ 0.5 micrometri, dimensiune comparabila cu lungimea de unda folosita in



masuratorile optice, putem concluziona ca fenomenul de imprastiere a luminii incidente este dependent de polarizarea sa in raport cu directia de orientare a fibrelor.

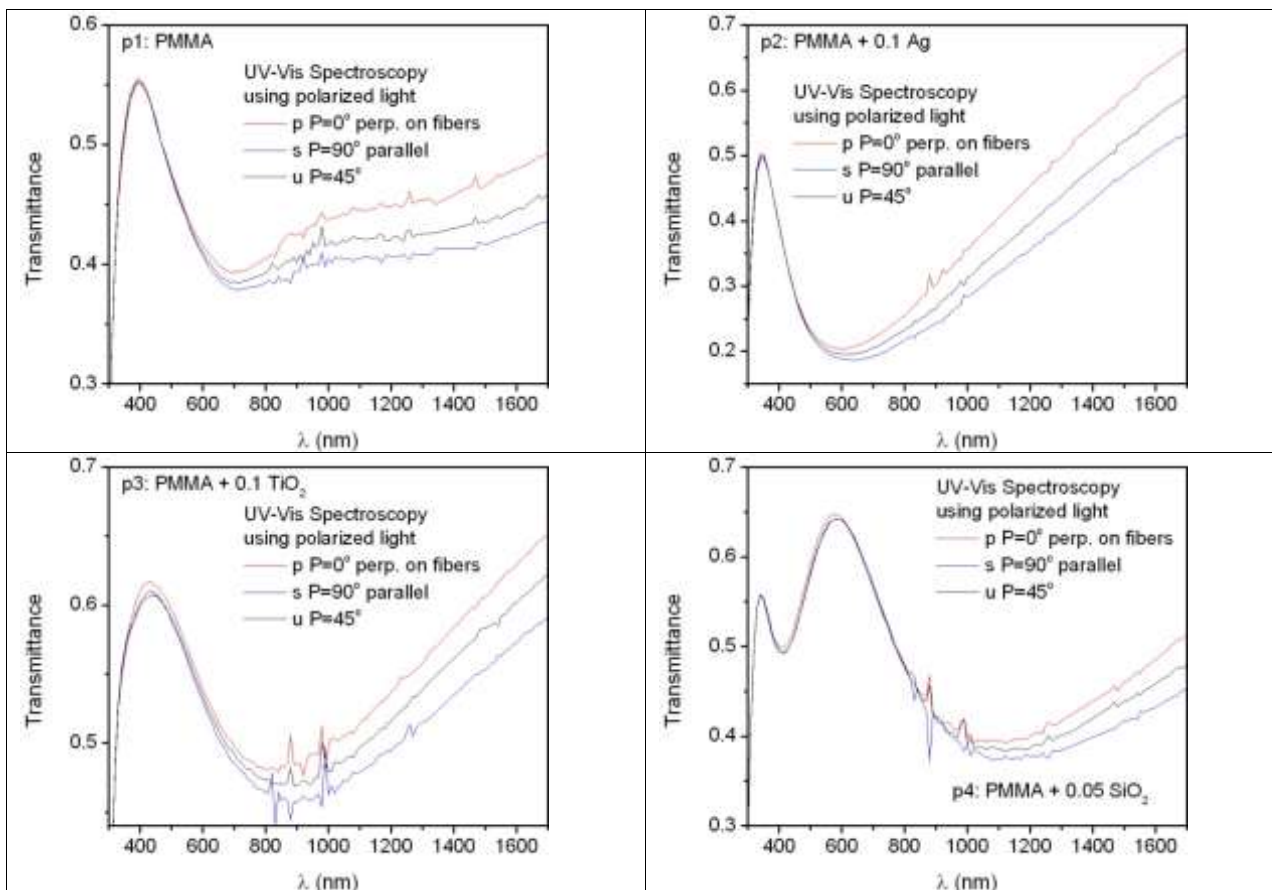


Fig. 8. Spectre de transmisie folosind lumina polarizata la diferite unghiuri fata de planul de incidenta/ in raport cu directia de orientare a fibrelor.

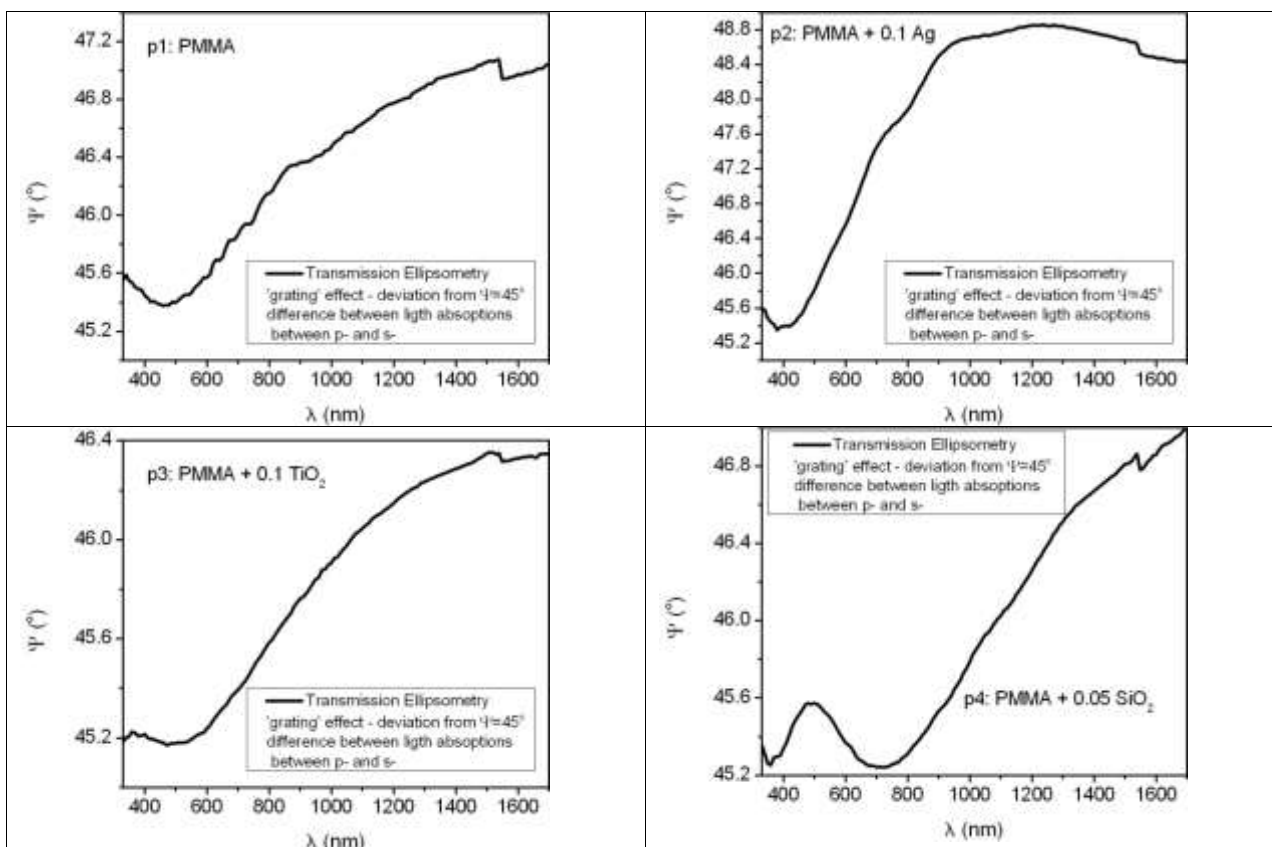


Fig. 9. Spectre de elipsometrie in transmisie, utilizand unghiul de polarizare al luminii incidente fix la 45 de grade fata de planul de incidenta si respectiv fata de directia de orientare a fibrelor.

Pentru a confirma aceste observatii experimentale, probele au fost masurate prin elipsometrie spectroscopica in transmisie (Fig. 9), intr-un mod similar cu masuratorile redate in [36]. Masuratorile de elipsometrie in transmisie au fost realizate in acelasi domeniu spectral pastrand polarizorul setat la 45°. Parametrul elipsometric  $\psi$ , intr-o masuratoare de elipsometrie prin transmisie a unui mediu izotrop, nu este dependent de lungimea de unda si are o valoare ideala de 45 de grade. Cand apar diferente ale coeficientului de extinctie/de absorbtie ( $k$ ,  $\alpha$ ) intre cele doua directii de polarizare,  $\psi$  va avea o valoare diferita de 45 de grade, sugerand dicroismul in plan al probei. Utilizand ecuatiile din [35-36], la o lungime de unda de 1  $\mu\text{m}$ , se obtine un dicroism aparent  $\Delta k \sim 0.02$ , si un  $\Delta\alpha \sim 25.000 \text{ cm}^{-1}$ , considerand grosimea panzei formate de nanofibrele depuse prin electrospining de 1  $\mu\text{m}$  si  $\psi = 46.5$  grade (cazul p4).

## Concluzii

In cadrul acestei etape au fost realizate toate obiectivele propuse si activitatile specificate in propunerea de proiect. Au fost sintetizate fibre polimerice (polimetilmetacrilat) dopate cu colorant (Rhodamina 6G) si codopate cu nanoparticule metalice (Ag), semiconductoare ( $\text{TiO}_2$ ) si dielectrice ( $\text{SiO}_2$ ), Nanofibrele au fost caracterizate din punct de vedere morfologic cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj si din punct de vedere optic cu ajutorul spectroscopiei optice. Obiectivul acestei etape, “**O.3.1.** Modificarea controlata a indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti”, a fost realizat prin modificarea materialului nanoparticulelor codopante (Ag,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) si prin modificarea concentratiei nanoparticulelor ( $\text{TiO}_2$  in concentratii de 1% wt, 5% wt si 10% wt). Astfel, a fost realizata sinteza nanofibrelor polimerice dopate cu diferiti coloranti si codopate cu particule metalice-Ag, semiconductoare- $\text{TiO}_2$  si dielectrice- $\text{SiO}_2$ , **activitatea A.3.1**, s-a stabilit influenta diametrului nanoparticulelor asupra indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti si codopate cu particule, **activitatea A.3.2** si s-a realizat controlul indicelui de refractie al nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti si codopate cu diferite particule prin distribuirea uniforma a materialului codopant, **activitatea A3.3**.

## Bibliografie

- [1] Z.Huang, Y.Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology*, **63** (2003) 2223.
- [2] Audrey Frenot, Ioannis S.Chronakis, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8** (2003) 64-75.
- [3] Songtin Tan, Xianwei Huang, Bolin Wu, *Polymer International*, **56** (2007) 1330-1339.
- [4] J. Fang, X. Wang, T. Lin, “*Nanofibers – Production, Properties and Functional Applications*, Ed. InTech, ISBN 978-953-307-420-7 (2011).
- [5] S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Progress in Polymer Science*, **38** (2013) 963-991.
- [6] Dan Li, Amit Babel, Samson A.Jenekhe, Younan Xia, *Advanced Materials*, **76**, (2004) 2062-2066.
- [7] Dan Li, Jesse T. McCann, and Younan Xia, *Small* **1** (2005) 83-86.
- [8] Ioannis S. Chronakis, Sven Grapenson, Alexandra Jakob, *Polymer*, **47** (2006) 1597-1603.
- [9] Dan Li, Yuliang Wang, Younan Xia, *NANO LETTERS*, **3** (2003) 1167-1171.



- [10] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, *Polymer*, **40** (1999) 4585–4592.
- [11] N.Rahman, V. Feisst, M. Dickinson, J. Malmstrom, P. Dunbar, J. Sejdic, *Mater. Phys. Chem.*, **138** (2013) 333.
- [12] J. Xie, X. Li, Y. Xia, *Macromolecular Rapid Communications*, **29** (2008) 1775.
- [13] H.Y.Ham, C.Pun, G.Zhou, X.Cheng, X.Cheng, M.Tse, *Optical Fiber Technology*, **16** (2010) 357.
- [14] F.Sheikh, N.Barakat, M.Kanjwal, S.Park, D.Park, H.Kim, *Macromolecular Research*, **18** (2010) 59.
- [15] A.Welle, M.Kroger, M.Doring, K.Niederer, E.Pindel, I. S.Choronakis, *Biomaterials*, **28** (2007) 2211.
- [16] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna, *Biomaterials*, **26** (2005) 2603-2610.
- [17] K.H. Hong, J.L. Park, I.H. Sul, J.H. Youk, T. J. Kang, *Journal of Polymer Science: B*, **44** (2006) 2468.
- [18] C-S Kang, C Kim, J-E Kim, J-H Lim, J-T Son, , *J. Phys. Chem. Solids*, **74** (2013) 536.
- [19] M.Kakade, S.Givens, K.Corwin, K. Lee, D. Chase, J. Rabolt, *J. Am Chem. Soc.*, **129** (10) (2007) 2777.
- [20] Nikodem Tomczak, Niek F. van Hulst, G. Julius Vancso, *Macromolecules*, **38** (2005) 7863.
- [21] Haiqing Liu, Joshua B. Edel, Leon M. Bellan, H.G. Craighead, *Small*, **2** (2006) 495.
- [22] Q. Su, J. Zhang, Y. Wang, M. Yu, C. Zhu, W. Lan, X. Liu, , *J. Phys. Chem. Solids*, **74** (2013) 1538.
- [23] A. E. Deniz, A. Celebioglu, F. Kayaci, T. Uyar, *Materials Physics and Chemistry*, **129** (2011) 701.
- [24] Y. Aykut, B. Pourdeyhimi, S. A. Khan, *J. Phys. Chem. Solids*, **74** (2013) 1475.
- [25] L.D.Tijing, M.Ruelo, A.Amarjargal, H.Pant, C.H.Park, C.S.Kim, *Mater. Phys. Chem.*, **134** (2012) 557.
- [26] Haifeng Yang, Carin R. Lightner, Liang Dong, *ACS Nano*, **6** (2012) 622.
- [27] A.Composeo, F.Di. Benedetto, R.Stabile, A.Neves, R.Cingolani, D.Pisignato, *Small*, **5** (2009) 562.
- [28] A.Composeo, F.Di.Benedetto, R.Stabile, R.Cingolani, D.Pisignato, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 143115.
- [29] J. Bohm, J. Hausselet, P. Henzi, K. Litfin, T. Hanemann, *Advanced Engineering Materials*, **6** (2004) 52.
- [30] Y. Ner, J. G. Grote, J. A. Stuart, G. A. Sotzing, *Angewandte Chemie. Int. Ed.*, **48** (2009) 5734.
- [31] K. J. Lee, J. H. On, Younggeun Kim, Jyongsik Jang, *Advanced Materials*, **18** (2006) 2216.
- [32] Alexander A. Ishchenko, *Pure Appl. Chem.*, **80** (2008) 1525.
- [33] H.Wang, Q.Yang, L.Sun, W.Wang, C.Zhang, Y.Li, S.Xu, Y.Li, *J. Coll. Interf. Sci.*, **341** (2010) 224.
- [34] D. V. Ageev, S. V. Patsaeva, B. D. Ryzhikov, V. N. Sorokin, V. I. Yuzhakov, *Journal of Applied Spectroscopy*, **75** (2008) 653.
- [35] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, JohnWiley and Sons Ltd., (2007).
- [36] E. S. Kooij, A. C. Galca, B. Poelsema, *J. Colloid Interface Science*, **304** (2006) 261.

Director proiect,  
Dr. Monica Enculescu



---