

## **Raport stiintific**

*privind implementarea proiectului*

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

*in perioada ianuarie-decembrie 2012*

#### Etapa II:

#### **Controlul proprietatilor morfologice ale nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti.**

##### Obiectivul etapei:

Sinteza nanofibrelor de polimeri dopate cu coloranti prin electrospinning.

Activitatile desfasurate in cadrul acestei etape au fost:

A.2.1. Sinteza nanofibrelor de PVP, PVA si PMMA prin electrospinning –stabilirea parametrilor necesari procesului de electrospinare.

A.2.2. Sinteza si caracterizarea morfologica a nanofibrelor polimerice dopate cu colorant (rodamina 6G).

A.2.3. Determinarea influentei procesului de electrospinning asupra proprietatilor morfologice ale nanofibrelor polimerice dopate cu rodamina.

#### **Introducere**

In ultimii ani s-a observat un interes crescut pentru obtinerea structurilor polimerice de dimensiuni nanometrice. Printre acestea un loc important il ocupa fibrele polimerice obtinute prin procesul de electrospinning [1-5]. Atunci cand sunt produse fibre polimerice cu un diametru foarte mic, atat raportul suprafata/greutate cat si raportul suprafata/volum cresc semnificativ. Suprafata crescuta se traduce prin cresterea functionabilitatii fibrelor polimerice. Aplicatiile care folosesc astfel de fibre nanometrice sunt atat din domeniul medical, proteze, ingineria tesuturilor, eliberarea medicamentelor [6-8], cat si din domeniile senzoricicii si al aplicatiilor optice si electrice.

O directie importanta de cercetare o reprezinta sinteza si caracterizarea nanofibrelor polimerice cu proprietati optice speciale [9, 10]. In acest caz, doparea polimerului este folosita pentru imbunatatirea si modularea proprietatilor optice ale fibrelor [11]. Mai multe tipuri de dopanti pot influenta proprietatile optice ale nanofibrelor polimerice. Dintre acestia, colorantii si nanoparticulele metalice si semiconductoare sunt cele mai interesante si cele mai studiate. Colorantii, datorita comportamentului spectroscopic cunoscut in solutii, sunt in prezent folositi pentru aplicatii in industria textila, imagistica medicala, laseri, dispozitive fotonice sau OLED-uri (organic light emitting diodes). Atunci cand sunt folositi ca dopanti in fibre polimerice, colorantii pot genera emisii ce acopera intreg domeniul spectral vizibil cu o eficienta a excitarii crescuta si cu putere de excitare scazuta [12, 13].

A doua etapa a acestui proiect isi propune determinarea proprietatilor morfologice ale nanofibrelor polimerice pure si dopate cu coloranti. Astfel, obiectivul principal al acestei etape este sinteza nanofibrelor de polimeri dopate cu coloranti prin electrospinning iar activitatile prevazute pentru aceasta etapa constau in obtinerea si caracterizarea morfologica a nanofibrelor polimerice pure si dopate cu colorant (rodamina 6G).

#### **Proceduri experimentale**

Polimerii utilizati in cadrul acestei etape au fost: polivinilpirolidona (PVP) cu formula  $(C_6H_9NO)_n$  si mase moleculare  $M_w=40.000$  si  $M_w=1.300.000$ , alcool polivinilic (PVA) cu formula  $(C_2H_4O)_n$  si mase moleculare  $M_w=50.000$  si  $M_w=180.000$ , si polimetilmetacrilat (PMMA), cu formula  $(C_5O_2H_8)_n$  si mase moleculare  $M_w=120.000$  si  $M_w=350.000$ . Dintre colorantii folositi in cadrul acestui proiect, pentru

aceasta faza am ales rodamina 6G care prezinta o puternica emisie in domeniul spectral portocaliu-rosu. Formulele chimice ale materialelor folosite in cadrul acestei etape sunt prezentate in Figura 1.

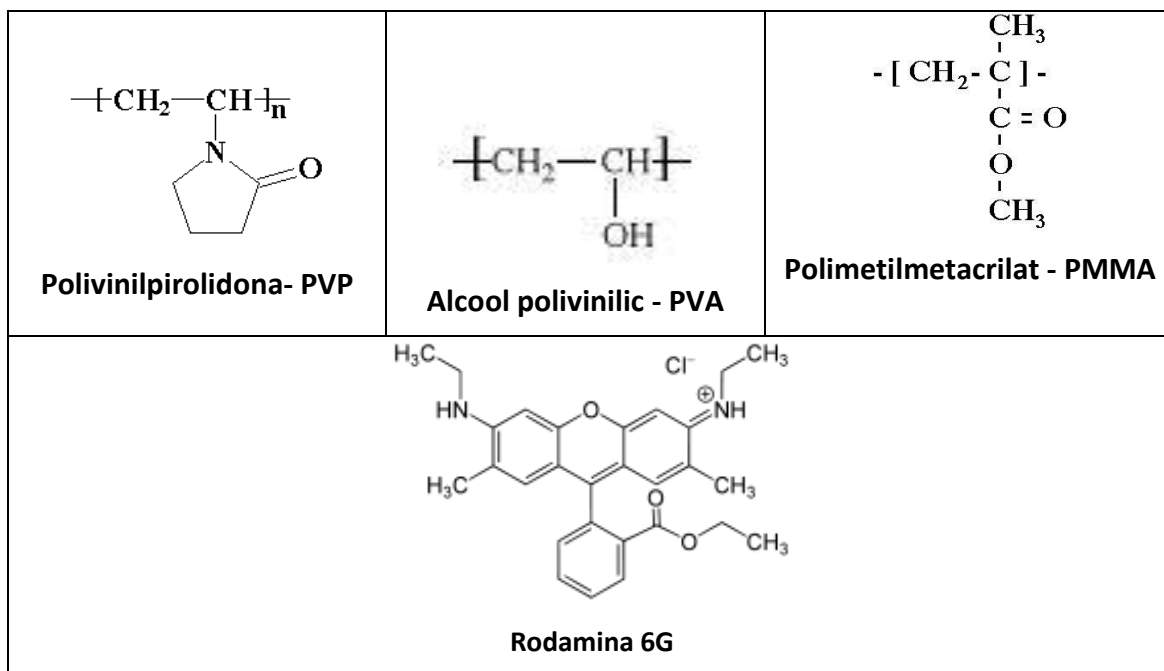


Fig. 1. Formulele chimice ale substantelor folosite pentru obtinerea nanofibrelor polimerice pure si dopate cu colorant.

Morfologia structurilor rezultate din procesul de electrospinning a fost studiată folosind un microscop optic Carl Zeiss AXIOMAT și un microscop electronic de baleiaj Carl Zeiss EVO 50 XVP.

### Rezultate si discutii

Au fost studiate proprietatile morfologice ale structurilor de PVP, PVA și PMMA simple și dopate cu rodamina 6G care au fost obținute folosind electrospinning și electrospinning. În Figura 2a este prezentată instalația de electrospinning, folosită în laboratorul de materiale și nanostructuri funcționale din cadrul INCDFM, formată dintr-o sursă, o pompă cu debit controlat și o masă pentru ajustat distanța dintre electrozi (anodul reprezentat de acul de seringă și catodul realizat dintr-o placuță de Cu).

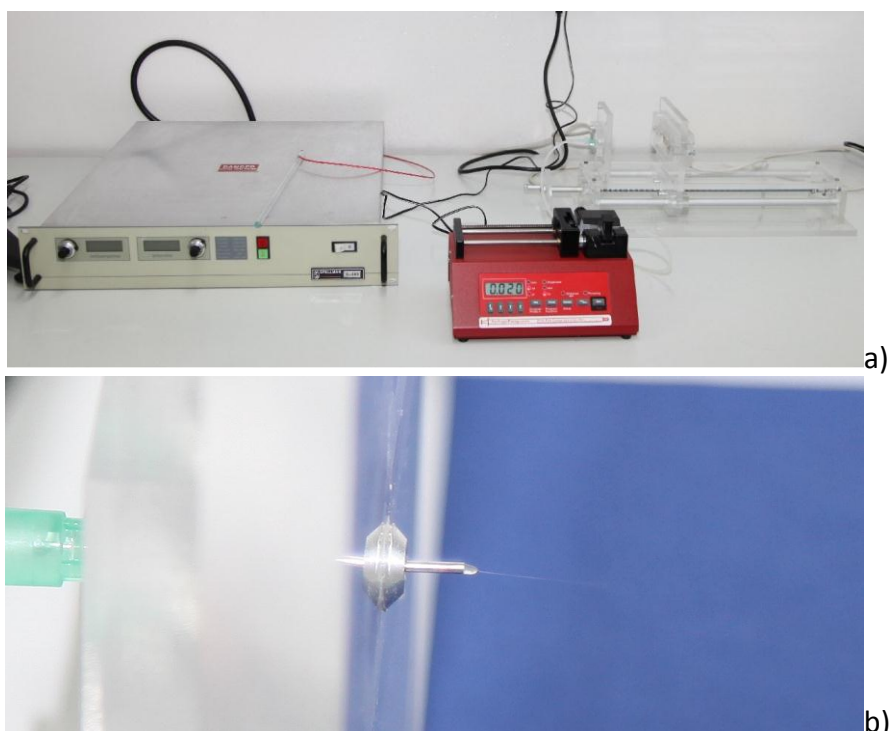


Fig. 2. a). Set-up experimental pentru electrospinning; b). Formarea conului Taylor.

Pentru obtinerea nanofibrelor polimerice au fost folosite campuri electrice cuprinse in intervalul 10-30 kV si distante cuprinse intre 5 cm si 25 cm. Debitul de pompare a solutiei polimerice a fost ajustat in intervalul 0,020-2 ml/h.

In functie de parametrii folositi s-au colectat pe placutele de microscop picaturi sau fibre de PVP, PVA si respectiv PMMA pure sau dopate cu rodamina 6G. In timpul procesului de electrospinning, in varful acului de siringa se poate observa conul Taylor (Figura 2b). In acest caz se formeaza fibre polimerice uniforme cu dimensiuni submicronice, dupa cum se observa in Figura 3.

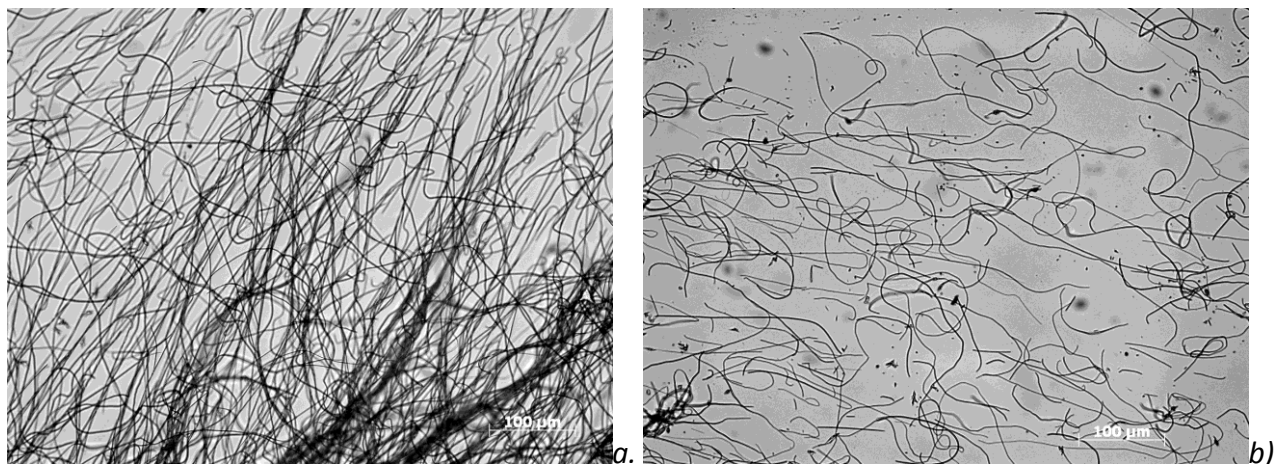
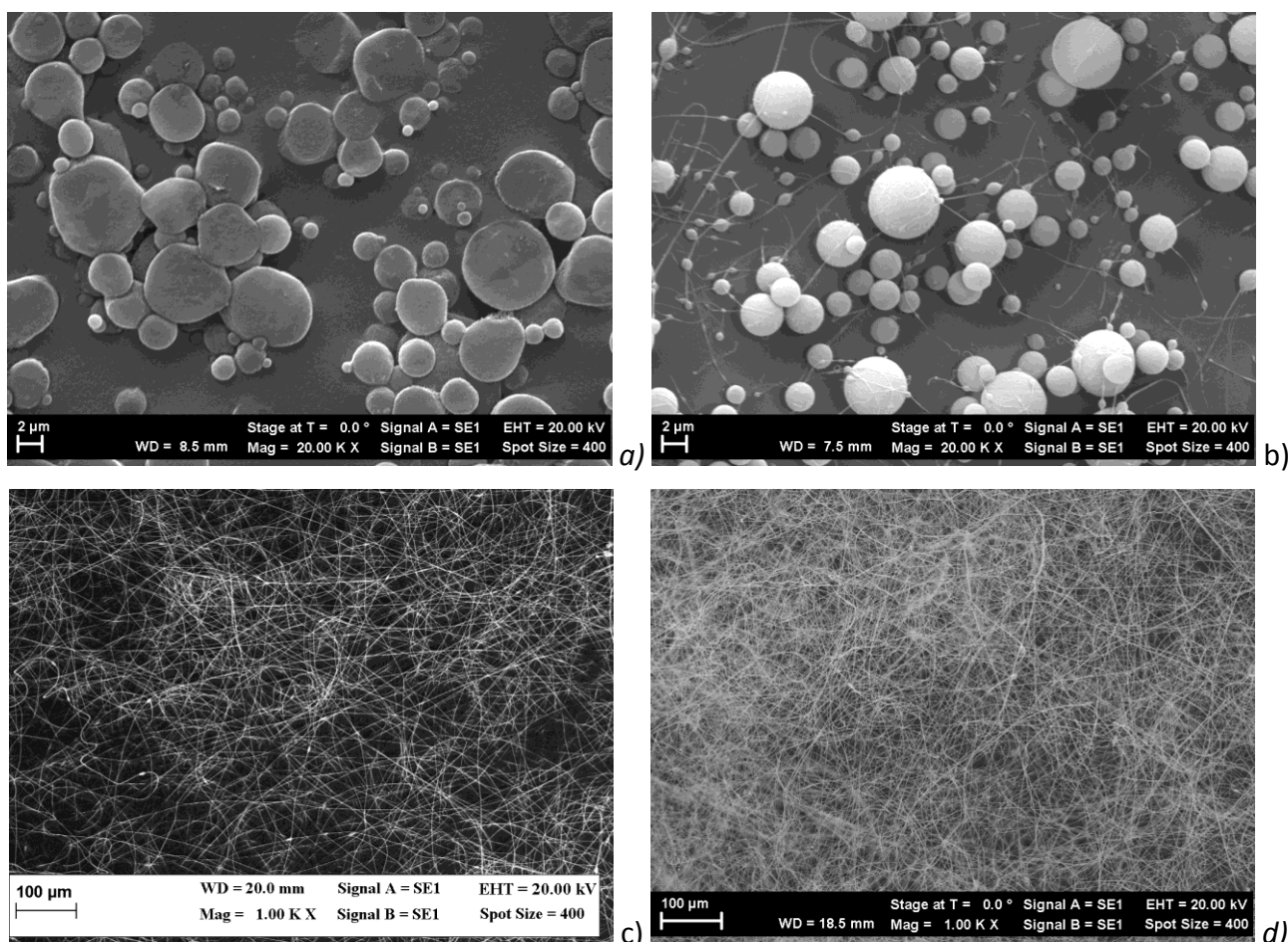


Fig. 3. Imagini de microscopie optica de transmisie ale fibrelor de PVP (a) si PMMA (b).

Proprietatile morfologice ale structurilor obtinute in urma procesului de electrospinning depind in mod esential de parametrii de proces dar si de parametrii solutiilor polimerice. Astfel, o distanta mica intre electrozi (<10 cm), o tensiune scazuta (<15 kV) si un debit mare (>1 ml/h) favorizeaza aparitia picaturilor in timpul procesului de electrospinning si prin aceasta a structurilor sferice.



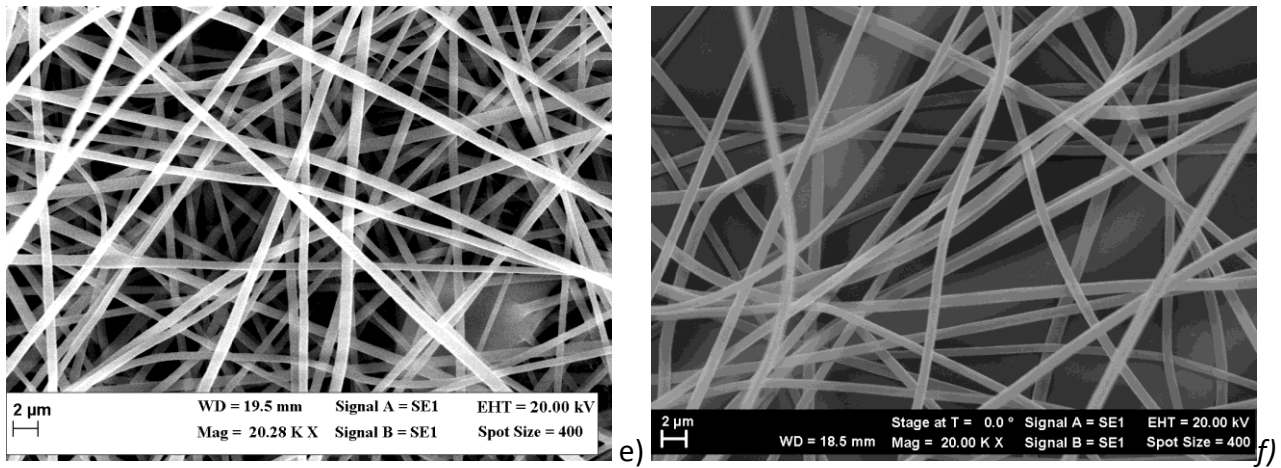


Figura 4. Imagini SEM ale structurilor obtinute in urma proceselor de electrospaying (a-b) si electrospinning pentru PVP si PMMA pure (c-d) si dopate cu Rh 6G (e-f).

De asemenea, in cazul unei vascozitati scazute a solutiilor (masa moleculara mica sau concentratie mica de polimer in solutie) pentru oricare dintre polimerii folositi are loc procesul de electrospaying in urma caruia se obtin structuri sferice, dupa cum se observa in Fig. 4a (PVP) si 4b (PMMA). In cazul unei vascozitati crescute (masa moleculara mare, concentratie mare de polimer) este favorizata aparitia fibrelor uniforme in urma procesului de electrospinning, dupa cum se observa in Fig. 4c (PVP) si 4d (PMMA). Morfologia acestor structuri nu a fost influentata de colorantul folosit in concentratie molară de  $10^{-4}$  M. Astfel, fibrele obtinute prin electrospinning prezinta o uniformitate a diametrelor si dimensiuni subnanometrice atat in cazul polimerilor puri cat si in cazul polimerilor dopati cu colorant, Fig. 4e (PVP dopat cu rodamina) si Fig. 4f (PMMA dopat cu rodamina).

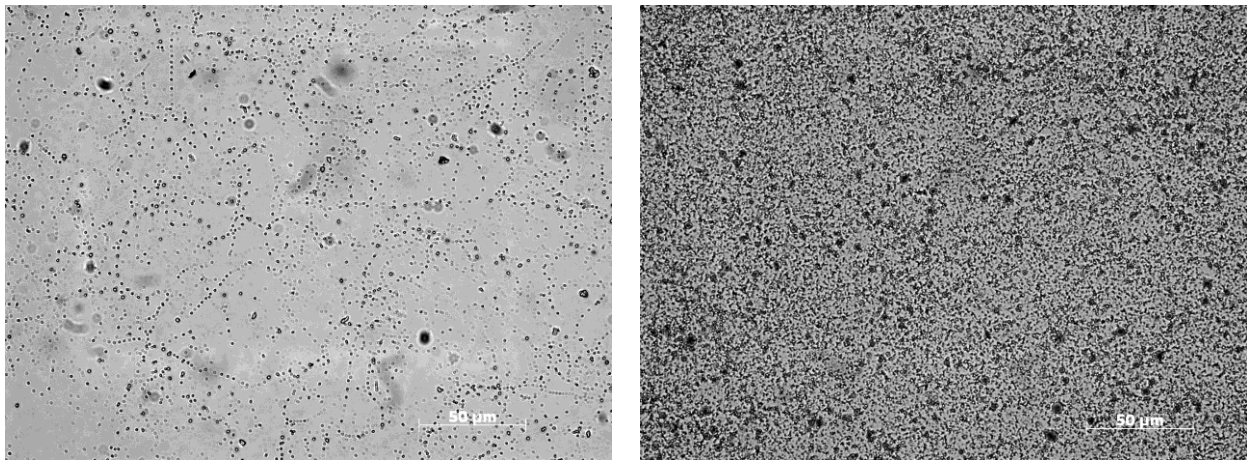


Fig. 5. Imagini de microscopie optica de transmisie ale structurilor polimerice de PVA.

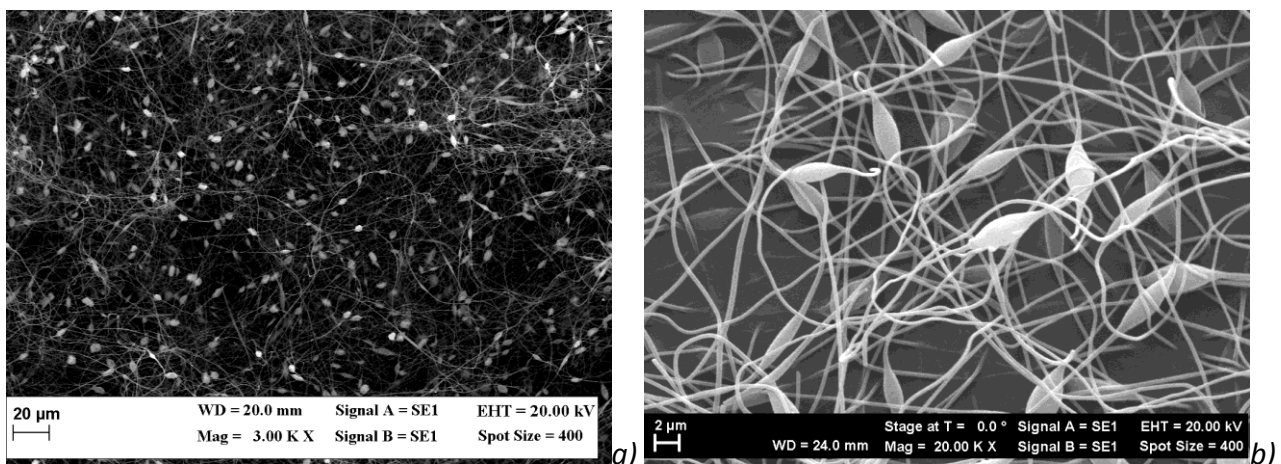


Fig. 6. Imagini SEM ale structurilor mixte obtinute pentru solutii polimerice de PVP (a) si PMMA (b).

Structuri similare se observa si in cazul fibrelor si structurilor obtinute in urma procesului de electrospinning al alcoolului polivinilic (Fig. 5). In cazul in care unii dintre parametrii necesari pentru aparitia fibrelor sunt modificati se observa o structura mixta de picaturi si fibre (modelul "beads on string"), dupa cum se poate observa in Figura 6.

### Concluzii

In cadrul acestei etape au fost realizate toate obiectivele propuse si activitatile specificate in propunerea de proiect. Au fost sintetizate fibre de polivinilpirolidona (PVP), alcool polivinilic (PVA) si polimetilmetacrilat (PMMA) pure si dopate cu rodamina 6G, care are o puternica emisie in domeniul spectral rosu-portocalie. Imaginile de microscopie electronica de baleiaj (SEM) confirma faptul ca alegerea parametrilor in procesul de electrospinning influenteaza in mod drastic structurile care se obtin in timpul acestui proces, acestea variind de la picaturi la bile si apoi la fibre de diferite diametre. Exista o diferenta intre polimeri, determinata de vascozitatea si solventul folosit in prepararea solutiilor (alcool etilic pentru PVP, apa pentru PVA si dimetilformamida pentru PMMA). Imaginile SEM confirma uniformitatea fibrelor obtinute. De asemenea, imaginile de SEM confirma faptul ca prezenta dopantului nu influenteaza morfologia fibrelor sau structurilor obtinute in procesul de electrospinning, asa cum era de asteptat. Odata stabilite conditiile si parametrii optimi pentru obtinerea de nanofibre uniforme dintr-un anumit polimer nedopat, acesti parametri ai procesului de electrospinning pot fi folositi cu succes in obtinerea de structure uniforme si in cazul polimerului dopat cu coloranti.

Au fost publicate si sunt in curs de publicare urmatoarele lucrari:

1. Luminescent micro- and nanofibers based on novel europium phthalate complex, M. Enculescu, N. Preda, E. Matei, I. Enculescu, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 136, Issue 1, pp. 51-58 (2012)
2. Self-assembled electrodeposited samarium oxide/zinc oxide nanostructured films with intense, broad luminescence, E. Matei, M. Enculescu, I. Enculescu, *Electrochimica Acta*, Manuscript number EAST12-0882R;
3. Thermal diffusion processes of europium ions in CaF<sub>2</sub> nanoparticles, S. Polosan, M. Secu, M. Enculescu, *Physica B- Condensed Matter*, Manuscript number PHYSB-D-12-02162;
4. Optical properties of dye-doped polymer beads and nanofibers obtained by electrospinning, M. Enculescu, I. Evanghelidis, I. Enculescu, *physica status solidi b*, in curs de pregatire.

### Bibliografie

- [1] Z-M. Huang, Y-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.*, 63 (2003) 2223.
- [2] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Nano Letters*, 3 (2003) 1167.
- [3] A. Frenot, I. S.Chronakis, *Curr. Opin. Colloid In.*, 8 (2003) 64.
- [4] T. Subbiah et al, *J Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 557.
- [5] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 1151.
- [6] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna, *Biomaterials*, 26 (2005) 2603.
- [7] W-J. Li et al., *Biomaterials* 26 (2005) 599.
- [8] F. A. Sheikh et al., *Macromolecular Research*, 18 (2010) 59.
- [9] A. Composeo et al., *Small*, 5 (2009) 562.
- [10] A. Composeo et al, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 143115.
- [11] J. Bohm, J. Hausselt, P. Henzi, K. Litfin .T. Hanemann, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 52.
- [12] F. Gu, H. Yu, P. Wang, Z. Yang, L. Tong, *ACS Nano*, 4 (2010) 5332.
- [13] A. J. Das, C. Lafargue, M. Lebental, J. Zyss, K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 263303.

Director proiect,

Dr. Monica Enculescu

