

Raport stiintific

privind implementarea proiectului

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

In perioada ianuarie-decembrie 2013

Introducere

Fabricarea dispozitivelor bazate pe polimeri ce incorporeaza compusi functionali organici sau inorganici continua sa atraga din ce in ce mai multa atentie datorita posibilitatii de combinare a marilor avantaje datorate folosirii polimerilor (costuri scazute, flexibilitate si resurse) cu proprietatile speciale si fenomenele induse de doparea cu diferiti compusi (magnetice, optice sau electrice).

Procesul de electrospinning prin care un camp electric inalt este folosit pentru asamblarea fibrelor folosind un fluid polimeric, solutie sau topitura, este o metoda foarte eficienta de productie a nanofibrelor polimerice cu proprietati morfologice speciale.

Suprafata mare activa rezultata, consecinta a diametrelor mici, face nanofibrele electrospinate netesute extrem de atractive pentru o gama larga de aplicatii. In ultimii ani, au fost publicate numeroase articole focalizate in directia descoperirilor recente in ceea ce priveste procedeul de electrospinning dar si in ceea ce priveste caracterizarea fibrelor obtinute. Astfel, au fost publicate articole de sinteza [1-5] precum si articole ce prezinta imbunatatiri ale tehnicii procesului de electrospinning [6, 7] sau studii privind proprietatile fibrelor obtinute prin electrospinning [8, 9]. Alte articole sunt focalizate pe folosirea inovativa a nanofibrelor polimerice pentru o varietate de aplicatii in medicina, biotehnologii si inginerie [10-12], datorita raportului mare dintre suprafata si volum si a arhitecturii la nivel microscopic. In ultimii ani, fibrele polimerice produse prin electrospinning au fost studiate ca materiale pentru aplicatii diverse, de la fotonica avansata la biotehnologii. Potentialele aplicatii ale nanofibrelor variaza de la medicina (ca proteze medicale, pansamente, ingineria tesuturilor sau eliberare controlata de medicamente) pana la surse de energie si senzori pentru aplicatii electrice si optice [13-20]. Diferite tipuri de dopanti, cum ar fi semiconductorii, metalele sau materialele organice, influenteaza proprietatile fibrelor polimerice.[21-24].

O directie de cercetare emergenta este cea a sintetizarii si caracterizarii nanofibrelor polimerice cu proprietati optice speciale [25, 26]. In acest caz, doparea polimerilor este folosita pentru imbunatatirea si ajustarea proprietatilor optice ale fibrelor. In prezent, colorantii sunt folositi pentru aplicatii in diverse domenii cum ar fi colorarea fibrelor textile, imagistica medicala, dispozitive fotonice si laser sau OLED-uri, datorita cunoasterii comportarii spectroscopice a acestor coloranti in solutii. Atunci cand sunt folositi ca dopanti in nanofibre polimerice, colorantii pot genera emisii pe intreaga regiune spectrala din domeniul vizibil, cu imbunatatirea eficientei excitarii si cu o putere de excitare scazuta [27-31].

În cadrul celei de-a treia etape a proiectului s-a urmărit realizarea unei modificări controlate a proprietăților luminescente ale nanofibrelor polimerice dopate cu coloranți. Astfel, au fost produse nanofibre polimerice din PVP și PMMA dopate cu diferiți coloranți și au fost studiate proprietățile morfologice și optice ale acestor nanofibre. (Datorită faptului că alcoolul polivinilic (PVP) se folosește în procesul de electrospinning în soluție apoasă și nu a dat rezultate în etapele precedente, ne-am focalizat numai pe cei doi polimeri menționați mai sus.) În cadrul primei activități din această etapă (**Activitatea A 3.1**) am determinat influența matricei și a colorantului asupra morfologiei acestor nanofibre polimerice precum și asupra proprietăților luminescente, cea de-a doua activitate (**Activitatea A 3.2**) a stabilit influența concentrației colorantului asupra proprietăților luminescente ale nanofibrelor polimerice dopate cu coloranți, iar cea de-a treia activitate care se află încă în desfășurare a determinat valorile indicilor de refracție ale polimerilor dopați cu coloranți. (**Activitatea A 3.3**)

Proceduri experimentale

Polimerii utilizați în cadrul acestei etape au fost: polivinilpirolidona (PVP) cu formula $(C_6H_9NO)_n$ și masa moleculară $M_w=1.300.000$ și polimetilmetacrilat (PMMA), cu formula $(C_5O_2H_8)_n$ și masa moleculară $M_w=350.000$. Pentru soluțiile de PVP a fost folosită o concentrație de 8% în etanol iar pentru soluțiile de PMMA am folosit o concentrație de 10% utilizând ca solvent dimetilformamida (DMF). Dintre coloranții folosiți în cadrul acestui proiect, pentru această fază am ales sulforodamina 101 (SRh 101), rodamina 6G (Rh 6G), care prezintă emisii intense în domeniul spectral portocaliu-roșu și coumarin 6 (C6), cu o puternică emisie în domeniul verde-albastru.

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. Proprietățile luminescente ale nanofibrelor polimerice dopate cu coloranți au fost analizate folosind un spectrofotometru de fluorescență Edinburgh Instruments FL920 (200-900 nm) cu lampa de Xe de putere 450 W. Pentru determinarea indicilor de refracție am folosit un aparat care se bazează pe o tehnică de refractometrie spectrală standard (modelul Metricon 2010 îmbunătățit). Acest instrument măsoară cu o acuratețe a indicelui de ± 0.001 și o rezoluție de ± 0.0003 .

Rezultate și discuții

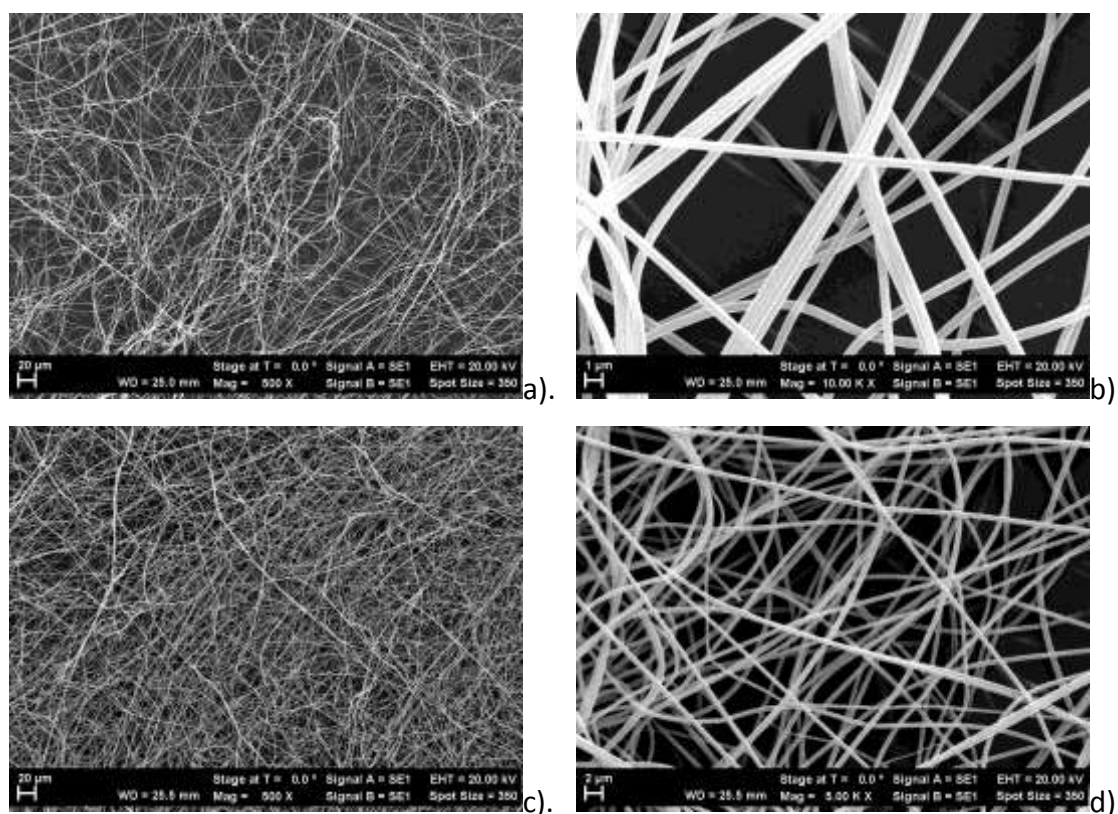
Folosind rezultatele obținute în cadrul etapei anterioare am ales un set de parametri pentru procesul de electrospinning la care se obțin nanofibre polimerice atât pentru PMMA cât și pentru PVP. Parametrii procesului de electrospinning au fost aceiași pentru toate probele obținute în cadrul acestei etape. Imaginile substraturilor de sticlă pe care sunt depuse nanofibre de PMMA, în concentrație de 10% în DMF, dopate cu sulforodamina 101, rodamina 6G și coumarin 6, cu o concentrație de $10^{-3}M$ în soluția

polimerica, sunt prezentate in Figura 1. Pentru a permite o cat mai buna stabilire a proprietatilor optice ale nanofibrelor polimerice, substraturile de sticla au fost acoperite uniform pana la completa opturare a luminii. Timpii de electrospinning au variat in functie de solutia polimerica folosita.



Figura 1. Imaginile solutiilor polimerice si ale suportilor de sticla acoperiti cu nanofibre depuse prin electrospinning pentru PMMA dopat cu: a) sulforodamina 101; b) rodamina 6G si c) coumarin 6.

Morfologia nanofibrelor polimerice dopate cu diferiti coloranti a fost evaluata folosind microscopia electronic de baleiaj. In Figura 2 sunt prezentate imaginile SEM pentru nanofibre de PMMA dopate cu SRh 101, Rh 6G si C6. Se poate observa uniformitatea fibrelor. Structurile prezinta valori apropiate ale diametrelor (in jur de 500 nm). S-a constatat ca prezenta diferitilor coloranti in aceiasi concentratie nu modifica in mod substantial morfologia nanofibrelor de PMMA produse utilizand aceiasi parametri ai procesului de electrospinning.



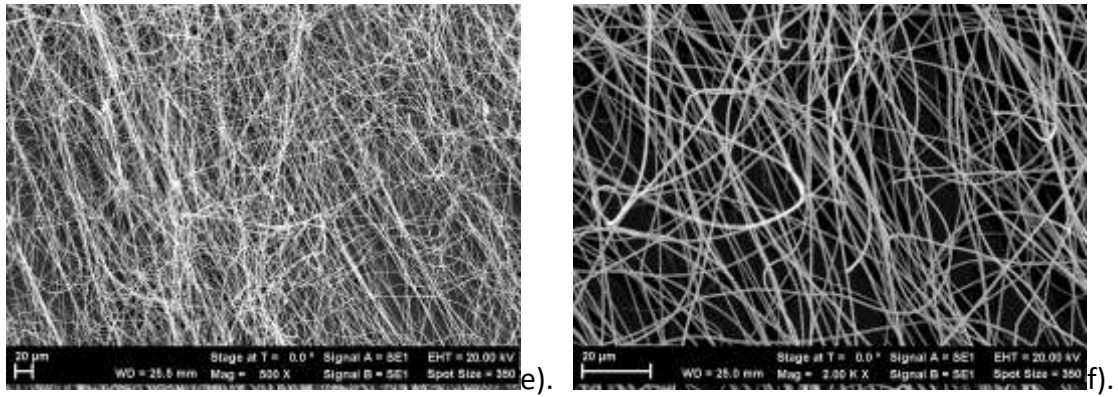


Figura 2. Imaginile SEM ale nanofibrelor de PMMA dopat cu: sulforodamina 101 (a). si (b)., rodamina 6G (c). si (d). si coumarin 6. (e). si (f).

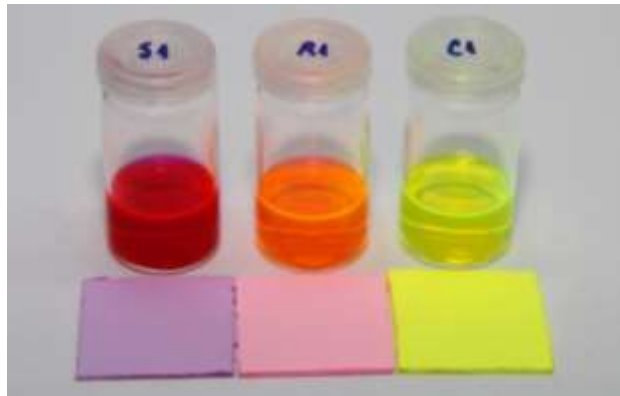


Figura 3. Imaginile solutiilor polimerice si ale suportilor de sticla acoperiti cu nanofibre depuse prin electrospinning pentru PVP dopat cu: a) sulforodamina 101; b) rodamina 6G si c) coumarin 6.

Folosind aceiasi parametri ai procesului de electrospinning ca si in cazul PMMA, au fost realizate nanofibre de PVP dopate cu diferiti coloranti.

In Figura 3 sunt prezentate imaginile substraturilor de sticla pe care sunt depuse nanofibre de PVP, cu o concentratie de 8% in etanol, dopate cu sulforodamina 101, rodamina 6G si coumarin 6, cu o concentratie de 10^{-3} M in solutia polimerica. Modificarea polimerului folosit in nanofibrele produse prin electrospinning duce la modificarea culorii fibrelor polimerice (desi intr-o mica masura).

Pentru a evalua morfologia nanofibrelor de PVP au fost folosite imaginile SEM. In Figura 4 sunt prezentate imaginile SEM pentru nanofibre de PVP dopat cu SRh 101, Rh 6G si C6. Daca in cazul nanofibrelor de PMMA nu se observa nici o modificare la doparea cu diferiti coloranti, in cazul nanofibrelor de PVP modificarile aparute sunt majore. Astfel, se observa aparitia bilelor pe fibre (asa numitele "beads on string"), in concentratie foarte mica in cazul sulforodaminei 101 si al rodaminei 6G cu o crestere semnificativa in concentratie in cazul coumarinului 6.

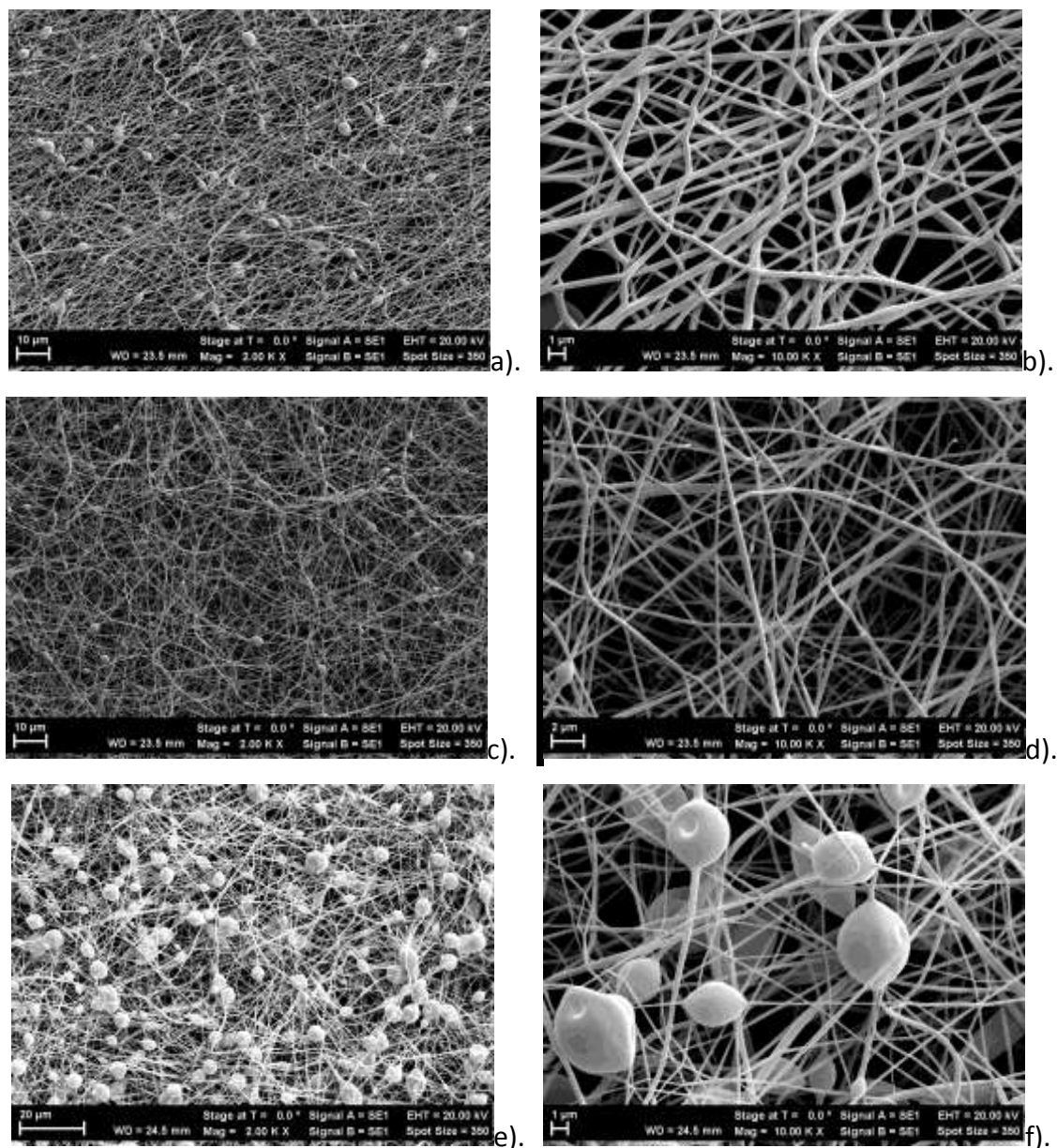
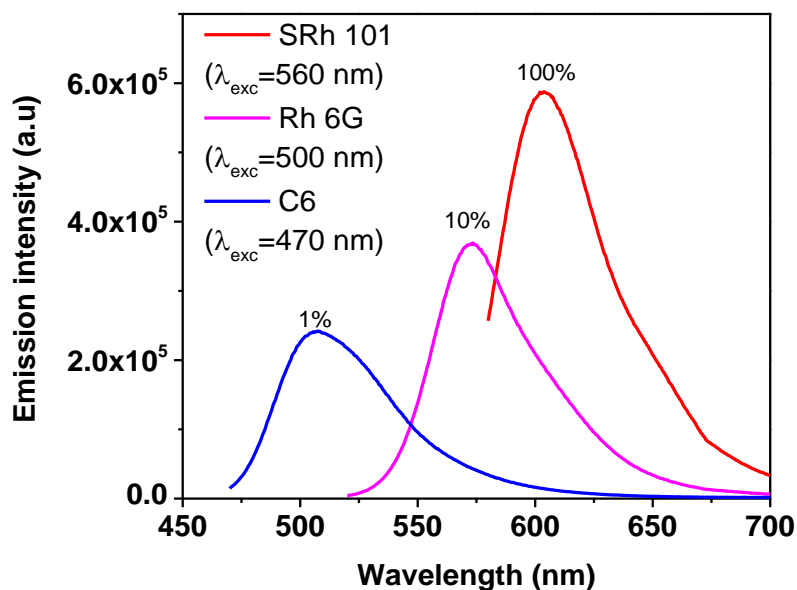


Figura 4. Imaginile SEM ale nanofibrelor de PVP dopat cu: sulforodamina 101 (a). si (b)., rodamina 6G (c). si (d). si coumarin 6. (e). si (f).

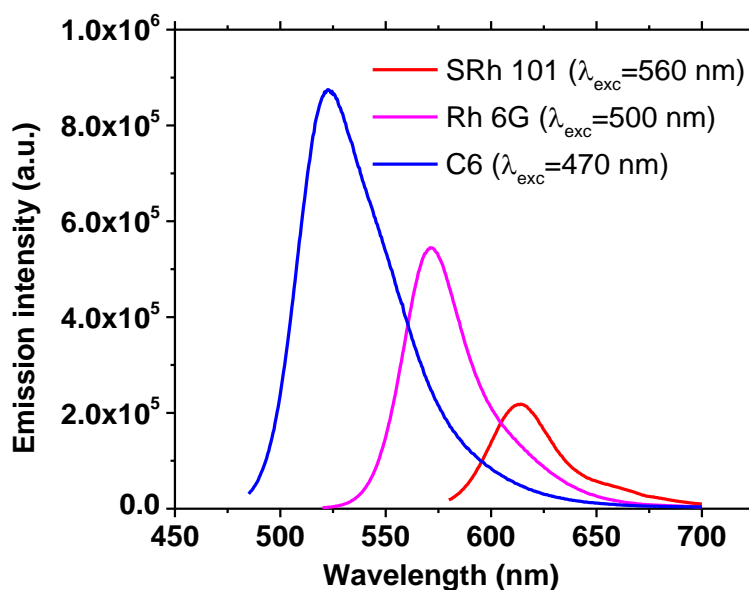
Pentru a stabili diferentele dintre emisiile nanofibrele produse utilizand PVP si cele realizate utilizand PMMA am analizat proprietatile optice ale nanofibrelor produse in cadrul acestei activitati a celei de-a treia etape a proiectului. Astfel, in Figura 5a sunt prezentate spectrele de emisie ale nanofibrelor de de PMMA dopat cu sulforodamina 101, rodamina 6G si coumarin 6 obtinute folosind diferite lungimi de unda ale excitarii. Figura 5b prezinta pentru comparare spectrele de emisie ale nanofibrelor de de PVP dopat cu sulforodamina 101, rodamina 6G si coumarin 6 obtinute folosind aceleasi lungimi de unda ale excitarii ca si in cazul nanofibrelor de PVP.

Cea de-a doua activitate a etapei a III-a a proiectului a urmarit modificarea controlata a proprietatilor luminescente ale nanofibrelor polimerice dopate cu coloranti. Astfel, s-au realizat solutii polimerice de PMMA dopate cu rodamina 6G in concentratii diferite (10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M si 10^{-6} M)..

Figura 6 prezinta imaginile solutiilor polimerice si ale suportilor de sticla acoperiti cu nanofibre polimerice depuse prin electrospinning utilizand aceiasi parametri ai procesului pentru PMMA dopat cu rodamina 6G in diferite concentratii.



a).



b).

Figura 5. Spectrele de emisie ale nanofibrelor polimerice dopate cu sulforodamina 101, rodamina 6G si coumarin 6 in concentratii de 10^{-3} M pentru a). PMMA si b). PVP.

In Figura 7 sunt prezentate spectrele de emisie obtinute pentru nanofibrele de PMMA dopat cu rodamina 6G in concentratii de 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M si 10^{-6} M, pentru o lungime de unde de excitare de 500 nm. Se poate observa in primul rand cresterea intensitatilor benzilor de emisie si in al doilea rand cresterea lungimii de unda a benzii de emisie a colorantului odata cu cresterea concentratiei acestuia in solutia polimerica.



Figura 6. Imaginile solutiilor polimerice si ale suportilor de sticla acoperiti cu nanofibre de PMMA dopat cu rodamina 6G in diferite concentratii.

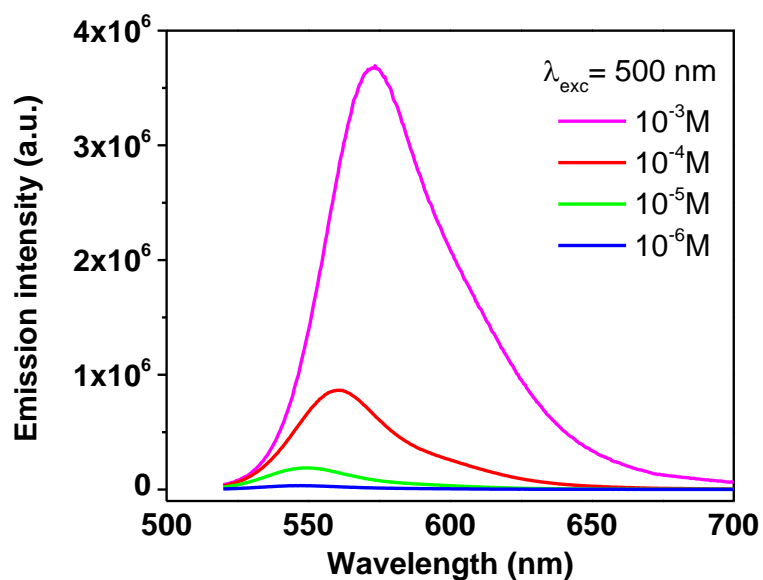


Figura 7. Spectrele de emisie ale nanofibrelor de PMMA dopat cu rodamina 6G in concentratii diferite (10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M si 10^{-6} M) obtinute prin electrospinning.



Figura 8. Imaginile solutiilor polimerice si ale suportilor de sticla acoperiti cu nanofibre de PVP dopate cu rodamina 6G in diferite concentratii.

In continuare am incercat sa stabilim influenta intai a matricii polimerice si apoi a colorantului asupra acestei comportari a benzilor de emisie ale nanofibrelor luminescente produse prin electrospinning. Astfel, am realizat solutii de PVP dopat cu rodamina 6G in concentratii de 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M si 10^{-6} M, similare cu cele de PMMA dopat cu rodamina 6G in diferite concentratii (Figura 8).

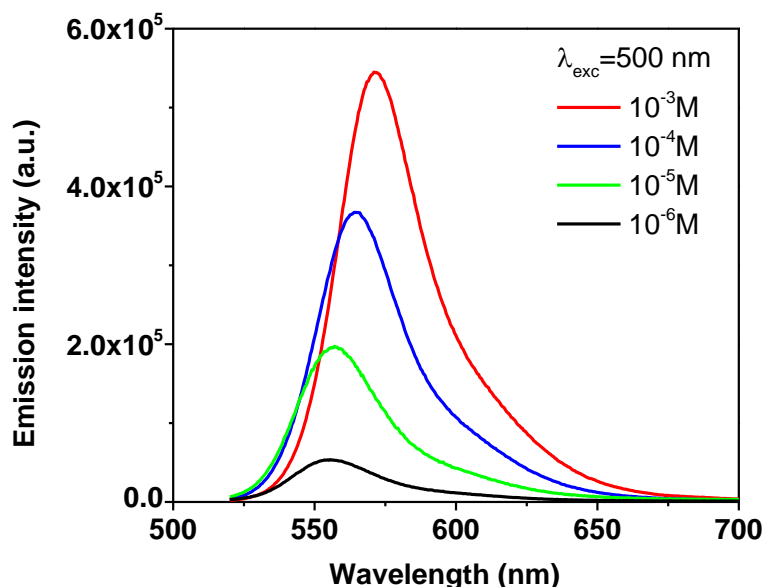


Figura 9. Spectrele de emisie ale nanofibrelor de PVP dopate cu rodamina 6G in concentratii diferite (10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M si 10^{-6} M) obtinute prin electrospinning.

Spectrele de absorbtie au aratat ca in cazul PMMA avem o distributie mai larga (~ 26 nm) a lungimilor de unda ale maximelor benzilor de emisie ale rodaminei 6G, situate la 573 nm pentru 10^{-3} M, 560 nm pentru 10^{-4} M, 549,5 nm pentru 10^{-5} M si 547 nm pentru 10^{-6} M. In cazul PVP-ului lungimilor de unda ale maximelor benzilor de emisie ale rodaminei 6G sunt situate la 572 nm pentru 10^{-3} M, 565 nm pentru 10^{-4} M, 557 nm pentru 10^{-5} M si 555 nm pentru 10^{-6} M, diferenta dintre valorile maximelor pentru cea mai concentrata proba si cea mai diluata fiind de numai 17 nm. In schimb se observa o scadere mult mai uniforma a intensitatilor maximelor de emisie in cazul PVP-ului dopat cu colorant fata de probele obtinute in cazul PMMA-ului dopat cu colorant.

Pentru a stabili influenta colorantului asupra proprietatilor luminescente ale nanofibrelor am pastrat matricea polimerica de PVP si am utilizat diferite concentratii ale coumarinului 6 (10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M si 10^{-6} M) in prepararea nanofibrelor prin electrospinning (Figura 10). Se observa in Figura 11, in care sunt prezentate spectrele de emisie pentru nanofibrele de PVP dopat cu coumarin 6 in diferite concentratii, deplasarea spre lungimi de unda mai mici a maximului benzii de emisie, de la 523 nm pentru 10^{-3} M pana la 505 nm pentru 10^{-6} M.

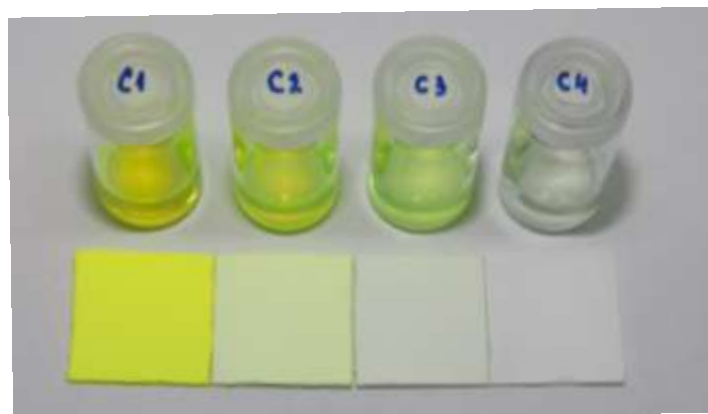


Figura 10. Imaginile solutiilor polimerice si ale suportilor de sticla acoperiti cu nanofibre de PVP dopate cu coumarin 6 in diferite concentratii.

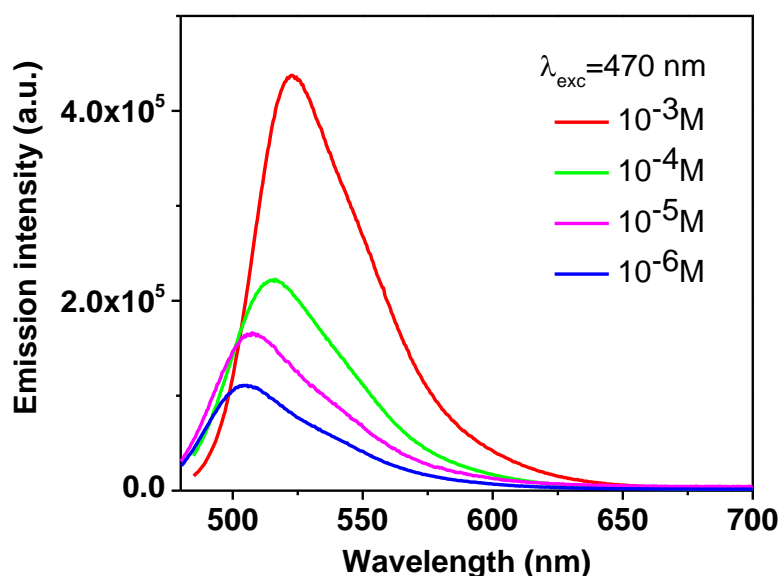


Figura 11. Spectrele de emisie ale nanofibrelor de PVP dopate cu coumarin 6 in concentratii diferite ($10^{-3} M$, $10^{-4} M$, $10^{-5} M$ si $10^{-6} M$) obtinute prin electrospinning.

Concluzii

In cadrul acestei etape au fost realizate toate obiectivele propuse si activitatile specificate in propunerea de proiect.

Astfel, am sintetizat fibre de polivinilpirolidona (PVP) si polimetilmetacrilat (PMMA) dopate cu diferiti coloranti, si anume sulforodamina 101 si rodamina 6G, care au o puternica emisie in domeniul spectral rosu-portocalie, precum si coumarin 6 care prezinta o puternica emisie in domeniul albastru verde. Pe baza imaginilor de microscopie electronica de baleiaj (SEM) am stabilit faptul ca pentru aceiasi parametri folositi in procesul de electrospinning exista diferente intre morfologiile nanofibrelor polimerice pentru cei doi polimeri folositi. Aceste diferente sunt determinate de vascozitatea solutiei si de solventul folosit in prepararea solutiilor (alcool etilic pentru PVP si dimetilformamida pentru PMMA). Pentru PMMA, imaginile SEM confirma uniformitatea fibrelor obtinute si faptul ca prezenta dopantului nu

influențează morfologia fibrelor sau structurilor obținute în procesul de electrospinning. Un rezultat neșteptat a fost obținut pentru fibrele polimerice produse folosind ca matrice PVP. Folosind aceeași concentrație a coloranților, s-a observat că pentru sulforodamina și rodamina fibrele prezentau o densitate relativă mică de bile de polimer formate pe modelul "beads on string". În cazul coumarinului numărul bilelor a crescut semnificativ.

Măsurătorile proprietăților luminescente au stabilit că există modificări între lungimile de undă ale maximelor benzilor de emisie pentru fiecare colorant în funcție de matricea polimerică folosită în procesul de electrospinning. De asemenea, deplasarea și scăderea intensităților maximelor benzilor de emisie în cu diminuarea concentrației colorantului în nanofibrele obținute prin electrospinning este influențată de polimerul folosit (PMMA dopat cu Rh 6G comparat cu PVP dopat cu Rh 6G). Această comportare este mai puțin influențată de colorantul folosit.

Măsurătorile efectuate pentru determinarea indicilor de refracție ai nanofibrelor polimerice dopate cu cei trei coloranți au demonstrat că indicii de refracție pentru polimerul dopat cu coloranți sunt mai mari în toate cele 3 cazurile studiate (sulforodamina 101, rodamina 6G și coumarin 6) în comparație cu proba de referință (PVP).

Bibliografie

- [1] Z-M Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.*, **63** (2003) 2223-2253.
- [2] A. Frenot, I. S. Chronakis, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8** (2003) 64-75.
- [3] S. Tan, X. Huang, B. 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] D. Li, A. Babel, S. A. Jenekhe, Y. Xia, *Advanced Materials*, **76**, (2004) 2062-2066.
- [7] D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, *Small* **1** (2005) 83-86.
- [8] I. S. Chronakis, S. Grapenson, A. Jakob, *Polymer*, **47** (2006) 1597-1603.
- [9] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *NANO LETTERS*, **3** (2003) 1167-1171.
- [10] N Rahman, V Feisst, M Dickinson, J Malmstrom, P Dunbar, *Mat. Phys. Chem.* **138** (2013) 333-341.
- [11] Jingwei Xie, Xiaoran Li, Younan Xia, *Macromolecular Rapid Communications*, **29** (2008) 1775-1792.
- [12] H Ham, C Pun, G. Zhou, X. Cheng, M Tse, *Opt. Fiber Techn.*, **16** (2010) 357-366.
- [13] F Sheikh, N Barakat, M Kanjwal, S Park, D Park, H Kim, *Macromol. Res.*, **18** (2010) 59-66.
- [14] A Welle, M Kroger, M Doring, K Niederer, E Pindel, I S Chronakis, *Biomat.* **28** (2007) 2211-2219.
- [15] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna, *Biomaterials*, **26** (2005) 2603-2610
- [16] W Li, R Tuli, C Okafor, A Derfoul, K Danielson, D Hall, R Tuan, *Biomat.*, **26** (2005) 599-609.

- [17] K Hong, J Park, I Sul, J Youk, T Kang, *J. Polym. Science B*, **44** (2006) 2468-2474.
- [18] M Kakade, S Givens, K Corwin, K Lee, D Chase, J Rabolt. *J. Am Chem. Soc.*, **129** (2007) 2777-2782.
- [19] N. Tomczak, N. F. van Hulst, G. J. Vancso, *Macromolecules*, **38** (2005) 7863-7866.
- [20] Haiqing Liu, Joshua B. Edel, Leon M. Bellan, H.G. Craighead, *Small*, **2** (2006) 495-499.
- [21] R. Liu, H. Ye, X.Xiong, H. Liu, *Materials Physics and Chemistry*, **121** (2010) 432-439.
- [22] A. E. Deniz, A. Celebioglu, F. Kayaci, T. Uyar, *Mat. Phys. Chem.*, **129** (2011) 701-704.
- [23] D. Chao, L. Cui, J. Zhang, X. Liu, Y. Li, W. Zhang, C. Wang, *Synthetic Metals*, **159** (2009) 537-540.
- [24] L Tijing, M Ruelo, A Amarjargal, H. Pant, C Park, C Kim, *Mat. Phys Chem*, **134** (2012) 557-561.
- [25] Haifeng Yang, Carin R. Lightner, Liang Dong, *ACS Nano*, **6** (2012) 622-628.
- [26] A Composeo, F Benedetto, R Stabile, A Neves, R Cingolani, D Pisignato, *Small*, **5** (2009) 562-566.
- [27] A Composeo, F Benedetto, R Stabile, R Cingolani, D Pisignato, *Appl Phys Lett*, **90** (2007) 143115.
- [28] J. Bohm, J. Hausselt, P. Henzi, K. Litfin, T. Hanemann, *Adv. Eng. Mater.*, **6** (2004) 52-57.
- [29] Y. Ner, J. G. Grote, J. A. Stuart, G. A. Sotzing, *Angewandte Chemie. Int. Ed.*, **48** (2009) 5734-5738.
- [30] K. Jin Lee, J. H. On, Y. Kim, J. Jang, *Advanced Materials*, **18** (2006) 2216-2219.
- [31] Al. A. Ishchenko, *Pure Appl. Chem.*, **80** (2008) 1525-1538.