



## PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ÓPTICAS DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES DE PMMA/MEH-PPV

*L.A. Mercante<sup>1</sup>, A.P. Roque<sup>1</sup>, V.P. Scagion<sup>1,2</sup>, J.E. Oliveira<sup>3</sup>, L.H.C. Mattoso<sup>1</sup>, L. de Boni<sup>4</sup>,  
C.R. Mendonça<sup>4</sup>, D.S. Correa<sup>1</sup>*

- (1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, lamercente@gmail.com, alineperoque@gmail.com, luiz.mattoso@embrapa.br, daniel.correa@embrapa.br  
(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luis, Km 235 – SP 310, 13565-905, São Carlos, SP, vanessa.scagion@gmail.com  
(3) Departamento de Engenharia de Materiais, DEMAT/UFPB, 58051-900, João Pessoa, PB, juliano.materiais@gmail.com  
(4) Instituto de Física de São Carlos, IQSC/USP, 13560-970, São Carlos, SP, deboni@ifsc.usp.br, crmendon@ifsc.usp.br

**Resumo:** A eletrofiação é uma técnica que vem sendo muito utilizada para a fabricação de micro- e nanofibras, devido à sua versatilidade e potencial para aplicações em diversas áreas. Através da incorporação de compostos orgânicos e inorgânicos às nanofibras eletrofiadas, novas funcionalidades podem ser obtidas para diversas aplicações tecnológicas. Neste trabalho apresentamos o estudo sobre as propriedades morfológicas e ópticas de nanofibras eletrofiadas baseadas no polímero conjugado poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV) e no poli(metilmacrilato) (PMMA). Inicialmente, investigou-se a influência do solvente, surfactante e a concentração de polímero na eletrofiação do PMMA. Após determinar as melhores condições de fiação, 0,1% de MEH-PPV foi adicionado visando a obtenção de nanofibras fluorescentes. As caracterizações ópticas mostraram que o MEH-PPV foi incorporado com sucesso à nanofibras de PMMA, sem separação de fase, sendo que as propriedades fluorescentes foram preservadas. Os resultados obtidos demonstram a capacidade do método de eletrofiação para obter nanofibras fluorescentes com potencial para aplicação em dispositivos ópticos e sensores químicos.

**Palavras-chave:** eletrofiação, nanofibras, PMMA, MEH-PPV.

### **MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF FLUORESCENT PMMA/MEH-PPV ELECTROSPUN NANOFIBERS**

**Abstract:** Electrospinning is an interesting process for producing various functional non-woven fibers with average diameters in the range of micro- to nanometers. The driving force for the interest in this technique is the possibility to produce inorganic and polymeric fibers with several potential applications. By doping electrospun nanofibers with inorganic and organic compounds, new functionalities can be provided for technological applications. Herein, we report a study on the morphology and optical properties of nanofibers based on the conjugated polymer poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) and poly(methylmethacrylate) (PMMA). Initially, we investigated the influence of the solvent, surfactant, and the polymer concentration on electrospinning of PMMA. After determining the best conditions, 0.1% MEH-PPV was added to obtain fluorescent nanofibers. The optical characterizations display the successful impregnation of MEH-PPV into the PMMA fibers without phase separation and the preservation of fluorescent property after fiber electrospinning. The obtained results show the ability of the electrospinning approach to obtain fluorescent PMMA/MEH-PPV nanofibers with potential for optical devices applications and chemical sensors.

**Keywords:** electrospinning, nanofibers, PMMA, MEH-PPV.

#### **1. Introdução**

Dentre as metodologias para a produção de nanomateriais, a técnica de eletrofiação se destaca devido à possibilidade de obtenção de fibras com diferentes funcionalidades e com diâmetros e formas ajustáveis (AGARWALA et al., 2013). As fibras produzidas por essa técnica são da ordem de micrômetros a nanômetros e podem apresentar características importantes para aplicações biomédicas e tecnológicas, como microfiltração, dispositivos ópticos e sensores (LLORENS et al. 2013 e BHARDWAJ et al., 2010). Neste método também é possível incorporar outros materiais às fibras eletrofiadas, tais como polímeros conjugados, a fim de se obter fibras que possam ser aplicadas em dispositivos e sensores químicos e ópticos. Um dos polímeros conjugados com propriedades

fluorescentes que tem sido muito estudado é o MEH-PPV (poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]) e vários esforços recentes têm sido feitos para fabricar nanofibras poliméricas dopadas com MEH-PPV. No entanto, apesar dos resultados descritos na literatura, é de extremo interesse determinar as condições otimizadas para eletrofiação de nanofibras contendo baixas concentrações de MEH-PPV com boa morfologia e intensas propriedades fotoluminescentes. Sendo assim, foi realizado o estudo sistemático da obtenção de nanofibras de PMMA (poli(metilmacrilato)) e de PMMA dopadas com MEH-PPV.

## 2. Materiais e Métodos

Poli(metilmacrilato)) (PMMA,  $M_w = 350.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV,  $M_w = 540,000 - 70,000$ ) e brometo de dodeciltrimetilamônio (CTAB) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes clorofórmio e 1,2-dicloroetano foram adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil). Inicialmente foram preparadas soluções contendo 5, 7 e 20% (m/v) de PMMA em clorofórmio e 1,2-dicloroetano. Após a determinação das melhores condições para eletrofiação do PMMA, 0,1% de MEH-PPV foi adicionado à solução contendo 5% de PMMA e 10% do tensoativo catiônico, CTAB. Todas as soluções foram deixadas sob agitação à temperatura ambiente por, aproximadamente, 4 horas. Os parâmetros utilizados para eletrofiação foram: tensão aplicada de 20 kV, distância entre a agulha e o coletor de 6 cm, vazão de 0,01 mL.h<sup>-1</sup> e diâmetro da agulha de 12 mm. As nanofibras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL 6510), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR, Vertex 70), microscopia confocal (Carl Zeiss-L-SM510) e espectroscopia de fotoluminescência (Hitachi F-7000).

## 3. Resultados e Discussão

Fibras eletrofiadas de PMMA com diâmetros médios variando de 110 nm a 2,25  $\mu\text{m}$  foram preparados com sucesso a partir de soluções de clorofórmio e 1,2-dicloroetano. Independentemente do solvente utilizado, foi observado um aumento do diâmetro médio da fibra com o aumento na concentração de polímero. Ao otimizar as condições de processo (concentração de PMMA e solvente), nanofibras livres de defeitos e com diâmetro de aproximadamente 170 nm foram obtidas utilizando-se 5% (m/v) de PMMA, 10% de CTAB e clorofórmio como solvente (Figura 1). Observou-se que a adição do surfactante CTAB melhorou drasticamente a eletrofiação da solução, mesmo para soluções de baixa concentração, levando a obtenção de nanofibras com boa morfologia, pequenos diâmetros e tamanho controlado.

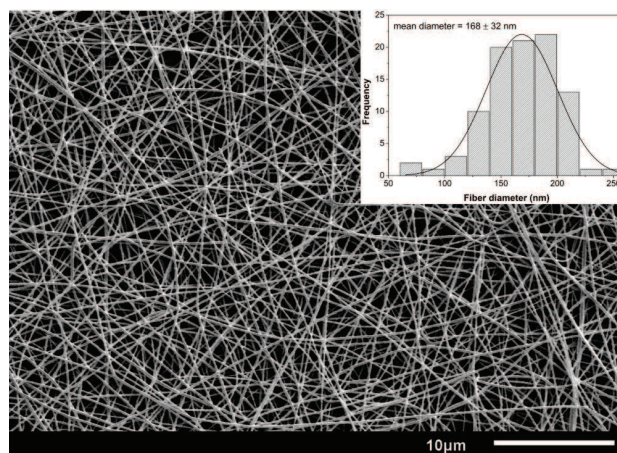


Figure 1. Imagem de MEV das nanofibras de PMMA. Detalhe: histograma de distribuição de tamanho das nanofibras ( $169 \pm 74 \text{ nm}$ ).

Após determinar as condições otimizadas para obtenção das nanofibras de PMMA, 0,1% (w/w) de MEH-PPV foi adicionados à solução principal, a fim de obter nanofibras luminescentes. A caracterização por MEV revelou que nenhuma alteração significativa foi observada no diâmetro das fibras, exceto uma diminuição na distribuição de tamanho (em relação ao diâmetro) das nanofibras após a adição de MEH-PPV ( $168 \pm 32 \text{ nm}$ ).

Para confirmar a incorporação do MEH-PPV nas nanofibras de PMMA, os materiais obtidos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) (Figura 2). No espectro de FTIR das nanofibras de PMMA (Figura 2(a)) podem-se observar bandas em  $1722 \text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1448 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ),  $1272$  e  $1244 \text{ cm}^{-1}$  (C-C-O) e em  $1194$  e  $1148 \text{ cm}^{-1}$  (C-O-C). Para as nanofibras de PMMA modificadas com MEH-PPV (Figura 2(b)) é possível observar, além das bandas relacionadas ao PMMA puro, bandas características do MEH-PPV em  $1650 \text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibração da ligação C=C e em  $1064 \text{ cm}^{-1}$  associada à vibração da ligação alquil-oxigênio.

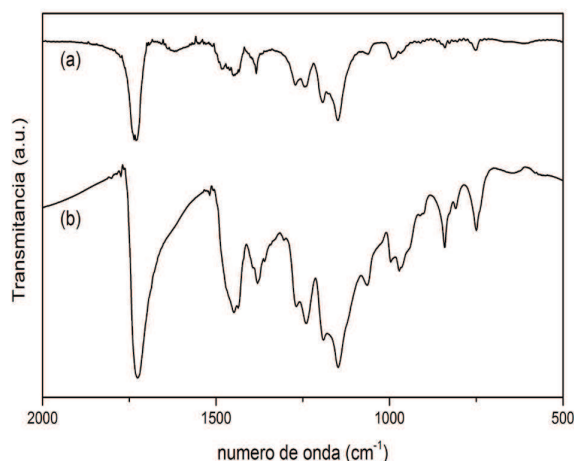


Figure 2. Espectro de FTIR das nanofibras de (a) PMMA e (b) PMMA/MEH-PPV (ROQUE et al. 2014).

As caracterizações ópticas mostraram que o MEH-PPV foi eficazmente impregnado nas fibras de PMMA sem separação de fase, e que a propriedade fluorescente foi preservada após o processo de eletrospinação (Figura 2) (ROQUE et al., 2014).

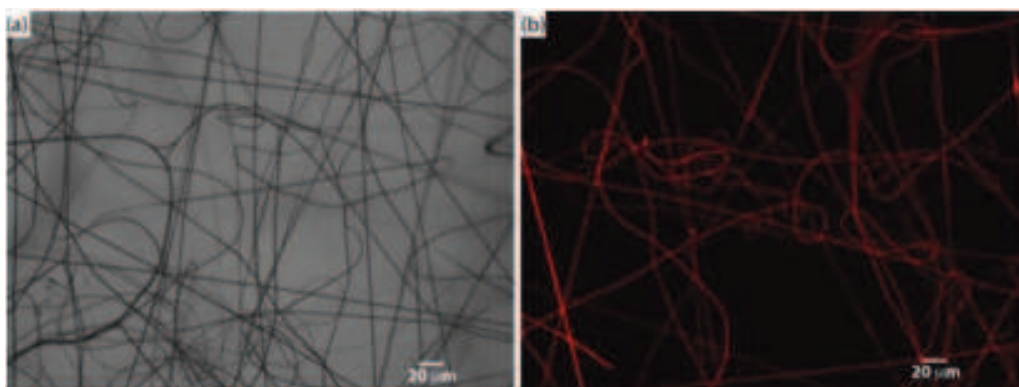


Figure 3. Imagens de microscopia (a) ótica e (b) de fluorescência das nanofibras de PMMA/MEH-PPV (ROQUE et al. 2014).

#### 4. Conclusões

Nanofibras de PMMA e PMMA dopadas com MEH-PPV com diâmetro médio de 170 nm, com morfologia controlada e livre de defeitos foram obtidas utilizando-se a técnica de eletrospinação. A adição do surfactante CTAB à solução polimérica se mostrou como uma estratégia eficiente a qual proporcionou a obtenção de fibras livres de defeitos e com baixos diâmetros devido à diminuição da tensão superficial da solução polimérica. As caracterizações ópticas mostraram que o MEH-PPV foi incorporado com sucesso à nanofibras de PMMA e os resultados obtidos demonstram a capacidade do método de eletrospinação para obter nanofibras fluorescentes com potencial para aplicação em dispositivos ópticos e sensores químicos.

#### Agradecimentos

Embrapa, FAPESP, CNPq e MCTI.

#### Referências

- AGARWALA, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 963-991, 2013.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 325-347, 2010.

406 L.A. Mercante, A.P. Roque, V. P. Scagion, J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, L. de Boni, C.R. Mendonça, D.S. Correa

LLORENS, E.; ARMELIN, E.; PÉREZ-MADRIGAL, M. M.; DEL VALLE, L. J.; ALEMÁN, C.; PUIGGALÍ, J. Nanomembranes and Nanofibers from Biodegradable Conducting Polymers. *Polymers*, v. 5, p. 1115-1157, 2013.

ROQUE, A. P.; MERCANTE, L. A.; SCAGION, V. P.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; DE BONI, L.; MENDONCA, C. R.; CORREA, D. S. Fluorescent PMMA/MEH-PPV Electrospun Nanofibers: Investigation of Morphology, Solvent, and Surfactant Effect. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2014, DOI: 10.1002/polb.23574.