

## Université de Toulon ( 20/11 et 11/12 )

### Fabrication de films en PLA contenant des molécules fluorophores et mesure de fluorescence



Nous nous sommes rendus à l'université de Toulon dans les laboratoires MIO et MAPIEM où notre rôle consistait à introduire des fluorophores dans du PLA ( Acide Polylactique ). L'objectif était de réaliser les spectres 3D de chaque molécule fluorescente, en effectuant les calculs nécessaires pour réaliser l'expérience finale : des films plastiques contenant des molécules fluorophores.

### Molécules fluorescentes :

Nous avons réalisé les spectres 3D de fluorescence de différentes molécules fluorescentes avec un spectrofluorimètre.

Au départ, il y avait 14 molécules fluorescentes proposées par les enseignants chercheurs du laboratoire MIO :

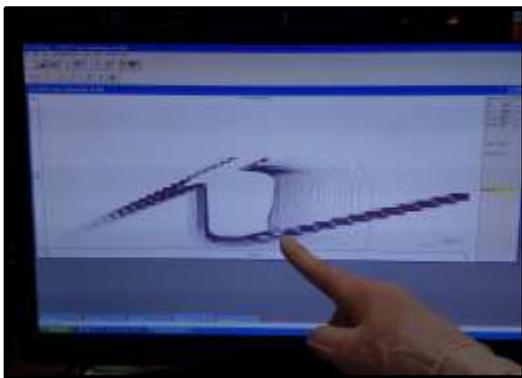
- TRP
- Europium(III) acetate hydrate
- Pyrazine
- Caféine
- Curcumin
- 2',7'-Dichlorofluorescein
- Methylene blue
- Toluidine Blue O
- Acetyl Salisilique
- Quinine
- 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene
- p-Quinquephenyl
- Thioflavin T
- Diphenylethane

Sur les 14 molécules fluorescentes, il y avait la molécule de Toluidine Blue O qui était **cancérogène (ou cancérigène), mutagène et reprotoxique (CMR)**. Avec les 13 molécules restantes, nous avons effectué des mesures fluorimétriques en plaçant les poudres/cristaux dans une capsule pour les mettre ensuite dans le spectrofluorimètre à l'aide d'une spatule. Après avoir analysé les échantillons avec le spectrofluorimètre, nous avons récupéré les données (plage et domaine d'excitation, longueur d'onde et domaine d'émission)



### Résultats :

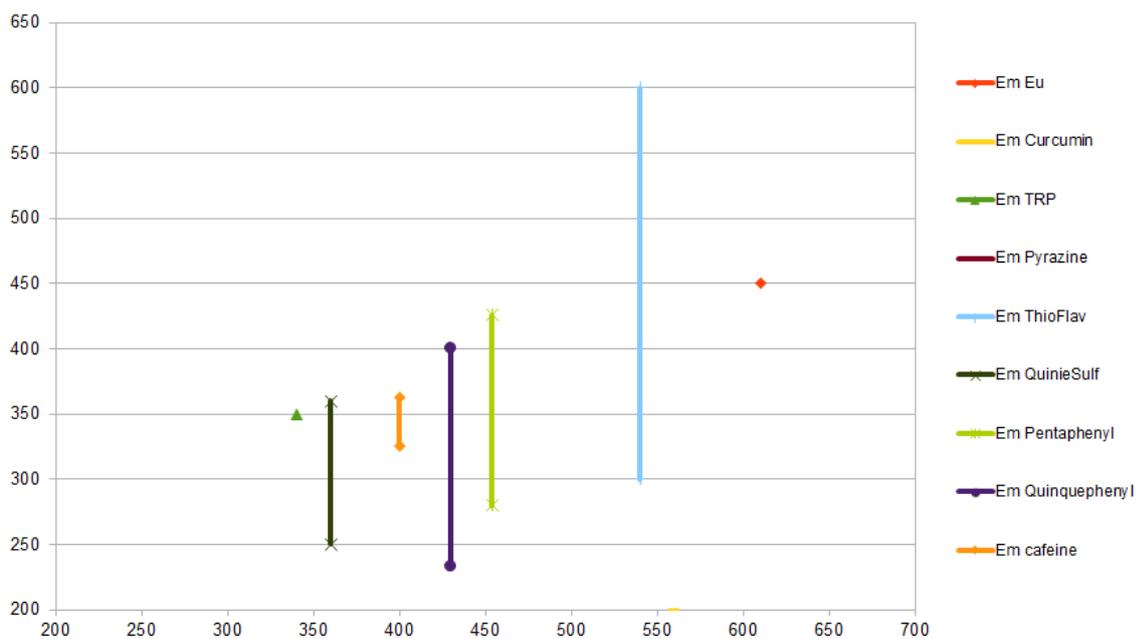
#### Exemple d'une molécule qui fluoresce :



Ici, nous avons la mesure en spectrofluoroscopie de la molécule p-Quinquephenyl qui d'après les mesures, fluoresce de 390 à 470 nanomètres avec une excitation de 350 nanomètres et elle fluoresce de 410 à 500 nanomètres avec une excitation de 400 nanomètres. C'est donc une très bonne molécule, c'est même celle qui fluoresce le mieux parmi toutes les molécules.

### Fluorescence des molécules :

Longueur d'onde d'excitation (nm)



Longueur d'onde d'émission (nm)

D'après les résultats, nous avons 10 molécules qui fluorescent dans le solide, plus précisément dans le PLA, parmi elles, il n'y a que 6 molécules dans le domaine visible. Nous avons ensuite effectué les calculs nécessaires pour réaliser l'expérience finale.

## **Réalisation de films en PLA contenant une molécule fluorophore** **Feuille de calcul :**

Rappelons rapidement que nous voulons une épaisseur de 0,5 mm de matière dans un moule pour réaliser un film plastique.

**Densité du PLA :** 1000 g/L

**Volume du moule :**  $V = r^2\pi$   
 $V = 1,5^2\pi$   
 $V = 0,71 \text{ cm}^3 = 0,00071 \text{ L}$

### **Solubilité**

**= Concentration en masse maximum sans atteindre la saturation :** 30g/L

**Masse du PLA :**  $\rho \times V = 1 \times 0,00071 = 0,71 \text{ g}$  pour une concentration de 30 g/L mais nous nous prenons avec une concentration de 15 g/L donc la masse du PLA est de  $0,71 / 2 = 0,355 \text{ g}$ .

**Concentration massique :** le PLA ne doit pas dépasser une concentration en masse

de 30 g/L:  $Cm = \frac{m}{V}$

$$30 = \frac{0,71}{V}$$

$$V = 0,71/30$$

$$V = 2,3 \times 10^{-3} \text{ L} \text{ soit } 23 \text{ ml}$$

On sait donc qu' il nous faut 23 ml de solvant pour dissoudre le PLA

## **Valeur finale :**

**Masse du PLA** = 0,355g

**Volume utilisé dans le moule** = 0,00071 L

**masse volumique** = 1000 g/L

**Concentration** = 15 g/L car si la concentration était de 30 g/L, la dissolution aurait pris énormément de temps.

**Masse des fluorophores** : 2% de la masse du PLA = 0,007g

## **Matériel :**

- Balance de précision
- Coupelle
- Spatule
- Fioles
- Agitateurs
- Billes de PLA
- Fluorophores
- Éthanoate d'éthyle

## **Protocole film plastique :**

- Peser le PLA (  $m=0,355g$  ) avec l'aide d'une balance de précision et le mettre dans 14 fioles distinctes en relevant sa masse.
- Introduire 23 mL de solvant (Éthanoate d'éthyle) dans une fiole puis ajouter le PLA et agiter pour accélérer la dissolution avec l'aide d'agitateurs.
- Une fois le PLA et le solvant en solution, ajouter 2% de fluorophore dans une fiole.
- Remettre les fioles en agitation pour dissoudre le PLA.

Nous avons alors fait 22 échantillons avec les 10 fluorophores qui fluorescent à l'état solide car nous avons pris deux fioles par fluorophores puis les deux fioles restantes sont dédiées à des échantillons blancs ( PLA seul).

## **Observations :**

La dissolution a pris énormément de temps mais elle a bien marché, donc nous avons changé de solvant (dichlorométhane). Puis le tout est dissout pour que l'on puisse mettre la solution dans des moules pour créer un film plastique et étudier si les molécules fluorescent dans le PLA.

## **Mesure de fluorescence des films de PLA contenant des fluorophores:**

Une fois les films de PLA contenant des fluorophores secs, nous avons effectué les mesures de fluorescence sur les différents échantillons de films plastiques. Pour ce faire, nous avons utilisé le même appareil de mesures que précédemment ( spectrofluorimètre ).



### Films plastiques :

Les films plastiques se sont bien formés dans les moules, après cela nous pouvons alors les enlever de leur moule pour effectuer les analyses avec le spectrofluorimètre.

### Exemple de films plastiques contenant une des molécules fluorescentes :

Pour effectuer des mesures de fluorescence, il nous a fallu découper chaque échantillon pour ensuite le placer dans l'appareil de mesure de fluorescence ( spectrofluorimètre ).



Par la suite, nous avons analysé la fluorescence de chaque film plastique sur le pc qui est relié au spectrofluorimètre ci dessus :

### Résultats :

A la suite des 6 analyses, nous avons retenu 3 molécules qui seront utilisées ensuite pour fabriquer des fils pour impression 3D à l'école des mines d'Alès selon leur prix ainsi que leurs capacités fluorescentes.

D'après nos analyses et grâce à notre film plastique de PLA = blanc ( film ne contenant que du PLA ), il est donc important de noter que le PLA n'a pas d'incidence sur les propriétés des différents fluorophores.

Les molécules retenues ainsi que leurs propriétés sont :

	Longueur d'onde d'émission	Longueur d'onde d'excitation	Prix
Europium	590nm à 620nm	400nm	1,34 €/g
Quinquephenyl	390nm à 470nm	400nm	1000 €/g
Thioflavine	430nm à 540nm	400nm	3,3 €/g

Le pentaphenyl-cyclopentadiène n'a pas été retenu à cause de son prix qui était trop cher pour une petite quantité

### Conclusion :

**Nous allons donc utiliser le Quinquephényl, l'Europium et la Thioflavine en tant que molécules fluorescentes dans la suite du projet, notamment pour fabriquer les fils d'impression 3D à l'école des Mines d'Alès**