

Preparation of Photoresponsive Functionalized Acrylic Nanoparticles Containing Carbazole Groups for Smart Cellulosic Papers

Jaber Keyvan Rad and Ali Reza Mahdavian*

Department of Polymer Science, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 18 April 2017, accepted: 29 August 2017

ABSTRACT

Photoresponsive functionalized polymer nanoparticles were prepared as useful materials for preparation of smart papers. Such polymer nanoparticles have wide applications in several fields including papers, sensors, bioimaging and biomedicine. First, carbazole as a photosensitive compound was modified with 2-bromoethanol through substitution nucleation reaction to its hydroxyl derivative (N-(2-hydroxyethyl) carbazole, CzEtOH). The synthesis of 2-N-carbazolyethyl acrylate (CzEtA) monomer was carried out by modification reaction of CzEtOH with acryloyl chloride and the chemical structures of the products were characterized. Next, CzEtA, methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate were copolymerized to prepare photoresponsive functionalized polymer nanoparticles through mini-emulsion polymerization in order to form a hydrophobic core. This was followed by copolymerization of MMA and glycidyl methacrylate by seeded emulsion polymerization to give a functionalized outer layer on the latex particles. Absorption characteristics, size, size distribution (narrow size distribution) and morphology of the nanoparticles were studied by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, dynamic laser light scattering (DLS) analysis and scanning electron microscopy (SEM) micrographs, respectively. Finally, due to the importance of photoresponsive smart papers and their wide applications, cellulosic fibers were reacted with the prepared functionalized latex particles for preparation of smart papers. Morphology of the fibers was investigated with respect to the surface-immobilized polymers on the cellulosic paper and their smart behavior was evaluated by UV irradiation at 254 nm. The results revealed fast color changes and the obtained cellulosic papers became violet upon irradiation. This work shows some promising feature of these materials for preparation of anti-counterfeiting papers, where the safety becomes a major concern.

Keywords:

nanoparticles,
carbazole,
photoresponsive,
smart cellulosic paper,
seeded emulsion
polymerization

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Keyvan Rad J. and Mahdavian A.R., Preparation of Photoresponsive Functionalized Acrylic Nanoparticles Containing Carbazole Groups for Smart Cellulosic Papers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 435-446, 2018.

تهیه نانوذرات آکریلی عامل‌دار پاسخگو به نور دارای گروه‌های کربازول برای تهیه کاغذهای سلولوزی هوشمند

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۵،

صفحه ۴۴۶-۴۳۵، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017.1509

جابر کیوان‌زاد، علیرضا مهدویان*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۷

چکیده

این پژوهش با دیدگاه تهیه نانوذرات پلیمری عامل‌دار پاسخگو به نور و امکان کاربرد آنها برای تهیه کاغذهای هوشمند انجام شده است. ابتدا، کربازول به‌عنوان ترکیب فعال نوری انتخاب و با انجام واکنش جانشینی هسته‌دوستی با ۲-برمواتانول به مشتق هیدروکسیل‌دار آن (N-۲-هیدروکسی اتیل)کربازول، CzEtOH، تبدیل شد. طی واکنش اصلاح شیمیایی CzEtOH به‌وسیله آکریلویل کلرید، به مونومر آکریلاتی N-۲-کربازولیل اتیل آکریلات (CzEtA) تبدیل و ساختار شیمیایی محصولات تأیید شد. در مرحله بعد و برای تهیه نانوذرات پلیمری عامل‌دار حساس به نور، مونومر CzEtA، متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات برای تشکیل هسته آب‌گریز با پلیمرشدن مینی‌امولسیونی کوپلیمر شدند. سپس، کومونومرهای متیل‌متاکریلات و گلیسیدیل متاکریلات برای تشکیل لایه بیرونی عامل‌دار روی هسته اولیه وارد شده و به روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای، لاتکس نهایی تهیه شد. پیک‌های جذبی شاخص مربوط به کربازول با طیف‌سنجی UV-Vis تأیید شد. با آزمون‌های DLS و SEM مشاهده شد، اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ nm، توزیع اندازه ذرات باریک و شکل‌شناسی نانوذرات کروی است. در نهایت، به دلیل اهمیت کاغذهای هوشمند پاسخگو به نور و کاربرد گسترده آنها، الیاف سلولوزی را با لاتکس عامل‌دار واکنش داده و کاغذهای هوشمند تهیه شدند. با توجه به تثبیت پلیمر حساس به نور روی الیاف سلولوزی کاغذ، شکل‌شناسی الیاف سلولوزی با SEM بررسی شد. همچنین، رفتار هوشمند کاغذهای به‌دست آمده با تابش نور فرابنفش با طول موج ۲۵۴ nm ارزیابی شد. این کار برخی از ویژگی‌های امیدوارکننده این مواد را برای تهیه کاغذهای ضدجعل نشان می‌دهد که در آنها ایمنی دغدغه اصلی است.

واژه‌های کلیدی

نانوذرات،

کربازول،

پاسخگو به نور،

کاغذ سلولوزی هوشمند،

پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mahdavian@ippi.ac.ir

مقدمه

به دلیل اهمیت ترکیبات حساس به نور در زمینه‌های مختلف از قبیل حافظه‌های نوری، سامانه‌های امنیتی، پزشکی و الکترونیکی پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه این ترکیبات انجام شده است [۱]. از سوی دیگر به دلیل اهمیت پلیمرها در این زمینه‌ها، تمایل برای وارد کردن ترکیبات به داخل پلیمرها رو به افزایش است. در چند سال اخیر، مقالات گسترده‌ای نیز در این زمینه به چاپ رسیده است [۲-۵]. از دلایل بسیار مهم برای تمایل به استفاده از پلیمرهای پاسخگو به نور در مقایسه با ترکیبات پاسخگو به نور این است که پلیمرها ماهیت آب‌گریز دارند و می‌توانند از ترکیبات کوچک مولکول حساس به نور در برابر تخریب‌های محیطی کاهش‌دهنده خواص نوری، محافظت کرده و به‌طور هم‌زمان از ویژگی‌های پلیمر به‌کار رفته نیز استفاده کنند [۶]. این ترکیبات می‌توانند به شکل دوپه‌شدن به ماتریس‌های پلیمری وارد شوند. اما، به دلیل نبود اتصالات شیمیایی میان ترکیب حساس به نور و ماتریس پلیمری که سبب ایجاد عواملی ناخواسته‌ای مانند تجمع یا نشت ترکیبات رنگی، پدیده خودخاموشی و پایداری کم می‌شوند، این روش مناسب نیست [۴،۷].

پلیمرهای دارای کربازول به دلیل قابلیت کاربرد در کاونده‌ها و شناساگرهای فلئورسانس، ابزارهای فوتولتایی، دیودهای آلی‌نشرکننده نور (organic light emitting diode) و ردیاب‌های فلئورسانسی در سامانه‌های زیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸-۱۰]. مشتقات کربازول سامانه مزدوج π طویل دارند که موجب افزایش بازده کوانتومی فلئورسانس آن‌ها می‌شود. نشر فلئورسانسی ناشی از جابه‌جایی الکترون‌های نامستقر π در حلقه کربازول است. در حالت معمول، الکترون‌ها در ترازهای الکترونی پایین قرار دارند و پایدار هستند. به محض تابش نور فرابنفش انرژی جنبشی الکترون‌ها افزایش یافته و به ترازهای الکترونی بالاتر منتقل می‌شوند. بنابراین، الکترون‌ها در حالت برانگیخته ناپایدارند و تمایل دارند با از دست دادن انرژی به حالت پایه باز گردند. این عمل با نشر نور اتفاق می‌افتد و همین نشر نور سبب مشاهده ظاهر درخشان کربازول می‌شود. ترکیب کربازول به‌آسانی می‌تواند با اتم نیتروژن درون حلقه با انجام واکنش جانشینی هسته‌دوستی اصلاح شود. همچنین، برای تنظیم خواص طیف‌سنجی، آن‌ها به‌راحتی در موقعیت ۳ و ۶ واکنش‌های جانشینی الکترون‌دوستی انجام داده و با تغییر طول سامانه مزدوج خواص نوری مدنظر را به‌دست می‌آورند [۱۱].

کاغذ سلولوزی از متداول‌ترین مواد در صنایع است و به‌طور گسترده برای برچسپ‌دار کردن، بسته‌بندی و صورت‌حساب استفاده می‌شود که در بسیاری از این کاربردها فناوری‌های ضدجعل لازم

است [۱۲]. از آنجا که فناوری به‌تنهایی نمی‌تواند حفاظت کامل در برابر جعل را فراهم کند، رویکردهای متنوعی برای کاغذهای سلولوزی توسعه یافته است که به‌طور عمده شامل هولوگرام‌ها، بارکدها (bar codes)، چاپ گود (intaglio printing)، جوهرهای خاص و موضوعات امنیتی هستند [۱۳،۱۴]. همه این فناوری‌ها، با چشم غیرمسلح قابل دید هستند، اثرهایی مانند تغییررنگ روی ظاهر کاغذ دارند، به استثنای بار کد، امکان شناسایی و ردیابی اطلاعات را ندارند و نمی‌توانند کدگذاری شوند. ذخیره اطلاعات به شکل مخفی، اثری بر ظاهر کاغذ ندارد که این موضوع برای سامانه‌های امنیتی، اسناد ضد جعل و کاربردهای ردیابی بسیار حائز اهمیت است. تا به امروز، تهیه کاغذهای سلولوزی حساس به نور با استفاده از جوهرهای فوتولومینسانس انجام شده است [۱۵،۱۶]. با وجود این، بدون توجه به پیچیدگی‌هایی که برای تولید و توسعه جوهرها وجود دارند، پایداری این چاپ گود به‌طور قابل توجهی به فرایندهای جذب فیزیکی و نیز قابلیت سلولوز برای نگه‌داشتن جوهر وابسته است و در صورت ناپایداری می‌تواند مشکلاتی ایجاد کند. به‌طور ویژه، بسیاری از چاپ‌های گود می‌توانند به‌آسانی با حلال‌ها پاک شده یا تخریب شوند [۱۶]. پیشوایی و همکاران [۱۷] نانوکامپوزیت‌های فلئورسان برپایه پلی‌متیل متاکریلات را به روش پلیمرشدن مینی‌امولسیون تهیه کردند. در این کار، غلظت‌های مختلف رنگ اسپیروبنزوپیران به شکل دوپه شده وارد ماتریس پلیمری شده و غلظت رنگ بر سینتیک پلیمرشدن بررسی شد. آن‌ها مشاهده کردند، بستر پلیمری به دلیل محافظت در برابر عوامل محیطی سبب بهبود خواص فلئورسانسی می‌شود.

Sun و همکاران [۱۸] با آغشته‌سازی کاغذهای سلولوزی با ترکیب‌های اسپیروکسازین حل شده در حلال استون و پخش شده در لاتکس برپایه پلی‌استیرن، دو نمونه کاغذهای سلولوزی حساس به نور تهیه کردند. نتایج نشان داد، خواص نوری اسپیروکسازین در حالت مخلوط با پلیمر در کاغذ در مقایسه با حالت آغشته شده با محلول استون-اسپیروکسازین بیشتر بوده که به علت جلوگیری از انباشتگی ترکیب فوتوکرومی اسپیروکسازین در حالت پلیمری است. همچنین، ماهیت آب‌گریز پلیمر در افزایش خواص فوتوکرومی و پایداری آن نیز مؤثر بوده است.

در بررسی دیگری Tian و همکاران [۱۹] برای تهیه کاغذهای حساس به نور که در حالت معمول بی‌رنگ و با تابش نور فرابنفش به شکل رنگی خود تبدیل می‌شوند، ترکیب اسپیروپیران با گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید را از واکنش استری شدن با سلولوز وارد واکنش کردند. اما، به دلیل استفاده نکردن از ماتریس پلیمری و نیز قطبیت بسیار زیاد ماتریس سلولوزی (به واسطه گروه‌های هیدروکسیل سلولوز)، کاغذ نهایی به رنگ

صورتی درآمد که این برخلاف انتظار معمول بود.

مهدویان و همکاران [۲۰،۲۱] مشکلات موجود در سامانه‌های پیشین را بهبود بخشیدند و با تهیه لاتکس‌های فوتوکرومی عامل دار که ترکیب فوتوکرومی با اتصالات شیمیایی وارد زنجیر پلیمری شده بود، آن‌ها را با الیاف سلولوزی واکنش داده و کاغذهای فوتوکرومی مربوط را تهیه کردند. کاغذهای تهیه شده در حالت معمول سفید هستند که با تابش نور فرابنفش رنگی می‌شوند و سرعت تغییر رنگ زیادی دارند. کاغذهای هوشمند تهیه شده به علت وجود اتصالات شیمیایی پایداری نوری بسیار زیادی نشان می‌دهند و در برابر حلال‌ها و شست‌وشو مقاوم هستند. با توجه به این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت، وارد کردن ترکیبات حساس به نور به داخل پلیمرهای آب‌گریز برای حفظ خواص نوری آن‌ها بسیار حائز اهمیت است. از سوی دیگر، اعمال پلیمر دارای ترکیب فعال نوری به ماتریس کاغذ سلولوزی، افزون بر انتقال خواص نوری به کاغذ و نیز خواص پلیمر مدنظر مانند خواص فیزیکی و مکانیکی به ماتریس سلولوزی، باعث بهبود خواص کاغذ اصلاح شده می‌شود.

در این پژوهش، ترکیب فلئوئورسان‌کننده کربازول برای تهیه لاتکس‌های عامل دار حساس به نور، طی اصلاحات شیمیایی به شکل کومونومر آکریلاتی تهیه شد. سپس، با استفاده از پلیمر شدن امولسیون دانه‌ای با سایر کومونومرهای آکریلاتی شامل متیل متاکریلات، بوتیل آکریلات و گلیسیدیل متاکریلات کوپلیمر و نانوذرات لاتکس به صورت عامل دار تهیه شد به گونه‌ای که بتوانند با سایر ماتریس‌ها واکنشی دهند. با قرارگیری گروه‌های اپوکسی در لایه بیرونی نانوذرات، آن‌ها می‌توانند کاربردهای بسیار زیادی از جمله در تهیه کاغذهای هوشمند پیدا کنند. بدین منظور، کاغذهای سلولوزی پاسخگو به نور از ترکیب الیاف سلولوزی و لاتکس عامل دار حساس به نور مزبور تهیه شد. کاغذهای تهیه شده کاملاً سفید بودند. هیچ‌گونه تغییری در ظاهر کاغذ ایجاد نشد و با تابش نور فرابنفش به حالت بنفش درخشان درآمدند. از سوی دیگر، کاغذهای هوشمند تهیه شده حساسیت زیادی دارند و در معرض تابش نور فرابنفش پاسخ‌آنی نشان داده و به سرعت تغییر رنگ می‌دهند.

تجربی

مواد

ترکیبات شیمیایی و حلال‌های استفاده شده در این پژوهش به دو بخش تقسیم شدند. بخش اول این ترکیبات به منظور سنتز مشتق

آکریلاتی کربازول استفاده شدند. بخش دوم نیز شامل ترکیبات لازم برای فرایند پلیمر شدن بود.

مواد لازم برای سنتز مونومر فعال نوری شامل ترکیبات کربازول، ۲-برمواتانول، آکریلویل کلرید، دی‌متیل فراماید (DMF)، پتاسیم هیدروکسید (KOH)، سیکلوهگزان، تولوئن، تتراهیدروفوران (THF)، تری‌اتیل‌آمین، متانول و سدیم بی‌کربنات (NaHCO_3) بودند که از شرکت Merck تهیه شدند. تمام این ترکیبات و حلال‌ها بدون هیچ خلص سازی استفاده شدند. شایان ذکر است، حلال تتراهیدروفوران ابتدا روی سدیم خشک و سپس به صورت تازه مصرف شد.

مواد لازم برای انجام پلیمر شدن شامل مونومرهای متیل متاکریلات (MMA)، بوتیل آکریلات (BA) و گلیسیدیل متاکریلات (GMA)، پتاسیم پرسولفات (KPS) به عنوان آغازگر و سدیم بی‌کربنات به عنوان بافر و هگزادکان (HD) به عنوان عامل آب‌گریز از شرکت Merck تهیه شدند. همچنین، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و TRITON X-100 هر دو به عنوان ماده سطح فعال از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند. تمام ترکیبات و مونومرها بدون هیچ خلص سازی استفاده شدند. همچنین، از آب دوبار تقطیر در تمام واکنش‌ها استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای اندازه‌گیری دمای ذوب محصولات جامد در انتهای هر واکنش از دستگاه مدل Buchi B-545 ساخت شرکت Buchi آلمان و برای شناسایی ترکیبات آلی از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Bruker-IFS48 ساخت آلمان استفاده شد. برای پخش مونومرهای آب‌گریز در محیط آبی، همگن‌ساز فراصوتی SONOPLUS مدل HF-GM BANDELIN با طول موج ۲۰ kHz و توان ۲۰۰ W، ساخت شرکت Electronic GmbH & Co. KG آلمان به کار گرفته شد. کاونده استفاده شده میکروتیپ تیتانیم 76-KE با توان ۷۰٪ بود.

برای بررسی خواص جذبی لاتکس‌های حساس به نور تهیه شده با روش امولسیون دانه‌ای، پراکنه‌هایی تا ۰/۲ wt٪ از لاتکس ۱۰٪ رقیق شده و با دستگاه Shimadzu مدل UV-1650PC ساخت ژاپن بررسی شدند. سلول‌های استفاده شده از جنس کوارتز و گستره طول موج اندازه‌گیری شده از ۲۰۰ nm تا ۸۰۰ nm بود. برای مشاهده رفتار هوشمند کاغذهای تهیه شده و تغییر رنگ آن‌ها، از جعبه تابش نور فرابنفش استفاده شد که لامپ‌هایی با طول‌های موج ۲۵۴ nm و ۳۶۵ nm دارد. مشخصات لامپ نور فرابنفش استفاده شده CAMAG 12 VDC/VAC (۵۰/۶۰ Hz, 14VA, Switzerland) و فاصله منبع تابش از سطح نمونه ۱۰ cm بوده است.

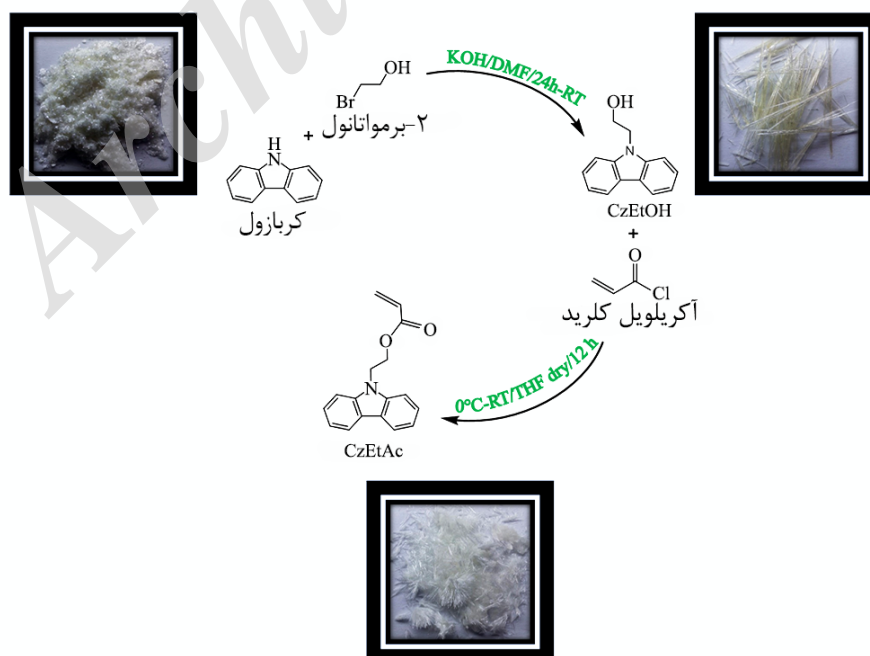
برای تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات، چند قطره از لاتکس تازه

سنتز مونومر فلئورسان کننده بر پایه کربازول

سنتز مونومر بر پایه کربازول شامل دو مرحله است: سنتز *N*-(۲-هیدروکسی اتیل)کربازول (CzEtOH): مرحله اول شامل واکنش جانشینی هسته‌دوستی میان کربازول و ۲-برمواتانول است (شکل ۱). ابتدا، ۱۱۷ mmol (۶/۶ g) پتاسیم هیدروکسید به حالت پودری درآمد و به همراه ۴۰ mL حلال DMF به بالن واکنش اضافه و در دمای محیط به‌خوبی همزده شد. سپس، ۲۳/۵ mmol (۳/۹۳ g) کربازول اضافه شد. رنگ مخلوط به زرد پررنگ تغییر یافت که به دلیل ساختار رزونانسی ایجاد شده در حلقه کربازول است. همزدن به مدت ۱ h در دمای محیط ادامه یافت. مقدار ۲۷ mmol (۳/۳۸ g) ۲-برمواتانول در ۵ mL حلال DMF حل و به آرامی به مخلوط مزبور اضافه شد تا رنگ زرد مخلوط به قرمز متمایل به سیاه تبدیل شود. پس از آن، مخلوط واکنش در جو گاز نیتروژن به مدت ۲۴ h در دمای محیط همزده شد. پس از اتمام زمان واکنش تمام محتوای بالن به ۲۰۰ mL آب مقطر اضافه و اجازه داده شد تا رسوب تشکیل شود. رسوب حاصل صاف و چند بار با آب مقطر شست‌وشو و در گرم‌خانه خلأ خشک شد. مقدار ۴/۴ g محصول (CzEtOH) با بازده ۸۸٪ به دست آمد. برای انجام خلص سازی بیشتر، تبلور در نسبت برابر حلال‌های سیکلو هگزان و تولوئن انجام شد تا بلورهای سفید و سوزنی شکل به دست آیند (شکل ۱).

تهیه شده تا ۵۰ برابر رقیق و سپس با دستگاه LLS بررسی شد. اساس کار در این دستگاه، اندازه‌گیری مقدار پراکنش نور لیزر تاییده شده به نمونه پس از برخورد به ذرات پلیمری است. ذرات با اندازه‌های مختلف، نور لیزر را در زاویه‌های گوناگونی پراکنده می‌کنند. بر اساس این پراکنش، قطر و توزیع اندازه ذرات با دستگاه تخمین زده می‌شود. بدین ترتیب، از دستگاه پراکنش نور لیزر مدل SEM 633 ساخت شرکت SEMATECH فرانسه برای این آزمون استفاده شد.

برای مطالعه شکل‌شناسی و اندازه ذرات لاتکس و نیز نحوه پوشش الیاف سلولوزی با لاتکس عامل‌دار، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Vega II ساخت شرکت Tescan چک استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه، مقداری از لاتکس تهیه شده به روش پلیمر شدن امولسیون تا حدود ۵۰ برابر رقیق شد و با مقدار کمی از محلول آبی ۲٪ وزنی فسفوتنگستیک اسید مخلوط و یک قطره از آن روی نگه‌دارنده‌های نمونه ریخته شد تا در دمای محیط خشک شود. فسفوتنگستیک اسید مانع به هم چسبیدن ذرات لاتکس می‌شود و شکل کروی ذرات لاتکس را حفظ می‌کند. تمام نمونه‌ها درون دستگاه لایه‌نشانی (sputter-coated) قرار داده شدند تا در خلأ، پوشش طلا روی آن‌ها اعمال شود. نشان دادن طلا به روش رسوب‌دادن فیزیکی از فاز بخار (physical vapor deposition, PVD) انجام شد. در این پژوهش، دستگاه لایه‌نشانی طلای مدل SCDOOS، ساخت شرکت BAL-TEC، سوئیس به کار گرفته شد.



شکل ۱- سنتز مونومر *N*-(۲-کربازولیل اتیل) آکریلات به همراه بلورهای مواد به دست آمده در هر مرحله.

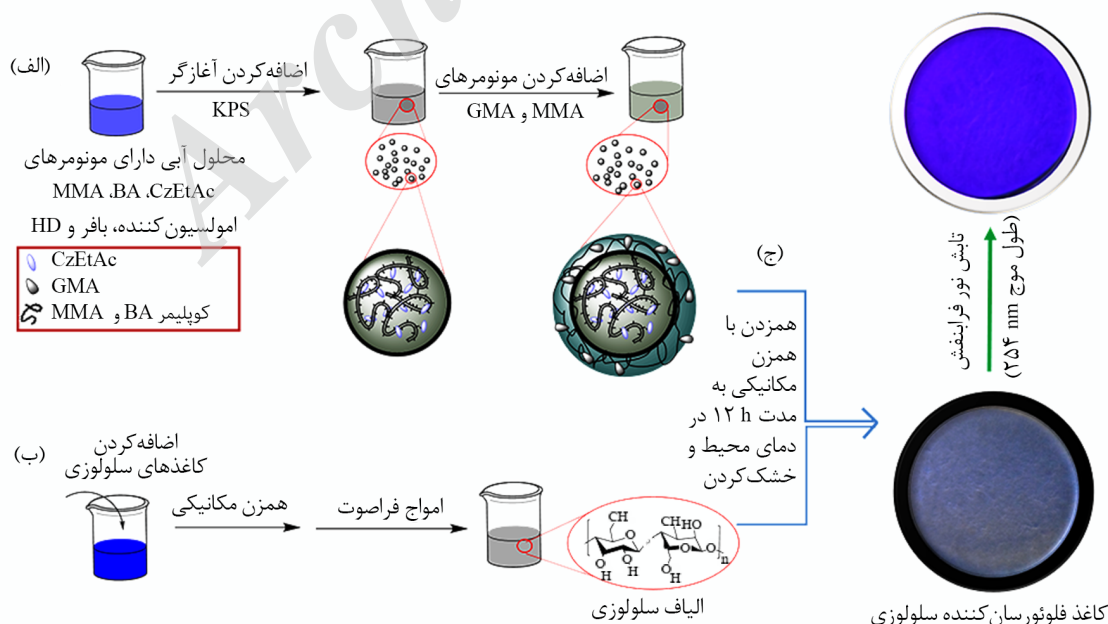
جدول ۱- فرمول‌بندی تهیه لاتکس‌های حساس به نور دارای مونومر CzEtA به روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای.

ترکیب لایه بیرونی		ترکیب لایه داخلی (هسته)								نمونه
GMA (mg)	MMA (mL)	NaHCO ₃ (g)	KPS (g)	Triton X-100 (g)	HD (g)	SDS (g)	CzEt (mg)	BA (mL)	MMA (mL)	
۰/۵	۰/۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۷	۰	۱/۰	۱/۱	FNP
۰/۵	۰/۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۷	۱۰۰	۱/۰	۱/۱	FNP-1

پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای

مشق آکرلیاتی کربازول سنتز شده برای تهیه نانوذرات آکرلیلی فعال نوری دارای گروه‌های اپوکسی با کومونومر MMA، BA و GMA با استفاده از روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای کوپلیمر شدند. برای تهیه نانوذرات پلیمری حساس به نور با شکل‌شناسی لایه‌ای و گروه‌های اپوکسی در لایه بیرونی آن، از خوراک‌دهی دومرحله‌ای استفاده شد (جدول ۱). بدین ترتیب برای قرارگیری مونومر فعال نوری در لایه درونی و مونومر GMA در لایه بیرونی، از روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای استفاده شد. روش کار بدین ترتیب بود که ابتدا مونومر CzEtA به روش پلیمرشدن مینی‌امولسیون، در فاز پیوسته آب که دارای مونومرهای MMA و BA و نیز عامل آب‌گریز HD، بافر NaHCO₃ و امولسیون‌کننده بود، در معرض امواج فراصوت به مدت ۱۰-۲۰ min پراکنده و سپس به ظرف واکنش منتقل شد. پس از اینکه دمای واکنش به ۷۰°C رسید، آغازگر KPS به منظور

سنتز ۲-۷-کربازولیل اتیل آکريلات (CzEtA): مقدار ۵ mmol (۱/۰۶ g) از ترکیب CzEtOH در ۲۰ mL حلال THF خشک حل شده و ۶ mmol (۰/۶۱ g) تری‌اتیل آمین به‌عنوان کاتالیزور به آن اضافه شد. سپس، دمای واکنش تا حدود ۰°C همراه با اعمال گاز نیتروژن کاهش یافت. در این مرحله، ۶ mmol (۰/۴۸۵ mL) آکریلویل کلرید در ۵ mL حلال THF خشک حل شده و با قیف چکاننده به مدت ۲۰ min به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از اتمام اضافه‌شدن آکریلویل کلرید به مخلوط واکنش، اجازه داده شد، دمای آن به دمای محیط برسد و به مدت ۱۲ h به آرامی با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از اتمام زمان واکنش، حلال با خلأ خارج شد و رسوب به دست آمده در محلول آبی سدیم بی‌کربنات به مدت ۲۰ min همزده و سپس صاف شد. رسوب حاصل با آب مقطر شست‌وشو و درون گرم‌خانه خلأ خشک شد. محصول به دست آمده در متانول متبلور و بلورهای ریز سوزنی شکل تهیه شد (شکل ۱). در این مرحله، مقدار ۱/۱ g محصول با بازده واکنش ۸۲/۷٪ به دست آمد.

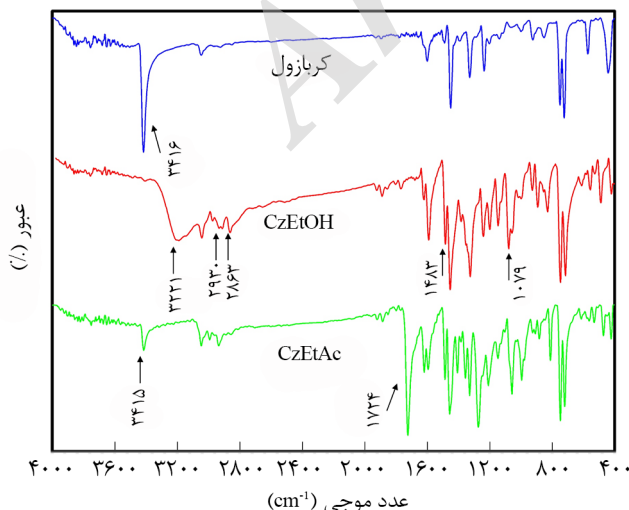


شکل ۲- طرحی از تهیه کاغذهای سلولوزی حساس به نور.

مونومر و شناسایی آن، فرایند پلیمرشدن این مونومر با کومونومرهای آکریلاتی MMA، BA و GMA برای تهیه لاتکس دارای نانوذرات پلیمری عامل‌دار فلئورسان‌کننده انجام شد. در این فرایند از روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای برای به‌دست آوردن نانوذرات پلیمری عامل‌دار استفاده شد. سپس، کاغذهای هوشمند از اختلاط لاتکس عامل‌دار حساس به نور (FNP-1) و الیاف سلولوزی تهیه شد. برای بررسی خواص نوری و طیف‌های جذبی، از آزمون UV-Vis استفاده شد. اندازه و توزیع اندازه ذرات پلیمری و شکل‌شناسی آن‌ها و نیز شکل‌شناسی الیاف سلولوزی پس از اصلاح با لاتکس عامل‌دار به‌وسیله آزمون‌های DLS و SEM بررسی شد.

سنتز و شناسایی مواد حساس به نور

مرحله اول شامل واکنش جانیشینی هسته‌دوستی کربازول با ۲-برمواتانول است که مطابق شکل ۱ انجام شد. شرایط واکنش با اصلاح دستور کار ارائه شده توسط Ho و همکاران [۲۲] در نظر گرفته شد. در روش کار پیشین، برای خالص‌سازی محصول از اتانول استفاده شد که به تشکیل جامد سفید پنبه‌ای منجر شد که خلوص زیادی نداشت. در اینجا برای افزایش خلوص محصول نسبت برابر از حلال‌های سیکلوهگزان و تولوئن استفاده شد تا بلورهای سفید و سوزنی‌شکل به‌دست آید (بازده واکنش ۸۸٪). خالص‌بودن محصول به‌وسیله رنگ‌نگاری لایه نازک و اندازه‌گیری دمای ذوب (82°C – 80°C) تأیید شد. در بررسی طیف FTIR، محو شدن پیک تیز مربوط به N-H کششی در 3416 cm^{-1} و ظاهر شدن پیک مربوط به گروه هیدروکسیل در 3221 cm^{-1} و نیز مشاهده پیک‌های کششی مربوط به C-H آلفاتیکی (2930 cm^{-1}) که در کربازول وجود ندارد،



شکل ۳- طیف‌های FTIR مربوط به کربازول، CZEtoH و CZEta.

شروع واکنش پلیمرشدن اضافه شد. پس از ۴۵ min از پیشرفت پلیمرشدن (کنترل پیشرفت در فاصله‌های زمانی مختلف به روش وزن‌سنجی انجام شد)، جزء دوم دارای مونومرهای MMA و GMA به شکل قطره‌ای به ظرف واکنش اضافه شد (شکل ۲-الف). پس از اضافه‌شدن مونومرها واکنش به مدت ۲/۵ h در دمای 70°C برای کامل‌شدن واکنش پلیمرشدن و افزایش درصد تبدیل (بیش از ۹۶٪) ادامه یافت. گفتنی است، درصد جامد لاتکس‌های آکرلی حساس به نور ۱۰٪ در نظر گرفته شد. از لاتکس‌های نهایی برای شناسایی خواص نانوذرات پلیمری با آزمون‌های SEM و UV-Vis استفاده شد.

تهیه کاغذهای حساس به نور

تهیه کاغذهای هوشمند شامل دو مرحله است: مرحله اول: کاغذ صافی باکیفیت بالا (MUNKTELL-Grade 391, Lot No. 09-158) در محیط آبی با pH برابر ۱۰ قرار داده شد. سپس، با همزن مکانیکی در دمای محیط به مدت ۳ h همزده شد تا خمیر سلولوزی ۵٪ وزنی به‌دست آید. برای بازشدن کامل الیاف سلولوزی از یکدیگر، خمیر سلولوزی حاصل در معرض امواج فراصوت قرار گرفت (شکل ۲-ب).

مرحله دوم: برای تهیه کاغذهای سلولوزی حساس به نور، مقدار ۲۰٪ وزنی از لاتکس (۱۰٪ وزنی جامد) دارای نانوذرات عامل‌دار حساس به نور (FNP-1) به الیاف سلولوزی پخش شده در آب، در دمای محیط اضافه شد. سپس، با همزن مکانیکی به مدت ۱۲ h در همان دما همزده شد. مخلوط حاصل درون شیشه ساعت ریخته و اجازه داده شد تا حلال تبخیر شده و نمونه خشک شود. در انتها، خواص نوری کاغذهای سلولوزی حساس به نور با کاغذ سلولوزی بدون ترکیب فلئورسان‌کننده مقایسه و مشاهده شد، در حالت عادی تفاوت ظاهری بین نمونه‌ها دیده نمی‌شود. اما، در معرض تابش نور فرابنفش، کاغذ سلولوزی حساس به نور به رنگ بنفش روشن و درخشان دیده می‌شود که از کاغذ معمولی که ظاهری مات دارد، متمایز می‌شود (شکل ۲-ج).

نتایج و بحث

برای تهیه نانوذرات پلیمری حساس به نور با قابلیت انجام واکنش شیمیایی، در این کار ابتدا ترکیب حساس به نور که مشتقی از کربازول است، طی دو مرحله سنتز شد. در تمام این مراحل، پیشرفت واکنش با رنگ‌نگاری لایه نازک بررسی شد. پس از سنتز

ثبت شد.

طیف‌های جذبی مربوط به نمونه‌های لاتکس FNP-1 و FNP-1 در شکل ۴ نشان داده شده است. لاتکس FNP که بدون ترکیب CzEtA است، هیچ پیک جذبی در ناحیه مزبور نشان نمی‌دهد، اما طیف جذبی لاتکس FNP-1 که دارای ترکیب CzEtA است، چهار پیک در نواحی ۲۶۵، ۲۹۳، ۳۳۱ و ۳۴۲ nm را نشان می‌دهند که پیک‌های شاخص مربوط به انتقالات π به π^* حلقه کربازول است [۲۵، ۲۶].

نتایج آزمون طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد، CzEtA وارد نانوذرات پلیمری شده است. برای اطمینان از ورود این ترکیب به صورت کووالانسی به زنجیرهای پلیمری، نمونه لاتکس تهیه شده با ضدحلال متانول لخته‌سازی و سپس به مدت ۲۴ h در دمای محیط همزده شد تا اگر ترکیب حساس به نور به صورت دوپه شده وارد نانوذرات شده است، خارج شود. سپس، نمونه را صاف کرده و از حلال زیر صافی طیف جذبی گرفته شد که هیچ یک از پیک‌های شاخص مربوط به کربازول را نشان نداد. بنابراین، اتصال ترکیب حساس به نور به صورت کووالانسی به زنجیرهای پلیمری قابل تأیید است.

کاغذهای سلولوزی حساس به نور UV-Vis

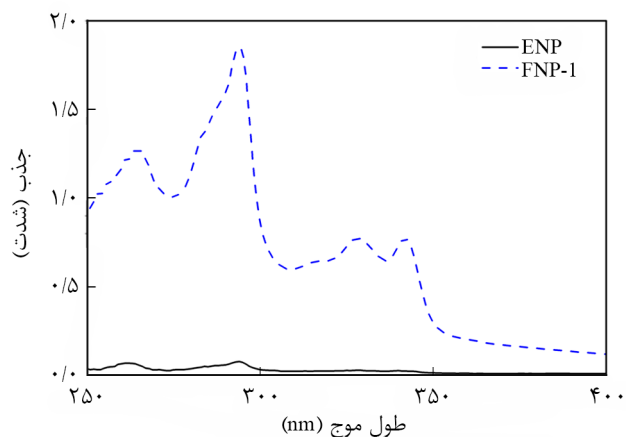
در این پژوهش، هدف اصلی از تهیه کومونومر فلئوئورسان‌کننده CzEtA، تهیه نانوذرات عامل‌دار حساس به نور است که برای تهیه چنین نانوذراتی باید اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ nm باشد تا مقدار پراکندگی نور کاهش یابد و بیشترین خواص نوری حاصل شود [۲۷، ۲۸]. برای تعیین اندازه و توزیع اندازه نانوذرات پلیمری، نمونه رقیق‌سازی شده FNP-1 با آزمون DLS بررسی شد. نتایج حاصل از این آزمون میانگین اندازه ذرات را ۶۳ nm نشان داد. همچنین، توزیع اندازه ذرات باریک و تک‌قله‌ای با شاخص پراکندگی (PDI) ۱/۱۸ بود که نشان‌دهنده نبود هسته‌زایی ثانویه در مرحله تشکیل لایه بیرونی است (شکل ۵-الف). به منظور تأیید اندازه نانوذرات و نیز شکل‌شناسی آن‌ها بررسی با میکروسکوپی الکترونی پویشی انجام شد. نمونه رقیق شده از لاتکس FNP-1 برای بررسی شکل‌شناسی نانوذرات تهیه شد. تصویربرداری با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت، اندازه ذرات را در محدوده ۵۰-۸۰ nm نشان داد (شکل ۵-ب و ۵-ج) که مطابق با داده‌های آزمون DLS بود. نکته دیگر شایان توجه، شکل‌شناسی کروی نانوذرات و نیز توزیع باریک اندازه ذرات است. علت باریک‌بودن توزیع اندازه ذرات بهینه‌سازی شرایط پلیمرشدن مینی‌امولسیون و سپس امولسیون دانه‌ای بوده و از طرفی نشان‌دهنده عدم وقوع هسته‌زایی ثانویه در مرحله خوراک‌دهی به منظور تشکیل لایه بیرونی است. به علت وجود کومونومر BA، تمایل این نانوذرات برای تشکیل فیلم

دلیلی بر سنتز محصول مدنظر است. از طرفی، پیک‌های ظاهر شده در نواحی 1079 cm^{-1} و 1483 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند C-O در ساختار الکی و پیوند C-N تشکیل شده است. پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های عاملی ترکیب CzEtOH و نیز دمای ذوب مشاهده شده در توافق با کارهای پیشین و تأییدی بر سنتز ترکیب مدنظر است [۱۱، ۲۲].

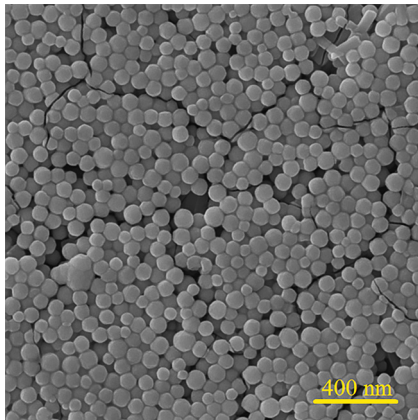
مرحله دوم سنتز برای تهیه مشتق آکریلاتی از CzEtOH با اصلاح دستور کار Uryu و همکاران [۲۳] انجام شد. در این واکنش، به جای حلال دی‌کلرومتان از حلال THF استفاده شد. همچنین، برای تبلور از متانول به جای تولوئن استفاده شد که سبب افزایش بازده واکنش به ۸۲٪ شد. همانند مرحله پیشین، شناسایی محصول واکنش با رنگ‌نگاری لایه نازک و اندازه‌گیری دمای ذوب (76°C - 74°C) بررسی و تأیید شد. نتایج طیف‌سنجی FTIR نیز درستی ترکیب سنتز شده و خالص‌بودن محصول به دست آمده را نشان داد. طبق شکل ۳، حذف پیک کششی مربوط به گروه هیدروکسیل در 3221 cm^{-1} و نیز ظاهر شدن پیک کششی قوی مربوط به گروه کربونیل در 1724 cm^{-1} دلیل بر صحت سنتز انجام شده است. پیک ظاهر شده در 3415 cm^{-1} مربوط به انتقالات اورتون پیک کششی گروه کربونیل بوده که تقریباً دو برابر عدد موجی ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل است [۲۴، ۲۵].

بررسی رفتار پاسخ به نور لاتکس

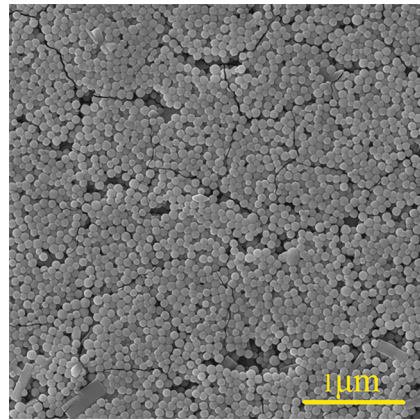
پس از اینکه لاتکس دارای نانوذرات پلیمری حساس به نور (FNP-1) و لاتکس شاهد (FNP) به روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای تهیه شدند، برای اطمینان از پلیمرشدن مونومر CzEtA مقداری از لاتکس‌های تهیه شده تا ۵۰ برابر با آب مقطر رقیق (۰/۲ wt) و طیف‌های UV-Vis در ناحیه ۲۵۰-۴۰۰ nm از نمونه‌های رقیق شده



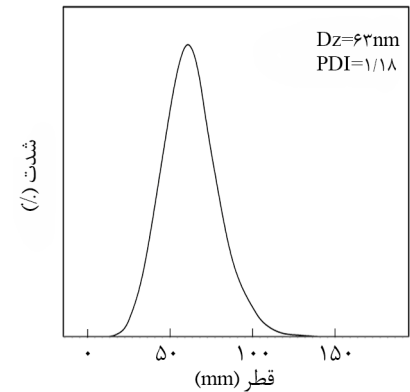
شکل ۴- طیف‌های جذبی UV-Vis مربوط به لاتکس‌های FNP و FNP-1.



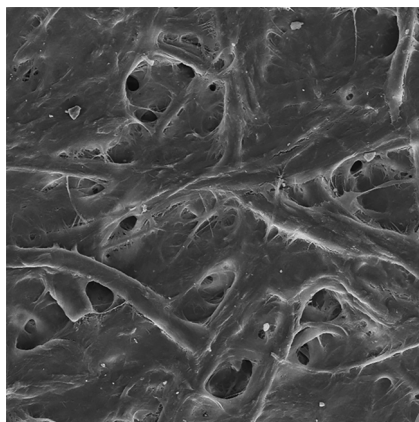
(ج)



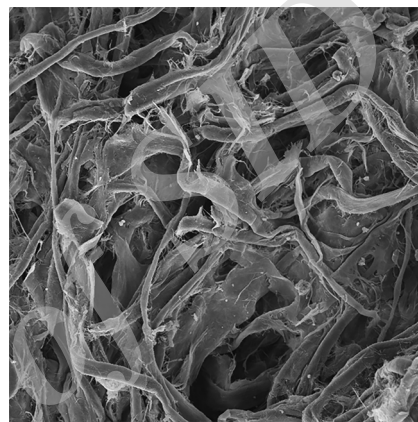
(ب)



(الف)



(ه)



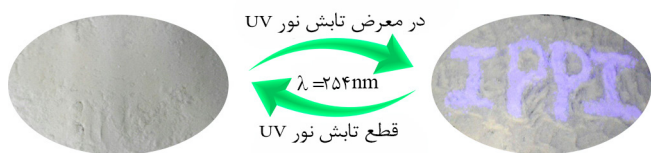
(د)

شکل ۵- (الف) اندازه و توزیع اندازه ذرات با استفاده از آزمون DLS و (ب) و (ج) تصاویر SEM از نانوذرات آکریلی عامل‌دار FNP-1 در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، (د) الیاف کاغذ سلولوزی اولیه و (ه) کاغذ اصلاح‌شده با لاتکس FNP-1.

بین نانوذرات پلیمری عامل‌دار و الیاف سلولوزی بر این موضوع اثر بسزایی دارد. در واقع، وجود مونومر BA سبب غیرقطبی شدن هسته نانوذرات و مهاجرت گروه‌های قطبی اپوکسی به سطح آن‌ها می‌شوند. با فرارگرفتن گروه اپوکسی روی سطح نانوذرات، احتمال برقراری پیوند شیمیایی بین گروه‌های هیدروکسیل الیاف سلولوزی و گروه‌های اپوکسی نانوذرات FNP-1 بیشتر شده و این موضوع باعث یکنواختی سطح، پایداری ساختاری، بهبود خواص نوری و عدم مشاهده ترک روی کاغذهای تهیه شده می‌شود [۲۰، ۲۱] این در حالی است که در کارهای پیشین از گرما برای افزایش بازده اصلاح استفاده می‌شد [۲۱] یا اینکه مواد فعال نوری به صورت دوپه شده به بستر سلولوزی وارد می‌شد که به واسطه اتصالات فیزیکی به مرور زمان خواص نوری خود را از دست می‌دادند [۱۸]. همچنین، سازگاری پلیمر با الیاف سلولوز را می‌توان به ایجاد پیوندهای هیدروژنی میان ماتریس و گروه‌های آکریلی پلیمر فوتوکروم نسبت داد.

بسیار زیاد است و به همین دلیل از فسفوتنگستنیک اسید برای تثبیت آن‌ها استفاده شد.

تغییرات شکل‌شناسی الیاف سلولوزی پیش و پس از اصلاح با نانوذرات آکریلی لاتکس، بر اثر آغشته‌شدن الیاف با آزمون SEM بررسی شد (شکل ۵-۵ و ۵-۵). مقایسه شکل‌شناسی الیاف سلولوزی پیش و پس از آغشته‌سازی، حاکی از تثبیت کامل نانوذرات عامل‌دار الیاف سلولوزی است. این تصاویر نشان می‌دهد، نه تنها هیچ ناحیه پوشش داده نشده یا ترک‌خوردگی در الیاف سلولوزی آغشته شده به لاتکس مشاهده نمی‌شود، بلکه نفوذ ذرات لاتکس به عمق الیاف کاغذ نیز به‌خوبی قابل مشاهده است. این قدرت نفوذ می‌تواند به اندازه کوچک‌تر از ۱۰۰ nm نانوذرات پلیمری لاتکس FNP-1 نیز نسبت داده شود. همچنین، پرشدن فاصله بین الیاف به‌وسیله لاتکس FNP-1 بسیار مورد توجه است که این می‌تواند به انعطاف‌پذیری و سازگاری پلیمر تهیه شده نسبت داده شود. در عین حال، برقراری اتصالات شیمیایی

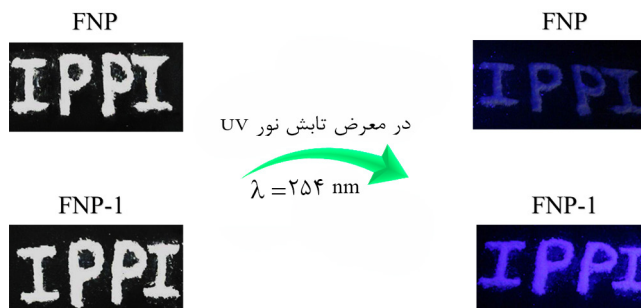


شکل ۷- نشر فلئوئورسانتی کاغذ هوشمند تحت تابش نور فرابنفش با طول موج ۲۵۴ nm.

است که می‌توان لاتکس تهیه شده را با افشانش روی صفحه‌های کاغذ اعمال کرد (جوهر چاپگر) که به تهیه کاغذهایی با خواص پاسخگو به نور منجر می‌شود. همچنین، از واکنش این نانوذرات عامل دار حساس به نور با الیاف پارچه می‌توان سطوح با قابلیت تغییر رنگ تهیه کرد.

نتیجه‌گیری

کربازول با انجام اصلاحات شیمیایی به مونومر CzEtA برای انجام پلیمر شدن رادیکالی تبدیل شد و ساختار محصولات به دست آمده تأیید شد. سپس، لاتکس دارای نانوذرات پلیمری عامل دار حساس به نور با شکل‌شناسی لایه‌ای در محیط آبی تهیه شد. بر این اساس مونومر CzEtA به همراه بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات به طور غالب در لایه داخلی و گلیسیدیل متاکریلات به طور عمده در لایه بیرونی به صورت دومرحله‌ای و از پلیمر شدن امولسیون دانه‌ای تهیه شد. طیف‌سنجی UV-Vis وجود کربازول را در نانوذرات پلیمری تأیید کرد. نتایج آزمون‌های DLS و SEM نشان داد، نانوذرات به دست آمده شکل‌شناسی کروی دارند و متوسط اندازه ذرات آن‌ها کمتر از ۱۰۰ nm است (۶۳ nm). همچنین، توزیع اندازه ذرات باریک (PDI برابر ۱/۱۸) و بدون هسته‌زایی ثانویه است. سپس، کاغذهای سلولوزی هوشمند از واکنش شیمیایی بین گروه هیدروکسیل الیاف سلولوزی و گروه اپوکسی در سطح نانوذرات عامل دار حساس به نور در محیط آبی با روشی سبز و ساده تهیه شدند. شکل‌شناسی الیاف سلولوزی با میکروسکوپی الکترونی SEM بررسی و مشاهده شد، سطح الیاف سلولوزی به خوبی و بدون هیچ نقص یا ترک خوردگی پوشش یافته‌اند. تغییر رنگ کاغذ هوشمند تهیه شده تحت تابش نور فرابنفش نیز بررسی و مشاهده شد، به محض تابش نور با طول موج ۲۵۴ nm، رنگ بنفش درخشان قابل مشاهده است.



شکل ۶- نمایشی از الگوی IPPI ایجاد شده با استفاده از پودر پلیمر FNP و FNP-1 پیش و پس از فرارگرفتن در معرض تابش نور فرابنفش با طول موج ۲۵۴ nm.

بررسی ذخیره‌سازی نوری اطلاعات

شکل ۶ نمونه‌ای از موارد مصرف پلیمرهای حاصل از لاتکس FNP-1 برای ذخیره‌سازی نوری اطلاعات را نشان می‌دهد. بدین منظور، ابتدا لاتکس‌های FNP و FNP-1 خشک و پودر شدند. سپس، به شکل عبارت IPPI طراحی شدند که نماد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران است. مشاهده شد، با تابش نور فرابنفش با طول موج ۲۵۴ nm پودر لاتکس حساس به نور به حالت درخشان و بنفش رنگ تبدیل می‌شود. پیش از تابش نور فرابنفش اثری قابل تشخیص نبود، اما به محض تابش، لوگوی IPPI ایجاد شده با پلیمر FNP-1 از سایر بخش‌ها تشخیص داده می‌شود.

در دنیای امروز اسناد و مدارک امنیتی و بانکی از جمله موارد حساس و مهمی هستند که اهمیت بسزایی دارند. با توجه به امکانات و نرم‌افزارهای جدید برای شبیه‌سازی و دستکاری اسناد و مدارک مهم مانند اسکناس و چک پول استفاده از کاغذها و برچسب‌های فلئوئورسان‌کننده نقش برجسته‌ای پیدا کرده‌اند. بدین ترتیب می‌توان با به‌کارگیری کاغذ فلئوئورسان‌کننده نمونه‌های واقعی را از نمونه‌های مشابه ساختگی به راحتی تشخیص داد. برای تشخیص از منبع نور فرابنفش (طول موج ۲۵۴ nm) که در دسترس است، می‌توان استفاده کرد.

اساس کار بدین شکل است که کاغذهای هوشمند تهیه شده نسبت به تابش نور بسیار حساس هستند و به طور آبی تغییر رنگ داده و به رنگ بنفش درخشان در می‌آیند (شکل ۷). همچنین به محض قطع شدن منبع تابش نور فرابنفش، نشر فلئوئورسانتی قطع شده و به سرعت به حالت اولیه بر می‌گردد، در حالی که کاغذهای معمولی این قابلیت را ندارند.

از دیگر کاربردهای بالقوه نانوذرات آکرلیلی عامل دار تهیه شده این

مراجع

- Crano J.C. and Guglielmetti R.J., *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds: Main Photochromic Families*, 1st ed., Kluwer Academic, Boston, **1**, 1-9, 2002.
- Zhou X., Du Y., and Wang X., Azo Polymer Janus Particles and Their Photoinduced, Symmetry-Breaking Deformation, *ACS Macro Lett.*, **5**, 234-237, 2016.
- Florea L., McKeon A., Diamond D., and Benito-Lopez F., Spiropyran Polymeric Microcapillary Coatings for Photodetection of Solvent Polarity, *Langmuir*, **29**, 2790-2797, 2013.
- Tian Z. and Li A.D.Q., Photoswitching-enabled Novel Optical Imaging: Innovative Solutions for Real-World Challenges in Fluorescence Detections, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 269-279, 2013.
- da Luz L.L., Milani R., Felix J.F., Ribeiro I.R.B., Talhavini M., Neto B.A.D., Chojnacki J., Rodrigues M.O., and Junior S.A., Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-counterfeiting Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 27115-27123, 2015.
- Krasia T.C. and Patrickios C.S., Synthesis and Aqueous Solution Characterization of Amphiphilic Diblock Copolymers Containing Carbazole, *Polymer*, **43**, 2917-2920, 2002.
- Chen J., Zeng F., Wu S., Su J., and Tong Z., Photoreversible Fluorescent Modulation of Nanoparticles via One-step Miniemulsion Polymerization, *Small*, **5**, 970-978, 2009.
- Keyvan Rad J., Mahdavian A.R., Khoei S., and Janati-Esfahani A., FRET-based Acrylic Nanoparticles with Dual-color Photoswitchable Properties in DU145 Human Prostate Cancer Cell Line Labeling, *Polymer*, **98**, 263-269, 2016.
- Palayangoda S.S., Cai X., Adhikari R.M., and Neckers D.C., Carbazole-based Donor-Acceptor Compounds: Highly Fluorescent Organic Nanoparticles, *Org. Lett.*, **10**, 281-284, 2008.
- Grazulevicius J.V., Stroehriegl P., Pielichowski J., and Pielichowski K., Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1297-1353, 2003.
- Keyvan Rad J., Mahdavian A.R., Salehi-Mobarakeh H., and Abdollahi A., FRET Phenomenon in Photoreversible Dual-Color Fluorescent Polymeric Nanoparticles Based on Azocarbazole/Spiropyran Derivatives, *Macromolecules*, **49**, 141-152, 2016.
- Shah R.Y., Prajapati P.N., and Agrawal Y.K., Anticounterfeit Packaging Technologies, *J. Adv. Pharm. Technol. Res.*, **1**, 368-373, 2010.
- d'Halluin M., Rull-Barrull J., Le Grogne E., Jacquemin D., and Felpin F.X., Writing and Erasing Hidden Optical Information on Covalently Modified Cellulose Paper, *Chem. Commun.*, **52**, 7672-7675, 2016.
- Deisingh A.K., Pharmaceutical Counterfeiting, *Analyst*, **130**, 271-279, 2005.
- You M., Zhong J., Hong Y., Duan Z., Lin M., Xu F., Inkjet Printing of Upconversion Nanoparticles for Anti-counterfeit Applications, *Nanoscale*, **7**, 4423-4431, 2015.
- Finnell J., Invisible Markings and Conservation Treatment: An Exploratory Study, *Library and Archival Security*, **24**, 19-24, 2011.
- Pishvaei M., Rouhani S., and Madadi S., Synthesis of a Fluorescent Nanocomposite of Methacrylate Polymer via Miniemulsion Polymerization, *Polym. Bull.*, **7**, 1843-1855, 2014.
- Sun B., He Z., Hou Q., Liu Z., Cha R., and Ni Y., Interaction of a Spirooxazine Dye with Latex and Its Photochromic Efficiency on Cellulosic Paper, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 598-605, 2013.
- Tian W. and Tian J., Synergy of Different Fluorescent Enhancement Effects on Spiropyran Appended onto Cellulose, *Langmuir*, **30**, 3223-3227, 2014.
- Keyvan Rad J. and Mahdavian A.R., Preparation of Fast Photoresponsive Cellulose and Kinetic Study of Photoisomerization, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 9985-9991, 2016.
- Abdollahi A., Keyvan Rad J., and Mahdavian A.R., Stimuli-Responsive Cellulose Modified by Epoxy-Functionalized Polymer Nanoparticles with Photochromic and Solvatochromic Properties, *Carbohydr. Polym.*, **150**, 131-138, 2016.
- Ho M.S., Barrett C., Paterson J., Esteghamatian M., Natansohn A., and Rochon P., Synthesis and Optical Properties of Poly {(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy) ethyl]-carbazolyl]] diazene}, *Macromolecules*, **29**, 4613-4618, 1996.
- Uryu T., Ohkawa H., and Oshima R., Synthesis and High Hole Mobility of Isotactic Poly (2-N-carbazolylethyl acrylate), *Macromolecules*, **20**, 712-716, 1987.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., and Vyvyan J.A.,

Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, Western Washington, USA, 2008.

25. Yeh K., Lee C., and Chen Y., Host Copolymers Containing Pendant Carbazole and Oxadiazole Groups: Synthesis, Characterization and Optoelectronic Applications for Efficient Green Phosphorescent OLEDs, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5180-5193, 2008.
26. Jang J., Nam Y., and Yoon H., Fabrication of Polypyrrole–Poly (N-vinylcarbazole) Core–Shell Nanoparticles with Excellent Electrical and Optical Properties, *Adv. Mater.*, **17**, 1382-1386, 2005.
27. Keyvan Rad J. and Mahdavian A.R., Photoswitchable Dual-Color Fluorescent Particles from Seeded Emulsion Polymerization and Role of Some Affecting Parameters on FRET Process, *Eur. Polym. J.*, **88**, 56-66, 2017.
28. Abdollahi A., Mahdavian A.R., and Salehi-Mobarakeh H., Preparation of Stimuli-Responsive Functionalized Latex Nanoparticles: The Effect of Spiropyran Concentration on Size and Photochromic Properties, *Langmuir*, **31**, 10672-10682, 2015.

Archive of SID