

سنتر نانوکامپوزیتی از نانولوله های کربنی تک دیواره عامل دار شده با نانوذره های ZnO در ماتریس پلی متیل متاکریلات و بررسی ویژگی های نوری آن

ساینا شفیعی حسنی، زهره قاضی طباطبایی⁺*

گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: در این پژوهش نانوکامپوزیت هایی از نانولوله های کربنی عامل دار شده با ZnO بر پایه پلی متیل متاکریلات به عنوان یک عنصر حسگر نوری به روش هم رسوبی تهیه شد، نانوکامپوزیت سنتز شده با آنالیزهای EDX، FESEM، XRD و FT-IR شناسایی و مشخصه یابی شد. میانگین اندازه نانوذره های ZnO دوپه شده در نانولوله های کربنی با استفاده از فناوری XRD حدود ۲۲nm تخمین زده شد. با توجه به کاربرد نانولوله های کربنی به عنوان یک پایه و عنصر اساسی با امکان آشکارسازی بالا در حسگرها، ویژگی های نوری نمونه های تهیه شده با اسپکترو فتومتری UV-Vis بررسی شد و نتیجه های به دست آمده نشان داد، استفاده از نانولوله های کربنی عامل دار شده با ZnO در ماتریس PMMA منجر به بهبود ویژگی های پوشش دهی نانوکامپوزیت در برابر موج UV با کاهش درخشندگی و شفافیت سطح می شود و عبور نور UV برای نمونه به تقریب برابر صفر می شود. همچنین طیف بازتابی نمونه ها به کمک طیف نورسنج بازتابی در بازه ی مرئی با طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰nm اندازه گیری شد. مقادیر پارامترهای رنگی مشخص شد و شاخص سیاهی حدود ۳/۶۵ برای نمونه ها محاسبه شد و دیده شد مقدار بازتاب در نمونه های دارای نانولوله های کربنی عامل دار شده ۵۰ درصد کاهش داشته است.

کلمات کلیدی: متیل متاکریلات؛ نانولوله های کربنی؛ روی اکسید؛ ویژگی های نوری.

KEYWORDS: Poly methyl methacrylate; Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs); Zinc oxide; Optical Properties.

مقدمه

الکترونیکی یگانه و ویژگی های برجسته مانند هدایت گرمایی مناسب، انعطاف پذیری بالا، چگالی کم، تخلخل و نیز نسبت سطح به حجم بالا حوزه های کاربردی زیادی برای این ترکیبها به عنوان تقویت کننده ایده آل و پرکننده قوی، سبک وزن و کشسان در کامپوزیت ها فراهم می آورد [۳]. بررسی ویژگی های نوری

در سال های اخیر توجه زیادی به استفاده از نانوکامپوزیت های پلیمری در پژوهش های کاربردی و صنعتی شده است که تنوع ماتریس پلیمری و نانو مواد پرکننده در ساختار نانوکامپوزیت در تعیین ویژگی ها و کاربرد آن اهمیت ویژه ای دارند [۲،۱]. استفاده از نانولوله های کربنی به دلیل ویژگی های مغناطیسی، مکانیکی و

*E-mail: zghazitatababai@yahoo.com & z_ghazi_tabatabaei@iau-ahar.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

فیزیکی و شیمیایی سطح آن‌ها به یک سیگنال قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌شود، مورد توجه قرار گرفته است و به عنوان پایه و عنصر حسگر معرفی شده است [۱۳]. ساختارهای کامپوزیتی و هیبریدی از جمله ساختارهایی هستند که نانولوله‌های کربنی نقش به‌سزایی در بهبود عملکرد آن‌ها دارد [۱۴، ۱۵].

از آنجایی که مطالعه‌های انجام شده روی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های عامل دار شده بیش‌تر در زمینه ویژگی‌های مکانیکی، رئولوژیکی، گرمایی و الکتریکی است و ویژگی‌های نوری این نانوکامپوزیت‌ها خیلی روشن نیست و مطالعه‌های نظری اندکی در این زمینه انجام گرفته است از این رو در این کار پژوهشی ویژگی‌های نوری این نانوکامپوزیت‌ها در ناحیه مرئی مطالعه و بررسی شد که انتظار می‌رود با به‌کارگیری این نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با ذره‌های روی اکسید در ماتریس پلیمری نسبت به سایر پرکننده‌های سیاه‌رنگ، فام سیاه‌بهتری به دست آید و به واسطه به‌کارگیری این ماده‌ها در ماتریس پلیمری و گیرافتادن نور تابیده، بازتاب کمی رخ دهد. بنابراین در این پژوهش در نظر است که پس از ساخت نانوکامپوزیتی از نانولوله‌های کربنی تک دیواره عامل دار شده با نانوذره‌های ZnO در ماتریس پلی متیل متاکریلات و با اندازه‌گیری طیف بازتابی، محاسبه پارامترهای رنگی و تعیین شاخص سیاهی ویژگی‌های نوری این نانوکامپوزیت در ناحیه مرئی و فرورسوخ نزدیک ارزیابی شود.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش پلی متیل متا کریلات، با مصرف صنعتی و عمومی، نوع ACRYPET VH001، فرآورده شرکت Mitsubishi Rayon دارای چگالی $1/19 \text{ g/cm}^3$ و ضریب شکست $1/49$ و نانولوله‌های کربنی تک دیواره از پژوهشگاه صنعت نفت تهران با خلوص بیش از ۸۵٪ و دارای قطر متوسطی برابر با ۱۰-۲۰ نانومتر و طولی در حدود برابر با ۱۰ میکرومتر تهیه شدند. دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده مانند NMP (۱-متیل ۲-پیرولیدین) با خلوص ۹۹/۵٪، روی استات، دی متیل فرم آمید، دی اتیلن گلیکول، سولفوریک اسید ۹۸٪، نیتریک اسید ۶۵٪، هیدروکلریک اسید ۳۷/۵٪ همگی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

روش تهیه

اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی

از آن‌جا که نانولوله‌های کربنی سطح آب‌گریزی دارند، برای پراکندگی بهتر آن‌ها در محلول‌ها یا پلیمرها باید سطح آن‌ها

نانولوله‌های کربنی نیز مشخص کرده که این نانولوله‌ها جاذب موج‌های فرابنفش و موج‌های فرورسوخ نزدیک هستند [۴-۶]. برخی از پلیمرها مانند پلی سولفون‌ها، پلی استرهای ترفتالات و برخی از پلی یورتان‌ها گروه‌هایی دارند که بیش‌ترین جذب را در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهند، پلیمرهای رنگی دیگر نظیر پلی استایرن، پلی استرهای زنجیری، سلولز استرها، پلی متیل متاکریلات‌ها (PMMA) گروه‌هایی دارند که طول موج‌های کوتاه‌تر از 290 nm را جذب می‌کنند [۷]. پلی متیل متاکریلات پلیمری مهندسی با کاربردهای پزشکی، صنعتی و نظامی است که اگر این پلیمر در برابر نور استفاده شود درصد زیادی از نور تابیده شده را باز می‌تاباند و یا از خود عبور می‌دهد که این امر آسیب بافت‌های پلیمری را سبب می‌شود، استفاده از نانولوله‌های کربنی می‌تواند ویژگی‌های نوری را در ماتریس این پلیمرها با کاهش شفافیت و درخشندگی سطح بهبود دهد، البته کارایی این کامپوزیت‌های کربنی - پلیمر نیز به پراکنش نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری و برهم‌کنش سطحی بین نانولوله‌ها و پلیمر بستگی دارد [۸]. دیواره نانولوله‌های کربنی به دلیل ماهیت آروماتیک پیوندها، از نظر شیمیایی پایدارند که با عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی باعث گسترش کاربردهای نانولوله‌ها در زمینه‌های گوناگون و بهبود ویژگی‌های آن‌ها می‌شود [۹]. روی اکسید با شکاف انرژی $3-3/2 \text{ eV}$ به عنوان جاذب UV-A بسیار مناسب محسوب می‌شود که از خانواده ورتزیت (مواد با ساختار شش ضلعی فشرده) و یکی از غنی‌ترین نانوساختارها است و می‌تواند در ابزارهای نوری در ناحیه فرابنفش و آبی به کار رود، همچنین می‌توان به کاربرد آن در پماد سوختگی و کرم‌های ضد آفتاب به عنوان جذب‌کننده قوی پرتو فرابنفش و نیز فوتوکاتالیست برای حذف آلودگی‌های محیط زیست اشاره کرد [۱۰]. از کاربردهای دیگر روی اکسید می‌توان به استفاده‌های آن در ابزارهای نوری و فوتوالکترونیکی، سطح‌های صوتی، مواد پیزوالکتریک، فوتودیود، ابزارهای فوتوولتایی، لیزر فرابنفش، سلول خورشیدی و حسگر گازهایی مانند آمونیاک، اوزن، کربن مونوکسید، هیدروژن، نیتروژن اکسید، اکسیژن، پروپان، اتانول و فرمالدهید اشاره کرد. این ماده در مقیاس نانو، یک نیمه‌هادی با شفافیت زیاد و لومینسانس قوی در دمای اتاق است و به همین دلیل یک انتخاب ایده‌آل برای انواع حسگرها، دیودهای لیزری، نمایشگرها و الکتروود شفاف است. همچنین روی اکسید، زیست‌سازگار و ایمن بوده و می‌تواند در پزشکی به سادگی به کار رود [۱۱، ۱۲]. امروزه استفاده از نانو ساختارها مانند نانولوله‌های کربنی به دلیل نسبت سطح به حجم و امکان آشکارسازی بالا در بیش‌تر حسگرها که تغییرهای کمیاب

تهیه نانوکامپوزیت ZnO - SWNTs / PMMA

برای تهیه نانوکامپوزیت از روش انعقاد ارایه شده توسط *Du* و همکاران [۲۰] استفاده شد. در این روش، نخست نانولوله های کربنی عامل دار شده به حلال NMP افزوده شد تا محلولی با غلظت ۰/۴ گرم از نانولوله های کربنی در ۵ میلی لیتر حلال NMP تهیه شود. این محلول به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۴۰ درجه در حمام فراصوت قرار داده شد. محلول طی این فرایند در حمام آب - یخ قرار داشت تا دمای آن کمتر از ۴۰°C باشد و از نیروهای جاذبه بین نانولوله های کربنی (CNT-CNT) که با افزایش دما به وسیله فراصوت افزایش می یابند، جلوگیری شود. سپس، مقدار معینی محلول PMMA/DMF با غلظت ۰/۲۵ گرم از PMMA در یک میلی لیتر محلول که از پیش با همزن مغناطیسی آماده شده بود، به نانولوله های کربنی پراکنش شده در NMP افزوده شد تا درصد مدنظر نانولوله کربنی در پلیمر به دست آید. مخلوط به دست آمده به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد تا پراکنش کافی و تعلیقی یک دست انجام شود. بدون اتلاف وقت، تعلیق به دست آمده از این مرحله در بشری دارای آب مقطر به مقدار ۵ برابر حجم تعلیقی که با همزن مغناطیسی اختلاط شدیدی در آن ایجاد شد، ریخته و کامپوزیت منعقد شد.

نمونه ها به شکل ورق هایی به ضخامت ۳mm بر روی لام های شیشه ای تهیه شدند و در دمای اتاق بدون وارد نمودن شوک گرمایی خشک شدند. جهت مطالعات نوری از دستگاه اسپکتروسکوپی UV-Vis و اسپکتروسکوپی فروسرخ و طیف سنجی انعکاسی و برای بررسی ریخت شناسی کامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی و EDX استفاده شد.

نتیجه ها و بحث**تحلیل ساختار شیمیایی توسط طیف سنجی فروسرخ**

برای بررسی نوع پیوند شیمیایی نانوکامپوزیت ZnO-SWCNTs و ZnO-SWNTs/PMMA از دستگاه طیف سنجی فروسرخ در بازه طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} استفاده شد که طیف FT-IR، در شکل ۱ نشان داده شده است. چنانچه در شکل ۱- الف دیده می شود جذبی که در ناحیه $3350 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد به ارتعاش های کششی عامل هیدروکسیل دلالت می کند و طیف جذبی در بازه 1500 cm^{-1} مربوط به ساختار گرافینی نانولوله های کربنی می باشد. ولی در شکل ۱-ب پیک های قوی در بازه $1300 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های CH_3 و $(-\text{CH}_2)_n$ می باشند که در حقیقت

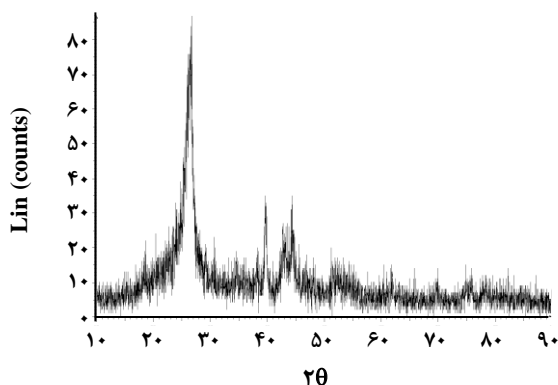
با روش های عامل دار کردن کووالانسی و غیرکووالانسی با گروه های عاملی اکسیژن دار یا پلیمرها اصلاح شوند. به همین دلیل و از سوی برای حذف ناخالصی های موجود در نانولوله های کربنی که به منظور ایجاد اتصال پیوندی قوی میان عامل فعال سطحی و سطح خارجی نانولوله های کربنی باید از سطح نانولوله های کربنی زدوده شوند، افزایش ظرفیت جذب نانولوله ها و بهبود پراکندگی نانولوله های کربنی با تبدیل رشته های طویل به قسمت های کوتاه تر، با انتهای باز، فرایند اسید شویی توسط نیتریک اسید و سولفوریک اسید انتخاب شد [۱۶]، که تغییر شدت هم زدن با استفاده از همزن مغناطیسی و حمام فراصوت انجام شد، برای این منظور ۱ گرم از نانو لوله به یک اسید ۱۲۰mL، شامل مخلوطی از HNO_3 ۶۵٪ و H_2SO_4 ۹۸٪ به نسبت ۱ به ۳، افزوده شد. مخلوط در حمام اولتراسونیک به مدت یک ساعت قرار گرفت تا نانولوله های کربنی به طور کامل در آن توزیع شوند و سپس نمونه به مدت زمان ۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰-۹۰°C مخلوط شد تا واکنش به طور کامل با گروه های اکسیدی توسط همزن مغناطیسی صورت پذیرد. پس از آن مخلوط رقیق و با استفاده از آب دیونیزه چندین بار شستشو داده شد تا pH نهایی آب به دست آمده از صافی به pH خنثی برسد. نانولوله ها در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت در آن خلا خشک شدند [۱۷-۱۸].

سنتز نانو کامپوزیت ZnO - SWNTs

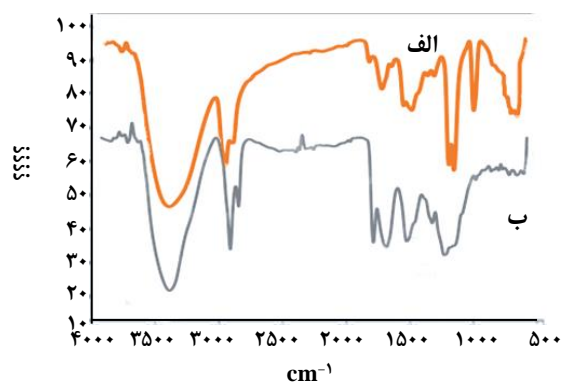
سنتز نانو کامپوزیت ZnO - SWNTs در دو مرحله صورت گرفت [۱۹]:

در مرحله اول مقدار ۱/۱ گرم استات روی دو آبه در ۲۵۰ میلی لیتر دی اتیلن گلیکول حل شد. سپس ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه به محلول افزوده شد و بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۱۵۰-۱۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت سپس در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت برای تشکیل سل ZnO بی حرکت قرار داده شد. در مرحله بعدی، مقدار معینی از نانولوله های کربنی اصلاح شده در محلول سل بالایی با استفاده از حمام فراصوت برای ۳۰ دقیقه پخش شد. پس از آن به مدت یک و نیم ساعت در دمای ۱۶۰-۱۸۰ درجه سلسیوس بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از این مدت به مخلوط اجازه داده شد تا در دمای اتاق سرد گردد، نانوکامپوزیت ZnO - SWNTs پس از سانتریفوژ و شستشو با اتانول و آب دیونیزه تهیه شد که در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

شناسایی، تعیین خلوص و اندازه ذره ها با استفاده از طیف سنجی فروسرخ، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد.



شکل ۲- الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت ZnO/SWCNTs.



شکل ۱- طیف FT-IR، الف - نانولوله کربنی عامل دار شده با ZnO، ب - نانوکامپوزیت PMMA با نانولوله های کربنی عامل دار شده با ZnO.

با استفاده از رابطه دبای شرر می توان اندازه بلورها را بدست آورد،

$$(d = k\lambda/\beta\cos\theta) \quad (1)$$

که در آن مقدار ثابت بی بعد دبای شرر k (۰/۸۹) و β پهنای زاویه نصف عرض خط انکسار در نصف شدت پیک بیشینه است که به صورت (2θ) و در واحد درجه گزارش می شود. نتیجه های به دست آمده از محاسبه های صورت گرفته توسط رابطه شرر، اندازه بلورهای ZnO را حدود ۲۲nm نشان می دهد.

بررسی ریخت شناسی ZnO-SWCNTs و ZnO-SWNTs/PMMA

با استفاده از فناوری FESEM

در ویژگی های یک نانوکامپوزیت نه تنها نوع فازها بلکه شکل، اندازه و توزیع آنها نیز مؤثر می باشد. بنابراین مطالعه این ویژگی ها در ساختار میکروسکوپی و به منظور ارزیابی رفتار نمونه نیاز می باشد. شکل ۳- الف تصویر FESEM نمونه ZnO-SWCNTs را نشان می دهد که نانو ذره های ZnO بر روی نانولوله های کربنی به خوبی تثبیت شده اند. شکل ۳ - ب نیز تصویر FESEM نمونه ZnO-SWNTs/PMMA را نشان می دهد که نانولوله های کربنی دوپه شده با ZnO در ماتریس پلیمری متیل متا کریلات پخش شده اند. با توجه به نمای سطحی بدون ترک نمونه ها به نظر می رسد نانو ذره ها به طور یکنواختی در بستر پلیمری قرار گرفته اند ولی به دلیل سطح انرژی بالای نانو روی اکسید و نانو لوله های کربنی تجمع ذره ها (آگلومره) در نمونه ها دور از انتظار نیست و مانند چنین مشاهده هایی توسط دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۲۴، ۲۵].

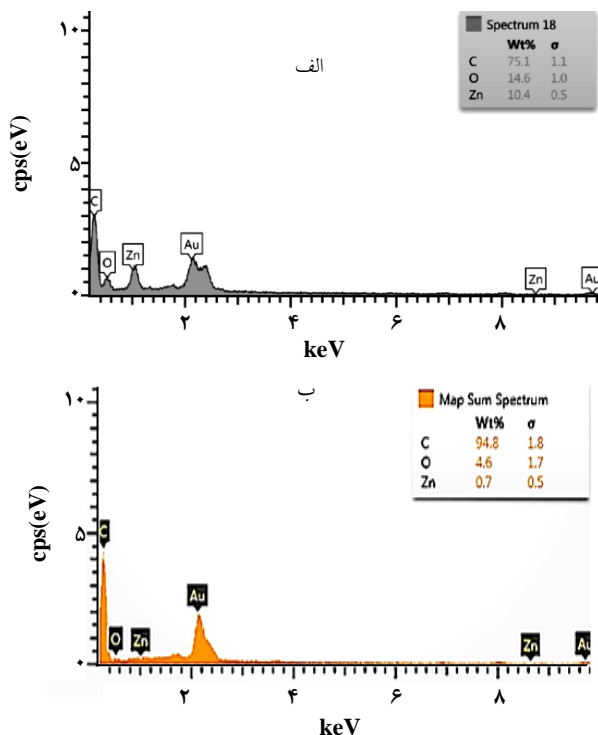
نشانه گروه های آلیفاتیک و شاخه های پلی متیل متا کریلات پیوند یافته ای است که با اجزای کوپل شونده به سطح نانولوله ها اتصال یافته اند. همچنین پیک جذبی گسترده ای که در ناحیه $1150-1350 \text{ cm}^{-1}$ وجود دارد نشان دهنده ارتعاش های کششی C-O-C در PMMA است. وجود ارتعاش در 1562 cm^{-1} نشان دهنده عامل کربوکسیلیک (C=O) و در $900-1100 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده وجود عوامل کربوکسیل (C-O) و در ناحیه 500 cm^{-1} نشان دهنده عامل Zn-O می باشد [۲۱] که در نوک، دیواره درونی و بیرونی نانولوله کربنی قرار گرفته اند و بنابراین طیف های FT-IR انجام موفقیت آمیز اتصال گروه های کوپل شونده و زنجیره های پلی متیل متا کریلات به سطح نانولوله های دوپه شده با نانوذره های روی اکسید و یا به عبارت دیگر اصلاح سطحی را تأیید می کند.

بررسی ساختار بلوری و اندازه کریستالی ZnO-SWCNTs

توسط طیف سنجی پرتو اشعه ایکس (XRD)

با استفاده از آنالیز XRD، نوع ساختار بلوری موجود در نانو ذره ZnO/SWCNTs مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس ZnO/SWCNTs را در بازه زاویه پرتو دهی $(2\theta) 90^\circ - 10^\circ$ نشان می دهد. پیک پهن و قوی موجود در زاویه های 2θ برابر با $32/08^\circ$ ، $34/66^\circ$ ، $36/55^\circ$ ، $47/78^\circ$ ، $56/80^\circ$ ، $63/07^\circ$ ، $68/16^\circ$ و $69/37^\circ$ به ترتیب مربوط به ساختارهای (100) ، (002) ، (101) ، (110) ، (103) ، (112) و (201) بلوری ZnO می باشد. پیک های موجود در زاویه های یاد شده به طور کامل منطبق بر الگوی استاندارد XRD با داده های فایل (ICPDS No. 36-1451) می باشد. پیک پهن و قوی موجود در زاویه های 2θ برابر $26/07^\circ$ بر فرم (002) ساختار گرافیت هگزاگونالی اشاره کرده و مبین اتصال نانولوله های کربنی و نانو بلورهای روی اکسید می باشد [۲۲، ۲۳].

(۱) Joint Committee of Powder Diffraction Standards



شکل ۴- نمودار EDX (الف) ZnO/SWCNTs و (ب) ZnO-SWNTs/PMMA

جدول ۱- درصد عنصرهای موجود در نانولوله کربنی عامل دار شده.

عنصرهای	ZnO/SWCNTs	ZnO-SWNTs/PMMA
درصد وزنی	درصد وزنی	درصد وزنی
C	۷۵٫۱	۹۴٫۷
O	۱۴٫۳۶	۴٫۶
Zn	۱۰٫۵۴	۰٫۷

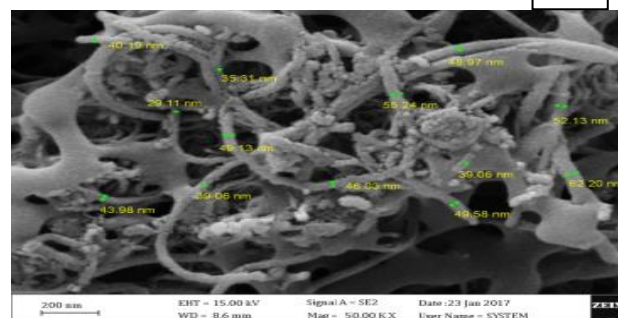
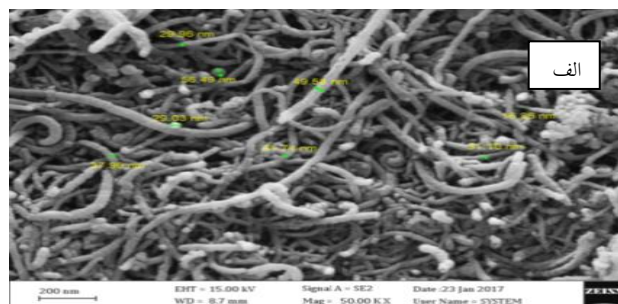


شکل ۵- نمونه نانوکامپوزیت های ساخته شده

بررسی ویژگی های نوری ZnO-SWNTs/PMMA

طیف سنجی بازتابی

اندازه گیری بازتابی در محدوده طیفی ۴۰۰ تا ۷۰۰nm با فاصله های ۱۰nm انجام شد. مقدارهای پارامترهای رنگی در فضای رنگ $L^*a^*b^*$ CIE تحت استاندارد روشنایی D₆₅ محاسبه شدند که محور روشنایی، a^* محور قرمز - سبز و b^* محور زرد - آبی می باشد.



شکل ۳- تصویر FESEM ، الف نانوکامپوزیت ZnO/SWCNTs و ب- نانوکامپوزیت PMMA با نانولوله های کربنی دوبه شده با ZnO.

بررسی آنالیز کیفی نانوکامپوزیت ZnO/SWCNTs و ZnO-SWNTs/PMMA

به منظور تایید حضور اجزای دلخواه مورد نظر، آنالیز کیفی عنصری EDX بر روی نمونه ها انجام گرفت. شکل ۴-الف و ۴-ب آنالیز EDX، ZnO/SWCNTs و ZnO-SWNTs/PMMA را نشان می دهد. نتیجه های آنالیز کیفی نمونه های پوشیده از طلا، بیانگر حضور عناصر Zn و O می باشد و نداشتن عنصرهای زاید مؤید خلوص این نانولوله ها است. پیک دیده شده در ۲/۱ eV مربوط به عنصر طلا می باشد.

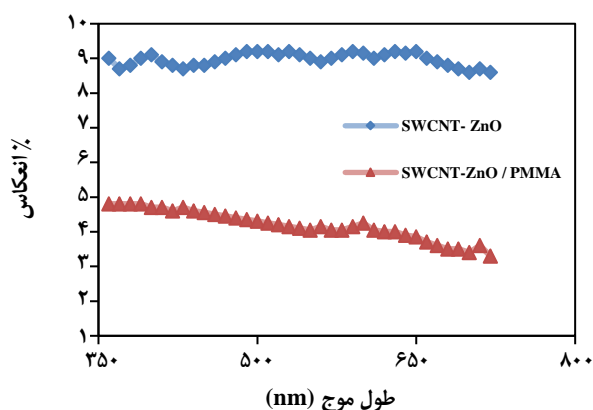
جدول ۱ درصد عناصر موجود در نانوکامپوزیت ZnO/SWCNTs و ZnO-SWNTs/PMMA را نشان می دهد. همان گونه که از نتیجه ها می توان دریافت بیشترین درصد، مربوط به عنصر کربن می باشد که این امر خود دلیلی بر نقش پلی متیل متاکریلات و نانولوله های کربنی به عنوان پایه برای اکسید فلزی می باشد.

اندازه گیری ضخامت نمونه ها

برای اندازه گیری ضخامت نمونه ها (شکل ۵) از یک میکرومتر با دقت ۰٫۰۱ میلی متر در ۵ نقطه گوناگون اندازه گیری شد و میانگین ضخامت برابر ۳ میلی متر در اندازه گیری پارامترهای وابسته لحاظ شد.

جدول ۲- بررسی دقت اندازه گیری با مقادیر پارامترهای رنگی کاشی استاندارد سیاه BCRA.

متوسط ۸ اندازه گیری	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
ΔL^*	-۱/۲۶	-۱/۲۵	-۱/۲۶	-۱/۲۷	-۱/۲۷	-۱/۲۷	-۱/۲۶	-۱/۲۷
Δa^*	-۰/۱۰	-۰/۱۷	-۰/۱۱	-۰/۱۱	-۰/۰۹	-۰/۰۵	-۰/۱۰	-۰/۰۶
Δb^*	۰/۷۴	۰/۸۰	۰/۷۴	۰/۷۲	۰/۷۶	۰/۷۲	۰/۷۵	۰/۷۴



شکل ۶- طیف انعکاسی نانولوله‌های کربنی دوپه شده با ZnO و نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات.

و پس از آن با بکارگیری نانولوله‌های کربنی دوپه شده در ماتریس پلیمری که به شکل قرص آماده شده بود، دوباره این آزمون تکرار شد. نمودار انعکاسی در ناحیه مرئی برای هر دو نمونه در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که میزان انعکاس در نانوکامپوزیت حدود ۵۰٪ کمتر از نانولوله‌های کربنی است. با توجه به سیاه بودن نمونه‌ها، این مقدار اختلاف می‌تواند در دستیابی به یک رنگ سیاه مناسب مورد توجه باشد. از نتیجه‌های شایان ذکر این است که در صورت اصلاح جهت گیری نانولوله‌ها در ماتریس پلیمری، سیاه به مراتب دلخواه‌تری به دست می‌آید. ذره‌های نانولوله‌های کربنی کروی نیستند، بلکه دارای اندازه و شکل مشخصی هستند که مطمئناً جهت گیری آن‌ها روی ویژگی‌های گوناگون اثرگذار است به گونه‌ای که حتی جهت چرخش بر روی همزن مغناطیسی نیز می‌تواند در چگونگی انتقال نانولوله‌ها به ماتریس پلیمری مؤثر باشد و از کلوخه شدن و تجمع نانولوله‌های دوپه شده در ماتریس پلیمری جلوگیری نماید و به طور چشم‌گیری پراکنش را بهبود بخشد [۲۴].

رنگ سنجی

برای بررسی رنگ سنجی نمونه‌ها از کدهای استاندارد روش کدبندی LAB استفاده شد. در این روش، سه عدد برای مشخص کردن رنگ

برای اندازه گیری مقدار شاخص سیاهی، معادله بهینه به دست آمده توسط Westland و همکاران استفاده شد [۲۶]. با توجه به این که نمونه‌های مورد آزمایش سیاه است، مقادیر بازتاب طیفی نمونه کم خواهد بود (۱۵-۵٪). بازه اثر گذاری و تغییرهای هر نوع اصلاح شیمیایی و فیزیکی نیز بر مقادیر بازتابی طیفی نمونه در حد بسیار کمی خواهد بود. با این حال به نظر می‌رسد، حتی تغییر و کاهش در حدود ۱٪ هم در مقادیر بازتابی طیفی نمونه در درک سیاهی دلخواه‌تر اصلاح کارآمدی باشد. برای تعیین خطای دستگاه اندازه گیری به ویژه در نمونه‌های سیاه، طبق استاندارد E2214-08 درباره بررسی و تعیین کارایی تجهیزهای رنگ سنجی، به شرح زیر عمل شد: برای تعیین دقت اندازه گیری مقادیر بازتاب طیفی کاشی استاندارد و برسنجی شده سیاه BCRA، ۸ مرتبه اندازه گیری شد که اختلاف در مقادیر پارامترهای رنگی در فضای رنگی $CIE L^* a^* b^*$ در جدول ۲ گزارش شده است. خطای کل اندازه گیری از معادله (۱) محاسبه شد [۲۷]:

$$\Delta E^*ab = 2\sqrt{V11 + V22 + V33} \quad (1)$$

کمیت‌های این معادله، واریانس هر یک از پارامترهای جدول ۲ است که به کمک معادله‌های (۲) تا (۴) به دست می‌آیند:

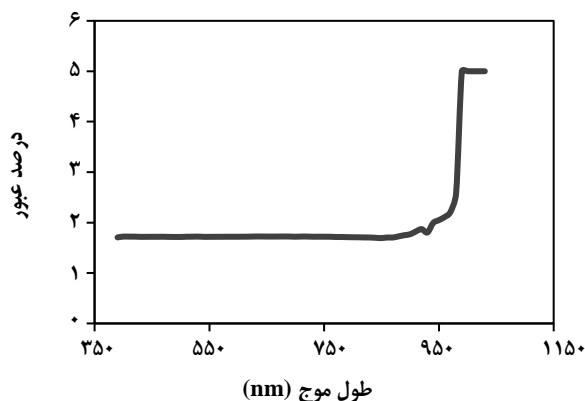
$$\text{var}(\Delta L^*) = V_{11} = \frac{1}{10} \sum (\Delta L_i \cdot \Delta L)^2 \quad (2)$$

$$\text{var}(\Delta a^*) = V_{22} = \frac{1}{10} \sum (\Delta a_i \cdot \Delta a)^2 \quad (3)$$

$$\text{var}(\Delta b^*) = V_{33} = \frac{1}{10} \sum (\Delta b_i \cdot \Delta b)^2 \quad (4)$$

سرانجام مقدار خطای رنگی اندازه گیری شده برابر ۰/۰۱۵ به دست آمد که این مقدار از حد تغییرهای اعمال شده در این طرح خیلی کمتر و قابل چشم‌پوشی می‌باشد.

برای بررسی رفتار طیفی، نخست مقادیر بازتابی برای نانولوله‌های کربنی دوپه شده با ZnO به شکل پودری اندازه گیری شد



شکل ۷- نمودار طیف UV-Vis نمونه ZnO-SWNTs/PMMA

و در درون آن ها وجود دارد. به علت ماهیت میله ای نانو لوله های کربنی برهم کنش های متوالی نور و حذف بخش هایی از آن در نتیجه شکست نور صورت می گیرد و در نتیجه شاخص سیاهی نانوکامپوزیت دارای نانولوله های کربنی دوپه شده با ZnO افزایش داشته و عدد قابل پذیرشی را می دهد. البته در تفسیر این موضوع پارامترهای مهم دیگری نیز با ورود نانولوله های کربنی به درون بستر پلیمری اهمیت پیدا می کند که از جمله پراکنش مناسب و جهت گیری نانولوله های کربنی می باشد.

بررسی ویژگی های حفاظتی در برابر نور UV

به منظور بررسی تأثیر اصلاح سطحی PMMA با نانولوله های کربنی عامل دار شده با نانوذره های روی اکسید در ویژگی های حفاظتی نانوکامپوزیت از طیف های عبوری موج های UV-Vis نمونه استفاده شد. همان گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است بررسی ها در ناحیه ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ nm انجام شد. با توجه به شکل در ناحیه ۴۰۰-۷۰۰ nm عبور نور UV برای نمونه به تقریب صفر است. زیرا ساختار الکترونی نانولوله و نانو روی اکسید به گونه ای است که می تواند به جذب موج های UV در انتقال های الکترونی بین لایه ای می باشد [۳۱]. توجه این موضوع با توجه به چگونگی توزیع فاز پرکننده در فاز پلیمری امکان پذیر می باشد که اگر در فاز پلیمری انباشتگی به وجود آید باعث کاهش مساحت سطح مورد نظر برای جذب موج های UV و یا به عبارت دیگر عبور بیش تر این موج ها می شود. این در حالی است که توزیع مناسب و یکنواخت نانوذره ها می تواند سبب جذب گسترده تری از موج UV شود، به طوری که جذب بالای موج های UV در مورد نانو کامپوزیت های تقویت شده با نانولوله های اصلاح دوباره یافته به خوبی این مسئله را تأیید می کند.

جدول ۳ - مقدارهای محرک های سه گانه نانوکامپوزیت ZnO-SWNTs/PMMA

شاخص سیاهی	a*	b*	L*	نانوکامپوزیت PMMA حاوی نانولوله های کربنی دوپه شده با ZnO
۳/۶۱۳	-۰/۱۱	-۰/۶	۱۹/۵۲	نمونه ۱
۳/۷۳۷	-۰/۱۴	-۰/۴۲	۱۹/۰۴	نمونه ۲

استفاده شد که با عنوان های a^* ، b^* و L^* نشان داده می شوند. هر یک از این عامل ها بیانگر درصد رنگ خاصی هستند که L^* معرف درجه سیاهی یا سفیدی یک نمونه می باشد. با افزایش مقدار L^* نمونه سفیدتر و با کاهش آن نمونه سیاه تر می شود. مقدارهای پارامترهای رنگی b^* ، a^* و L^* برای دو نمونه نانوکامپوزیت PMMA دارای نانولوله های کربنی دوپه شده با ZnO در جدول ۳ بدست آمد.

طبق بررسی های انجام شده مقدار روشنایی نانوکامپوزیت های دارای مواد پرکننده نسبت به پلیمر خالص با روشنایی ۹۰ به بالا ۰/۲۵ برابر می شود [۲۸، ۲۹]. روند کاهش روشنایی با افزایش مقدار پرکننده مرتبط است، به طوری که با افزایش مقدار این پرکننده ها، مقدار روشنایی به عنوان معیاری از سیاهی، کاهش می یابد. دلیل بروز چنین رفتاری، وجود نانو ذرات در لایه لای زنجیرهای پلیمری است که موجب گیر افتادن نور می شود و مانند مانعی در مسیر حرکت نور عمل می کند. در نتیجه پدیده اتلاف نور اتفاق می افتد. بدین ترتیب، سیاهی به طور غیرمستقیم افزایش می یابد [۳۰].

شاخص سیاهی

Westlan و همکاران شاخصی با عنوان شاخص سیاهی (BI) معرفی کرده اند (معادله ۵) که مطابق آن مقدار سیاهی یک سایه رنگ سیاه از داده های رنگ سنجی آن مانند پارامترهای رنگی قابل محاسبه است [۲۶].

$$\text{BI} = 8.6542 - 0.2583 L^* - 0.0052 a^{*2} + 0.0045 b^{*2} \quad (5)$$

نتیجه محاسبه در جدول ۴ گزارش شده است. با بررسی شاخص سیاهی نمونه های همانند مشخص می شود که در نمونه نانو کامپوزیتی ساخته شده به دلیل حضور نانولوله های کربنی دوپه شده با ZnO در ماتریس پلیمری امکان حبس نور عبوری از ذره های ZnO در میان نانولوله های کربنی

(۱) Blackness Index

نتیجه گیری

پلی متیل متاکریلات به سطح نانولوله های دوپه شده با نانوذره های روی اکسید و یا به عبارت دیگر اصلاح سطحی را تأیید کرد.

- طیف سنجی نمونه ها با استفاده از پارامترهای رنگی در فضای رنگ $CIE L^*a^*b^*$ با استاندارد روشنایی D_{65} محاسبه شد. برای اندازه گیری مقدار شاخص سیاهی، معادله بهینه به دست آمده توسط *Westland* و همکاران استفاده شد.

- بررسی ویژگی های حفاظتی نانوکامپوزیت سنتز شده در برابر امواج UV-Vis نشان داد که در ناحیه ۴۰۰ تا ۷۰۰ nm عبور نور UV برای نمونه به تقریب برابر صفر است.

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و تشکر خود را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر به برای فراهم نمودن امکانات علمی و آزمایشگاهی در راستای اجرای این پروژه اعلام می نمایند.

نتیجه های به دست آمده از سنتز نانوکامپوزیت ZnO-SWNTs /PMMA به روش هم رسوبی به عنوان یک فیلم نوری در این پژوهش به شرح زیر می باشد:

- ساختار بلوری و اندازه کریستالی SWCNTs/ZnO توسط طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد و اتصال نانولوله های کربنی به نانوبلورهای اکسید روی تأیید و قطر ذره ها حدود ۲۲nm برآورد شد.

- ریخت شناسی ZnO/SWCNTs با استفاده از فناوری FESEM بررسی شد و عامل دار شدن نانولوله های کربنی با نانوذره های ZnO تأیید شد.

- همه ی این آنالیزها برای نمونه نانوکامپوزیتی با پایه پلیمری نیز انجام گرفت و ساختار مد نظر تأیید شد.

- نتایج آنالیز FT IR نانوکامپوزیت ZnO-SWNTs/PMMA سنتز موفقیت آمیز و اتصال گروه های کوپل شونده و زنجیره های

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۲۲

مراجع

- [1] Zein S.H.S., Boccaccini A.R., Zainal W.N.H.W, [Effect of Manganese Oxide on Theproperties of Polyvinyl Alcohol Multi-Walled Carbon Nanotube Composites as Model Supercapacitors Material](#), *World Appl. Sci. J.* **6** (6): 737-747 (2009).
- [2] Cano L., Gutierrez J., Tercjak A., [Rutile \$TiO_2\$ Nanoparticles Dispersed in a self- Assembled Polystyrene-Block-Polymethylmethacrylate Diblock Copolymer Template](#), *J. Phys. Chem.* **117**: (2):1151-1156 (2013).
- [3] Pandey A., Prasad A., Moscatello J.P., Yap Y.K., [Stable Electron Field Emission from PMMA CNT Matrices](#), *ACS Nano*, **4** (11): 6760-6766(2010).
- [4] Tang B. Z., Xu H. Y., [Preparation, Alignment and Optical Properties of Soluble Poly \(Phenyl Acetylene\) Wrapped Carbon Nanotubes](#), *Macromolecules*, **32**(8): 2569-2576(1999).
- [5] Yang Z., Lijie C., James A.B., Li S., Ajayan P.M., [Experimental Observation of an Extremely Dark Material Made by a Low-Density Nanotube Array](#), *Nano Lett.*, **8**(2): 446-451 (2008).
- [6] Sun H., Shen X., Cui S., Xu N., [Preparation and Absorption Properties in Near Infrared Wavelength of Carbon Nanotubes/Acrylate Coatings](#), *Chin. J. Chem. Phys.*, **6** (20): 784-788 (2007).

- [7] Asakuma N., Fukui T., Toki M., Imai H., [Low-Temperature Synthesis of ITO Thin Films Using an Ultraviolet Laser for Conductive Coating on Organic Polymer Substrates](#), *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**(1): 91-95 (2003).
- [8] Weon J.I., Creasy T.S., Sue H.J., [Mechanical Behavior of Poly Methyl Methacrylate with Molecules Oriented Via Simple Shear](#), *Polym. Eng. Sci.*, **45** (3): 314–324 (2005).
- [9] Haghighat F., Mokhtary M., Mortazavi S., [Preparation and Characterization of Poly Vinyl Pyrrolidone / Carboxyl Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36** (1):159-167 (2017).
- [10] Moezzi A., McDonagh A.M., Cortie M.B., [Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Applications](#), *J. Chem. Eng.*, **185**: 1–22 (2012).
- [11] Usman Ali S.M., Alvi N.H., Ibutoto Z., Nur O., Willander M., Danielsson B., [Selective Potentiometric Determination of Uric Acid With Uricase Immobilized on ZnO Nanowires](#), *Sens. Actuators B Chem*, **152**: 241–247 (2011).
- [12] Ates E.S., Unalan H.E., [Zinc Oxide Nanowire Enhanced Multifunctional Coatings for Cotton Fabrics](#), *Thin Solid Films*, **520** (14): 4658–4661 (2012).
- [13] Dhall S., Jaggi N., [Highly Dispersed Platinum Sputtered Multiwall Carbon Nanotubes Based Hydrogen Gas Sensor at Room Temperature](#), *Sensors and Actuators A: Physical*, **224**: 50-56 (2015).
- [14] Karami Horastani Z., Sayedi S.M., Sheikhi M.H., [Effect of Single Wall Carbon Nanotube Additive on Electrical Conductivity and Methane Sensitivity of SnO₂](#), *Sensors and Actuators B*, **202**: 461-468 (2014).
- [15] Llobet E., [Gas Sensors Using Carbon Nanomaterials: A Review](#), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **179**: 32-45 (2013).
- [16] Liu J., Rinzle, A.G., Dai H., Hafner J.H., Bradley R.K., Boul P.J., Lu A., Iverson T., Shelimov K.B., Huffman C.B., [Fullerene Pipes](#), *Science*, **280** (5367): 1253-1256 (1998).
- [17] Saleh, T.A., [The Influence of Treatment Temperature on the Acidity of MWCNT Oxidized by HNO₃ or Mixture of HNO₃/H₂SO₄](#), *Applied Surface Science*, **257**(17): 7746- 7751 (2011).
- [18] Zahedniya, M., Ghazi Tabatabaei, Z., [Investigation of BTEX Removal from Aqueous Solution by Single Wall Carbon Nanotubes Decorated with ZnO](#), *Journal of Water And Wastewater*, **29**(2): 1-11(2018).
- [19] Zhu L.P., Huang W.Y., Ma L.L., Fu S.Y., Yu Y., Jia Z.J., [Synthesis And Characteristics of ZnO-Cnts Nanocomposites](#), *Acta Phys. Chim. Sin.*, **22** (10): 1175-1180 (2006).
- [20] Du F., Fischer J.E., And Winey K.I., [Coagulation Method for Preparing Single-Walled Carbon Nanotube/Poly\(Methylmethacrylate\) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability](#), *J. Polym Sci., Part B; Polym. Phys.*, **41**: 333- 338 (2003).

- [21] Wang Z., Xie G., Wang X., Zhang Z., [Rheology and Dispersion Behavior of High- Impact Polystyrene/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/TiO₂ Nanocomposites](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **100** (6): 4434-4440 (2006).
- [22] Kausch H.H., Michler G.H., [Effect of Nanoparticle Size and Size-Distribution on Mechanical Behavior of Filled Amorphous Thermoplastic Polymer](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **105** (5): 2577-2584 (2007).
- [23] Chen W.X., Tu J.P., Wang L.Y., Gran H.Y., Xu Z.D., Zhang X.B., [Tribological Application of Carbon Nanotubes in a Metal-Based Composite Coating and Composites](#), *Carbon*; **41**(2): 215-222 (2003).
- [24] Zhu L.P., Huang W.Y., Ma L.L., Fu S.Y., Yu Y., Jia Z.J., [Synthesis and Characteristics of ZnO-Cnts Nanocomposites](#), *Acta Physico Chimica Sinica* , **22** (10): 1175-1182 (2006).
- [25] Song X., Li R., Li H., Hu Z., Mustapha Z. & Lin M., [Characterization and Quantification of Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nano-Particles In Foods](#), *Food Bioprocess Technol*, **7** (2): 456-462 (2014).
- [26] Westland S., Cheung T.L.V., Lozman O.R., “[A Metric for Predicting Perceptual Blackness](#)”, Presented at the *14th Color Imaging Conference Final Program and Proceedings*, Society for Imaging Science and Technology, Arizona, 14-17(2006).
- [27] Lee J., Eastal A. J., Metson J. B., [Properties of Nano ZnO/ Poly\(Vinyl Alcohol\)/ Poly \(Ethylene Oxide\) Composite Thin Films](#), *Current Applied Physics*, **8** (1): 42-47 (2008).
- [28] Alizadeh N. , Safi M., Akbar Yousefi A., [PMMA/CB and PMMA/Mwcnts Nanocomposites: Assessments Through Optical Behavior](#), *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **25** (4): 255-263(2012).
- [29] He Z., Zhong C., Su S., Xu M., Wu H., Cao Y., [Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure](#), *Nature. Photon*, **6**: 591-595 (2012).
- [30] Mizuno K., Ishii J., Kishid H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D.N., Yumura M., Hata K., [A Black Body Absorber from Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes](#), *Appl. Phys. Sci.*, **15**: 6044-6047(2009).
- [31] Skompska M., [Hybrid Conjugated Polymer/Semiconductor Photovoltaic Cells](#), *Synthetic Metals*, **160** (2): 1-15 (2010).