

## Investigation of optical properties of graphene oxide- Poly Methyl Methacrylate nanocomposites

Mahsa Banane Ashrafi<sup>1</sup> , Zohreh Ghazi Tabatabaei<sup>2\*</sup>

1- Chemical Engineering, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran  
2- Department of Applied Chemistry, Ahar Branch , Islamic Azad University,  
Ahar, Iran Department of

### Abstract

**Research subject:** Optical properties of graphene oxide and poly methyl methacrylate nanocomposite was investigated in this paper.

**Research approach:** Initially, graphene oxide was prepared from the oxidation of graphite powder by a strong acid by Hummers-Offemane method. Then identification, purity determination and particle size were obtained by using infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

**Main results:** The average size of graphene oxide nanoparticles was estimated about 38.4 nm using the XRD technique. So nanocomposites of graphene oxide based on poly methyl methacrylate were prepared by the co-precipitation method as an optical sensor element. Nano composites were identified and characterized by FE SEM, EDX, XRD and FT IR analyzes. To investigate the optical properties of the specimens, UV-vis spectra photometry and reflective spectrometer were used. For three samples of the poly methyl methacrylate nano composite containing nanographene oxide, the values of the color parameters b\*, a\* and L\* were obtained that were prepared in the same conditions. Then the black index of the Westlan's ratio was calculated. The average blackness index calculated was 3.7 for this nanocomposite. The study of UV-vis spectra in the region of 1100-400 nm for this nanocomposite showed that in the 700 - 400 nm regions the light transmission of UV light is approximately zero. Therefore, the results showed that the use of graphene oxide in the PMMA matrix improves the nano composite coating properties against UV waves and nanographene oxide gives better shades of black color compared to other fillers and pigments.

### key words

Graphene Oxide

Poly Methyl Methacrylate

Spectrophotometer

Reflective Spectrometer

\* corresponding author:

z\_ghazi\_tabatabaei@iau-ahar.ac.ir

# پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

## بررسی خواص نوری نانوکامپوزیت پلیمری اکسید گرافن بر پایه متیل متاکریلات

مهسا بانان اشرفی<sup>۱</sup>، زهره قاضی طباطبایی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران  
۲- استادیار شیمی، گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱  
زمستان ۱۳۹۹، صفحه ۶۶-۵۷

### چکیده

این تحقیق با هدف بررسی خواص نوری نانوکامپوزیت اکسید گرافن و پلی‌متیل‌متاکریلات انجام شد. ابتدا نانوکامپوزیت اکسید گرافن از اکسایش پودر گرافیت با اسیدی قوی تهیه شد. شناسایی، تعیین خلوص و اندازه ذرات با استفاده از طیف‌سنجی فرورسرخ، پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی پویشی به دست آمد. میانگین اندازه نانوذرات اکسید گرافن با استفاده از آزمون XRD حدود  $38/4$  nm تخمین زده شد. سپس نانوکامپوزیت‌هایی از آن بر پایه پلی‌متیل‌متاکریلات به‌عنوان عنصر حسگر نوری به روش هم-رسوبی آماده شد، نانوکامپوزیت اکسید گرافن / پلی‌متیل‌متاکریلات سنتز شده توسط آزمون‌های XRD، FE-SEM و FT-IR شناسایی شد. برای بررسی خواص نوری نمونه‌های تهیه شده از طیف‌سنجی UV-vis و طیف‌سنج انعکاسی استفاده شد و مقادیر پارامترهای رنگی  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  برای سه نمونه نانوکامپوزیتی که در شرایط یکسان تهیه شده بودند به دست آمد. همچنین شاخص سیاهی از رابطه Westlan محاسبه شد که میانگین شاخص سیاهی برای این نانوکامپوزیت  $3/7$  به دست آمد. بررسی طیف‌های عبوری امواج UV-vis نمونه سنتز شده در ناحیه  $300-1100$  nm نشان داد که در ناحیه  $300-700$  nm عبور نور برای نمونه تقریباً صفر است. نتایج به دست آمده نشان داد که استفاده از نانوکامپوزیت گرافن در ماتریس PMMA منجر به بهبود خواص پوششی نانوکامپوزیت می‌شود و با به کارگیری این نانوذرات به‌عنوان رنگدانه‌ها یا پرکننده‌های سیاه‌رنگ، فام سیاه بهتری حاصل می‌شود.

### کلمات کلیدی

نانوکامپوزیت گرافن  
متیل متاکریلات  
طیف‌سنجی نوری  
طیف‌سنج انعکاسی

\*مسئول مکاتبات:

z\_ghazi\_tabatabaei@iau-ahar.ac.ir

## ۱ مقدمه

در راستای ساخت و کاربرد نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری با هدف بهبود خواص پلیمر و افزایش کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف صنعتی و علمی جایگاه ویژه‌ای برای نانوذرات پایه کربنی همچون نانولوله‌های کربن، گرافن، نانورس و غیره ایجاد شده است. این نانوذرات خواص متفاوتی از قبیل استحکام مکانیکی، رسانایی الکتریکی و پایداری گرمایی در مقایسه با یکدیگر دارند. با وجود پیشرفت‌های شگرفی که در راستای استفاده از نانولوله‌های کربن به‌عنوان فاز تقویت‌کننده انجام گرفته است، مواردی همچون تمایل نانولوله‌ها به کلوخه شدن در حین فرایند، محدودیت دسترسی به نانولوله‌های کربن با کیفیت در مقادیر زیاد و همچنین قیمت زیاد آن‌ها، تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری پر شده با نانولوله‌های کربن را محدود ساخته است. از این رو، نانوذرات گرافن به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی و همچنین فراوانی ماده اصلی تشکیل‌دهنده آن‌ها یعنی گرافیت در طبیعت، جایگزین مناسبی برای نانولوله‌های کربنی به‌منظور تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری محسوب می‌شود [۱-۴].

با ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح صفحات گرافن به‌منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها، با توجه به سطح ویژه زیاد صفحات گرافن، چسبندگی بین سطح مشترک فازها افزایش یافته و خواص نهایی نانوکامپوزیت ارتقا می‌یابد [۵].

خواص نوری پلیمرها مانند میزان نور جذب‌شده به‌وسیله پلیمر و نوع واکنش‌های تخریبی که در پلیمر رخ می‌دهد نیز به ساختار مولکولی پلیمر و همچنین موادی که در آمیزه آن موجود است، بستگی دارد. برخی از پلیمرها مانند پلی‌سولفون‌ها، پلی‌استرهای ترفتالات و برخی از پلی‌یورتان‌ها گروه‌هایی دارند که بیش‌ترین جذب را در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهند، پلیمرهای رنگی دیگر نظیر پلی‌استایرن، پلی‌استرهای زنجیری، سلولز استرها، پلی‌متیل متاکریلات‌ها (PMMA) گروه‌هایی دارند که طول‌موج‌های کوتاه‌تر از ۲۹۰ nm را جذب می‌کنند. این پلیمرها جذب‌های مهمی نیز دارند که تا نواحی فرابنفش ادامه می‌یابد. با این که پلی‌متیل-متاکریلات از جمله پلیمرهای مقاوم در برابر نور است، اما بررسی تخریب نوری این پلیمرها همواره مورد توجه بوده است. پرتودهی این پلیمر در خلأ یا هوا در دمای معمولی سبب شکستن زنجیر آن و تشکیل مقدار کمی مواد فرار می‌شود که سرانجام آن ظاهر شدن رنگ زرد، ترک خوردن و افت خواص مکانیکی این پلیمر است [۶-۷].

از طرف دیگر خواص مکانیکی بسیار مطلوب نانواکسید

گرافن، حوزه‌های کاربردی زیادی را برای این ترکیبات به‌عنوان پرکننده بسیار قوی، سبک وزن و بسیار کشسان در کامپوزیت‌ها فراهم می‌آورد. همچنین رفتار نوری نانواکسید گرافن آن‌ها را به‌عنوان یکی از بهترین جاذب‌های فرابنفش، سیاه ایده‌آل و جاذب امواج فرسرخ نزدیک معرفی می‌کند [۸-۱۰]، بنابراین استفاده از نانواکسید گرافن می‌تواند خواص نوری را در ماتریس پلیمرها با کاهش شفافیت و براقت سطح بهبود دهد، البته کارایی این کامپوزیت‌های کربنی به پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری و برهم‌کنش سطحی بین نانوذرات و پلیمر بستگی دارد [۱۱-۱۳]. از طرفی استفاده از پلیمر روشی مهم در تهیه نانوذرات به شکل لایه نازک است. از جمله مزایای استفاده از پلیمر، افزایش شکاف انرژی، چسبندگی مناسب، پوشش بهتر سطح و امکان استفاده از لایه بسیار نازک است [۱۴-۱۵].

با توجه به این که بررسی‌های انجام شده روی خواص این نانوکامپوزیت پلیمری بیش‌تر در زمینه خواص مکانیکی، رئولوژیکی، گرمایی و الکتریکی بوده و کم‌تر موردی یافت می‌شود که خواص نوری نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانواکسید گرافن را بررسی کرده باشد، بنابراین در پژوهش حاضر سعی بر این است که نانوکامپوزیت پلیمری با ساده‌ترین روش سنتز شود و سپس خواص نوری این نانوکامپوزیت در ناحیه مرئی با اندازه‌گیری طیف انعکاسی، محاسبه پارامترهای رنگی و تعیین شاخص سیاهی، مطالعه و بررسی شود که نتایج حاصل از بررسی خواص نوری (بازتاب، گسیل و جذب) اکسید گرافن، می‌تواند در طراحی ابزارآلات نوری مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲ بخش تجربی

### ۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

در این تحقیق پلی‌متیل متاکریلات، با مصرف صنعتی و عمومی، گرید ACRYPET VH۰۰۱، محصول شرکت Mitsubishi Rayon دارای چگالی ۱/۳۱۹ g/cm<sup>3</sup> و ضریب شکست ۱/۴۹، گرافیت با خلوص بالا از شرکت آلدریچ تهیه شدند. مواد شیمیایی مورد استفاده از قبیل NMP (۱- متیل ۲- پیرولیدین) با خلوص ۹۹/۵٪، استات روی، پرمنگنات پتاسیم، دی‌متیل‌فرم‌آمید، دی‌اتیلن-گلیکول، اسیدسولفوریک ۹۸٪، اسیدنیتریک ۶۵٪، اسیدکلریک ۳۷/۵٪ همگی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. برای شناسایی گروه‌های عاملی از دستگاه FTIR مدل Perkin Elmer، برای تعیین فاز بلورینگی ذرات از دستگاه XRD مدل ADVANCE D8 و به‌منظور بررسی مورفولوژی سطح و تعیین اندازه ذرات از دستگاه FESEM

درجه سانتی‌گراد در گرم‌خانه قرار گرفت تا مایع آن کاملاً تبخیر شود و اکسیدگرافن خشک حاصل شود. شناسایی، تعیین خلوص و اندازه ذرات با استفاده از طیف‌سنجی فرورسرخ، پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی پویشی به‌دست آمد.

مدل SIGMA VP استفاده شد. برای بررسی خواص نوری از طیف‌سنج نوری EYE-ONE دارای قابلیت اندازه‌گیری طیف انعکاسی و طیف‌سنج انعکاسی Ocean Optics NIR Quest ۲۵۶ استفاده شد.

## ۲-۲ روش تهیه

### ۲-۲-۱ سنتز نانوذره اکسید گرافن

در این تحقیق اکسیدگرافن به روش هامر-آفرمن (Hummers-Offemane) [۱۶] تهیه شد. مقدار ۵ گرم پودر گرافیت به ۱۵۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظی که در حمام یخ قرار داشت، اضافه شد و سپس در حالی که همزن مغناطیسی در حال چرخش بود ۱۰ گرم پرمنگنات پتاسیم به تدریج اضافه شد. بعد از افزایش مواد فوق که حدود ۱۰ دقیقه به طول انجامید، به مدت ۲ ساعت محتویات درون بالن هم زده شد. طی واکنش‌هایی که بین مواد موجود در بالن صورت گرفت ماده سبز رنگ  $MnO_2$  تولید شد که دلیل تشکیل آن اکسایش پودر گرافیت در حضور پرمنگنات بود. سپس دمای راکتور به  $35^\circ C$  رسید و یک ساعت در این دما محلول با استفاده از همزن مغناطیسی، همگن شد. پس از سپری شدن این زمان، دما در صفر درجه با استفاده از حمام یخ تنظیم شد و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، قطره‌قطره به بالن اضافه شد. در حین اضافه کردن آب مقطر، بخارات بنفش رنگی متصاعد شد که با اضافه کردن آب به صورت کامل از محیط خارج شدند. افزودن آب مقطر طی دو مرحله و به فاصله زمانی نیم ساعت انجام شد. پس از آن ۲۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن به محتویات بالن اضافه شد. افزودن پراکسید هیدروژن کفی زرد رنگ تولید کرد و در انتهای واکنش مخلوطی به رنگ سبز تیره حاصل شد. مجدداً محتویات درون بالن به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از این مرحله محتویات درون بالن به بشر انتقال یافت و محلول، سانتریفوژ شد. رسوب حاصل با اسید کلریدریک ۵٪ شست‌وشو داده شد و عمل سانتریفوژ دوبار انجام شد. سپس رسوب با آب مقطر به اندازه کافی شست‌وشو شد تا اسیدهای موجود به‌طور کامل از آن جدا شود. پس از انجام این کار، محتویات درون بشر به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $60^\circ C$

### ۲-۲-۲ تهیه نانوکامپوزیت اکسید گرافن / متیل متاکریلات

برای تهیه کامپوزیت‌ها از جدول ۱ و از روش انعقاد ارائه شده توسط دو و همکاران [۱۷] استفاده شد. در این روش، برای تهیه نمونه ۱ ابتدا نانواکسیدگرافن به‌دست آمده به حلال NMP اضافه شد تا محلولی با غلظت  $0.04\text{ g/ml}$  از اکسیدگرافن در ۵ ml حلال NMP تهیه شود. این محلول به مدت  $1/5$  ساعت در دمای  $40^\circ C$  در حمام فراصوت قرار داده شد. محلول مزبور طی این فرایند در حمام آب-یخ قرار داشت تا دمای آن کم‌تر از  $40^\circ C$  باشد و از نیروهای جاذبه بین لایه‌های اکسیدگرافن که با افزایش دما به‌وسیله فراصوت افزایش می‌یابند، جلوگیری شود. سپس، مقدار معینی محلول PMMA/DMF با غلظت  $0.25\text{ g}$  از PMMA در ۱ ml محلول که از پیش با همزن مغناطیسی آماده شده بود، به نانواکسیدگرافن پراکنش شده در NMP اضافه شد تا درصد منظر نانواکسیدگرافن در پلیمر به‌دست آید. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد تا فرآپاشی کافی و تعلیقی یک‌دست انجام شود. بدون اتلاف وقت، تعلیق حاصل از این مرحله در بشری حاوی آب مقطر به مقدار ۵ برابر حجم تعلیقی، که با همزن مغناطیسی اختلاط شدیدی در آن ایجاد شد، ریخته تا کامپوزیت منعقد شود. بقیه نمونه‌ها نیز با نسبت معین و به شکل ورق‌هایی به ضخامت ۳ mm بر روی لام‌های شیشه‌ای تهیه شدند و در دمای اتاق بدون وارد کردن شوک حرارتی خشک شدند. برای مطالعات نوری از دستگاه طیف‌سنجی UV vis و طیف‌سنجی انعکاسی و برای بررسی مورفولوژی کامپوزیت از طیف‌سنجی فرورسرخ، میکروسکوپ الکترونی پویشی و XRD استفاده شد.

جدول ۱ مشخصات مولکولی مواد

Table 1 Molecular Characteristics of Materials

|          | name | [GO] (gr/0.005 L <sub>NMP</sub> ) | [PMMA] (gr/L <sub>DMF</sub> ) |
|----------|------|-----------------------------------|-------------------------------|
| sample 1 | GP1  | 0.04                              | 0.25                          |
| sample 2 | GP2  | 0.08                              | 0.5                           |
| sample 3 | GP3  | 0.12                              | 1                             |

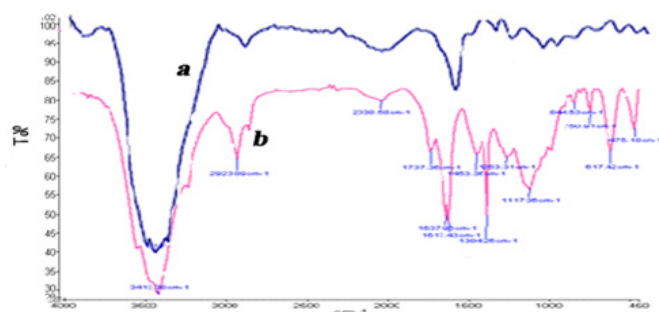
## ۳ نتایج و بحث

## ۳-۱ تحلیل ساختار شیمیایی توسط طیفسنجی فروسرخ

برای بررسی نوع پیوند شیمیایی نانوکامپوزیت GO/PMMA از دستگاه طیفسنجی فروسرخ در محدوده طول موج ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد که طیف FT-IR، در شکل ۱ برای نانواکسیدگرافن به تنهایی و نمونه ۲ (GP2) نشان داده شده است. چنانچه در شکل (a) ملاحظه می‌شود جذبی که در ناحیه  $3400 - 3600\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد به ارتعاشات کششی عامل هیدروکسیل دلالت می‌کند. همچنین طیف جذبی در محدوده  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختار گرافینی نانوذرات کربنی است. قله  $1700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی کربوکسیلیک (COOH) است و ارتعاشات بین  $1400 - 1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط

با استفاده از آزمون XRD، نوع ساختار بلوری موجود در نانواکسیدگرافن و نانوکامپوزیت، مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس را در محدوده زاویه پرتو دهی  $90^\circ - 10^\circ$  ( $2\theta$ ) و  $\lambda = 1.54\text{ \AA}$   $\text{CuK}\alpha$  نشان می‌دهد که در شکل ۲-a موقعیت  $2\theta = 11.1^\circ$  بیانگر ساختار گرافن [۲۱] با گروه‌های حاوی اکسیژن است که در اثر واکنش اکسایش قوی در گرافن ایجاد شده است [۲۲]. با استفاده از معادله ۱ (رابطه دبای شرر) می‌توان ابعاد نانوذرات اکسیدگرافن را به دست آورد.

$$d = k \lambda / \beta \cos(\theta) \quad \text{معادله (۱)}$$



شکل ۱ طیف FTIR، a) نانواکسید گرافن، b) نانوکامپوزیت GO/PMMA (GP2)  
Figure 1 FTIR spectra a) nanographene oxide, b) GO/PMMA (GP2) nanocomposite

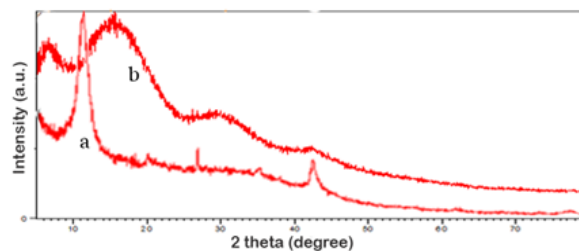
که در آن مقدار ثابت بی‌بعد دبای شرر  $k$  (۰/۹۱) و  $\beta$  پهنای زاویه نصف عرض خط انکسار در نصف شدت قله بیشینه است که به صورت ( $2\theta$ ) و در واحد درجه گزارش می‌شود. با محاسبات صورت گرفته توسط رابطه شرر در تشعشع پرتوی  $k_\alpha$  مس، اندازه بلورهای اکسیدگرافن حدود  $38/4\text{ nm}$  به دست آمد. همچنین با توجه به شکل ۲-b و مقایسه آن با طیف شکل ۲-a تخریب ساختاری اکسیدگرافن و تشکیل نانوکامپوزیت در  $2\theta = 15/2^\circ$ ، مشاهده می‌شود [۲۳].

### ۳-۳ بررسی مورفولوژی نانواکسیدگرافن و نانوکامپوزیت GO/PMMA با استفاده از روش FESEM

در ویژگی‌های نانوکامپوزیت نه تنها نوع فازها بلکه شکل، اندازه و توزیع آن‌ها نیز موثر است. بنابراین مطالعه این ویژگی‌ها در ساختار میکروسکوپی و ارزیابی رفتار GO در ماتریس پلیمری ضروری است. تصویر FESEM گرفته شده از نانوساختار GO که در شکل ۳-a ارائه شده است، ساختار ورقه‌ای سنتز شده اکسیدگرافن را نشان می‌دهد [۲۴]. همچنین با توجه به تصویر FESEM گرفته شده از نانوساختار GO/PMMA که در

به گروه‌های عاملی -COOH و -COOH است که این نتایج از مراجع علمی نیز به دست آمده است [۱۸-۱۹]. اما در شکل (b) اوج‌های قوی در محدوده  $1300 - 1450\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $-\text{CH}_2-$  و  $-(\text{CH}_2)_n-$  هستند که در حقیقت نشانگر گروه‌های آلیفاتیک و شاخه‌های پلی‌متیل متاکریلات پیوند یافته‌ای است که از طریق اجزای پیوندی به سطح نانواکسیدگرافن اتصال یافته‌اند. همچنین قله جذبی گسترده‌ای که در ناحیه  $1150 - 1350\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد، نشان‌دهنده ارتعاشات کششی C-O-C در PMMA است. وجود ارتعاش در  $1600\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده عامل کربوکسیلیک ( $\text{C}=\text{O}$ ) و در  $900 - 1100\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده وجود عوامل کربوکسیل ( $\text{C}-\text{O}$ ) است [۲۰]. بنابراین طیف‌های FTIR انجام موفقیت‌آمیز اتصال گروه‌های جفت‌شونده و زنجیره‌های پلی‌آکریلات به سطح نانواکسیدگرافن یا به عبارت دیگر اصلاح سطحی را تأیید می‌کند.

### ۳-۲ بررسی ساختار بلوری و اندازه بلور نانواکسید گرافن و نانوکامپوزیت GO/PMMA توسط طیفسنجی پراش پرتوی ایکس (XRD)



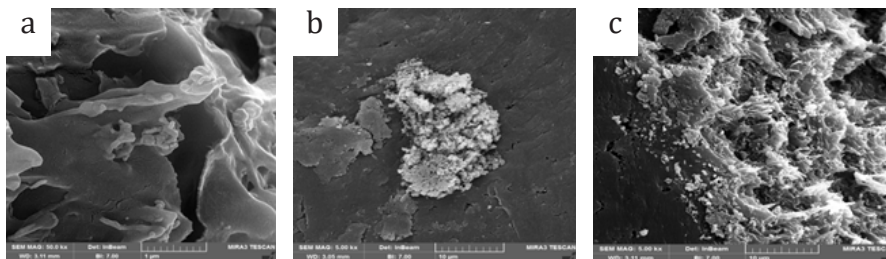
شکل ۲ طیف XRD، (a) نانوکامپوزیت GO/PMMA (نمونه ۲) (b) نانوکاسیدگرافن، (c) نانوکامپوزیت GO/PMMA (GP2) (نمونه ۳)  
Figure 2 XRD spectra a) nanographene oxide, b) GO/PMMA (GP2) nanocomposite

نانوکامپوزیت‌های حاوی مواد پرکننده نسبت به پلیمر خالص با روشنایی ۹۰ به بالا ۰/۲۵ برابر می‌شود [۲۶-۲۷]. روند کاهش روشنایی با افزایش مقدار پرکننده مرتبط است، به طوری که با افزایش مقدار این پرکننده‌ها، مقدار روشنایی به‌عنوان معیاری از سیاهی، کاهش می‌یابد. دلیل بروز چنین رفتاری، وجود نانوذرات گرافنی در لابه‌لای زنجیرهای پلیمری است که به‌عنوان مانعی در مسیر حرکت نور عمل می‌کند. در نتیجه پدیده اتلاف نور اتفاق می‌افتد. بدین ترتیب،

شکل ۳-۳ و ۳-۳ ارائه شده است، نشان می‌دهد که چسبندگی قوی میان ماتریس پلیمری PMMA و سطح اکسید گرافن به وجود آمده است.

### ۳-۴ رنگ‌سنجی

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



شکل ۳ تصویر (a) نانوکاسیدگرافن، (b) نانو کامپوزیت PMMA/GO (GP2) با بزرگنمایی ۲۰۰۰ و (c) نانوکامپوزیت PMMA/GO (GP2) با بزرگنمایی ۵۰۰۰

Figure 3 FESEM a) nanographene oxide, b) GO/PMMA (GP2) nanocomposite with 2000 magnification c) GO/PMMA (GP2) nanocomposite with 5000 magnification

سیاهی به‌طور غیرمستقیم افزایش می‌یابد [۲۸].

### ۳-۴-۱ شاخص سیاهی

Westlan و همکاران شاخصی با عنوان شاخص سیاهی (Blackness Index) BI معرفی کرده‌اند (معادله ۲) که مطابق آن مقدار سیاهی یک سایه رنگ سیاه از داده‌های رنگ‌سنجی آن مانند پارامترهای رنگی قابل محاسبه است [۲۹].

$L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  نشان داده می‌شوند [۲۵]. هر یک از این عوامل بیانگر درصد رنگ خاصی هستند که  $L^*$  معرف درجه سیاهی یا سفیدی یک نمونه است. با افزایش مقدار  $L^*$  نمونه سفیدتر و با کاهش آن نمونه سیاه‌تر می‌شود. مقادیر پارامترهای رنگی  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  برای سه نمونه نانوکامپوزیت PMMA حاوی نانوکاسیدگرافن که در شرایط یکسان تهیه شده بودند، در جدول ۲ به‌دست آمد.

طبق بررسی‌های انجام شده مقدار روشنایی

جدول ۲ مقادیر محرک های سه گانه نانوکامپوزیت GO/PMMA  
Table 2 amounts of triple optic parameters of GO/PMMA

| Nanocomposite | $a^*$ | $b^*$ | $L^*$ |
|---------------|-------|-------|-------|
| GP1           | -0.11 | -0.6  | 19.52 |
| GP2           | -0.14 | -0.42 | 19.04 |
| GP3           | -0.13 | -0.41 | 18.76 |

معادله (۲)

$$BI = 8.6542 - 0.2583 L^* - 0.0052 a^{*2} + 0.0045 b^{*2}$$

اثرگذاری و تغییرات هر نوع اصلاح شیمیایی و فیزیکی نیز بر مقادیر انعکاسی طیفی نمونه در حد بسیار کمی خواهد بود. با این حال به نظر می‌رسد، حتی تغییر و کاهش در حدود ۱٪ هم در مقادیر انعکاسی طیفی نمونه‌ها، در درک سیاهی مطلوب‌تر نیز اصلاح کارآمدی باشد.

نتیجه محاسبه در جدول ۳ گزارش شده است. با بررسی شاخص سیاهی نمونه‌های مشابه مشخص می‌شود که در نمونه نانوکامپوزیتی ساخته شده به دلیل حضور نانوذرات گرافنی در ماتریس پلیمری امکان برخورد

جدول ۳ مقادیر شاخص سیاهی نانوکامپوزیت GO/PMMA  
Table 3 Blackness Index of GO/PMMA nanocomposite

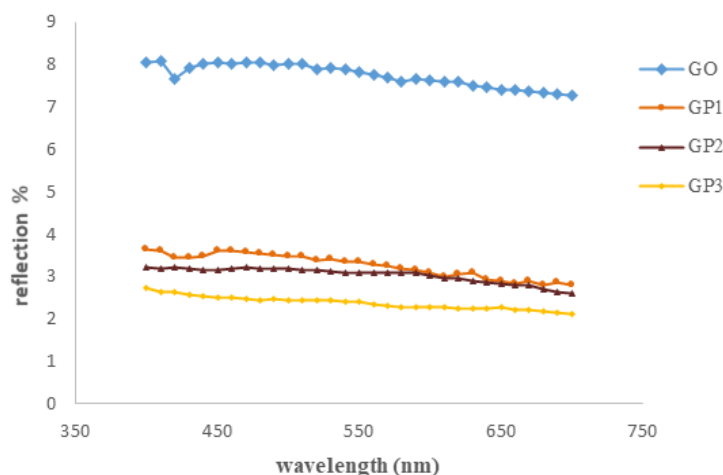
| GO/PMMA nanocomposite<br>نانو کامپوزیت PMMA حاوی نانواکسید گرافن | Blackness Index |
|--|-----------------|
| GP1  | 3.613           |
| GP2  | 3.737           |
| GP3  | 3.807           |

برای بررسی رفتار طیفی، ابتدا مقادیر انعکاسی برای نانواکسیدگرافن به شکل پودری اندازه‌گیری شد و پس از آن با به‌کارگیری نانواکسیدگرافن در ماتریس پلیمری (نمونه‌های GP1, GP2, GP3) که به شکل لایه نازک آماده شده بودند، مجدداً این آزمون تکرار شد. نمودار انعکاسی در ناحیه مرئی برای نمونه‌ها در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که میزان انعکاس در نانوکامپوزیت‌ها حدود ۵/۵٪ کمتر از نانواکسیدگرافن خالص است. با توجه به سیاه بودن نمونه‌ها، این مقدار اختلاف می‌تواند در دستیابی به رنگ سیاه مناسب مورد توجه باشد. از نتایج قابل ذکر این است که در صورت اصلاح توزیع نانواکسیدگرافن در ماتریس پلیمری، سیاهی به‌مراتب مطلوب‌تری حاصل می‌شود.

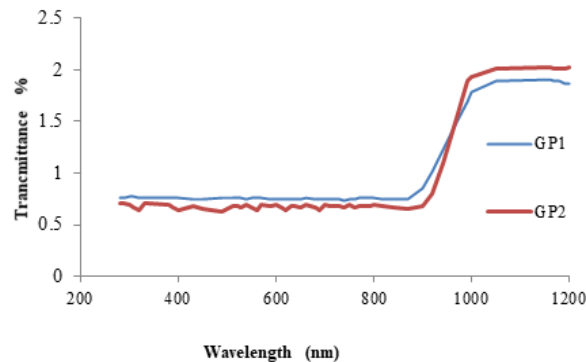
نور به این ذرات، برهم‌کنش‌های متوالی نور و حذف بخش‌هایی از آن در نتیجه شکست نور صورت می‌گیرد و در نتیجه شاخص سیاهی نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات گرافنی افزایش داشته و عدد قابل قبولی را می‌دهد. البته در تفسیر این موضوع پارامترهای مهم دیگری از جمله پراکنش مناسب نانوذرات گرافن در درون بستر پلیمری اهمیت پیدا می‌کند.

### ۳-۴-۲ طیف‌سنجی انعکاسی

اندازه‌گیری انعکاسی در محدوده طیفی ۷۰۰-۴۰۰ nm با فواصل ۱۰ nm انجام شد. مقادیر پارامترهای رنگی در فضای رنگ CIE L\*a\*b\* تحت استاندارد روشنایی D<sub>65</sub> و مشاهده کننده ۱۹۶۴ (۱۰°) محاسبه شدند. با توجه به این که نمونه‌های مورد آزمایش سیاه هستند، مقادیر انعکاس طیفی نمونه‌ها کم خواهد بود (۵-۱۵٪). بازه



شکل ۴ طیف انعکاسی نانواکسید گرافن و نانوکامپوزیت‌ها  
Figure 4 reflection spectra of GO and nanocomposites



شکل ۵ نمودار طیف UV - Vis برای نمونه GP2 و GP1  
Figure 5 UV-Vis diagram for GP1 and GP2 sample

نسبتاً بهتر نمونه‌های حاوی نانواکسیدگرافنی با درصد بالا است که در ناحیه مرئی، سیاه مطلوب‌تری را به دست می‌دهند و می‌تواند به‌عنوان پرکننده یا رنگدانه در ابزار نوری مورد استفاده قرار گیرد.

#### قدردانی

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

#### ۳-۴-۳ بررسی خواص حفاظتی در برابر نور مرئی

به‌منظور بررسی تأثیر اصلاح سطحی PMMA با نانوذرات گرافنی در خواص حفاظتی نانوکامپوزیت از طیف‌های عبوری نور بین طول موج ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر برای نمونه GP1 و GP2 استفاده شد. با توجه به شکل ۵ در ناحیه ۴۰۰-۷۰۰ nm عبور نور UV برای نمونه‌ها نزدیک صفر است (زیر یک). زیرا ساختار الکترونی نانوذرات به گونه‌ای است که قادر به جذب امواج UV در انتقالات الکترونی بین لایه‌ای است [۳۰-۳۲].

توجیه این موضوع با توجه به نحوه توزیع فاز پرکننده در فاز پلیمری امکان‌پذیر است. اگر در فاز پلیمری انباشتگی به‌وجود آید باعث کاهش مساحت سطح مورد نظر برای جذب امواج مرئی یا به‌عبارت دیگر عبور بیش‌تر این امواج می‌شود. این در حالی است که توزیع مناسب و یکنواخت نانوذرات می‌تواند سبب جذب گسترده‌تری از امواج شود.

#### ۴ نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آزمون‌های XRD، FE SEM و FTIR، سنتر موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/ پلی‌متیل‌متاکریلات را به روش هم‌رسوبی نشان داد. طیف‌سنجی نمونه‌ها با استفاده از پارامترهای رنگی در فضای رنگ CIE L\*a\*b\* تحت استاندارد روشنایی D<sub>65</sub> محاسبه شد. شاخص سیاهی، درصد انعکاس و میزان عبور در ناحیه مرئی برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی به‌دست آمد. به‌عنوان نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت ساختار فیزیکی نانواکسیدهای گرافن موجب بروز رفتار فیزیکی در ساختار پلی‌متیل-متاکریلات می‌شود. در سراسر ناحیه مرئی، مقدار انعکاس برای نمونه‌های GO/PMMA کم‌تر بود که کم بودن مقدار انعکاس به‌طور غیرمستقیم نشانه زیاد بودن مقدار جذب و سیاه‌تر بودن نمونه‌هاست. تمام این موارد نشان‌دهنده عملکرد



## مراجع

- [1] Rueger D.V. and Kessler M.R., Effect of Silane Structure on the Properties of Silanized Multiwalled Carbon Nanotube-epoxy Nanocomposites, *Polymer*, 55, 1854- 1865, 2014.
- [2] Jin S.B., Son G.S., Kim Y.H., and Kim C.G., Enhanced Durability of Silanized Multi-walled Carbon Nanotube/ Epoxy Nanocomposites under Simulated Low Earth Orbit Space Environment, *Compos. Sci. Tech.*, 87, 224- 231, 2013.
- [3] Dao T.D., Lee H.I., and Jeong H.M., Alumina-coated Graphene Nanosheet and its Composite of Acrylic Rubber, *Colloid. Int. Sci.*, 416, 38-43, 2014.
- [4] 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.
- [5] Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., and Ruoff R.S., Graphene-based Composite Materials, *Nature*, 442, 282-286, 2006.
- [6] J.M Thomassin, C.Pagnovlle, L.Bednarz., Foams of Polycaprolactone /MWNT Nano Composites for Efficient EMI Rediction. *J.Master. chem.*, 18, 791-796, 2008.
- [7] Alp, G., Johnston, W. M., & Yilmaz, B. Optical Properties and Surface Roughness of Pre-polymerized Poly(Methyl Methacrylate) Denture Base Materials, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 121(2), 347-352, 2019.
- [8] Abutalib, M. M., Insights into the Structural, Optical, Thermal, Dielectric, and Electrical Properties of PMMA/PANI Loaded with Graphene Oxide Nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 552, 19-29, 2019.
- [9] Liu, J., Yu, X., Zhang, G., Wu, Y., Zhang, K., Pan, N., & Wang, X., High Performance Ultraviolet Photodetector Fabricated with ZnO Nanoparticles-graphene Hybrid Structures, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 26(2), 225-230, 2013.
- [10] Rajkumar, T., Muthupandiyan, N., & Vijayakumar, C. T., Synthesis and Investigation of Thermal Properties of PMMA-Maleimide-Functionalized Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Accepted article, 2020.
- [11] Chumpol, K., McEvoy, N., Zhang, X., & Hobbs, R. G., Multiphoton Absorption and Graphitization in Poly(methyl methacrylate)-Coated Aluminum Nanoantenna Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C.*, Accepted article, 2020.
- [12] Ouadil, B., Cherkaoui, O., Safi, M., & Zahouily, M., Surface Modification of Knit Polyester Fabric for Mechanical, Electrical and UV Protection Properties by Coating with Graphene Oxide, Graphene and Graphene/Silver Nanocomposites. *Applied Surface Science*, 414, 292-302, 2017.
- [13] Gamal. R., Gomaa, YF, Mahroos, A., Evaluation of an Experimental Poly-Methyl Methacrylate/Nano Graphene Oxide Composite, *Indian Journal of Public Health Research & Development*, 11(1), 1766-1771, 2020.
- [14] M. Tian, X. Tang, L. Qu, S. Zhu, X. Guo, G. Han, Robust Ultraviolet Blocking Cotton Fabric Modified with Chitosan/Graphene Nanocomposites, *Mater. Lett.* 145, 340-343, 2015.
- [15] Adhikari, B., Majumdar, S., Polymers in Sensor Applications, *Progress in polymer Science*, 29, 699- 766, 2004.
- [16] Hummers, W. S., Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80(6) 1339-1345, 1958.
- [17] Du, F., Fischer, J.E., and Winey, K.I., Coagulation Method for Preparing Single-walled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 41, 333-3338, 2003.

- [18] Deka, M. J., Baruah, U., & Chowdhury, D., Insight into Electrical Conductivity of Graphene and Functionalized Graphene: Role of Lateral Dimension of Graphene Sheet. *Materials Chemistry and Physics*, 163, 236–244, 2015.
- [19] Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., Rao, C. N. R., A Study of Graphenes Prepared by Different Methods: Characterization, Properties and Solubilization, *Journal of Material Chemistry*, 18, 1517–1523, 2008.
- [20] Cao, A., Liu, Z., Chu, S., Wu, M., Ye, Z., Cai, Z., Chang, Y., Wang, S., Gong, Q., and Liu, Y., Facile One-Step Method to Produce Graphene-Cds Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials. *Adv. Mater.*, 21, 103-106, 2009.
- [21] Shabani Shayeh, J., Ehsani, A., Ganjali, M. R., Norouzi, P., & Jaleh, B., Conductive Polymer/Reduced Graphene Oxide/Au Nano Particles as Efficient Composite Materials in Electrochemical Supercapacitors. *Applied Surface Science*, 353, 594–599, 2015.
- [22] Novoselov, K.S., Fal'ko, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G., Kim, K., Aroadmap for Graphene, *Nature* 490, 192–200, 2012.
- [23] Zhang, D., Tong, J., Xia, B., Humidity-Sensing Properties of Chemically Reduced Grapheneoxide/Polymer Nanocomposite Film Sensor Based On Layer-By-Layernano Self-Assembly. *Sensors and Actuators B*, 197, 66–72, 2014.
- [24] Hao, Q., Wang, H., Yang, X., Lu, L., & Wang, X., Morphology-Controlled Fabrication of Sulfonated Graphene/Polyaniline Nanocomposites by Liquid/Liquid Interfacial Polymerization and Investigation of Their Electrochemical Properties. *Nano Research*, 4(4), 323–333, 2010.
- [25] Snyder, A., Love, J., *Optical Waveguide Theory*, Chapman and Hall, London, Chap.1, 1983.
- [26] Katsnelson, M., Graphene: Carbon in Two Dimensions, *Materialstoday*, 10, 20–27, 2007.
- [27] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature*, 438, 197–200, 2005.
- [28] Pichler, T., Borowiak-Palen, E., Fuentes, G.G., Knupfer, M., Graff, A., Fink, J., Electronic Structure and Optical Properties of Boron Doped Single Wall Carbon Nanotubes, *AIP Conf Proc*, 685 (1) 361-365, 2003.
- [29] Westland, S., Cheung, T.L.V., Lozman, O.R., A Metric for Predicting Perceptual Blackness, *Proceeding of the IS&T/SID's Fourteenth Color Imaging Conference* Springfield, VA, Society for Imaging Science and Technology, Arizona, 14-17, 2006.
- [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] Zhang, J., Ou, K., Zheludev, N., Optical Response of Plasmonic Relief Meta-Surfaces, *Journal of Optics*, 14, 114-122, 2012.
- [32] Pankaj, k., Nihal, S., Atul, D., Subodh, S., Gyanesh, S., Investigation of Mechanical and Optical Properties of Aligned Carbon Nanotube/Poly Methyl Methacrylate Nano Composites, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 11(1-2), 58-62, 2019.