



تشخیص وجود نانوذرات در کامپوزیت‌های پلیمری با تمام‌نگاری دیجیتالی

وحید عباسیان^۱، معصومه بذار^۲، احسان احدی‌اخلاقی^۳، محمد اولین چهارسوقی^۱ و علیرضا مرادی^۳ و^۴

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان کد پستی ۴۵۱۳۷-۶۶۷۳۱

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه بولونیا، بولونیا، ایتالیا صندوق پستی ۴۰۱۲۶

^۳مرکز پژوهشی اپتیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان کد پستی ۴۵۱۳۷-۶۶۷۳۱

^۴دانشکده فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان کد پستی ۴۵۱۹۵-۳۱۳

^۵دانشکده فیزیک، دانشگاه بیلکنت، آنکارا، ترکیه

چکیده - نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاص‌شان، بین نانوکامپوزیت‌ها بسیار مورد توجه است. از روش‌های زیادی برای بررسی ویژگی‌ها و ساختار سطوح این مواد استفاده می‌شود. در این مقاله، از تمام‌نگاری دیجیتالی میرائو برای تشخیص وجود نانوذرات در سطوح پلیمری استفاده شده و برای افزایش توان تفکیک، یک میکروکره شفاف به چیدمان اضافه شده است. نتایج به دست آمده برای اندازه‌گیری سه‌بعدی و سنجش مورفولوژی سطوح، قدرت تمام‌نگاری دیجیتالی بهبود یافته برای تشخیص وجود نانوذرات در سطوح پلیمری را نشان می‌دهد، و توانایی آن را به عنوان روشی جایگزین روش‌های گران‌قیمت مانند میکروسکوپی نیروی اتمی در بررسی‌های مشابه را آشکار می‌کند.

کلید واژه- اندازه‌گیری زبری سطح، تداخل سنج میرائو، تمام‌نگاری دیجیتالی میرائو، میکروکره، نانوذره، نانوکامپوزیت پلیمری.

Detection of Presence of Nanoparticles in Polymeric Composites by Digital Holography

Vahid Abbasian¹, Maasoom Bazzar², Ehsan A. Akhlaghi^{1,3}, Mohammad A. Charsooghi^{1,3} and Ali-Reza Moradi^{3,4,5}

¹Department of Physics, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), 45137-66731, Zanjan, Iran

²Department of Chemistry, University of Bologna, 40126, Bologna, Italy

³Optics Research Center, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), 45137-66731, Zanjan, Iran

⁴Department of Physics, University of Zanjan, 45195-313, Zanjan, Iran

⁵Soft Matter Lab, Department of Physics, Bilkent University, Cankaya, Ankara 06800, Turkey

Abstract- Polymer nanocomposites have been of huge interest due to their specific chemical and physical properties. Several methods have been utilized to investigate their surface structures. In this paper, we use microsphere-assisted Mirau digital holography to detect the presence of nanoparticles in the polymer surfaces. The experimental results of 3D imaging and morphology measurement show the capability of the method to investigate polymer nanocomposites, and predicts its potential as an elegant alternative for surface characterization methods such as atomic force microscopy.

Keywords: Digital Holography, Microsphere, Mirau interferometer, Nanoparticle, Polymeric Nanocomposites, Surface roughness measurement.

۱- مقدمه

به مواد متشکل از دو یا چند جزء مجزا که یک یا چند جزء آن دارای ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، نانوکامپوزیت گفته می‌شود. این مواد از دو فاز زمینه و پرکننده تشکیل شده‌اند. مواد پرکننده، شامل نانوذرات، نانوصفحات، نانوالیاف می‌باشند که به‌عنوان تقویت کننده برای اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و خواص نوری و غیره درون ماده زمینه توزیع می‌شوند. نانوکامپوزیت‌ها بر اساس ماده زمینه، به سه دسته اصلی نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری، زمینه سرامیکی، زمینه فلزی تقسیم‌بندی می‌شوند. در این بین بیشترین توجه به نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری است. از دلایل توسعه این دسته، به‌ویژه در صنایع خودرو، هوا فضا و بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان به قابلیت شکل‌پذیری، وزن کم و خواص مکانیکی و شیمیایی و فیزیکی مطلوب آن‌ها اشاره کرد. با کاهش اندازه مواد پرکننده و افزایش سطح تماس بین آن‌ها و مواد زمینه، خواص تقویتی بهتری حاصل می‌شود. از آنجایی که نانوذرات تمایل دارند به یک‌دیگر کلوخه شوند یا در حالت‌های کلوخه ایجاد شوند، مساحت سطح تماس تا حد زیادی به میزان جدایی و پراکندگی آن‌ها در ماده زمینه ارتباط دارد. از این رو نانوپرکننده‌های کاملاً جدا شده و با توزیع مناسب، بیشترین تاثیر را در خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها خواهند داشت [۱-۴]. با توجه به خواص مورد انتظار نانوذرات TiO_2 ، توجه زیادی به تولید نانوکامپوزیت‌های این مواد در زمینه پلیمری و استفاده به‌عنوان پالایه تداخل، شیشه‌های ضدانعکاس و موجبر نوری می‌شود. در این مقاله از Poly triazole-amide-imide (PTAI) به‌عنوان زمینه پلیمری برای نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده است. با افزودن ذرات TiO_2 به PTAI خالص، استحکام کششی و پایداری حرارتی آن به میزان چشم‌گیری افزایش می‌یابد. در سال‌های اخیر کاربردهای زیادی برای این نانوکامپوزیت‌ها گزارش شده است [۵].

با توجه به اهمیت بررسی خواص و ساختار سطحی نانومواد، روش‌های مختلفی برای این منظور وجود دارد. اغلب از نمایه‌سنج‌های استایلوس و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) که دارای دقت بالایی (بهتر از ۱۰۰ نانومتر) هستند، برای اندازه‌گیری زبری سطح این مواد استفاده می‌شود. این روش‌های مکانیکی با وجود مزایای بسیار، گران‌قیمت بوده و نه‌تنها سرعت‌شان پایین و کار با آن‌ها زمان‌بر است بلکه تنها

قادر به رویش محدوده کوچکی از نمونه هستند. علاوه بر این در استفاده از این روش‌ها امکان آسیب دیدن و شکستن نوک سوزن حسگر وجود دارد. چه بسا که نمایه‌سنج‌های استایلوس موجب ایجاد خراش در سطح نمونه و از بین رفتن آن می‌شوند [۶].

میکروسکوپی تمام‌نگاری دیجیتال یک روش غیرتماسی، غیرمخرب و ارزان با امکان رویش نواحی بزرگی از سطح در زمان کوتاه، برای اندازه‌گیری سه‌بعدی ناهمواری سطح است. در این روش با ثبت طرح تداخلی ناشی از باریکه نور مربوط به جسم و مرجع می‌توان اطلاعات دامنه‌ای و فازی یک جسم را ثبت کرده و با تحلیل و بازسازی آن، اطلاعات کمی و سه‌بعدی جسم را به‌دست آورد. از میکروسکوپ تداخلی میراثی برای تمام‌نگاری بازتابی و هم‌مسیر استفاده می‌شود. با قراردادن یک میکروکره در حد فاصل نمونه و شیئی 10x، توان تفکیک ۱ میکرومتر، می‌توان توان تفکیک عرضی سیستم را به ۷۰۰ نانومتر افزایش داد [۷-۱۰]. در این مقاله با استفاده از روش تمام‌نگاری دیجیتال میراثی و میکروکره، به اندازه‌گیری و مقایسه نمایه سه‌بعدی و اطلاعات مربوط به زبری سطح PTAI خالص و PTAI تقویت شده با ۳۰ درصد نانوذرات TiO_2 ، پرداخته شده است.

۲- مبانی نظری

روش‌های مختلفی برای بازسازی تمام‌نگاشت و استخراج توزیع فاز وجود دارد. در این مقاله، از روش تبدیل فوریه استفاده شده است. طرح تداخلی بین باریکه‌ها را می‌توان به‌صورت زیر توصیف کرد:

$$I(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos[\phi(x, y) + 2\pi f x] \quad (1)$$

که در آن $a(x, y)$ شدت زمینه، $b(x, y)$ توزیع دامنه و $\phi(x, y)$ توزیع فاز و f متوسط بسامد فضایی طرح تداخلی است. با معرفی تابع $c(x, y)$ به‌صورت زیر:

$$c(x, y) = \frac{1}{2} b(x, y) \exp[i\phi(x, y)], \quad (2)$$

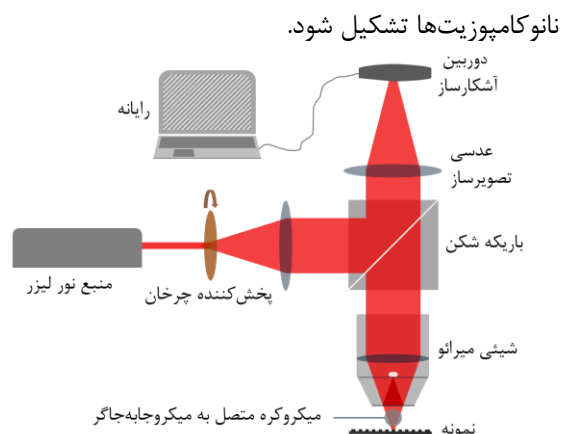
رابطه‌ی (۱) را می‌توان به‌شکل زیر نوشت:

$$I(x, y) = a(x, y) + c(x, y) \exp(2\pi f x) + c^*(x, y) \exp(-2\pi f x). \quad (3)$$

با محاسبه تبدیل فوریه نسبت به x خواهیم داشت:

$$\hat{I}(f_x, y) = \hat{a}(f_x, y) + \hat{c}(f_x, y) \delta(f_x - f) + \hat{c}^*(f_x, y) \delta(f_x + f), \quad (4)$$

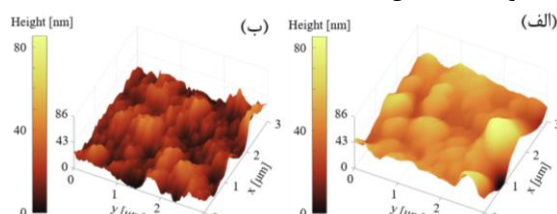
که f_x ، مختصات بسامد فضایی در فضای بسامدهاست. جمله



شکل ۱: طرح کلی چیدمان تمام‌نگاری دیجیتالی میراثو و میکروکره.

۳-۳- نتایج تجربی

نمایه‌های سه‌بعدی AFM (گرفته شده توسط دستگاه Ara-A.F.M. ساخت شرکت آرا پژوهش) مربوط به سطوح PTAI خالص و نانوکامپوزیت PTAI/30%TiO₂ به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) نمایش داده شده است.



شکل ۲: نمایه‌های سه‌بعدی AFM. (الف) PTAI خالص، (ب) سطح PTAI/30%TiO₂.

شکل ۳ (الف) تمام‌نگاشت ثبت شده از فیلم نازک PTAI/30%TiO₂ توسط شینی میراثو در غیاب میکروکره را نمایش می‌دهد. در شکل ۳ (ب) تمام‌نگاشت مربوط به PTAI/30%TiO₂ در حضور میکروکره و در شکل ۳ (ج) تمام‌نگاشت مرجع مربوط به آن نمایش داده شده است. تمام‌نگاشت مرجع، بدون حضور نمونه ثبت می‌شود و در مرحله بازسازی، فاز به‌دست آمده از تمام‌نگاشت مرجع از فاز حاصل از تمام‌نگاشت جسم به صورت عددی کم می‌شود. با انجام این کار، اثرات مزاحم در قطعات اپتیکی روی تصویر بازسازی شده از بین می‌رود. در شکل ۳ (د) طیف فوریه مربوط به تمام‌نگاشت PTAI/30%TiO₂ در حضور میکروکره نمایش داده شده که مرتبه‌های ۱ و ۱- مربوط به تصاویر مجازی و حقیقی، همچنین شدت مرکزی (مرتبه صفر) مربوط به نور پراشیده نشده از نمونه، در آن مشخص است. یکی از مرتبه‌های ۱ و ۱- برای بازسازی فاز ناشی از نمونه، به کار گرفته شده است. شکل ۳ (ه) و (و) به ترتیب نمایه سه‌بعدی حاصل از بازسازی

اول سمت راست معادله مربوط به مرتبه صفر پراش و جملات دوم و سوم به ترتیب به تصاویر واقعی و مجازی جسم، مربوط می‌شوند. با انتخاب جمله‌ی دوم در فضای فوریه و استفاده از تبدیل فوریه وارون، توزیع فاز مربوط به نمونه از رابطه زیر به‌دست می‌آید [۸-۱۰]:

$$\phi(x, y) = \text{Arctan} \left(\frac{\text{Im}[c(x, y)]}{\text{Re}[c(x, y)]} \right) \quad (5)$$

۳- شرح آزمایش و نتایج

۳-۱- چیدمان آزمایش

شکل ۱، طرح کلی چیدمان آزمایش را نمایش می‌دهد. باریکه نور لیزر هلیوم-نئون (ساخت شرکت پویا فر آزما با توان ۲mW و طول موج ۶۳۲/۸nm) پس از عبور از یک پخش‌کننده چرخان (به منظور کنترل همدوسی فضایی)، توسط یک عدسی به سمت یک باریکه‌شکن هدایت شده و از طریق آن وارد شینی میراثو (Nikon, NA=0.3, 10x) می‌شود. باریکه توسط باریکه‌شکن شینی، به دو باریکه مرجع و جسم تقسیم می‌شود. باریکه مرجع از سطح آینه شینی بازتاب و باریکه جسم پس از گذر از یک میکروکره (از جنس سیلیکا و با قطر ۲۵۰ μm)، روی نمونه کانونی شده و از سطح آن بازتاب می‌شود. طرح تداخلی تشکیل شده پس از میکروسکوپی در عدسی شینی و عدسی تصویر ساز برای ثبت و بازسازی، توسط یک دوربین دیجیتالی (Thorlabs DCC 1545M) وارد رایانه می‌شود.

به منظور رسیدن به هندسه تمام‌نگاری خارج‌محوری، نمونه به اندازه زاویه کوچکی (کمتر از ۱۰ درجه) کج قرار داده شده است. برای کنترل مکانیکی میکروکره، از یک جابه‌جاگر میکرونی x-y-z استفاده شده است. به این صورت که میکروکره به انتهای یک رشته فیبر چسبیده و انتهای دیگر آن به جابه‌جاگر متصل است.

۳-۲- آماده‌سازی نمونه

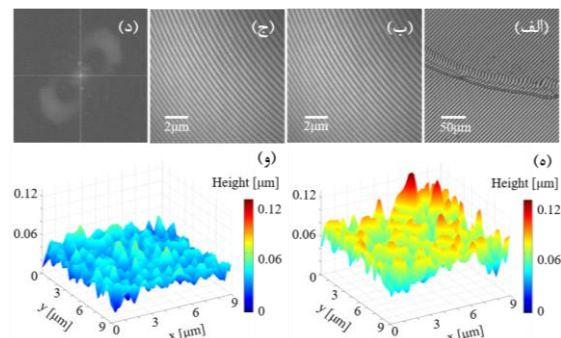
به منظور تهیه فیلم نازکی از مواد PTAI خالص و نانوکامپوزیت PTAI/30%TiO₂، ابتدا مقدار ۰/۰۰۴ گرم از این مواد، به‌طور جداگانه به ۵ میلی‌لیتر حلال DMF اضافه شد و هرکدام به مدت ۲۰ دقیقه و با توان ۷۰W در دستگاه حمام مافوق صوت قرار داده شد تا محلول‌هایی همگن از این مواد به‌دست آید. سپس قطره‌های کوچکی از این محلول‌ها را روی لام‌های میکروسکوپ ریخته و اجازه داده شد تا در دمای محیط، حلال به آرامی تبخیر شده و فیلم نازکی از

تعداد ۱۲۴ داده از هر کدام از سطوح نانوکامپوزیت PTAI/30%TiO₂ و خالص PTAI، تمایز آشکاری بین آن دو مشاهده شد. روش‌هایی مانند میکروسکوپ‌های روبشی و نمایه‌سنج استایلووس از دقت بالاتری برای شناسایی نانوکامپوزیت‌ها برخوردارند، اما با توجه به مزایای قابل توجه روش ارایه شده مانند غیرمخرب بودن، سرعت اندازه‌گیری بالا، میدان دید وسیع و قدرت تفکیک قابل قبول برای دسته بزرگی از کاربردها، این روش به‌عنوان جای‌گزینی مناسب برای روش‌های گران‌قیمت میکروسکوپ‌های روبشی و نمایه‌سنج استایلووس پیشنهاد می‌شود.

۵- مراجع

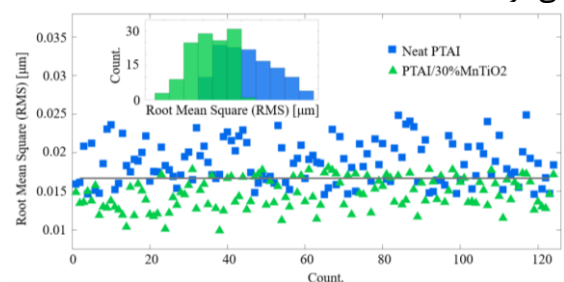
- [۱] کریم‌زاده، فتح‌الله؛ قاسمعلی، احسان؛ سالمی‌زاده، سامان؛ «نانومواد؛ خواص، تولید و کاربرد»؛ جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.
- [۲] باشگاه نانو؛ «مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو»؛ کوچک‌آموز، ۱۳۹۱.
- [3] H. Fischer, "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications", Mater. Sci. Eng. C, Vol. 23, No. 6, pp. 763-772, 2003.
- [4] T. Naganuma and Y. Kagawa, "Effects of Particle Loading and Particle Size on Tribological Properties of Biochar Particulate Reinforced Polymer Composites"; Compos Sci Technol, Vol. 62, No. 9, pp. 1187-1189, 2002.
- [5] M. Ghaemy, S. Qasemi, K. Ghassemi, and M. Bazzar, "Nanostructured composites of poly (triazole-amide-imide)s and reactive titanium oxide by epoxide functionalization: thermal, mechanical, photophysical and metal ions adsorption properties"; Compos Sci Technol, Vol. 20, No. 10, pp. 1-15, 2013.
- [6] N. A. Feidenhans, P. E. Hansen, L. Pilný, M. H. Madsen, G. Bissacco, J. C. Petersen and R. Taboryski, "Comparison of optical methods for surface roughness characterization", Meas. Sci. Technol, Vol. 26, No. 8, pp. 085208, 2015.
- [7] I. Moon, M. Daneshpanah, A. Anand, and B. Javidi, "Cell Identification Computational 3-D Holographic Microscopy"; OPN, Vol. 22, No. 6, pp. 18-23, 2011.
- [8] M. Aakhte, V. Abbasian, E. A. Akhlaghi, A. R. Moradi, A. Anand, B. Javidi, "Microsphere-assisted super-resolved Mirau digital holographic microscopy for cell identification", Appl. Opt, 2016. (accepted)
- [9] عباسیان، وحید؛ آخته، مصطفی؛ احدی‌اخلاقی، احسان؛ مرادی، علیرضا، «افزایش توان تفکیک عرضی در میکروسکوپی تمام‌نگاری دیجیتال میرائو»، کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، سال ۲۲، شماره ۸، صفحه ۵۵۶ تا ۵۵۹، ۱۳۹۴.
- [۱۰] عباسیان، وحید؛ گنج‌خانی، یاسمن؛ احدی‌اخلاقی، احسان؛ اولین چهارسوقی، محمد؛ مرادی، علیرضا، «تصویربرداری سه‌بعدی گلبول قرمز خون با تمام‌نگاری دیجیتال میرائو بهبود یافته»، کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۵، صفحه ۵۶۹ تا ۵۷۲، ۱۳۹۵.

تمام‌نگاشت‌های مربوط به PTAI خالص و PTAI/30%TiO₂ در حضور میکروکره را نمایش می‌دهد.



شکل ۳: (الف) تمام‌نگاشتی از PTAI/30%TiO₂ در غیاب میکروکره، (ب) تمام‌نگاشت PTAI/30%TiO₂ در حضور میکروکره، (ج) تمام‌نگاشت مرجع مربوط به (ب)، (د) طیف فوری (ه، ب)، نمایه سه‌بعدی بازسازی شده تمام‌نگاشت PTAI خالص در حضور میکروکره، (و) نمایه سه‌بعدی بازسازی شده تمام‌نگاشت PTAI/30%TiO₂ در حضور میکروکره.

از پارامترهای متعددی برای اندازه‌گیری زبری سطحی مواد استفاده می‌شود. جذر میانگین مربع (Root Mean Square) از رایج‌ترین این پارامترهاست. در این پژوهش از نواحی مختلف دو سطح PTAI خالص و سطح نانوکامپوزیت PTAI/30%TiO₂ به دفعات متعدد تمام‌نگاشت ثبت و جذر میانگین مربع برای نمایه‌های سه‌بعدی بازسازی شده، محاسبه شد. در شکل ۴، نمودارهای توزیع و فراوانی جذر میانگین تعداد ۱۲۴ داده از هر کدام از دو سطح، نمایش داده شده است. میانگین مقادیر داده‌ها به‌عنوان معیاری از آستانه تفکیک دو سطح در نظر گرفته شده که با خط تیره در شکل مشخص است. با نگاه به نمودارها، تمایز آشکاری بین دو سطح مشاهده می‌شود.



شکل ۴: نمودارهای توزیع و فراوانی جذر میانگین تعداد ۱۲۴ داده از دو سطح PTAI خالص و PTAI/30%TiO₂.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، استفاده از روش تمام‌نگاری دیجیتال میرائو و میکروکره برای بررسی زبری سطح نانوکامپوزیت‌ها معرفی شد. با اندازه‌گیری و مقایسه نمایه سه‌بعدی سطح و هم‌چنین نمودارهای توزیع و فراوانی مقادیر جذر میانگین مربع برای