



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. ۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



ارائه روشی جدید برای اندازه‌گیری بازدهی بارگیری رنگینه‌های آلی درون هسته نانوکپسول‌های پلیمری بر اساس طیف سنجی مقایسه‌ای

محمد رضا شریفی مهر^۱، کاظم ایوبی^۲ و عزالدین مهاجرانی^۳

آزمایشگاه فوتونیک مواد آلی و پلیمرها، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

m_sharifimehr@sbu.ac.ir¹, kazem_ayobi@yahoo.com², e-mohajerani@sbu.ac.ir³

چکیده - در دو دهه اخیر استفاده از نانوکپسول‌های پلیمری در علوم مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته و در زمینه مشخصه‌یابی این نوع از نانو ساختارهای هسته/پوسته نیز بررسی‌های تئوری و آزمایش‌های تجربی زیادی انجام گرفته است. یکی از پارامترهای مهم در مشخصه‌یابی نانوکپسول‌های تولید شده، اندازه‌گیری میزان بارگیری مواد مورد نظر درون هسته نانوکپسول می‌باشد که برای این منظور اغلب از روش‌های جرم سنجی استفاده می‌شود. با این وجود تاکنون روشی برای اندازه‌گیری بازدهی بارگیری مواد با غلظت بسیار کم درون هسته نانوکپسول‌های تولید شده، ارائه نشده است. در این مقاله، پس از ساخت نانوکپسول‌های پلیمری حاوی "بلورمایع دوپه شده با رنگینه آلی" با استفاده از روش طیف سنجی مقایسه‌ای، بازدهی بارگیری درون هسته نانوکپسول‌ها برای بلورمایع E7 و رنگینه DR1 به صورت جداگانه اندازه‌گیری شد و در حدود ۷۵ درصد برای هر یک به دست آمد.

کلید واژه - بازدهی بارگیری، بلورمایع نماتیک، رنگینه آزو، نانوکپسول پلیمری

A new measurement method to evaluate the loading efficiency of organic dyes inside the core of polymeric nanocapsules based on comparative spectroscopy

M. R. Sharifimehr, K. Ayoubi and E. Mohajerani

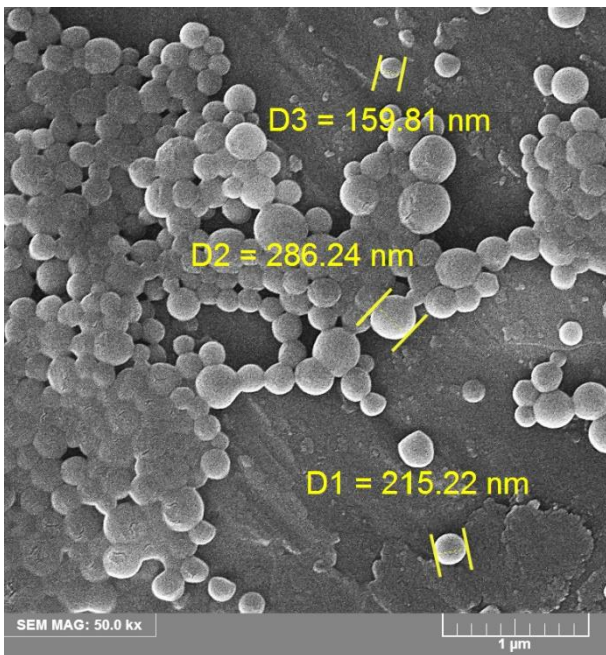
Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Abstract- Since the last two decades, polymeric nanocapsules have gained extensive interests and they have been widely used in various scientific fields. Although many studies have been performed on theoretical and experimental investigations of nanoencapsulation characterization so far, no study has been reported to measure the dye loading efficiency in a dye-doped liquid crystal (DDLC) mixture nanoencapsulated inside the core of polymeric nanocapsules because it's impossible to evaluate the loading efficiency of dyes with low concentration using routine weight-based methods. In this work loading efficiencies of the liquid crystal and azo disperse dyes inside the core of fabricated polymeric nanocapsules were measured separately by using a comparative all spectroscopic analysis.

Keywords: Azo Dye, Liquid Crystal, Loading Efficiency, Polymeric Nanocapsule

مقدمه

مایع) به صورت ترکیب DDLc و به عنوان مواد تشکیل دهنده هسته نانوکپسول‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور تولید نانوکپسول‌های پلیمری، ابتدا مقدار مشخصی از PMMA و DDLc در حلال اتیل استات به عنوان فاز آلی با فاز آبی تشکیل شده از آب دیونیزه و PVA روی همزن مغناطیسی ترکیب گردید و سپس با استفاده از دستگاه همزن فراصوتی، نانوقطره‌های شامل فاز آلی به صورت امولسیون پایدار درون فاز آبی تشکیل شد. در مرحله بعد با انجام آبدهی، پوسته پلیمری در اثر فرآیند پخش حلال در اطراف DDLc تشکیل گردید و در نهایت نانوکپسول‌های پلیمری با میانگین قطر کمتر از ۳۰۰ نانومتر به دست آمد [۱۲]. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM; TESCAN Mira3, Czech Republic) از نانوکپسول‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از نانوکپسول‌های تهیه شده با پوسته پلیمری و هسته بلورمایع دوپه شده با رنگینه.

ترکیب "بلورمایع دوپه شده با رنگینه آلی" (Dye-doped liquid crystal) یا به اختصار (DDLc) قابلیت‌های فراوانی در ساخت قطعات تمام اپتیکی تنظیم پذیر دارد و به همین دلیل بررسی ویژگی‌های فوتونیک و پاسخ اپتیک خطی و غیرخطی [۱] این مواد در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. برخی از قطعات ساخته شده با استفاده از DDLc عبارتند از سوئیچ‌های اپتیکی [۲] مدولاتورهای نوری [۳] حافظه‌های اپتیکی [۴] لیزرهای تصادفی [۵] نمایشگرهای انعطاف پذیر و پنجره‌های هوشمند [۶].

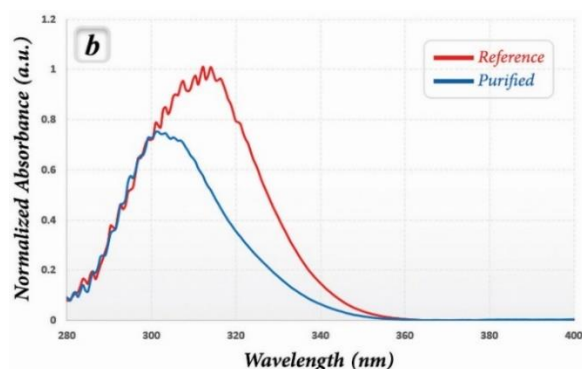
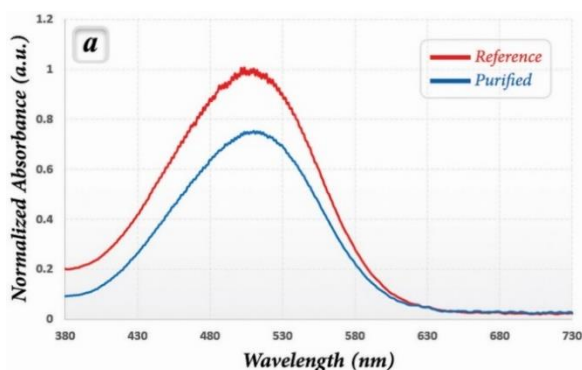
همچنین در سال‌های اخیر، روش‌های مختلف کپسوله سازی مواد در ابعاد نانو به سرعت گسترش پیدا کرده و مورد توجه علوم مختلفی قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به دارورسانی [۷] تصویربرداری زیستی [۸] مواد خود ترمیم شونده [۹] و مواد دارای پاسخ اپتیکی [۱۰] اشاره نمود. ساختارهای هسته/پوسته کروی با میانگین قطر کمتر از ۱ میکرون که مایع درون هسته توسط یک پوسته نانومتری پلیمری احاطه شده است، نانوکپسول پلیمری نامیده می‌شوند [۱۱]. در این مقاله پس از تهیه نانوکپسول‌های پلیمری حاوی بلورمایع و رنگینه آزو، برای اولین بار با استفاده از روش طیف سنجی مقایسه‌ای، پارامتر بازدهی بارگیری ترکیب DDLc درون نانوکپسول‌های پلیمری به صورت جداگانه برای بلورمایع و رنگینه آلی اندازه‌گیری شده است.

تهیه نانوکپسول‌ها

در این کار پلیمر پلی متیل متاکریلات به عنوان پوسته، پلیمر PVA به عنوان سورفکتانت، اتیل استات به عنوان حلال آلی و بلورمایع نماتیک E7 به همراه رنگینه آزو Disperse Red 1 (با غلظت ۱ درصد وزنی نسبت به بلور

تهیه نمونه‌های طیف سنجی

رنگینه (۲-a) و بلورماید (۲-b) در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۲: طیف‌های جذب نمونه نانوکپسول‌های خالص سازی شده و مرجع برای (a) رنگینه DR1 و (b) بلورماید E7 که به دلیل کاهش غلظت در نمونه خالص سازی شده، علاوه بر کاهش میزان جذب، قله طیف جذب نیز به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر انتقال یافته

با توجه به شکل فوق "جابجایی به سمت طول موج‌های آبی" در حدود 10 nm در قله طیف جذب مربوط به بلورماید برای نمونه نانوکپسول‌های خالص سازی شده مشاهده می‌شود (شکل ۲-b) که می‌توان آن را به کاهش غلظت بلورماید در نمونه خالص سازی شده نسبت به نمونه مرجع مربوط دانست [۱۴]. البته لازم به توضیح است که این اثر به دلیل غلظت بسیار کم رنگینه نسبت به بلورماید، در طیف‌های جذب شکل ۲-a قابل مشاهده نیست.

نتایج مربوط به محاسبه درصد بازدهی بارگیری رنگینه DR1 و بلورماید E7 درون هسته نانوکپسول‌های پلیمری با توجه به مقادیر مربوط به قله طیف‌های جذبی ثبت شده (شکل ۲) و پس از سه بار تکرار اندازه‌گیری‌ها، در جدول ۱ آورده شده است.

به منظور آماده سازی نمونه‌های طیف سنجی ابتدا مقدار 10ml از نانوکپسول‌های ساخته شده پس از حذف سورفکتانت و فاز آلی کپسوله نشده در شرایط خلاء خشک گردید و به عنوان نمونه نانوکپسول‌های خالص سازی شده در 10 ml از حلال آلی DMSO حل شد. سپس 10 ml دیگر از نانوکپسول‌های ساخته شده نیز بدون هیچ‌گونه خالص سازی در شرایط خلاء خشک گردید و به عنوان نمونه نانوکپسول‌های مرجع در 10 ml از حلال آلی DMSO حل شد تا محلول کاملاً شفاف حاصل گردد.

روش اندازه‌گیری

به منظور تعیین مقدار بازدهی بارگیری مواد مورد نظر درون نانو/ میکرو کپسول‌های پلیمری معمولاً روش اندازه‌گیری جرمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳] ولی به دلیل غلظت بسیار کم رنگینه در مواد DDLC نمی‌توان از روش‌های اندازه‌گیری جرمی استفاده نمود و به همین دلیل تاکنون روشی برای اندازه‌گیری این پارامتر مؤثر در پاسخ اپتیکی نانوکپسول‌های حاوی DDLC ارائه نشده است. در این مقاله، بازدهی بارگیری بلورماید E7 و رنگینه آزو DR1 درون نانوکپسول‌های ساخته شده به صورت جداگانه با استفاده از روش طیف سنجی مقایسه‌ای و به وسیله طیف سنج (HR4000, Ocean Optics, USA) اندازه‌گیری شده است. پس از نرمال سازی داده‌های به دست آمده با استفاده از مقادیر مربوط به طیف جذبی نمونه‌های مرجع، میزان بارگیری بلورماید و رنگینه به طور جداگانه از تقسیم "قله منحنی جذب نمونه خالص سازی شده" بر "قله منحنی جذب نمونه مرجع" محاسبه شده است.

بررسی و تحلیل نتایج

طیف‌های جذب نرمال شده نمونه نانوکپسول‌های خالص سازی شده و همچنین نمونه مرجع به طور جداگانه برای

Nematic Liquid Crystals,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol.561, pp. 42–47, 2012.

- [5] L. Ye, C. Zhao, and Y. Feng, “Study on the Polarization of Random Lasers from Dye-Doped Nematic Liquid Crystals,” *Nanoscale Research Letters*, 2017. DOI: 10.1186/s11671-016-1778-x.
- [6] M. Kim, and K. J. Park, “Fabrication of microcapsules for dye-doped PDLC-based smart windows,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, pp. 28241–28241, 2016.
- [7] A. R. Pohlmann, and F. N. Fonseca, “Poly(ϵ -caprolactone) microcapsules and nanocapsules in drug delivery,” *Expert Opinion on Drug Delivery*, Vol. 10, pp. 623–638, 2013.
- [8] R. Vecchione, and G. Luciani, “Multilayered silica-biopolymer nanocapsules with hydrophobic core and hydrophilic tunable shell thickness,” *Nanoscale*, Vol. 8, pp. 8798–8809, 2016.
- [9] B. J. Blaiszik, N. R. Sottos, S. R. White, “Nanocapsules for self-healing materials,” *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 978–986, 2008.
- [10] V. Marturano, and P. Cerruti, “Light-Responsive Polymer Micro- and Nano-Capsules,” *Polymers*, 2017. DOI: 10.3390/polym9010008.
- [11] F. Tiarks, K. Landfester, and M. Antonietti, “Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization,” *Langmuir*, Vol. 17, pp. 908-918, 2001.
- [12] M. R. Sharifimehr, K. Ayoubi, and E. Mohajerani, “Preparation and Characterization of Polymeric Nanocapsules Containing Dye-doped Liquid Crystals by Emulsification Solvent-Diffusion Method,” presented at the 13th ISPST. A.U.T., November 19–22, Paper A-10-1285-1, 2018.
- [13] X. Zhao, S. Zhou, M. Chen, and L. Wu, “Effective encapsulation of Sudan black B with polystyrene using miniemulsion polymerization,” *Colloid and Polymer Science*, Vol. 287, pp. 969–977, 2009.
- [14] C. ON, E. K. Tanyi, E. Harrison, and M. A. Noginov “Effect of molecular concentration on spectroscopic properties of poly(methyl methacrylate) thin films doped with rhodamine 6G dye,” *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*, Vol. 7, pp. 4286-4295, 2017.
- [15] A. Y. G. Fuh, and H.-C. Lin, “Optical Kerr Constant of Azo-Dye-Doped Nematic and Polymer-Dispersed Liquid Crystals Determined by Biphotonic Z-Scan Technique,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 541, pp. 71–80, 2011.

جدول ۱: نتایج اندازه‌گیری بازدهی بارگیری مواد داخل هسته نانوکپسول‌های پلیمری ساخته شده

بازدهی بارگیری بلور مایع (%)	بازدهی بارگیری رنگینه (%)
75.0 ± 3.1	75.4 ± 2.9

با در نظر گرفتن نسبت اولیه رنگینه به بلور مایع در فاز آلی مورد استفاده (۱٪ وزنی) و مقادیر اندازه‌گیری شده برای بازدهی بارگیری نانوکپسول‌های ساخته شده (جدول ۱) و همچنین توجه به این نکته که غلظت مورد نیاز رنگینه نسبت به بلور مایع در اغلب کاربردهای فوتونیک مواد DDLC معمولاً کمتر از ۱ درصد وزنی می‌باشد [۱۵]، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار رنگینه DR1 در ترکیب موجود درون هسته نانوکپسول‌های پلیمری ساخته شده، برای استفاده در کاربردهای فوتونیک کاملاً مناسب است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش طیف سنجی مقایسه‌ای می‌توان بازدهی بارگیری مواد با غلظت بسیار کم مانند رنگینه‌های آلی در ترکیب با بلور مایع درون هسته نانوکپسول‌های پلیمری را اندازه‌گیری نمود و سپس با اطمینان از مناسب بودن نسبت ترکیب "بلور مایع دوپه شده با رنگینه آلی" نانوکپسول‌های ساخته شده را به عنوان نانوساختارهای با پاسخ اپتیکی در المان‌های نانوفوتونیک تنظیم پذیر مورد استفاده قرار داد.

مرجع‌ها

- [1] H. K. Liu, “Nonlinear optical limiting of the azo dye methyl red doped nematic liquid crystalline films,” *Optical Engineering*, Vol.42, pp. 2936–2941, 2003.
- [2] F. Ahmad, M. Jamil, and Y. J. Jeon, “Advancement trends in dye-doped polymer dispersed liquid crystals-a survey review,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol.648, pp. 88–113, 2017.
- [3] T. Ikeda, “Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications,” *Journal of Materials Chemistry*, Vol.13, pp. 2037–2057, 2003.
- [4] F. Moghadas, H. Khoshshima, and B. Olyaeefar, “Optical Memory Based on Azo-Dye-Doped