

مطالعه‌ی خواص اپتیکی و ترشوندگی لایه‌های نازک پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌ای شده-اکسید گرافین به کمک روش لایه‌نشانی چرخشی

^۱، لیدا بدری نژاد^{۱،۲*} یاشار عزیزیان کلانداری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران^۱

دانشکده علوم مهندسی، دانشگاه فن‌آوری‌های نوین سبلان، نمین، اردبیل، ایران^۲

چکیده- در این پژوهش لایه‌های نازک پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌ای شده-اکسید گرافین به کمک روش لایه‌نشانی چرخشی تهیه شده و خواص اپتیکی آن‌ها به کمک آنالیز طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-VIS) مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین خواص ترشوندگی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به کمک اندازه‌گیری زاویه تماس مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل از آنالیز مرئی-فرابنفش، نشان دهنده‌ی کاهش عبور اپتیکی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوپرکننده‌ی اکسید گرافین و نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس افزایش، نشان‌دهنده‌ی آبدوستی سطوح تهیه شده نسبت به ماتریس پلیمری بدون پرکننده اکسید گرافین است. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریخت‌شناسی سطح اکسید گرافین نیز مؤید تشکیل اکسید گرافین است.

کلید واژه- اکسید گرافین، پلی-وینیل‌الکل شبکه‌ای شده، لایه‌نشانی چرخشی، ترشوندگی

The study of the optical and wetting properties of the crosslinked poly(vinyl alcohol)/graphene oxide thin films by spin coating method

Yashar Azizian-Kalandaragh^{1,2,*}, Lida Badrinezhad¹

¹ Department of Physics, Faculty of Sciences, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran

² Department of Engineering, Sabalan University of Advanced Technologies, Namin, Ardabil, Iran

Abstract- In this research cross-linked poly (vinyl alcohol)-graphene oxide thin films have been prepared by spin coating method and their optical properties have been investigated by uv-visible spectroscopy. For investigation of wettability of prepared thin films contact angle measurement was used. The result of uv-vis spectroscopy shows decrease of optical transmittance of samples with increase of oxide graphene nanofiller concentration. The result of contact angle measurement show increase of hydrophilicity of nanocomposite films than neat polymer matrix. The result of scanning electron microscope confirms formation of graphene oxide.

Keywords: graphene oxide, crosslinked poly(vinyl alcohol), wettability, spin coating

۱- مقدمه

گرافین تک لایه‌ی دو بعدی از اتم‌های کربن هیبرید شده- sp^2 در یک شبکه‌ی شش ضلعی، علاقه‌ی تحقیقاتی زیادی را به واسطه‌ی دارا بودن خواص منحصر بفرد الکتریکی، گرمایی، شیمیایی و مکانیکی به خود جلب کرده است. اکسید گرافین به عنوان یکی از مشتقات گرافین و تک لایه‌ی دو بعدی از اتم‌های کربن، با دارا بودن گروه‌های عاملی شامل اکسیژن هیدروکسیل، اپوکسید، کربونیل و کربوکسیل روی صفحه‌ی اصلی و لبه‌ها، می‌تواند سوسپانسیون پایدار در آب و حلال‌های آلی تشکیل دهد که برای تولید مواد نانوکامپوزیت پلیمری در مقیاس بزرگ، با توزیع مؤثر ورقه‌های اکسید گرافین در ماتریس پلیمری مناسب است [۱]. بطور کلی اکسید گرافین تک لایه‌ای شفاف با عبور اپتیکی بالا در محدوده-ی طیف مرئی به واسطه‌ی دارا بودن طبیعت نازک اتمی است. به علاوه، عبور اپتیکی فیلم‌های اکسید گرافین با تغییر دادن ضخامت و گسترش دادن احیای آن می‌تواند افزایش یابد [۲-۴]. پلی‌وینیل‌الکل یک پلیمر حل پذیر در آب، غیر سمی، زیست سازگار و دارای رسانندگی الکتریکی پایین شفافیت خوب و سازگار با مواد افزودنی است [۵]. با این حال برای کاربردهای این پلیمر به عنوان فیلم‌ها و بسیاری از کاربردها، نیاز به حل نشدن آن در آب و شبکه‌ای کردن آن است. شبکه‌ای شدن این پلیمر توسط روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود [۶].

در این پژوهش، اکسید گرافین به روش بهبود یافته‌ی هامرز [۷]، نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌ای شده-اکسید گرافین به روش مخلوط کردن محلولی [۸] و فیلم‌های نازک نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به کمک روش لایه‌نشانی چرخشی تهیه شدند و خواص اپتیکی و ترشوندگی آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

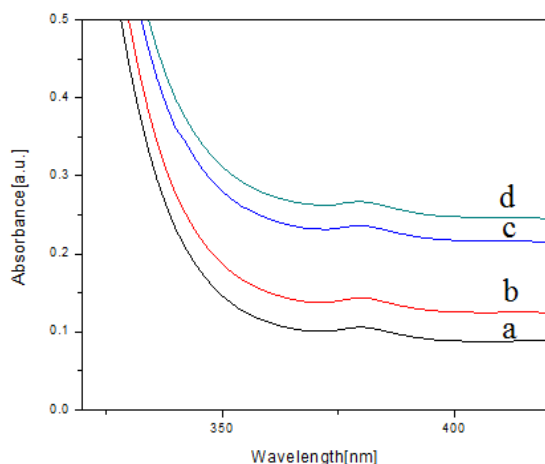
۲- بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش، گرافیت (از شرکت مرک آلمان) و پلی‌وینیل‌الکل (PVA) (از شرکت سیگما آلدیچ)، اسید سیتریک (CTA) (از شرکت مرک آلمان) تهیه شدند. مواد بطور مستقیم و بدون هیچ خالص سازی بکار گرفته شده‌اند.

در این پژوهش اکسید گرافین (GO) با روش بهبود یافته-ی هامرز [۷] و نانوکامپوزیت شبکه‌ای شده‌ی پلی‌وینیل‌الکل-اکسید گرافین به روش مخلوط کردن محلولی [۸] تهیه شد. برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های PVA/CTA/GO، مقدار مشخصی از PVA در آب مقطر در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت حل شده و محلول به دمای اتاق سرد شد. سپس مقدار مشخصی از عامل شبکه‌ای کننده‌ی سیتریک اسید (CTA) [۹] به محلول پلی-وینیل‌الکل اضافه شده و هم زده شد و در نهایت GO با غلظت‌های مشخص به محلول اضافه شده و به مدت ۶۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به ترتیب PVA/CTA/0.1%GO و PVA/CTA/0.3%GO و PVA/CTA/0.5%GO نامگذاری شدند. برای تهیه‌ی فیلم‌های نازک نانوکامپوزیت ذکر شده، چند قطره از محلول‌های تهیه شده با سرنگ روی صفحات شیشه‌ای ریخته شده و توسط دستگاه لایه‌نشانی چرخشی با دور ۲۰۰۰ rpm و ولتاژ ۲۲۰ ولت لایه‌نشانی شد. فیلم‌های نازک تهیه شده برای کامل شدن واکنش شبکه‌ای شدن به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره قرار گرفت.

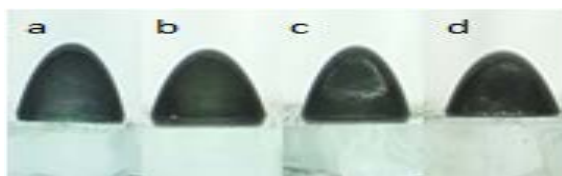
۳- بحث و نتایج

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ی اکسید گرافین به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود، اکسید گرافین دارای ساختار ورقه‌ای لایه‌لایه شده، مچاله شده و چین خورده است که نشان دهنده‌ی تشکیل اکسید گرافین است. خواص اپتیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت تهیه شده به کمک طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ طیف مرئی-فرابنفش گرفته شده از سوسپانسیون اکسید گرافین را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود قله‌ی ظاهر شده در طول موج ۲۳۰ nm به گذار $\pi-\pi^*$ پیوند C=C و یک خم ضعیف در طول موج ۳۰۰ nm به گذار $n-\pi^*$ گروه عاملی کربونیل نسبت داده می‌شود که مطابق با طیف GO است [۱۰].

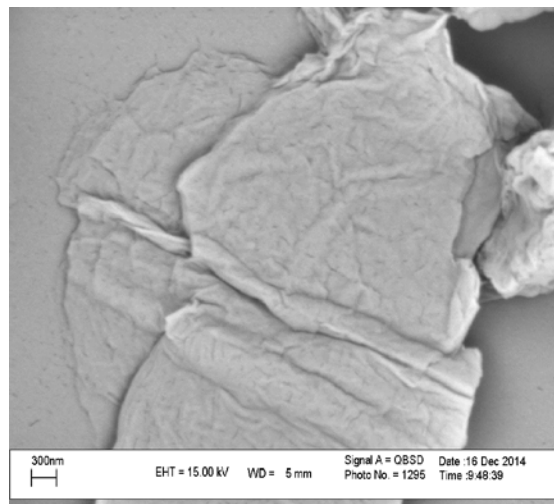


شکل ۳: طیف مرئی-فرابنفش فیلم‌های نازک شکل (a) PVA/CTA (b) PVA/CTA/0.1%GO (c) PVA/CTA/0.5%GO (d) PVA/CTA/0.3%GO

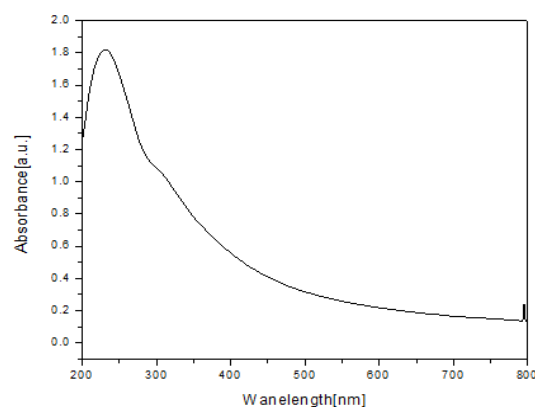
برای بررسی خاصیت ترشوندگی و آبدوستی سطوح تهیه شده زاویه‌ی تماس بکار گرفته شد. برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس، قطره‌های یکسانی به حجم ۴.۵ میکرولیتر روی سطوح فیلم‌های نانوکامپوزیت، توسط سرنگ شیشه‌ای هامیلتونی ریخته شد و روی چندین ناحیه‌ی بطور تصادفی انتخاب شده، قطرات ریخته شده و عکس‌برداری شد. شکل ۴ عکس‌های گرفته شده از قطره‌های ریخته شده روی سطوح لایه‌های نازک تهیه شده را نشان می‌دهد. زاویه‌های تماس به کمک نرم افزار ImageJ اندازه‌گیری شد. با میانگین‌گیری از زوایای تماس سطوح (جدول ۱)، زاویه‌ی تماس فیلم پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌ای شده در حدود ۱۲۷ درجه اندازه‌گیری شد و با افزودن اکسید گرافین، زاویه‌ی تماس افزایش پیدا کرد که نشان دهنده‌ی این موضوع است که با افزودن اکسید گرافین آبدوستی فیلم افزایش پیدا می‌کند. با این حال تفاوت آنچنانی بین زوایای تماس نمونه‌های نانوکامپوزیت با غلظت‌های متفاوت مشاهده نشد که نشان دهنده‌ی این است که افزایش غلظت تاثیر چندانی بر آبدوستی فیلم‌های تهیه شده ندارد.



شکل ۴: تصاویر از قطره‌های پخش شده روی فیلم‌های (a) PVA/CTA (b) PVA/CTA/0.1%GO (c) PVA/CTA/0.5%GO (d) PVA/CTA/0.3%GO



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریخت‌شناسی سطح اکسید گرافین



شکل ۶: طیف مرئی-فرابنفش اکسید گرافین

طیف مرئی-فرابنفش گرفته از نمونه‌های نانوکامپوزیت تهیه شده (شکل ۳) دلالت بر این دارد که فیلم پلی-وینیل‌الکل شبکه‌ای شده دارای پایین‌ترین جذب و بنابراین دارای بالاترین عبور اپتیکی و شفافیت است و با بارگیری اکسید گرافین در ماتریس پلیمری میزان جذب افزایش و بنابراین عبور کاهش می‌یابد و هر چه غلظت اکسید گرافین افزایش می‌یابد عبور اپتیکی و در نتیجه شفافیت فیلم تهیه شده نیز کاهش می‌یابد.

- [6] Hossein Hosseinzadeh, "Synthesis and swelling properties of a poly(vinyl alcohol)-based superabsorbing Hydrogel", *Current Chemistry Letters*, pp.153-158, 2013.
- [7] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sintsii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour; "Improved Synthesis of Graphene Oxide"; *American Chemical Society*, Vol.4, No.8, pp.4806-4814, 2010.
- [8] Jiajie Liang, Yi Huang, Long Zhang, Yan Wang, Yanfeng Ma, Tianyin Guo, and Yongsheng Chen; "Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites"; *Adv. Funct. Mater.*, Vol.19, pp.2297-2302, 2009.
- [9] C. Birck, S. Degoutin, V. Miri, M. Bacquet "New crosslinked cast films based on poly(vinyl alcohol): Preparation and physico-chemical properties"; *Express Polymer Letters*, Vol.8, No.12, pp.941-952, 2014.
- [10] NM Huang, Hn Lim, CH Chia, MA Yarmo, MR Muhamad, *International Journal of Nanomedicine*, 6, 3443-3448, 2011.

جدول ۱: زاویه تماس فیلم‌های تهیه شده

فیلم‌ها	زاویه تماس (درجه)
PVA/CTA	127.1 ± 6.5
PVA/CTA/0.1%GO	135.0 ± 0.8
PVA/CTA/0.3%GO	132.7 ± 2.4
PVA/CTA/0.5%GO	131.3 ± 4.6

۳- نتیجه‌گیری

بطور کلی در این پژوهش فیلم‌های نازک پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌ای شده-اکسید گرافین به کمک روش لایه‌نشانی چرخشی تهیه شده و خواص اپتیکی آن‌ها به کمک آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت. خواص ترشوندگی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به کمک اندازه‌گیری زاویه تماس مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، نشان دهنده‌ی بالاترین عبور اپتیکی برای نمونه پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌ای شده است و با وارد شدن اکسید گرافین و افزایش غلظت آن در ماتریس پلیمری، عبور اپتیکی و شفافیت نمونه‌ها کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس افزایش، نشان‌دهنده‌ی آبدوستی سطوح تهیه شده نسبت به ماتریس پلیمری بدون پرکننده اکسید گرافین است. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریخت‌شناسی سطح اکسید گرافین نیز مؤید تشکیل اکسید گرافین است.

۴- مراجع

- [1] Nantao Hu, Liangming Wei, Yanyan wang, Rungang Gao, Jing Chai, Zhi Yang, Eric Siu-Wai Kong, and Yafei Zhang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, "Graphene Oxide Reinforced Polyimide Nanocomposites via In Situ Polymereization", Vol.11, pp.1-6, 2011.
- [2] Jijun Zhao, Lizhao Liu, Fen Li, "Graphene Oxide: Physics and Applications", *springer brief in physics*, DOI 10.1007/978-3-662-44829-8, 2015.
- [3] Loh, K.P., Bao, Q.L., Eda, G., Chhowalla, M.: *Nat. Chem.* Vol.2, pp.1015-1024, 2010.
- [4] Eda, G., Chhowalla, M.: *Adv. Mater.* Vol. 22, pp. 2392-2415, 2010.
- [5] R. K. Fakher Alfahed, K. I. Ajeel, "Electrical Properties of Blend Polymers of Polyvinyl Alcohol/Poly (O-Toluidine)", *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, Vol.23, No.2, pp.173-182, 2015.