

بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران دانشگاه تربیت مدرس



۱۳۹۵ بهمن ۱۴–۱۲ 23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology Tarbiat Modares University, Tehran, Iran January 31- February 2, 2017

تشخیص وجود نانوذرات در کامپوزیتهای پلیمری با تمامنگاری دیجیتالی

وحيد عباسيان^۱، معصومه بذار^۲، احسان احدىاخلاقى^{۱٬۳۱}، محمد اولينچهارسوقى^{۱٬۳۱}و عليرضا مرادى^{۶٬۶٬۹}

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان کد پستی ۶۶۷۳۱–۴۵۱۳۷ ^۲دانشکده شیمی، دانشگاه بولونیا، بولونیا، ایتالیا صندوق پستی ۴۰۱۲۶ ^۳مرکز پژوهشی اپتیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان کد پستی ۶۶۷۳۱ ^۴دانشکده فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان کد پستی ۳۱۳–۴۵۱۹۵

^۵دانشکده فیزیک، دانشگاه بیلکنت، آنکارا، ترکیه

چکیده – نانوکامپوزیتهای پلیمری بهدلیل ویژگیهای شیمیایی و فیزیکی خاص شان، بین نانوکامپوزیتها بسیار مورد توجه است. از روش های زیادی برای بررسی ویژگیها و ساختار سطوح این مواد استفاده می شود. در این مقاله، از تمام نگاری 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 اندازه گیری سه بعدی و سنجش مورفولوژی سطوح، قدرت تمام نگاری دیجیتالی بهبودیافته برای تشخیص وجود نانوذرات در سطوح پلیمری را نشان می دهد، و توانایی آن را به عنوان روشی جای گزین روش های گران قیمت مانند میکروسکوپی نیروی اتمی در بررسی های مشابه را آشکار می کند.

کلید واژه- اندازه گیری زبری سطح، تداخلسنج میرائو، تمامنگاری دیجیتالی میرائو، میکروکره، نانوذره، نانوکامپوزیت پلیمری.

Detection of Presence of Nanoparticles in Polymeric Composites by Digital Holography

Vahid Abbasian¹, Maasoomeh 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 می شود. این مواد از دو فاز زمینه و پر کننده تشکیل شدهاند. مواد پر کننده، شامل نانوذرات، نانوصفحات، نانوالیاف می باشند که بهعنوان تقویت کننده برای اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و خواص نوری و غیره درون ماده زمینه توزیع می شوند. نانو کامپوزیت ها بر اساس ماده زمینه، به سه دسته اصلی نانوکامپوزیتهای زمینه پلیمری، زمینه سرامیکی، زمینه فلزی تقسیم بندی می شوند. 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، می توان به قابلیت شکل یذیری، وزن کم و خواص مکانیکی و شیمیایی و فیزیکی مطلوب آنها اشاره کرد. با کاهش اندازه مواد پر کننده و افزایش سطح تماس بین آنها و مواد زمینه، خواص تقویتی بهتری حاصل می شود. از آنجایی که نانوذرات تمایل دارند به یک دیگر 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 نانویرکنندههای کاملا جدا شده و با توزیع مناسب، بیشترین تاثیر را در خواص فیزیکی نانوکامپوزیتها خواهند داشت [۱-۴]. با توجه به خواص مورد انتظار نانوذرات TiO₂، توجه زیادی به تولید نانوکامپوزیتهای این مواد در زمینه پلیمری و استفاده بهعنوان پالایه تداخل، شیشههای ضدانعکاس و موجبر نوری می شود. در این مقاله از Poly triazole-amide-imide (PTAI) بهعنوان زمینه پلیمری برای نانو كامپوزیت ها استفاده شده است. با افزودن ذرات TiO2 به PTAI خالص، استحکام کششی و پایداری حرارتی آن به میزان چشم گیری افزایش می یابد. 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 اندازه گیری 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 روبش 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 [8].

میکروسکوپی تمامنگاری دیجیتالی یک روش غیرتماسی، غیرمخرب و ارزان با امکان روبش نواحی بزرگی از سطح در زمان کوتاه، برای اندازه گیری 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 کمّی و سهبعدی جسم را بهدست آورد. از میکروسکوپ تداخلی میرائو تراردادن یک میکروکره در حد فاصل نمونه و شیئی ۱۵۲، با توان تفکیک ۱ میکرومتر، میتوان توان تفکیک عرضی سیستم را به ۲۰۰ نانومتر افزایش داد [۲–۱۰]. در این مقاله با استفاده از روش تمامنگاری دیجیتالی میرائو و میکروکره، به از روش تمامنگاری دیجیتالی میرائو و میکروکره، به اندازه گیری و مقایسه نمایه سهبعدی و اطلاعات مربوط به زبری سطح TAT خالص و TAT تقویت شده با ۳۰ درصد نانوذرات 20تا، 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:

 $I(x, y) = a(x, y) + b(x, y)cos[\phi(x, y) + 2\pi fx]$ (1) 2 πfx] (1) 2a(x, y) توزیع دامنه و

ل کار آی (x, y) سال روید (میند، (x, y) توریع کامند و $\phi(x, y)$ توریع فاز و f متوسط بسامد فضایی طرح تداخلی $\phi(x, y)$ است. با معرفی تابع c(x, y) به صورت زیر:

$$c(x,y) = \frac{1}{2}b(x,y)exp[i\phi(x,y),$$
 (۲)
رابطهی (۱) را می توان به شکل زیر نوشت:
 $I(x,y) = a(x,y) + c(x,y)exp(2\pi f x) + c^{*}(x,y)exp(-2\pi f x).$ (۳)

با محاسبه تبدیل فوریه نسبت به
$$x$$
 خواهیم داشت:
 $\hat{I}(f_x, y) = \hat{a}(f_x, y) + \hat{c}(f_x, y) \,\delta(f_x - f) + c^{**}(f_x, y) \,\delta(f_x + f)$ ، (۴)
که f_x ، مختصات بسامد فضایی در فضای بسامدهاست. جمله

اول سمت راست معادله مربوط به مرتبه صفر پراش و جملات دوم و سوم بهترتیب 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]:

$$\phi(x,y) = Arctan(\frac{Im[c(x,y)]}{Re[c(x,y)]}.$$
 (Δ)

۳- شرح آزمایش و نتایج

۱-۳- چیدمان آزمایش

شکل ۱، طرح کلی چیدمان آزمایش را نمایش میدهد. باریکه نور لیزر هلیوم- نئون (ساخت شرکت پویا فر آزما با توان TmW و طول موج ۶۳۲/۸nm) پس از عبور از یک پخش کننده چرخان (به منظور کنترل همدوسی فضایی)، توسط یک عدسی بهسمت یک باریکهشکن هدایت شده و از طریق آن وارد شیئی میرائو (Nikon, NA=0.3, 10x) میشود. باریکه توسط باریکهشکن شیئی، به دو باریکه مرجع و جسم تقسیم میشود. باریکه مرجع از سطح آینه شیئی بازتاب و باریکه جسم پس از گذر از یک میکروکره (از جنس سیلیکا و با میشود. طرح تداخلی تشکیل شده پس از میکروسکوپی در عدسی شیئی و عدسی تصویرساز برای ثبت و بازسازی، توسط 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 z-y-z استفاده شده است. به این صورت که میکروکره به انتهای یک رشته فیبر چسبیده و انتهای دیگر آن به جابهجاگر متصل است.

۲-۳- آمادهسازی نمونه

به منظور تهیه فیلم نازکی از مواد PTAI خالص و نانوکامپوزیت PTAI/30%TiO2، ابتدا مقدار ۲۰٬۰۰۴ گرم از این مواد، بهطور جداگانه به ۵ میلی لیتر حلال DMF اضافه شد و هرکدام به مدت ۲۰ دقیقه و با توان ۷۰۷ در دستگاه حمام مافوق صوت قرار داده شد تا محلول هایی همگن از این مواد بهدست آید. سپس قطرههای کوچکی از این محلول ها را روی لامهای میکروسکوپ ریخته و اجازه داده شد تا در دمای محیط، حلال به آرامی تبخیر شده و فیلم نازکی از



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

۳-۳- نتایج تجربی

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



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

شکل ۳(الف) تمامنگاشت ثبت شده از فیلم نازک PTAI/30%TiO2 توسط شیئی میرائو 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 می شود و در مرحله بازسازی، فاز بهدست آمده از تمامنگاشت مرجع از فاز حاصل از تمامنگاشت جسم به صورت عددی کم می شود. با انجام این کار، اثرات مزاحم در قطعات اپتیکی روی تصویر بازسازی شده از بین می رود. 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 شدهاست. شکل ۳(ه) و (و) بهترتیب نمایه سهبعدی حاصل از بازسازی

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



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 فوریه (ب)، ه) 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 اندازه گیری زبری سطحی مواد استفاده میشود. جذر میانگین مربع (Root Mean Square) از رایج ترین این پارامترهاست. در این پژوهش از نواحی مختلف دو سطح TAI خالص و سطح نانو کامپوزیت 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 به عنوان 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



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 دیجیتالی میرائو و میکروکره برای بررسی زبری سطح نانوکامپوزیتها معرفی شد. با اندازه گیری و مقایسه نمایه سهبعدی سطح و همچنین نمودارهای توزیع و فراوانی مقادیر جذر میانگین مربع برای

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 نمایه سنج استایلوس از دقت بالاتری برای شناسایی نانوکامپوزیتها برخوردارند، اما با توجه به مزایای قابل توجه روش ارایه شده مانند غیر مخرب بودن، سرعت اندازه گیری بالا، میدان دید وسیع و قدرت تفکیک قابل قبول برای دسته بزرگی میدان دید وسیع و قدرت تفکیک قابل قبول برای دسته بزرگی از کاربردها، این روش به عنوان جای گزینی مناسب برای روش های گران قیمت میکروسکوپهای روبشی و نمایه سنج استایلوس پیشنهاد می شود.

۵- مراجع

 [1] کریمزاده، فتحالله؛ قاسمعلی، احسان؛ سالمیزاده، سامان؛ «انومواد؛ خواص، تولید و کاربرد»؛ جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.

[7] باشگاه نانو؛ «مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو»؛ کوچک آموز، 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)
- [٩] عباسیان، وحید؛ آخته، مصطفی؛ احدیاخلاقی، احسان؛ مرادی، علیرضا،

«افزایش توان تفکیک عرضی در میکروسکوپی تمامنگاری دیجیتالی میرائو»،

کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، سال ۲۲، شماره ۸، صفحه ۵۵۶ تا ۵۵۹. ۱۳۹۴.

[۱۰] عباسیان، وحید؛ گنجخانی، یاسمن؛ احدی اخلاقی، احسان؛ اولین چهارسوقی، محمد؛ مرادی، علیرضا، «تصویر برداری سه بعدی گلبول قرمز خون با تمام نگاری دیجیتالی میرائو بهبود یافته »، کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۵، صفحه ۵۶۹ تا ۵۶۲ ۱۳۹۵.