

PMMA/CB and PMMA/MWCNTs Nanocomposites: Assessments through Optical Behavior

Narges Alizadeh¹, Mahdi Safi^{1*}, and Ali Akbar Yousefi²

1. Department of Color Physics, Institute for Color Science and Technology,

P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 28 May 2011, accepted 5 September 2012

ABSTRACT

Most recent studies on polymer nanocomposites containing carbon nanotubes include mechanical, rheological, thermal and electrical properties. Optical properties of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes are not very clear. Accordingly, in the present work, the optical properties of these nanocomposites are studied in the visible region of electromagnetic spectrum. To do that, PMMA nanocomposites including different percentages of carbon nanotubes (CNTs) and carbon black are prepared by applying melt mixing method. To characterize the optical properties, the spectral reflectance values of the prepared samples are measured by a reflectance spectrophotometer with d/8 geometry in the visible region from 400-700 nm. The color parametric values a^* , b^* and L^* of the samples are calculated in CIELAB color space under a simulator of the day light i.e., D65 and the observer 1964(10°). For all forms of samples, i.e. powder and different prepared nanocomposites, the blackness index, proposed by Westland and et al., is calculated. For the latter, the transmission electronic microscope (TEM) images are obtained, also. As a result, with increasing the nanotube content up to 0.5 %wt, the spectral reflectance factors decreases down to 7% and the blackness content of the samples increases. In addition, the results show in comparison with carbon black, the samples containing carbon nanotubes represent a better blackness index. The TEM images show that for specific carbon nanotube content, the spreading CNT by melt mixing method is better than solution method. It seems that CNT can replace carbon black by its more efficient distribution by an appropriate method such as melt mixing.

Keywords:

multi-walled carbon
nanotubes,
optical properties,
nanocomposite,
poly(methyl methacrylate),
blackness index

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mahdisafi@icrc.ac.ir

ارزیابی خواص نوری نانوکامپوزیت‌های پلی متیل متاکریلات - MWCNTs و پلی متیل متاکریلات - دوده

نرگس علیزاده^۱، مهدی صفی^{۱*}، علی اکبریوسفی^۲

۱- تهران، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، گروه فیزیک رنگ، صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵-۱۱۵

دریافت: ۹۰/۳/۷، پذیرش: ۹۱/۶/۱۵

چکیده

مطالعات انجام شده روی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی بیشتر در زمینه خواص مکانیکی، رئولوژیکی، گرمایی و الکتریکی است. خواص نوری نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی خیلی روشن نیست. از این رو، در کار حاضر خواص نوری این نانوکامپوزیت‌ها در ناحیه مرئی مطالعه و بررسی شده است. برای انجام این کار، با استفاده از روش اختلاط مذاب، نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات حاوی ترکیب درصدهای مختلف نانولوله‌های کربنی و دوده تهیه شد. برای بررسی خواص نوری نمونه‌های تهیه شده، طیف انعکاسی نمونه‌ها به کمک طیف‌نورسنج انعکاسی با هندسه اندازه‌گیری $d/8$ در محدوده مرئی با طول موج بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ nm اندازه‌گیری شد. مقادیر پارامترهای رنگی a^* ، b^* و L^* هر یک از نمونه‌ها در فضای رنگ CIELAB تحت روشنایی شبیه‌ساز نور روز یعنی D65 و مشاهده‌کننده 2° (۱۰°) محاسبه شد. شاخص سیاهی مطابق معادله پیشنهادی Westland و همکاران برای هر یک از نمونه‌ها در حالت پودر و نیز نانوکامپوزیت‌های مختلف تهیه شده، محاسبه شد. طبق نتایج به دست آمده از آزمون‌های مختلف، با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی تا ۰/۵ درصد وزنی، مقدار سیاهی نمونه‌ها افزایش نشان داد. همچنین مشاهده شد، نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی در تمام ترکیب درصدهای موجود نسبت به نمونه‌های حاوی دوده، سیاهی بهتری را نشان می‌دهند. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز پراکنش مناسب با استفاده از روش اختلاط مذاب را نسبت به روش در محلول در یک ترکیب درصد خاص نشان داد. به نظر می‌رسد، در حالت پراکنش بهتر نانولوله‌های کربنی مانند استفاده از روش اختلاط مذاب، این نانومواد می‌توانند به عنوان جایگزین مناسبی برای دوده معرفی شوند.

واژه‌های کلیدی

نانولوله‌های کربنی چنددیواره، خواص نوری، نانوکامپوزیت، پلی متیل متاکریلات، شاخص سیاهی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mahdisafi@icrc.ac.ir

مقدمه

پس از سال ۱۹۹۴ که Ajayan و همکاران برای اولین بار نانولوله‌های کربنی چنددیواره را به عنوان مواد پرکننده در ماتریس پلیمری معرفی کردند، پژوهش‌های بسیاری روی ساخت، بهبود، مدل‌سازی و شناسایی چنین ساختارهایی متمرکز شده است [۴-۱]. نانولوله‌ها صفحه‌های گرافیتی لوله شده‌ای هستند که استوانه‌های هم‌مرکز بلندی را شکل می‌دهند. خواص نانولوله‌ها به ساختار، شکل شناسی، قطر و طول نانولوله‌ها وابسته است [۳]. با توجه به خواص بالقوه و متعدد نانولوله‌های کربنی، پژوهش‌هایی برای افزایش کارایی این مواد در دست بررسی است. از جمله موارد قابل توجه در استفاده از این مواد، دستیابی به پراکنشی مناسب و جهت‌گیری خاص نانولوله‌ها در ماتریس مدنظر است [۷-۵].

عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی (اصلاح شیمیایی یا فیزیکی سطح نانولوله‌ها به عنوان مثال اتصال مولکول‌های خاص یا گروه‌های عاملی) از مهم‌ترین موضوعات در زمینه غلبه بر پراکنش ضعیف این مواد در حلال‌های مختلف است. نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به علت حساسیت زیاد به برهم‌کنش‌های زیست‌محیطی و شیمیایی، برای کاربردهای شیمیایی و زیستی بسیار مناسب‌اند [۸]. در حال حاضر نانولوله‌های کربنی از روش‌های مختلفی تهیه می‌شوند. در تمام این روش‌ها تلاش می‌شود، نانولوله‌هایی با خلوص زیادت‌تر، مقدار بیشتر، هزینه کمتر و یکنواختی مطلوب‌تر تهیه شود. رایج‌ترین روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی عبارت از رسوب‌دهی بخار شیمیایی (chemical vapor deposition, CVD)، روش تخلیه قوس الکتریکی و فداشوندگی لیزر است. هم‌اکنون تمام این روش‌ها در حال پیشرفت‌اند. هر روش مزایا و معایبی در زمینه کیفیت و نوع نانولوله‌های سنتز شده دارد [۱۲-۹].

خواص مکانیکی بسیار مطلوب نانولوله‌های کربنی حوزه‌های کاربردی زیادی را برای این ترکیبات به عنوان پرکننده بسیار قوی، سبک‌وزن و بسیار کشسان در کامپوزیت‌ها فراهم می‌آورد [۱۳]. گزارش‌های مختلفی درباره رفتار نوری نانولوله‌های کربنی ارائه شده است که در آنها استفاده از نانولوله‌ها به عنوان جاذب فرابنفش [۱۴، ۱۵]، سیاه ایده‌آل [۱۶] و جاذب امواج زیرقرمز نزدیک [۱۷] مطرح شده است.

طبق پژوهش‌های انجام شده به نظر می‌رسد، با به‌کارگیری این نانومواد لوله‌ای شکل نسبت به سایر رنگدانه‌ها یا پرکننده‌های سیاه رنگ، فام سیاه بهتری حاصل شود. همچنین در ناحیه زیرقرمز انتظار می‌رود، به واسطه به‌کارگیری این مواد و گیرافتادن نور تابیده، انعکاس کمی رخ دهد. در یکی از پژوهش‌های انجام شده روی خواص نوری

نانولوله‌های کربنی، Yang و همکاران توانستند با رشد دادن جنگلی از نانولوله‌های کربنی به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی به همراه پلاسمای افزوده در همان مرحله سنتز نانولوله‌های کربنی، فیلمی تهیه کنند که به دلیل ساختار خاص جنگل‌گونه، مقدار جذب در آن به کمترین حد ممکن برسد که تاکنون حاصل شده است [۱۶]. از دیگر کارهای انجام شده روی خواص نوری نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری، استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره در محلول پلی‌یورتان است که روی الیاف کتان پوشش‌دهی شده است. طی بررسی‌های انجام شده روی این الیاف در ناحیه فرابنفش مشخص شد، تنها با وارد کردن ۰/۲۵ درصد از نانولوله‌های کربنی به ماتریس پلی‌یورتان، خواص حفاظتی الیاف مدنظر در برابر تابش فرابنفش ۱۲ برابر حالت بدون پوشش و ۱/۵ برابر الیاف دارای پوشش پلی‌یورتان خالص می‌شود. طبق مشاهدات پژوهش مزبور، چنین روندی به ساختار خاص نانولوله‌های کربنی برمی‌گردد و اینکه در اثر برخورد نور به دیواره‌های این نانولوله‌ها یا ورود به ساختار استوانه‌ای شکل آنها پدیده حذف نور رخ می‌دهد. در نتیجه، سهم جذب افزایش و در پی آن سهم انعکاس کاهش می‌یابد [۱۴].

بررسی‌های انجام شده روی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی بیشتر در زمینه خواص مکانیکی، رئولوژیکی، گرمایی و الکتریکی بوده است و کمتر موردی یافت می‌شود که خواص نوری نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی بررسی شده باشد. از این رو، در پژوهش حاضر سعی شده است تا خواص نوری این نانوکامپوزیت‌ها در ناحیه مرئی با اندازه‌گیری طیف انعکاسی، محاسبه پارامترهای رنگی و تعیین شاخص سیاهی مطالعه و بررسی شود. همچنین، نتایج نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی و دوده در دو حالت پودر و قرص‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت‌های حاصل از روش اختلاط مذاب مقایسه شده است.

تجربی

مواد

پلی‌متیل متاکریلات استفاده شده ساخت شرکت چند ملیتی Arkema با نام تجاری Plexiglas HFI-10-101 برای مصارف اپتیکی است. از نانولوله‌های کربنی چنددیواره نوع PL-MCNP محصول شرکت Nanostar آلمان و دوده نوع Printex V محصول شرکت Degussa استفاده شد.

روش‌ها و دستگاه‌ها

برای تعیین دقت نتایج اندازه‌گیری مقادیر انعکاس طیفی کاشی استاندارد و کالیبره شده سیاه BCRA، ۱۰ مرتبه اندازه‌گیری شد. اختلاف در مقادیر پارامترهای رنگی در فضای رنگی CIELAB، در جدول ۱ گزارش شده است. خطای کل اندازه‌گیری از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\Delta E^*_{ab} = 2 \cdot \sqrt{V_{11} + V_{22} + V_{33}} \quad (1)$$

کمیت‌های این معادله، واریانس هر یک از پارامترهای جدول ۱ است که به کمک معادله‌های (۲) تا (۴) به دست می‌آیند:

$$\text{var}(\Delta L^*) = V_{11} = \frac{1}{10} \sum (\Delta L_i^* - \Delta L^*)^2 \quad (2)$$

$$\text{var}(\Delta a^*) = V_{22} = \frac{1}{10} \sum (\Delta a_i^* - \Delta a^*)^2 \quad (3)$$

$$\text{var}(\Delta b^*) = V_{33} = \frac{1}{10} \sum (\Delta b_i^* - \Delta b^*)^2 \quad (4)$$

در نهایت مقدار خطای رنگی اندازه‌گیری‌ها برابر ۰/۰۱۵ به دست آمد. این مقدار از حد تغییرات نمونه‌های سیاه استفاده شده در این طرح خیلی کمتر بود.

در این پژوهش، نمونه‌ها به روش اختلاط مذاب شامل پلی‌متیل متاکریلات حاوی ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد نانولوله‌های کربنی و دوده با استفاده از مخلوط‌کن داخلی Brabender تهیه شدند، در حالی که در ابتدای تهیه نمونه‌ها از روش اختلاط در محلول نیز استفاده شد. طی بررسی‌های اولیه مشخص شد، نمونه‌های حاصل از روش در محلول قابلیت آزمون شدن را ندارند. جزئیات این بررسی‌ها در بخش نتایج و بحث آمده است.

برای بررسی خواص رنگی نمونه‌های تهیه شده به شکل قرص از دستگاه طیف‌نورسنج انعکاسی مدل Color-Eye 7000A ساخت GretagMacbeth استفاده شد. برای اندازه‌گیری خواص نمونه‌های پودری که نیاز به سلول خاصی داشتند تا به طور کاملاً فشرده شده در آن قرار گیرند، از طیف‌نورسنج قابل حمل X-Rite مدل SP64 ساخت کشور آمریکا با اندازه روزنه ۴ mm در حالت حفظ جزء آینه‌ای (included) استفاده شد. اندازه‌گیری‌های انعکاسی در محدوده طیفی ۷۰۰-۴۰۰ nm با فواصل ۱۰ nm انجام شد. مقادیر پارامترهای رنگی در فضای رنگ CIELAB* a*b* تحت استاندارد روشنایی D65 و مشاهده کننده ۱۹۶۴ (۱۰°) محاسبه شدند. برای اندازه‌گیری مقدار شاخص سیاهی، معادله بهینه به دست آمده توسط Westland و همکاران استفاده شد [۱۸].

نتایج و بحث

تحلیل خطای اندازه‌گیری

طیف‌سنجی انعکاسی

برای بررسی رفتار طیفی، ابتدا مقادیر انعکاس نمونه‌های دوده و نانولوله‌های کربنی چنددیواره در شکل ساده پودر اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری نمونه‌های پودری همان‌طور که ذکر شد، از سلول‌های مخصوصی استفاده شد که در آن پودر به حالت کاملاً فشرده انباشته می‌شود، طوری که هوا در میان آن نباشد. با توجه به بررسی‌های مختلفی که تاکنون روی نانولوله‌های کربنی انجام شده است، اغلب خواص منحصر به فرد این ترکیبات در حالت قرارگیری

نمونه‌های استفاده شده در این پژوهش سیاه بودند. مقادیر انعکاس طیفی نمونه‌های سیاه کم است (۵-۱۵٪). بازه اثرگذاری و تغییرات هر نوع اصلاح شیمیایی و فیزیکی بر مقادیر انعکاس طیفی نمونه‌های سیاه در حد بسیار کم است. با این حال به نظر می‌رسد، حتی تغییر و کاهش در حدود ۱٪ هم در مقادیر انعکاس طیفی نمونه‌ها، در درک سیاهی مطلوب‌تر نیز اصلاح کارآمدی باشد. برای تعیین خطای دستگاه اندازه‌گیری به‌ویژه در نمونه‌های سیاه، طبق استاندارد E2214-08 درباره بررسی و تعیین کارایی تجهیزات رنگ‌سنجی، به شرح زیر عمل شد:

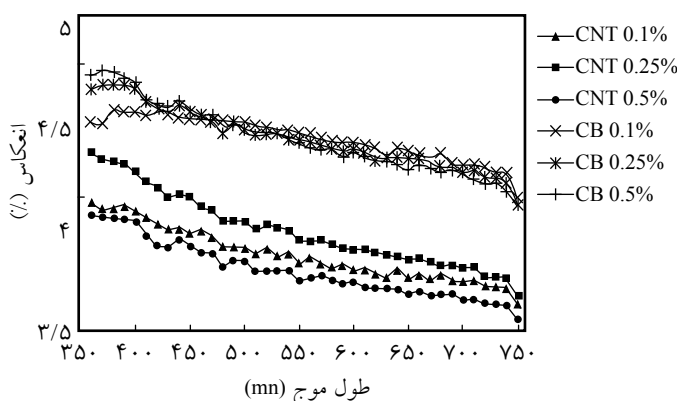
جدول ۱- اختلاف در مقادیر پارامترهای رنگی کاشی استاندارد سیاه BCRA برای بررسی دقت اندازه‌گیری‌ها.

مرتبه اندازه‌گیری	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	متوسط ۱۰ اندازه‌گیری
ΔL^*	-۱/۲۶	-۱/۲۵	-۱/۲۷	-۱/۲۶	-۱/۲۷	-۱/۲۶	-۱/۲۶	-۱/۲۷	-۱/۲۷	-۱/۲۶	-۱/۲۶۷
Δa^*	-۰/۱۰	-۰/۱۷	-۰/۰۵	-۰/۱۱	-۰/۱۱	-۰/۰۹	-۰/۱۱	-۰/۰۹	-۰/۰۶	-۰/۱۰	-۰/۱۰۳
Δb^*	۰/۷۴	۰/۸۰	۰/۷۲	۰/۷۴	۰/۷۲	۰/۷۶	۰/۷۲	۰/۷۳	۰/۷۴	۰/۷۵	۰/۷۴۷

نانوکامپوزیتی نسبت به پودر برای هر دو ماده، مقادیر به دست آمده برای نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی کمتر از کامپوزیت‌های حاوی دوده است. با توجه به سیاه‌بودن نمونه‌ها، این مقدار اختلاف می‌تواند در دست‌یابی به یک سایه‌رنگ سیاه مناسب مورد توجه باشد. از نتایج قابل ذکر این است که در صورت اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی و همچنین جهت‌گیری این نانولوله‌ها در ماتریس پلیمری، سیاه به مراتب مطلوب‌تری حاصل می‌شود. جایگزینی نانولوله‌های کربنی در مواردی آسان‌تر می‌شود که این پارامتر حائز اهمیت است. ذرات نانولوله‌های کربنی کروی نیستند، بلکه دارای ابعاد و شکل مشخصی هستند که مطمئناً جهت‌گیری آنها روی خواص مختلف اثرگذار است، این تفاوت تا حدودی در انتقال اطلاعات از محلول به نانوکامپوزیت مشاهده شد. به عبارت دیگر، جهت چرخش محور همزن داخلی در عملیات اختلاط مذاب قطعاً مؤثر است. تصاویر به دست آمده از آزمون میکروسکوپی الکترونی عبوری در شکل ۳ نشان می‌دهد، در ترکیب درصد مشابه (۱/۰ درصد وزنی)، روش اختلاط مذاب روش مناسب‌تری برای غلبه بر تمایل نانولوله‌های کربنی به کلوخه‌شدن است [۱۹،۲۰] و در مقایسه با روش در محلول به‌طور قابل توجهی پراکنش را بهبود می‌بخشد.

رنگ‌سنجی

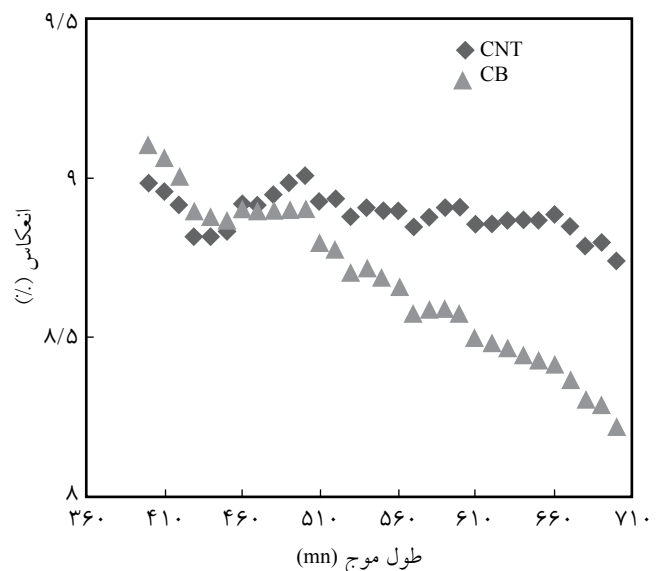
برای بررسی رنگ‌سنجی نمونه‌های مختلف و مقایسه آنها با یکدیگر مقادیر پارامترهای رنگی (a^* ، b^* و L^*) نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات حاوی درصد‌های مختلف از نانولوله‌های کربنی و دوده محاسبه شد. مقادیر این پارامترها و اختلاف رنگ دو نمونه حاوی دوده و نانولوله کربنی در هر ترکیب درصد یکسان در جدول ۲



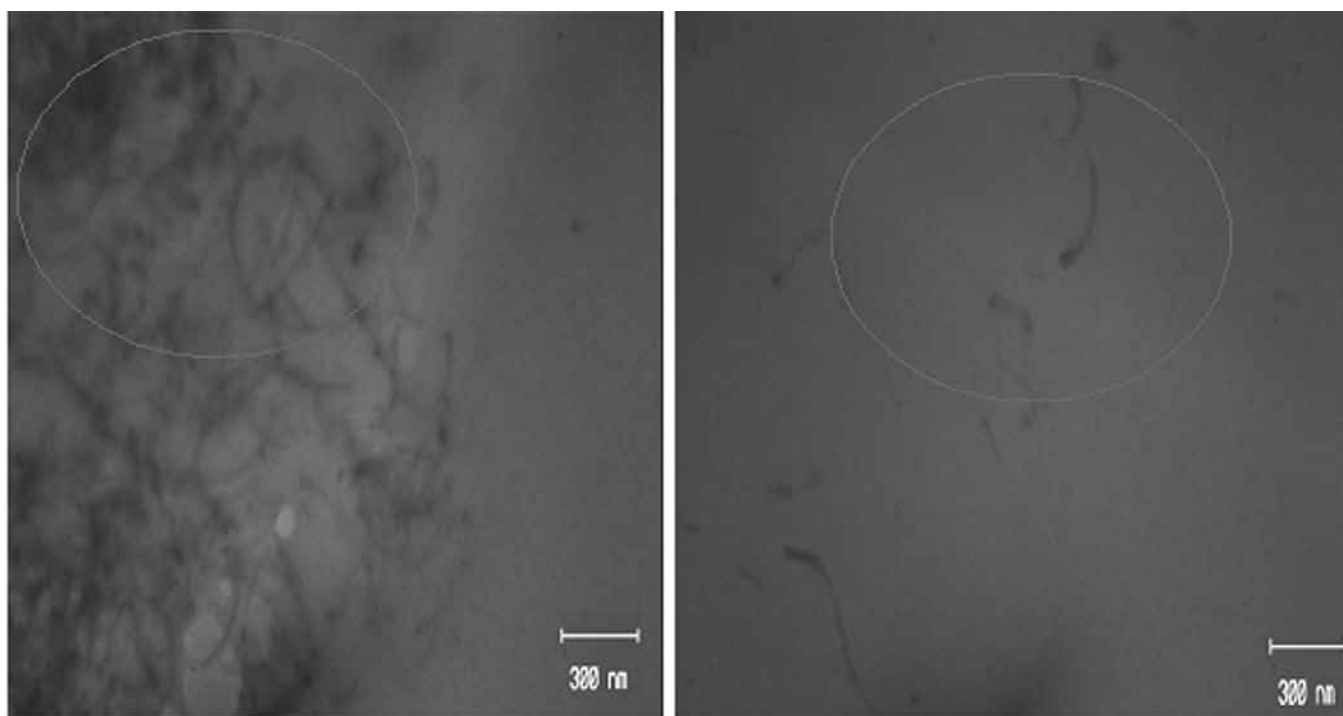
شکل ۲- طیف انعکاسی نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات حاوی ترکیب درصد‌های مختلفی از نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت‌های حاوی دوده در ناحیه مرئی.

در بستری جداگانه بروز می‌کند. در اینجا برای تأیید صحت نتایج، اندازه‌گیری‌ها روی نمونه به حالت پودر هم انجام شد تا در صورت لزوم با نانوکامپوزیت تهیه‌شده از این نانولوله‌ها مقایسه شود. نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق منحنی‌های به دست آمده در این شکل، به استثنای بازه ۴۵۰-۴۰۰ nm، در سایر طول موج‌های طیف مرئی، مقدار انعکاس نانولوله‌های کربنی بیشتر از مقادیر مربوط به دوده قرار گرفته است. چنین رفتاری به ساختار فیزیکی و منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی مرتبط است. از سوی دیگر، این مواد در شرایط ویژه از لحاظ جهت‌گیری و ورود به ماتریس ویژگی‌های خود را بروز می‌دهند و در حالت پودر نمی‌توان انتظار رفتار انعکاسی معینی داشت [۵]. در عین حال که هر دو ماده از نظر ساختار شیمیایی کربنی هستند، ولی به واسطه ساختار فیزیکی متفاوت به نظر می‌رسد، رفتارهای نوری نسبتاً متفاوتی داشته باشند. میانگین مقادیر انعکاس این دو ماده در حالت پودری بین ۸-۹ درصد قرار دارد و در بهترین حالت، انعکاس در طول موج حدود ۷۱۰ nm به نزدیک ۸ درصد برای دوده می‌رسد.

پس از به‌کارگیری نانولوله‌های کربنی و دوده در ماتریس پلیمری به روش اختلاط مذاب مجدداً این آزمون انجام شد. نمونه‌ها به شکل قرص‌هایی با ضخامت‌های یکسان ۲ mm تهیه شدند. نمودار انعکاس در ناحیه مرئی برای تمام ترکیب درصد‌های موجود از دو ماده در ماتریس PMMA در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲، علاوه بر کاهش ۵-۴ درصد مقدار انعکاس نمونه‌های



شکل ۱- طیف انعکاسی نانولوله‌های کربنی و دوده به حالت پودر در ناحیه مرئی.



(الف)

(ب)

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی به دست آمده از: (الف) اختلاط مذاب و (ب) روش در محلول.

می‌کنند. در نتیجه پدیده اتلاف نور اتفاق می‌افتد. بدین ترتیب، سیاهی به‌طور غیرمستقیم افزایش می‌یابد. مقادیر اختلاف رنگ محاسبه شده نیز نشان می‌دهد، با افزایش مقدار ترکیب درصد نانولوله‌های کربنی و دوده از ۰/۰۱ به ۰/۰۵، مقدار ۱/۹ به ۲/۰۷ تغییر می‌یابد.

شاخص سیاهی

Westland و همکاران شاخصی با عنوان شاخص سیاهی (Blackness Index, BI) معرفی کرده‌اند (معادله ۵) که مطابق آن مقدار سیاهی یک سایه‌رنگ سیاه از داده‌های رنگ‌سنجی آن مانند پارامترهای رنگی قابل محاسبه است [۱۸]. مبنای تعریف این شاخص، استاندارد سفیدی CIE بوده است:

گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد، مقادیر روشنایی مربوط به نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی حدود ۲ واحد از نمونه‌های حاوی دوده کمتر است.

مقدار روشنایی نانوکامپوزیت‌های حاوی مواد پرکننده نسبت به پلیمر خالص با روشنایی ۹۰ به بالا، حدود ۰/۲۵ برابر می‌شود که با وجود این ترکیب درصدهای بسیار کم، کاهش قابل قبولی دارد. روند کاهش روشنایی با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی و دوده مرتبط است، به طوری که با افزایش مقدار این پرکننده‌ها، مقدار روشنایی به عنوان معیاری از سیاهی کاهش می‌یابد. دلیل بروز چنین رفتاری، وجود این نانوذرات در لابه‌لای زنجیرهای پلیمری است که موجب گیرافتادن نور می‌شود و به عنوان مانعی در مسیر حرکت نور عمل

جدول ۲- مقادیر محرک‌های سه‌گانه نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات حاوی درصدهای مختلف از نانولوله‌های کربنی و دوده.

نمونه	نانوکامپوزیت پلی‌متیل متاکریلات	L*	a*	b*	ΔE^*
۱	حاوی ۰/۱ درصد نانولوله‌های کربنی (PMMA+CNT 0.1%)	۲۳/۱۲	-۰/۰۹	-۰/۷	۰
۲	حاوی ۰/۵ درصد نانولوله‌های کربنی (PMMA+CNT 0.5%)	۲۲/۸۷	-۰/۰۷	-۰/۶۹	۰
۳	حاوی ۰/۱ درصد دوده (PMMA+CB 0.1%)	۲۵/۰۵	-۰/۲۱	-۰/۴۰	۱/۹۵ (اختلاف نمونه ۱ و ۳)
۴	حاوی ۰/۵ درصد دوده (PMMA+CB 0.5%)	۲۴/۹۴	-۰/۱۶	-۰/۷۸	۲/۰۷ (اختلاف نمونه ۲ و ۴)

نانولوله‌های کربنی و در درون آنها وجود دارد. انتظار می‌رود، با تغییر حالت از پودر به نانوکامپوزیت حداقل انعکاس سطحی ازدیاد پیدا کند و طبق آن روشنایی افزایش و سیاهی کاهش یابد. اما، نتایج جدول ۳ روند متفاوت و معکوسی را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد، علت بروز چنین رفتاری ماهیت میله‌ای (لوله‌ای شکل) نانولوله‌های کربنی باشد که به واسطه برهم‌کنش‌های متوالی نور در نانولوله‌های کربنی و حذف بخش‌هایی از آن در هر مرحله رخ می‌دهد. به نظر می‌رسد، با توجه به محدودتر بودن آزادی عمل نانولوله‌های کربنی در بستر پلیمری نسبت به حالت پودر جهت‌گیری این ذرات، پدیده گفته شده را تشدید می‌کند. در تمام ترکیب درصد‌های موجود، شاخص سیاهی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی بیشتر از نمونه‌های حاوی دوده بود.

همان‌طور که انتظار می‌رفت، نمونه حاوی ۰/۵٪ نانولوله‌های کربنی چنددیواره بیشترین مقدار شاخص سیاهی را دارد. پس از ورود نانولوله‌های کربنی به درون بستر پلیمر پارامترهای مهم دیگری نیز اهمیت می‌یابند که از جمله آنها پراکنش مناسب و جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی هستند. در اینجا با استفاده از روش اختلاط مذاب پراکنش تقریباً مناسبی حاصل شد، ولی اقداماتی از قبیل اعمال میدان الکتریکی یا مغناطیسی برای بهبود جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در بستر پلیمری انجام نشد. به نظر می‌رسد با بهبود این پارامتر، رسیدن به یک سیاه ایده‌آل محقق شود.

Mizuno و همکاران با استفاده از روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی و بستری از سیلیکون در دمای ۷۵۰°C و به کارگیری اتیلن به عنوان منبع کربن، جنگلی از نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره را به شکل عمودی جهت‌یافته، سنتز کردند. آنها در بررسی رفتار انعکاسی مشاهده کردند، در محدوده گسترده‌ای از طیف الکترومغناطیس، انعکاس به حدود ۰/۱ تا ۰/۲ درصد می‌رسد [۲۱] که چنین مقادیری نشان‌دهنده رسیدن به جسم سیاه واقعی است. زیرا هرچه مقادیر انعکاس به صفر نزدیک‌تر شود، سیاه واقعی دست‌یافتنی‌تر می‌شود. اینکه نانولوله‌های

جدول ۴- محاسبه شاخص سیاهی نمونه‌های کامپوزیت پلی‌متیل متاکریلات حاوی نانولوله‌های کربنی و دوده.

شاخص سیاهی	نمونه
۲/۶۸۴۵	PMMA/CNT 0.1%
۲/۷۵۰۱	PMMA/CNT 0.5%
۲/۱۸۴۳	PMMA/CB 0.1%
۲/۲۱۴۸	PMMA/CB 0.5%

$$BI = 8.6542 - 0.2583 L^* - 0.0052 a^{*2} + 0.0045 b^{*2} \quad (5)$$

با توجه به داده‌های رنگ‌سنجی بحث‌شده در بخش قبلی، شاخص سیاهی برای هریک از نمونه‌ها در حالت پودر و نانوکامپوزیت‌های مختلف تهیه‌شده محاسبه شده که نتایج در جدول‌های ۳ و ۴ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، در حالت پودر تفاوت محسوسی بین سیاهی به‌دست آمده برای دوده و نانولوله‌های کربنی وجود ندارد. اعداد گزارش شده در جدول ۳ به شکل نرمال‌شده نسبت به مقدار نمونه دوده گزارش شده است. دقت در این اعداد نشان می‌دهد، دوده در حالت پودر سیاه‌تر از نانولوله‌های کربنی به نظر می‌رسد. این نتیجه با نتایج آزمون طیف‌نورسنجی نیز مطابقت دارد که نشان داد برای حالت پودر تقریباً در تمام طول موج‌ها مقادیر انعکاس دوده کمتر از نانولوله‌های کربنی است.

همان‌طور که در بخش بررسی طیف‌های انعکاسی بیان شد، نانولوله‌های کربنی به دلیل درهم‌گیری در حالت پودر امکان حبس نور ندارند که این موضوع دلیل انعکاس کم از آنها در حالت نانوکامپوزیتی است. در نتیجه دوده در این حالت از آنها سیاه‌تر به نظر می‌رسد. براساس داده‌های به‌دست آمده برای شاخص سیاهی نانوکامپوزیت‌ها، با افزایش مقادیر مواد مصرفی مورد بحث مقدار سیاهی افزایش یافته است. این افزایش نشان می‌دهد، ورود نانولوله‌های کربنی به بستر پلیمری خواص مدنظر را در این نانومواد لوله‌ای به دست می‌دهد. به عبارت دیگر، حتی قرارگیری تصادفی نانولوله‌های کربنی در پلی‌متیل متاکریلات موجب بروز خواص نوری منحصر به فرد آنها می‌شود، به طوری که عملکرد نانولوله‌ها نسبت به حالت پودر تا اندازه‌ای بهتر می‌شود. در این حالت، این نمونه‌ها به عنوان مرجع سیاهی با دوده قابل رقابت هستند. نتایج نشان می‌دهد، شاخص سیاهی تمام نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی به مقدار بسیار کمی از نمونه‌های حاوی دوده بیشتر است.

با توجه به نتایج جدول ۳، درباره علت بروز چنین رفتاری می‌توان گفت، در حالت پودر اثر سطحی برهم‌کنش نور مشاهده می‌شود و بستر حاکم هواست. اما، در بستر پلیمری امکان حبس نور در میان

جدول ۳ - محاسبه شاخص سیاهی نرمال‌شده پودرهای نانولوله‌های کربنی و دوده.

نمونه	شاخص سیاهی نرمال‌شده
CNT	۰/۹۴
CB	۱

متفاوتی از آنها می‌شود. بخشی از خواص منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی با ساختار استوانه‌ای با ورود آنها به ماتریس پلی‌متیل متاکریلات، آشکار می‌شود. در ناحیه مرئی در مقایسه با دوده که از پرکننده‌های سیاه رایج است، سیاه مطلوب‌تری را به دست می‌دهند. بروز عملکرد نانولوله‌های کربنی در اثر عوامل مختلفی مانند پراکنش مناسب و جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری است. در این پژوهش پراکنش نسبتاً مناسبی با استفاده از روش اختلاط مذاب حاصل شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نیز پراکنش مناسب‌تری با استفاده از روش اختلاط مذاب نسبت به روش در محلول را در یک ترکیب درصد خاص نشان داد. با افزایش مقادیر نانولوله‌های کربنی در نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات - نانولوله‌های کربنی مقادیر انعکاس کاهش چشمگیری یافت. در سراسر ناحیه مرئی، مقدار انعکاس برای نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی نسبت به نمونه‌های حاوی دوده کمتر است که کم بودن مقدار انعکاس به‌طور غیرمستقیم نشانه زیاد بودن مقدار جذب و سیاه‌تر بودن نمونه‌هاست. تمام این موارد نشان‌دهنده عملکرد نسبتاً بهتر نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی در این ناحیه است. محاسبه مقادیر شاخص سیاهی نیز نشان داد، مقدار سیاهی نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی با انعکاس کمتر از ۴٪ از نمونه‌های حاوی دوده بیشتر است.

کربنی بتوانند مانند جسم سیاه واقعی عمل کنند، رفتار ذاتی آنها نیست بلکه تحت تأثیر آرایش آنها در بستری است که در آن قرار می‌گیرند. در پژوهش Mizuno و همکاران این رفتار برخاسته از ساختار بی‌نظیر جنگل‌گونه‌ای است که از کنارهم قرارگیری نانولوله‌های کربنی به‌طور جهت‌یافته شکل گرفته است. به عبارتی، انعکاس کلی مجموعه انعکاس سطحی و نشرهای درونی است. در پژوهش Mizuno و همکاران، مجموعه این دو کمیت به مقادیر اشاره شده، تقلیل یافته است. به دنبال آن، نوع ماده استفاده شده (نانولوله‌های کربنی) و نحوه قرارگیری آنها طی فرایندی معین، بروز چنین رفتاری را باعث شده است. نانولوله‌های کربنی جاذب قوی نشرهای درونی هستند. از طرفی، نحوه آرایش یافتگی آنها در سطح شرایط کاهش انعکاس سطحی را فراهم می‌کند. همان‌طور که در مرجع مزبور اشاره شده است، با به‌کارگیری صحیح مواد گفته شده امکان دسترسی به مقادیر انعکاس بسیار کم فراهم می‌شود [۲۱].

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد، تفاوت در ساختار فیزیکی نانولوله‌های کربنی و دوده با ماهیت شیمیایی یکسان موجب بروز رفتارهای

مراجع

1. Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C., and Trauth D., Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite, *Science*, **265**, 1212-1214, 1994.
2. Harris P.J.F., Carbon Nanotube Composites, *Int. Mater. Rev.*, **49**, 31-43, 2004.
3. Zeng Q.H., Yu A.B., and Lu G.Q., Multiscale Modelling and Simulation of Polymer Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 191-269, 2008.
4. Moniruzzaman M. and Winey K.I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **39**, 5194-5205, 2006.
5. Wu H.L., Ma C.C. M., Yang Y.T., Kuan H.C., Yang C.C., and Chiang C.L., Morphology, Electrical Resistance, Electromagnetic Interference Shielding and Mechanical Properties of Functionalized MWNT and Poly(urea urethane) Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1096-1105, 2006.
6. Depana D., Tomerb A., and Singha R., Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization-Trends and Future Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 479-515, 2009.
7. Wu T., Cheng E., Lin Y., Chiang M., and Chang G., Preparation and Characterization of Melt-processed Polycarbonate/multiwalled Carbon Nanotube Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1369-1375, 2008.
8. Banerjee S., Kahn M.G.C., and Wong S.S., Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionaliza-

- tion, *Chem. Eur. J.*, **9**, 1899-1908, 2003.
9. Huang Z.P., Carnahan D.L., Rybczynski J., Giersig M., Sennett M., and Wang D.Z., Growth of Large Periodic Arrays of Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 460-462, 2003.
 10. Journet C. and Bernier P., Production of Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, **67**, 1-9, 1998.
 11. Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., de la Chapelle M.L., and Lefrant S., Large-scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-arc Technique, *Nature*, **388**, 756-758, 1997.
 12. Kokai F., Koshio A., Shiraishi M., Matsuta T., Shimoda S., and Ishihara M., Modification of Carbon Nanotubes by Laser Ablation, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 724-728, 2005.
 13. Lau K.T. and Hui D., The Revolutionary Creation of New Advanced Materials-carbon Nanotube Composites, *Composites, Part B*, **33**, 263-277, 2002.
 14. Mondal S. and Hu J.L., A Novel Approach to Excellent UV Protecting Cotton Fabric with Functionalized MWNT Containing Water Vapor Permeable PU Coating, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3370-3376, 2007.
 15. Safi M., Mahmodi Fard M., Rahmani S., and Zarei A., Study of Carbon Nanotubes UV Absorption Ability for Coating Finishing, Nanotech Conference and Exposition; Applications and Industrial Development, Qazvin University, 11-13 May, 2010.
 16. Yang Z., Lijie C., James A.B., Li S., and Ajayan P.M., Experimental Observation of an Extremely Dark Material Made by a Low-Density Nanotube Array, *Nano Lett.*, **8**, 446-451, 2008.
 17. Sun H., Shen X., Cui S., and Xu N., Preparation and Absorption Properties in Near Infrared Wavelength of Carbon Nanotubes/Acrylate Coatings, *Chin. J. Chem. Phys.*, **6**, 784-788, 2007.
 18. Westland S., Cheung T.L.V., and 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.
 19. An L.N., Xu W.X., Rajagopalan S., Wang C.M., Wang H. Fan Y., Zhang L.G., Jiang D.P., Kapat J., Chow L., Guo B.H., Liang J., and Vaidyanathan R., Carbon-nanotube-reinforced Polymer-derived Ceramic Composites, *Adv. Mater.*, **16**, 2036-2040, 2004.
 20. Hirsch A. and Vostrowsky O., Functionalization of Carbon Nanotubes, *Funct. Molecul. Nanostruct.*, **245**, 193-237, 2005.
 21. Mizuno K., Ishii J., Kishid H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D.N., Yumura M., and Hata K., A Black Body Absorber from Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Sci.*, **15**, 6044-6047, 2009.