

ساخت سوسوزن پلاستیک با استفاده از فوتوپلیمریزاسیون با پرتو فرابنفش

لاله یونسی^۱، مهدی صالحی باروق^{۱*}، شروین احمدی^۲، وحید اسماعیلی ثانی^۱ و اسمعیل بیات^۳

^۱گروه مهندسی هسته‌ای - مهندسی پرتوی پزشکی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

^۲پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران.

^۳پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران.

*تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، گروه مهندسی هسته‌ای - مهندسی پرتوی پزشکی، کدپستی: ۱۴۶۹۶-۶۹۱۹۱

پست الکترونیکی: m.s.barough@gmail.com

چکیده

سوسوزن‌های پلاستیک به دلیل مقاوم بودن در برابر تنش‌های مکانیکی و شوک‌های حرارتی و نیز قیمت پایین از پرکاربردترین سوسوزن‌ها می‌باشند. روش‌های رایج پلیمریزاسیون سوسوزن‌های پلاستیک، زمانبر و در ساخت شکل دلخواه دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از روش‌های جدید در ساخت سریع سوسوزن‌های پلاستیک، بسپارش نوری (فوتوپلیمریزاسیون) است. در این پژوهش از رزین UV Cure بر پایه پلیمر PMMA و درصدهای مختلفی از دی‌فنیل‌اکسازول (PPO) به عنوان فلئوئور اولیه و فنیل‌اکسازول‌بنزن (POPOP) به عنوان فلئوئور ثانویه و نیز نفتالن جهت ساخت سوسوزن پلاستیک استفاده شد و درصد بهینه آن‌ها مشخص گردید. فرآیند بسپارش نوری توسط لامپ جیوه 500 Wcm^{-2} انجام گرفت. نمونه‌های ساخته شده با سوسوزن تجاری UPS-89 مقایسه شد. طبق نتایج به دست آمده بهره نوری نمونه‌ها به نسبت سوسوزن تجاری UPS-89 تقریباً یک چهارم بود. هم‌چنین با افزایش درصد PPO و نیز افزودن نفتالن بهره نوری سوسوزن پلاستیک زیاد می‌شود.

کلیدواژه‌گان: سوسوزن پلاستیکی، سوسوزن اولیه، سوسوزن ثانویه، بسپارش نوری، بهره نوری.

۱. مقدمه

سوسوزن‌ها از قدیمی‌ترین آشکارکننده‌های پرتو به‌شمار می‌آیند. طیف گسترده‌ای از مواد سوسوزن در زمینه‌های مختلف پزشکی و صنعتی، برای اهداف علمی در مؤسسات تحقیقاتی در بخش‌هایی همانند تصویربرداری پزشکی، تشخیص پرتوهای یونیزان و طیف‌سنجی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

حفاظت از افراد در برابر انواع تهدیدات همانند تهدیدات هسته‌ای، پرتوشناختی و زیستی یک چالش واقعی به موازات توسعه مداوم علم و فناوری است [۱]. به‌عنوان مثال پرتوهای پراثری می‌تواند سبب ایجاد ضررهای جبران‌ناپذیری برای موجودات زنده شود. همین معضل، شناسایی و اندازه‌گیری این پرتوها را ضروری می‌سازد.

استفاده از آغازگر در ترکیبات به کار رفته باعث ایجاد فرایند پلیمریزاسیون در دماهای پایین تر (حدود 60°C تا 80°C) شده و فرایند طی چندین روز کامل می شود [۶-۸].

سوسوزن های پلاستیکی پس از ساخت نیاز به برشکاری و تراشکاری جهت ساخت به شکل دلخواه دارند و بعد از این مرحله لازم است سطح سوسوزن پرداخت و صیقل داده شود. هر چقدر سوسوزن پلاستیکی بیشتر صیقل داده شود، راندمان جمع آوری نوری بهتری خواهد داشت [۹].

در سال های اخیر برای ساخت سوسوزن های پلاستیکی در زمان کوتاه تر با هر شکل و ویژگی هندسی از امواج فرابنفش در فرایند پلیمره شدن کامپوزیت استفاده شده است [۵، ۱۰]. تحقیقات درخصوص استفاده از چاپگرهای سه بعدی و بسپارش نوری توسط نور فرابنفش برای ساخت سوسوزن پلاستیکی با بازده نوری بالا در حال گسترش است [۱۱].

هر چند استایرین که حاوی ترازهای سه گانه قوی است و به عنوان تکپار (مونومر) در سوسوزن های پلاستیک تجاری مورد استفاده قرار می گیرد، اما در فرایند بسپارش نوری اختلال ایجاد می کند و استفاده از آن با روش پرینتر سه بعدی بسیار دشوار است [۱۱]. به همین دلیل در بسیاری از موارد از تکپارها و رزین های جایگزین استفاده می شود.

یکی از محبوب ترین رزین ها که به دلیل عدم سمیت، سازگاری بیشتری با محیط زیست داشته، رزین UV Cure برمبنای اکریلات است. این نوع رزین ها برپایه پلی استراکریلات، اپوکسی اکریلات، یورتان اکریلات و سیلیکون اکریلات ساخته می شود. هنگامی که مواد فلئوئور با این نوع رزین ها ترکیب شده و کامپوزیت حاصل تحت امواج فرابنفش قرار بگیرند، پس از فرایند پلیمره شدن، سوسوزن پلاستیک ساخته می شود.

سوسوزن های پلاستیک از نوع جامد آلی بوده و از پرکاربردترین سوسوزن ها هستند. مهم ترین مزیت این دسته از سوسوزن ها در مقایسه با نوع مایع آن ها عدم نیاز به ظرف نگهدارنده است. سوسوزن های پلاستیکی دوام بیشتری نسبت به سوسوزن های مایع دارند و می توان آن ها را تقریباً به هر شکلی ساخت [۲]. محبوبیت سوسوزن های پلاستیکی در آشکارسازی و دزیتمتری تابش به دلیل قیمت پایین، عدم شکنندگی، سبک بودن، مقاومت در برابر رطوبت و نزدیکی عدد اتمی مؤثر آن به بافت بدن، افزایش قابل توجهی داشته است. سوسوزن های پلاستیکی، به عنوان سوسوزن های آلی تشکیل شده از یک یا چندین فلئوئور حل شده در یک پایه هیدروکربن شناخته می شوند [۳].

از معمول ترین پایه های پلیمری می توان به پلی استایرن، پلی وینیل تولوئن و پلی متیل متاکریلات اشاره کرد. با برخورد پرتوها به ماده پلیمری، مولکول به مولکول انرژی پرتو منتقل شده تا به مولکولی مانند دی فنیل اکسازول (PPO^1) به عنوان سوسوزن اولیه می رسد. در این حالت نور به وسیله سوسوزن اولیه در ناحیه فرابنفش تولید می شود. از آن جایی که فوتوکاتد اکثر لامپ های PMT^2 به طول موج نور در ناحیه مرئی حساسیت بیشتری دارند، به ماده سوسوزنی دیگری مانند فنیل اکسازول بنزن (POPOP^3) نیاز داریم که سوسوزن ثانویه نامیده شده و نور را از ناحیه فرابنفش به ناحیه نور مرئی انتقال می دهد. نور منتشر شده متعاقباً توسط یک PMT یا فوتودیود به الکترون تبدیل می شود. این الکترون ها تقویت و تپ خروجی حاصل می شود [۴].

به طور معمول، سوسوزن های پلاستیکی با پلیمریزاسیون حرارتی در دمای زیاد (بیش از 100 درجه سانتی گراد) ساخته می شوند و فرایند آماده سازی چندین روز طول می کشد [۵].

¹ 2,5-Diphenyl oxazole

² Photomultiplier tube

³ 1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. ساخت نمونه‌ها

در جدول ۱ آورده شده است. به‌عنوان مثال نحوه آماده‌سازی نمونه سوسوزن پلاستیک شماره ۳ (PLS3) به این صورت انجام گردید که مقدار ۴/۵ گرم PPO، ۰/۰۳ گرم POPOP و ۰/۶ گرم نفتالین در ۵ سانتی‌متر مکعب تری‌متیل بنزن حل شده و سپس ۳۰ گرم از رزین UV Cure به ترکیب حاصل اضافه شد.

ترکیب حاصل در ظروف پلاستیکی شفاف با شکل دلخواه ریخته شده و توسط همزن مکانیکی هم زده شد. برای خارج شدن حباب‌های هوا از دستگاه فراصوت استفاده گردید. به این منظور کامپوزیت حاصل در یک ظرف دربسته قرار داده شد تا رطوبت به داخل آن نفوذ نکند و به مدت ۳۰ دقیقه داخل حمام فراصوت قرار گرفت. سپس نمونه به مدت حدود ۴ ساعت تحت تابش نور فرابنفش نوع C با توان 500 Wcm^{-2} و طول‌موج 253 nm قرار داده شد. پس از اتمام فرایند سخت‌شدن، سطح نمونه‌ها توسط سمباده‌های مختلف از سخت تا نرم، پرداخت و پولیش زده شدند. تصاویر سوسوزن‌های ساخته شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

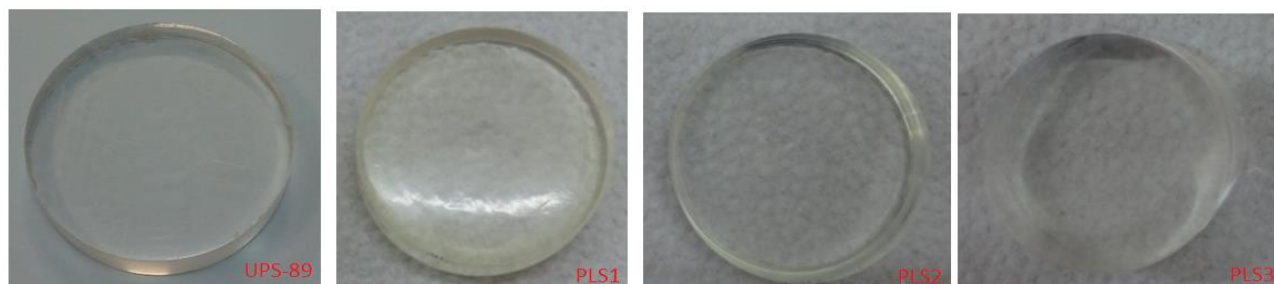
برای ساخت سوسوزن‌ها، رزین UV Cure، دی‌فنیل‌اکسازول (PPO) به‌عنوان فلئوئور اولیه، فنیل‌اکسازول‌بنزن (POPOP) به‌عنوان فلئوئور ثانویه از شرکت سیگما-آلدریج و نفتالین^۱ از شرکت مرک تهیه شدند. فلئوئورهای اولیه و ثانویه در رزین UV Cure تا حدی حل می‌شوند اما وجود حلال‌های آروماتیک و ترکیبات حلقوی، کیفیت سوسوزنی را بهبود داده و انحلال را آسان‌تر می‌کند [۱۲].

لذا مقادیر مختلفی از این فلئوئور در حلال‌های مختلف مانند تولوئن، زایلین و زایلین و تری‌متیل بنزن حل شده و این محلول با رزین UV Cure مخلوط شد. با توجه به نتایج تست‌های انجام شده، حلال تری‌متیل بنزن به‌دلیل بهبود خاصیت سوسوزنی و نیز نقطه اشتعال بالا و کم‌خطر بودن نسبت به دیگر حلال‌ها انتخاب گردید. جهت تعیین روش مناسب برای ساخت سوسوزن و مشخص نمودن درصد بهینه هر یک از فلئوئورها در ماده سوسوزن، روش‌ها و ترکیبات مختلفی مورد بررسی قرار گرفت که سه نمونه ترکیب نهایی

جدول (۱): نوع و درصد مواد به‌کار رفته در هر نمونه.

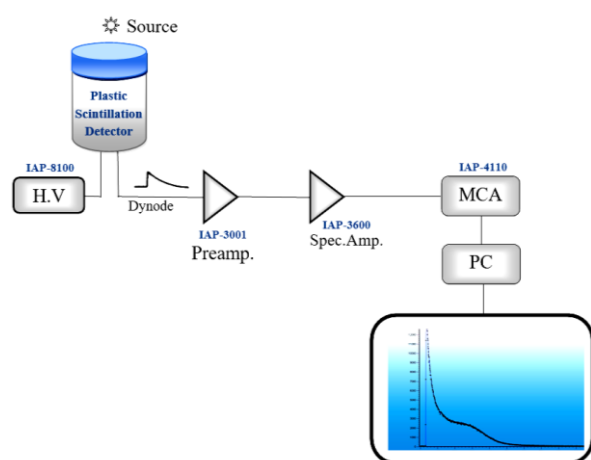
نام نمونه	چگالی (g/cm^3)	ابعاد نمونه‌ها \times ضخامت (cm) قطر (cm)	2,5-Diphenyloxazole (PPO)	1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl) benzene (POPOP)	Naphthalene
PLS 1	۱/۰۴۴	۴/۲×۱/۵	۱۰٪ (۳ گرم)	۰/۱٪	-
PLS 2	۱/۰۷۹	۴/۱×۱/۶	۱۵٪ (۴/۵ گرم)	۰/۱٪	-
PLS 3	۱/۰۷۴	۳/۸×۲/۸	۱۵٪ (۴/۵ گرم)	۰/۱٪	۲٪

^۱ Naphthalene



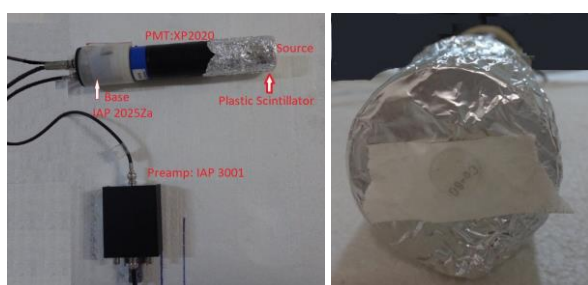
شکل (۱): سه نمونه سوسوزن پلاستیک ساخته شده و یک نمونه تجاری UPS-89.

۲.۲. آزمون سوسوزنی نمونه‌ها



شکل (۲): چیدمان طیف‌نگاری با استفاده از سوسوزن‌های پلاستیک.

در شکل ۳، نمونه پلاستیک مونتاژ شده روی PMT و نحوه قرارگیری چشمه روی سوسوزن نشان داده شده است.



شکل (۳): نمونه سوسوزن مونتاژ شده روی PMT و نحوه قرارگیری

چشمه روی سوسوزن.

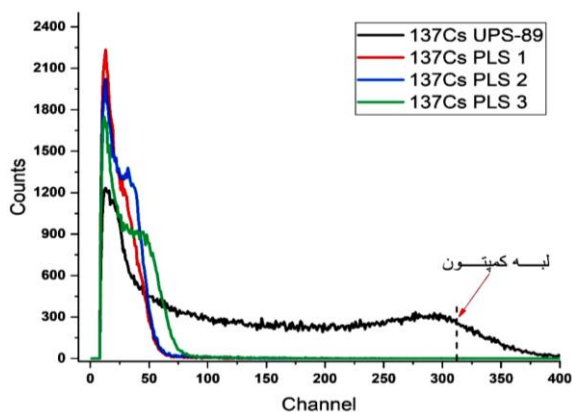
جهت بررسی میزان سوسوزنی نمونه‌ها به‌طور نسبی، از سوسوزن تجاری UPS-89 ساخت شرکت Amcrys^۱ با پایه پلی‌استایرن و با ابعاد مشابه با نمونه‌ها استفاده گردید. ابتدا طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها توسط دستگاه LS 55 ساخت PerkinElmer با طول‌موج تحریک ۲۶۰ nm ثبت گردید تا با مقایسه طیف PL نمونه‌ها، بیشینه طول‌موج گسیلی آن‌ها مقایسه شوند.

در گام بعد، هر یک از نمونه‌ها روی یک لامپ PMT با قطر ۲ اینچ مدل XP2020 از شرکت Photonis مونتاژ شد. سپس تپ داینود خروجی به پیش‌تقویت‌کننده و پس از آن به یک مدار طیف‌نگاری مطابق شکل ۲ داده شد و طیف هر سوسوزن برای چشمه‌های ^{137}Cs با آهنگ پرتوزایی $0.14 \mu\text{Ci}$ و نیز ^{60}Co با آهنگ پرتوزایی $1 \mu\text{Ci}$ طی مدت ۳۰۰ s ثبت گردید. با توجه به اکتیویته کم چشمه‌ها و ایجاد آمار شمارش مناسب، چشمه‌ها در نزدیکترین فاصله روی سطح سوسوزن قرار داده شدند. به‌منظور تعیین تابش زمینه، این آزمایش‌ها در حالت بدون چشمه نیز برای هر نمونه سوسوزن انجام گرفت.

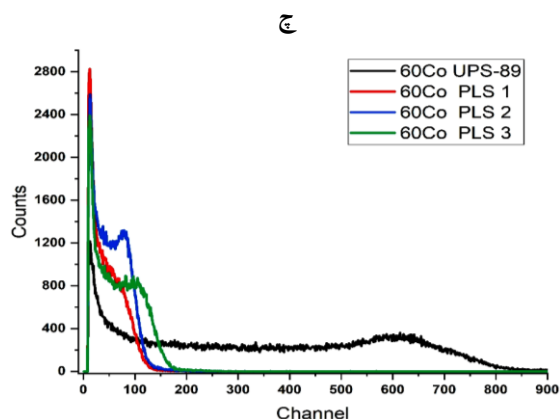
^۱ <http://www.amcrys.com>

در شکل‌های ۵ و ۶ طیف‌های نمونه‌های سوسوزن پلاستیک آورده شده است. با توجه به عدد اتمی پایین سوسوزن‌های پلاستیک، در طیف آنها فوتوپیک وجود ندارد و تنها پیوستار کامپتون قابل مشاهده است.

محل لبه کامپتون پرتو گاما در کانال متناظر با $0.89/\text{keV}$ بیشینه لبه نزولی طیف بوده و معادل 478 keV و 1037 keV به ترتیب برای چشمه‌های ^{137}Cs و ^{60}Co می‌باشد. با مقایسه محل لبه کامپتون برای هر سوسوزن، میزان نور تولیدی نسبت به نمونه تجاری UPS-89 مشخص می‌شود. مطابق این طیف‌ها، مشاهده می‌شود که میزان بهره نوری (Photon/keV) برای این سوسوزن‌ها نسبت سوسوزن تجاری UPS-89 حدود یک چهارم می‌باشد.



شکل (۵): پاسخ نسبی نمونه‌ها به چشمه ^{137}Cs .

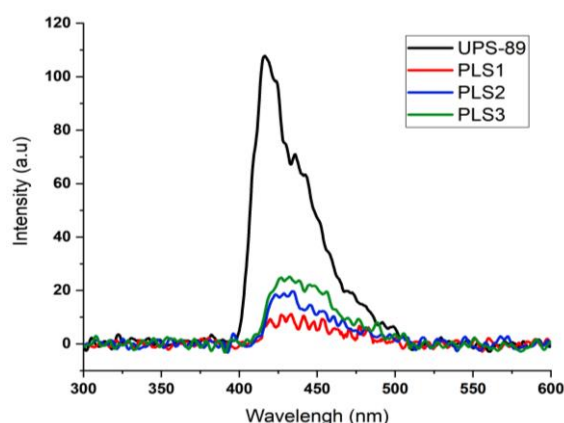


شکل (۶): پاسخ نسبی نمونه‌ها به چشمه ^{60}Co .

نمونه‌ای از تپ آند با پایانه 50^1 اهم، برای هر سوسوزن نیز با استفاده از یک نوسان‌نگار (اسیلوسکوپ) سریع دیجیتال DSO با فرکانس 500 MHz ثبت شد. زمان واهلش^۲ برای هر سوسوزن با استفاده از زمان نزول^۳ تپ، به‌طور نسبی قابل اندازه‌گیری است. پاسخ نوترونی این سوسوزن‌ها نیز با استفاده از یک مدار جداسازی نوترون-گاما بر مبنای روش گذر از صفر مورد بررسی قرار گرفت [۱۳].

۳. نتایج

در شکل ۴ طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها آورده شده است. مطابق انتظار به دلیل این‌که پلیمر تنها نقش جذب‌کننده انرژی را داشته و مواد فلورسور عمل سوسوزنی را انجام می‌دهند، طیف PL همان طیف PPO خواهد بود و قله‌های دیگری در طیف مشاهده نمی‌شود. با افزایش درصد PPO، شدت طیف گسیلی زیاد شده است. از طرف دیگر با توجه به طیف PL نمونه تجاری UPS-89 که دارای 1% وزنی PPO است، چنین استنباط می‌شود که میزان جذب انرژی پرتو و انتقال آن به مولکول‌های فلورسور، وابستگی زیادی به پایه پلیمری دارد و درصد PPO در اولویت بعدی قرار می‌گیرد.



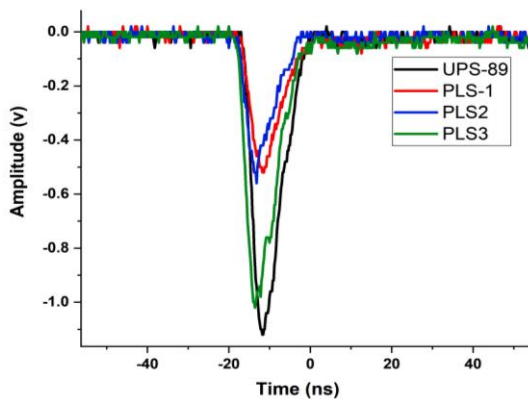
شکل (۴): طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها.

¹ Terminate

² Decay time

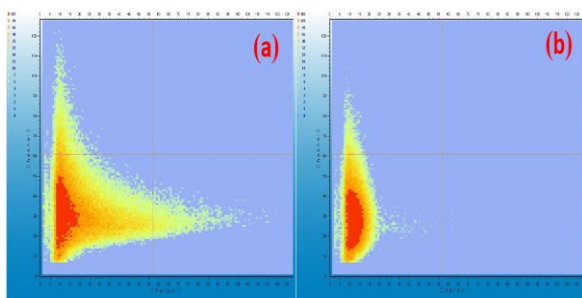
³ Fall time

میزان شمارش کل برای نمونه‌های ساخته شده در مقایسه با نمونه تجاری UPS-89، برای چشمه ^{137}Cs حدود ۵۰ درصد و برای چشمه ^{60}Co تقریباً ۷۰ درصد است. این نتایج نشان می‌دهد در انرژی پایین‌تر، به دلیل بهره نوری کمتر پالس‌های کوچکی تشکیل می‌شوند و توسط سیستم الکترونیک ثبت نمی‌گردند. بنابراین انتظار می‌رود که در انرژی‌های بالا، مجموع شمارش این سوسوزن‌ها به نمونه تجاری نزدیک شوند. در شکل ۹ نمونه‌ای از تپ این سوسوزن‌ها آورده شده است و مشاهده می‌شود که زمان نزول تپ‌ها تقریباً با هم برابر است. بنابراین این سوسوزن‌ها، زمان واهلش حدود ۲ ns، مشابه با سوسوزن UPS-89 دارند.



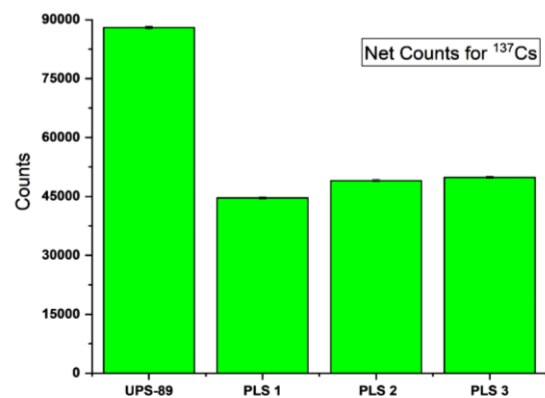
شکل (۹): نمونه پالس آند سوسوزن‌ها.

پاسخ نوترونی سوسوزن PLS3 در شکل ۱۰ آورده شده است. علی‌رغم درصد بالای PPO و نیز وجود نفتالن، خاصیت جداسازی شکل تپ در این سوسوزن مشاهده نمی‌شود. این امر نشان می‌دهد که پایه پلیمری و وجود ترازهای سه‌گانه در این زمینه بسیار تأثیرگذار است.

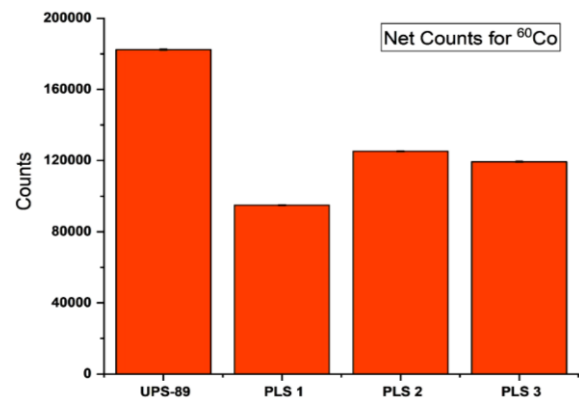


شکل (۱۰): طیف سه پارامتری (انرژی، زمان، شمارش) از (a) چشمه نوترون ^{252}Cf و (b) چشمه گاما ^{137}Cs .

همان‌طور که در نمودار شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود، با افزایش درصد PPO میزان بهره نوری افزایش می‌یابد. افزودن نفتالن به ترکیب نیز باعث افزایش بهره نوری شده است. البته مشکل انحلال مواد فلئوئور، درصد‌های این افزودنی‌ها را به نمونه PLS3 محدود می‌کند. مقدار سطح زیر طیف هر نمونه، به عبارتی شمارش کل هر نمونه برای چشمه‌های ^{137}Cs و ^{60}Co ، پس از کم کردن مقدار شمارش زمینه در شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده است. پایه پلیمری نمونه‌ها PMMA است. از پلیمر PMMA در دزیمتری دزهای بیش از ۱ kGy استفاده می‌شود. پس انتظار می‌رود این سوسوزن‌ها تا ناحیه ۱۰ kGy قابل استفاده باشند [۱۴].



شکل (۷): مقایسه مقدار انتگرال سطح زیر طیف هر نمونه برای چشمه ^{137}Cs .



شکل (۸): مقایسه مقدار انتگرال سطح زیر طیف هر نمونه برای چشمه ^{60}Co .

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق نمونه‌های سوسوزن پلاستیک با استفاده از UV Curing در زمان بسیار کوتاه و به شکل دلخواه ساخته شدند. در ساخت سوسوزن‌های آلی رایج از پایه پلیمری با حلقه بنزنی مانند PVT و پلی‌استایرن استفاده می‌گردد [۱۲]. پایه پلیمری رزین UV Cure از PMMA تشکیل شده است که یک پلیمر خطی (غیرآروماتیک) می‌باشد که این امر می‌تواند دلیل بهره نوری پایین سوسوزن‌های ساخته شده با این رزین باشد. وابستگی شدید سوسوزنی به پایه پلیمری، در طیف PL و نیز طیف ارتفاع-پالس نمونه‌ها نیز مشاهده گردید.

بنابراین در صورتی که از رزین UV cure بر مبنای یک پلیمر حلقوی جهت ساخت سوسوزن استفاده شود، انتظار می‌رود که میزان بهره نوری بسیار بهتری حاصل شود و این امکان نیز وجود دارد که با درصدهای بالای PPO، خاصیت جداسازی شکل تپ در سوسوزن ایجاد گردد. با این وجود ساخت این نوع سوسوزن با استفاده از بسپارش نوری به‌خصوص در لایه‌های نازک بسیار سریع و آسان بوده و با ایجاد شکل دلخواه، در زمینه‌های کاربردی مختلفی مانند آشکارسازی آلفا، بتا و ذرات باردار می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۵. مراجع

- [1] J. Zhu, Y. Ding, J. Zhu, D. Qi, M. Su, Y. Xu, Y. Bi, R. Lin and L. Zhang. Preparation and characterization of a novel UV-curable plastic scintillator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A817 (2016) 30–34.
- [2] C.H. Lee, J. Son, T.H. Kim, and Y.K. Kim. Characteristics of Plastic Scintillators Fabricated by a Polymerization Reaction, *Nuclear Engineering and Technology*, 49 (2017) 592-597.
- [3] G. Pang, S.B. Ahmad, B. Keller, and A. Sarfehnia. Quantifying the impact of lead doping on plastic scintillator response to radiation, *American Association of Physicists in Medicine*, (2019).
- [4] M. Hamel and G. Leboutellier. Attempting to prepare a plastic scintillator from a biobased polymer, *Applied Polymer Science*, (2019).
- [5] S. Lee, J. Son, D.G. Kim, J. Choi and Y.K. Kim. Characterization of plastic scintillator fabricated by UV LED curing machine, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A929 (2019) 23–28.
- [6] D.M. Poehlmann, D. Barker, H. Chagani, P. Cushman, G. Heuermann, A. Medved, H.E. Rogers and R. Schmitz. Characterization of Gadolinium-loaded Plastic Scintillator for Use as a Neutron Veto, *Instrumentation and Detectors (physics.ins-det)*, (2019).
- [7] N.P. Zaitseva, M.L. Carman, N. Cherepy, A.M. Glenn, S. Hamel, S.A. Payne and B.L. Rupert. Plastic scintillator with effective pulse shape discrimination for neutron and gamma detection, *US 9,309,456 B2*, Apr. 12, (2016).
- [8] N.P. Zaitseva, M.L. Carman, M.A. Faust, A.M. Glenn, H. P. Martinez, I.A. Pawelezak, S.A. Payne and K.E. Lewis. System and plastic scintillator for discrimination of thermal neutron, fast neutron, and gamma radiation, *US 9,650,564 B2*, May 16, (2017).
- [9] S. Kim and Y.H. Seoung. Proton-Induced Scintillation Properties of a UV-Cured Plastic Scintillator, *Korean Physical Society*, 73 (2018) 1123-1125.
- [10] D.G. Kim, S. Lee, J. Park, J. Son, T.H. Kim, Y.H. Kim, K. Pak and Y.K. Kim. Performance of 3D printed plastic scintillators for gamma-ray detection, *Nuclear Engineering and Technology*, 52 (2020) 2910-2917.
- [11] J. Son, D.G. Kim, S. Lee, J. Park, Y. Kim, T. Schaarschmidt and Y.K. Kim. Improved 3D Printing Plastic Scintillator Fabrication, *Korean Physical Society*, 73 (2018) 887-892.
- [12] S.W. Moser, W.F. Harder, C.R. Hurlbut and M.R. Kusner. Principles and practice of plastic scintillator design, *Radiat. Phys. Chem*, 41 (1993) 31-36.
- [13] N. Divani-Vais, E. Bayat, M.M. Firoozabadi, N. Ghal-Eh. Neutron-gamma discrimination with UGAB scintillator using zero-crossing method, *Radiation Protection Dosimetry*, 154(3) (2013) 381-384.
- [14] B. Whittaker and M.F. Watts. The influence of dose rate, ambient temperature and time on the radiation response of Harwell PMMA dosimeters, *Radiation Physics and Chemistry* 60 (2001) 101-110.