

ساخت و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت پلیمری اپوکسی / اکسید سرب به‌عنوان حفاظ در برابر پرتوهای ایکس و گاما

احمد رضانی مقدم آرانی* و مسعود اسماعیلی

دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

*اصفهان، کاشان، ۶ کیلومتر بلوار قطب راوندی، دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، کدپستی: ۸۷۳۱۷-۵۳۱۵۳

پست الکترونیکی: ramezamo@kashanu.ac.ir

چکیده

نانوکامپوزیت‌های پلیمری دسته‌ای از مواد هستند که به دلیل حضور درصد معینی از یک عامل افزودنی در زمینه پلیمری دارای خواص بهبود یافته‌ای از نظر مکانیکی، شیمیایی، حرارتی، نوری خواهند شد. در پژوهش جاری، ابتدا نانوذرات نیمه‌رسانای اکسید سرب به‌عنوان عامل پرکننده به روش رسوب‌دهی شیمیایی ساخته شد و سپس نانوکامپوزیت پلیمری رزین اپوکسی / اکسید سرب به روش مخلوط‌سازی (بدون استفاده از حلال) در درصدهای وزنی مختلف آماده گردید. بعد از ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی، قابلیت آن‌ها در تضعیف پرتوهای گاما و ایکس به ترتیب توسط چشمه‌ی سزیوم-۱۳۷ با انرژی ۶۶۲ کیلو الکترون‌ولت و تیوب اشعه ایکس با ولتاژ ۴۰ کیلوولت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج اندازه‌گیری نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی پرکننده، ضریب تضعیف خطی و جرمی نمونه‌ها افزایش می‌یابد که این به معنای افزایش کارایی نمونه‌ها در تضعیف پرتو می‌باشد. از طرفی در بین نمونه‌های میکرو و نانوکامپوزیتی، نمونه‌های نانوکامپوزیتی مخصوصاً در انرژی‌های پایین تأثیر به مراتب بهتری نسبت به نمونه‌های میکرو نشان می‌دهند. بنابراین این نوع حفاظ‌ها با توجه به سبکی، مقرون به صرفه بودن، خطرات زیست محیطی به مراتب کم‌تر نسبت به حفاظ‌های سربی رایج می‌توانند توجه بیشتری را به خود جلب نمایند.

کلیدواژگان: نانوکامپوزیت پلیمری، رزین اپوکسی، نانوذرات اکسید سرب، حفاظ، پرتوهای ایکس و گاما.

۱. مقدمه

ای، کشاورزی و غیره مشاهده می‌شود. براساس تحقیقات انجام شده قرار گرفتن در معرض این دسته از پرتوها و متعاقب آن افزایش دز دریافتی بیش از حد مجاز، احتمال بروز برخی مشکلات و آسیب‌های جدی به سلول‌های بدن و در نهایت،

با شناخت پرتوهای ایکس و گاما توسط بشر استفاده از آن‌ها به سرعت در زمینه‌های مختلف گسترش پیدا کرد به نحوی که امروزه استفاده از این نوع پرتوها در زمینه‌های مختلف از قبیل پزشکی، صنعت، هوا-فضا، نیروگاه‌های هسته-

در این کار پژوهشی از نانوذرات PbO به عنوان پرکننده در درصدهای وزنی مختلف و بستر پلیمری رزین اپوکسی استفاده گردید.

۲. بخش تجربی

۱.۲. ساخت نانوذرات اکسید سرب

به منظور ساخت نانوذرات اکسید سرب از استات سرب سه آبه با فرمول مولکولی $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ و جرم مولکولی $379/34 \text{ g/mol}$ و سدیم هیدروکسید با فرمول مولکولی NaOH و جرم مولکولی $39/997 \text{ g/mol}$ هر دو با خلوص بسیار بالا $99/9\%$ محصول شرکت مرک آلمان استفاده گردید.

در ابتدا محلول ۱۹ مولار سدیم هیدروکسید و سپس محلول ۱/۲ مولار استات سرب هر کدام به طور جداگانه در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده آماده گردید. سپس با افزایش درجه حرارت محلول استات سرب بر روی هم وزن مغناطیسی و رسیدن به دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، محلول سدیم هیدروکسید به صورت قطره قطره و به آرامی به محلول استات سرب حرارت داده شده اضافه گردید و شدیداً توسط مگنت همزده شد در هنگام اضافه کردن محلول سدیم هیدروکسید رنگ محلول در ابتدا ابری شده و سپس به رنگ تقریباً نارنجی متمایل به قرمز در خواهد آمد. پس از تغییر رنگ نهایی اجازه داده می شود تا محلول رسوب دهی شده به مدت تقریباً ۳۰ دقیقه در همین وضعیت همزده شود. در ادامه رسوب حاصل با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ در چند مرحله با آب دیونیزه شده شستشو داده می شود و نهایتاً داخل آون در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک می گردد. در پایان محصول خارج شده از آون به کمک هاون به آرامی خرد و یک دست می گردد.

مرگ سلولها را افزایش می دهد [۱]. بنابراین با توجه به مخاطرات موجود در هنگام مواجهه با اشعه و به منظور کاهش آثار ناشی از پرتوگیری، سه راه عملی مورد توجه می باشد [۲]:

(۱) به حداقل رساندن زمان پرتوگیری

(۲) به حداکثر رساندن فاصله از چشمه تابش

(۳) حفاظ گذاری

حفاظ های سربی سال های زیادی است که به عنوان یک حفاظ رایج و سنتی مورد توجه هستند. اما این نوع حفاظها دارای مشکلات عدیده ای از جمله وزن زیاد، سمیت سرب، قیمت بالا و عدم انعطاف پذیری هستند. لذا تلاش های گسترده ای برای یافتن جایگزین مناسب در حال انجام است.

اخیراً مواد نانوکامپوزیتی به دلایلی از قبیل سبکی، انعطاف پذیری، میزان سمیت کم تر، مقرون به صرفه بودن و خواص مکانیکی خوب به جهت استفاده به عنوان حفاظ مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. در همین راستا، کالوشکین^۱ و همکارانش [۳] از بستر پلیمری پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا و نانوذرات تنگستن استفاده نمودند و دریافتند که با افزایش درصد پرکننده بارگذاری شده مقدار ضریب تضعیف خطی افزایش می یابد.

آمبیکا^۲ و همکارانش [۴] از رزین ایزوفتالیک به همراه ترکیبات اکسید سرب استفاده نمودند و به این نتیجه رسیدند که ترکیب PbO نسبت به سایرین از خاصیت تضعیف بهتری برخوردار است و همچنین توزیع یکنواخت پرکننده در بستر پلیمری می تواند کارایی حفاظ را افزایش دهد.

محمد^۳ و همکارانش [۵] از میکرو و نانوذرات اکسید سرب در بستر پلیمری پلی اتیلن با چگالی بالا استفاده کردند و نشان دادند که اندازه ذرات نانو نسبت به میکرو می تواند تأثیر بهتری در بهبود کارایی حفاظ داشته باشد.

¹ Kaloshkin

² Ambika

³ Mohamed

۲.۲. ساخت نانوکامپوزیت

مشخصات مربوط به ضخامت و چگالی نمونه‌های ساخته

شده در جدول ۲ آمده است.

جدول (۲): ضخامت و چگالی نمونه‌های ساخته شده.

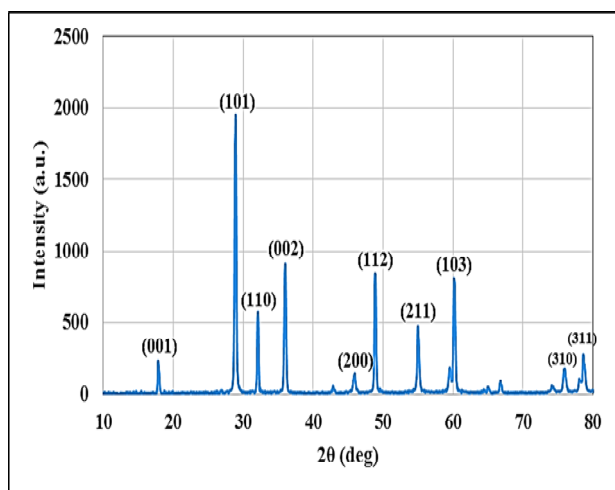
کد نمونه	A	B	C	D
ضخامت (mm)	۳/۰۳	۳/۲۴	۲/۶۴	۴/۰۱
چگالی (g.cm ⁻³)	۱/۲۴	۱/۳۳	۱/۴۵	۱/۵۱

برای تعیین ساختار و ریخت شناسی نانوذرات تولیدی از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'PertPro با تابش Cu-K α و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS2100 محصول کشور کره جنوبی با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰۰ برابر و قدرت تفکیک ۳ الی ۵ نانومتر استفاده گردید.

۳. اندازه‌گیری‌ها و نتایج

۱.۳. نتایج طیف XRD

از نانوذرات اکسید سرب، به منظور مشخص شدن صحت ترکیب ساخته شده، طیف XRD گرفته شد که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱): طیف XRD مربوط به نانوذرات اکسید سرب.

برای ساخت نانوکامپوزیت از یک نوع رزین اپوکسی به-عنوان بستر پلیمری و نانوذرات به‌عنوان افزودنی استفاده می‌گردد.

به منظور ساخت نانوکامپوزیت، از روش مخلوط‌سازی (بدون استفاده از حلال) استفاده شد، بدین صورت که در ابتدا با ترازوی دیجیتالی با توجه به درصد وزنی هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت، مواد توزین می‌شوند (جدول ۱).

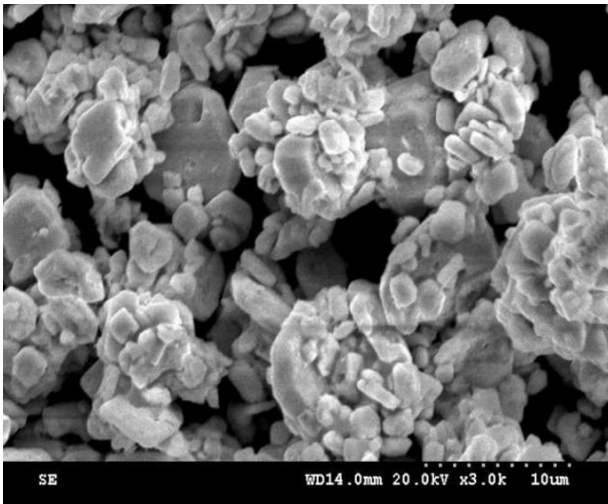
جدول (۱): درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت.

کد نمونه	A	B	C	D
درصد وزنی رزین + هاردنر	۱۰۰	۹۱	۸۰	۷۰
درصد وزنی نانوذره	۰	۹	۲۰	۳۰

در حین هم‌خوردن رزین در دستگاه هموژنایزر، نانوذرات اکسید سرب توزین شده به آرامی به رزین اضافه می‌گردد. مدت زمان هم‌خوردن مخلوط در دستگاه هموژنایزر ۱۰ دقیقه می‌باشد. سپس مخلوط حاصل به‌منظور حباب‌زدایی در حمام اولتراسونیک به مدت زمان ۶ دقیقه قرار می‌گیرد و پس از آن به‌منظور همگن شدن هر چه بهتر نانوذرات در بستر پلیمری، مخلوط در دستگاه اولتراسونیک از نوع پرابی به مدت زمان ۱۰ دقیقه قرار می‌گیرد. در نهایت هاردنر به مخلوط اضافه می‌شود و توسط یک قاشقک به آرامی در حدی که به خوبی به درون مخلوط نفوذ کند، هم‌زده می‌شود. مخلوط نهایی ترجیحاً در قالب‌های سیلیکونی به منظور خشک شدن ریخته می‌شود و به مدت یک شبانه روز به منظور پخت در دمای محیط به آن فرصت داده می‌شود.

پس از اینکه نمونه‌ها خشک شدند از قالب خارج شده و

ضخامت آن‌ها توسط ریزسنج اندازه‌گیری می‌شود.



شکل (۲): تصویر SEM گرفته شده از نانوذرات اکسید سرب.

با بررسی تصاویر SEM و به کمک نرم افزار Digimizer متوسط اندازه ذرات ۳۶ nm تخمین زده می شود.

۳.۳. اندازه گیری ضریب تضعیف

در این کار پژوهشی به منظور تعیین کارایی حفاظت‌های ساخته شده در برابر پرتوهای گاما، دو کمیت ضریب تضعیف خطی و جرمی اندازه گیری می شود.

۱.۳.۳. تئوری مسئله

روش‌های زیادی برای برهم کنش فوتون‌های ایکس و گاما با ماده وجود دارد که در بین آنها تنها سه نوع از این برهم کنش‌ها نقش مهمی دارند [۷] که عبارتند از:

(۱) اثر فوتوالکتریک

(۲) پراکندگی کامپتون

(۳) تولید زوج

مجموع احتمال این سه برهم کنش که اصطلاحاً آن را ضریب تضعیف خطی کل μ_L می نامند، برابر است با کسری از باریکه پرتو گاما که در طی گذار از واحد ضخامت ماده

نتیجه طیف XRD، خلوص بالا و بلورینگی محصول نهایی را نشان می دهد. قله‌های موجود در طیف، با شماره کارت مرجع ۱۷۳۹-۸۵ مربوط به ترکیب اکسید سرب مطابقت دارد لذا تشکیل ساختار بلوری اکسید سرب تأیید می شود.

میانگین اندازه بلورک را می توان به کمک رابطه دبای-شرر (رابطه ۱) تخمین زد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه، D میانگین اندازه بلورک‌ها بر حسب آنگستروم، λ طول موج K_{α} آند مربوط به دستگاه XRD است (با توجه به اینکه آند دستگاه از جنس مس است این مقدار برابر ۱/۵۴ آنگستروم می باشد)، β پهنای بلندترین قله در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه براگ (مکان قله روی محور افقی الگوی پراش) است.

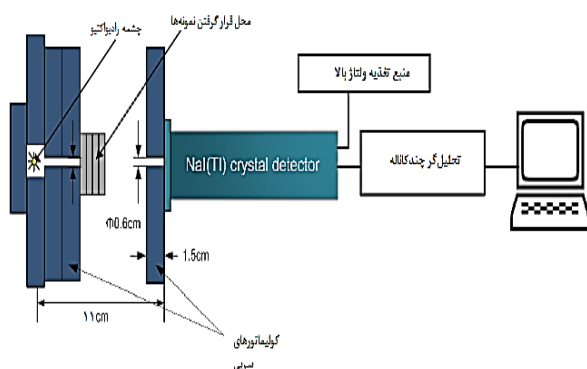
با توجه به این رابطه و جایگذاری مقادیر عددی حاصل از طیف، میانگین اندازه بلورک‌ها ۲۷nm تخمین زده می شود.

۲.۳. نتایج طیف SEM

میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از ابزارهای بسیار با اهمیت در حوزه فناوری نانو می باشد که به کمک بمباران الکترونی اجسام، تصاویر اجسام را با دقت بالایی می تواند ثبت کند. با استفاده از این دستگاه می توان اطلاعاتی راجع به خصوصیات سطح، شکل و اندازه و نحوه توزیع ذرات در سطح جسم و همچنین اجزای تشکیل دهنده نمونه به دست آورد.

در شکل ۲ طیف SEM گرفته شده از نانوذرات اکسید سرب نشان داده شده است.

برای تعیین I و I_0 مطابق چینش شکل ۳ از چشمه ^{137}Cs با نیم عمر $30/07$ سال و فعالیت 30 میکروکوری استفاده گردید. این چشمه فوتون‌هایی با انرژی 662 keV از خود گسیل می‌کند. آشکارساز مورد استفاده NaI(Tl) است که درون محفظه‌ای از جنس آلومینیوم قرار دارد که باعث می‌شود فوتون‌های با انرژی کم‌تر از 40 keV به آشکارساز نرسد.



شکل (۳): طرحواره از چینش اجزای مجموعه آزمایشگاهی مورد استفاده در اندازه‌گیری ضریب تضعیف خطی.

فوتون‌های رسیده به آشکارساز وقتی بین چشمه و آشکارساز هیچگونه نمونه‌ی جذبی وجود ندارد در مدت زمان 150 ثانیه و با 20 بار تکرار آزمایش ثبت می‌گردند. به کمک برازش نمودار در نرم‌افزار متلب، سطح زیر قله فوتوپیک در طیف مشاهده شده برای تعیین مقدار I_0 محاسبه گردید. بار دیگر با در نظر قرار دادن گرفتن نمونه جذب، مقدار I همانند حالت قبل و با شرایط مشابه برای هر نمونه ثبت شد.

جدول ۳ داده‌های به‌دست آمده برای نمونه‌های با درصد‌های وزنی مختلف را نشان می‌دهد. همچنین به‌منظور بررسی تأثیر اندازه ذرات، یک نمونه میکروکامپوزیتی با 20 درصد وزنی پرکننده و ضخامت 4 میلی‌متر تهیه گردید که نتایج آن نیز در جدول ملاحظه می‌شود.

جاذب کاهش می‌یابد (جذب و یا پراکنده می‌شود) [۸]. این کمیت از طریق رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$\mu_L (m^{-1}) = \tau + \sigma + k \quad (2)$$

که در آن τ , σ و k به ترتیب سطح مقطع ماکروسکوپی پدیده‌های فوتوالکتریک، کامپتون و تولید زوج هستند. از آن‌جایی که ضریب تضعیف خطی وابسته به چگالی ماده است می‌توان کمیت ضریب تضعیف جرمی کل را معرفی نمود. این کمیت بیان‌گر احتمال وقوع برهم‌کنش در از ماده است.

$$\mu_m \left(\frac{m^2}{kg} \right) = \frac{\mu_L (m^{-1})}{\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)} \quad (3)$$

در رابطه ۳، ρ چگالی ماده جاذب است.

کمیت مهم دیگر، ضخامت نیم‌لایه $^{1}(\text{HVL})$ است یعنی ضخامتی از ماده جاذب که اگر در مسیر پرتو قرار بگیرد، شدت پرتو را به نصف مقدار اولیه کاهش می‌دهد. این کمیت از طریق رابطه ۴ محاسبه می‌شود:

$$\text{HVL}(cm) = \frac{0.693}{\mu_L} \quad (4)$$

۲.۳.۳. محاسبه ضریب تضعیف خطی به صورت تجربی

برای اندازه‌گیری ضریب تضعیف خطی در شرایط هندسی خوب از رابطه تجربی لامبرت-بیر استفاده می‌شود.

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\mu_L t \quad (5)$$

در این رابطه، I شدت پرتو گاما پس از عبور از ضخامت t ماده جاذب و I_0 شدت فوتون‌های اولیه است و μ_L ضریب تضعیف خطی است.

¹ Half-Value Layer

جدول (۳): نتایج ضرایب تضعیف خطی و جرمی اندازه‌گیری شده.

کد نمونه	ضریب تضعیف خطی (cm ⁻¹)	ضریب تضعیف جرمی (cm ² /g)	ضخامت نیم‌لایه (cm)
A	۰/۰۸۲	۰/۰۶۶	۸/۵
B	۰/۰۸۶	۰/۰۶۵	۸/۱
C	۰/۱۰۶	۰/۰۷۳	۶/۵
D	۰/۱۲۴	۰/۰۸۲	۵/۶
میکروکامپوزیت	۰/۰۹۳	۰/۰۷۹	۷/۵

شده از هر نوع تابش یوننده در واحد جرم هر ماده هدف تعریف می‌شود. یکای دز جذب شده راد یا گری می‌باشد.

به‌منظور اندازه‌گیری میزان دز جذب شده از تیوب اشعه ایکس با اعمال ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۲۰۰ میلی‌آمپر و مدت زمان پرتوگیری ۰/۰۶ ثانیه استفاده شد. همچنین از یک دستگاه دزسنج قرائت مستقیم با نام تجاری PTW استفاده شد. نتایج ثبت شده در جدول ۴ نشان داده شده است. همچنین به منظور مقایسه کارایی نمونه‌های ساخته شده با حفاظ‌های تجاری، داده‌های اندازه‌گیری شده مربوط به این نوع حفاظ‌ها نیز در جدول ۴ آمده است.

همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش درصد فیلر بارگذاری شده، مقادیر ضریب تضعیف خطی و جرمی افزایش می‌یابد و کمیت ضخامت نیم‌لایه کاهش می‌یابد.

جدول (۴): داده‌های ثبت شده مربوط به دز جذب شده.

کد نمونه	دز جذب شده (D) برحسب μGy
بدون نمونه	۱۳۸/۵
A	۱۲۵/۵
B	۴۸/۹
C	۱۷/۸
D	۱۲/۶
میکروکامپوزیت	۵۱/۲
شیلد تیروید (۳ mm)	۱۲/۱
شیلد گنناد (۴ mm)	۳/۵
شیلد اپرون (۵/۵ mm)	۰/۷

با توجه به مقادیر عددی گزارش شده در جدول ۳ و مقایسه نمونه C با نمونه میکروکامپوزیت، مشخص می‌شود که نمونه نانوکامپوزیتی با تأثیر بهتری نسبت به نمونه میکرو-کامپوزیتی عمل می‌کند.

۴.۳. اندازه‌گیری میزان دز جذب شده

با توجه به گسترش روز افزون استفاده از پرتوهای ایکس در بخش پزشکی و خصوصاً ابزارهای جدیدی که پرتوهای ایکس پرانرژی را با شدت بالایی تولید می‌کنند، موضوع حفاظ‌گذاری در برابر این پرتوهای ایکس نیز از اهمیت بالایی به خصوص برای حفظ ایمنی پرتوکاران و بیماران برخوردار است. پرتوهای ایکس تولید شده توسط دستگاه‌های مستقر در اماکن پزشکی دارای یک طیف پیوسته انرژی هستند و لذا برای مشخص شدن میزان کارایی حفاظ در برابر این پرتوها از فرایند دزیمتری استفاده می‌گردد. کمیت مهمی که بدین منظور استفاده می‌شود "دز پرتو جذب شده" است که به‌صورت انرژی جذب

همان‌طور که از داده‌های ثبت شده در جدول ۴ مشخص است، افزایش درصد نانوذرات بارگذاری شده در بستر پلیمری باعث کاهش میزان دز جذب شده رسیده به دستگاه قرائت‌گر می‌شود و لذا کارایی حفاظ افزایش می‌یابد. همچنین در این محدوده از ولتاژ تیوب، نمونه‌های ساخته شده به طور چشم‌گیری قابل رقابت با حفاظ‌های تجاری هستند.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی که به منظور ساخت حفاظ‌های سبک، کارآمد و با آلودگی زیست محیطی کم‌تر انجام شد از نانوذرات اکسید سرب به‌عنوان پرکننده و از پلیمر ترموست اپوکسی به‌عنوان زمینه استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا به کمک روش هم‌رسوبی، نانوذرات اکسید سرب تهیه شد و سپس با روش مخلوط‌سازی، نانوذرات در درصدهای وزنی مختلف درون رزین اپوکسی مخلوط گردید.

در ادامه به منظور سنجش میزان تضعیف پرتوهای گاما، نمونه‌ها در برابر چشمه ^{137}Cs با انرژی 662 KeV قرار گرفت و با طیف‌سنجی پرتوهای گاما به کمک دستگاه آشکارساز سیتیلاتور مقدار ضریب تضعیف خطی، گرمی و ضخامت

نیم‌لایه به‌دست آمد. همچنین به کمک روش دزسنجی پرتوهای ایکس، میزان دز جذب شده تعیین گردید. طبق نتایج به‌دست آمده مشاهده شد که افزایش میزان بارگذاری نانوذرات در بستر پلیمری باعث افزایش ضریب تضعیف خطی و گرمی و متعاقب آن کاهش ضخامت نیم‌لایه می‌شود و همچنین باعث کاهش میزان دز جذب شده در محدوده پرتوهای ایکس نیز می‌شود.

همچنین مشاهده شد که استفاده از نانوذرات در بستر پلیمری به‌جای ذرات در ابعاد میکرومتری، تأثیر بیشتری در افزایش ضریب جذب فوتون‌ها به‌خصوص در محدوده انرژی پرتوهای ایکس دارد.

۵. مراجع

- [۱] راستی کردار، صمد. مبانی حفاظت در برابر پرتوها. چاپ اول، انتشارات دانشگاه اصفهان، (۱۳۷۹).
- [2] H. Cember. Introduction to health physics. McGraw-Hill Education / Medical (2008).
- [3] S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, M.V. Gorshenkov and V.N. Gulbin. Radiation-protective polymer-matrix nanostructured composites. Journal of Alloys and Compounds, 536S (2012) S522–S526.
- [4] M.R. Ambika, N. Nagaiah, V. Harish, N.K. Lokanath, M.A. Sridhar, N.M. Renukappa and S.K. Suman. Preparation and characterisation of Isophthalic-Bi₂O₃ polymer composite gamma radiation shields, Radiation Physics and Chemistry, 130 (2017) 351–358.
- [5] Mohamed E. Mahmoud, Ahmed M. El-Khatib, Mohamed S. Badawi, Amal R. Rashad, Rehab M. El-Sharkawy, Abouzeid A. Thabet, Fabrication, characterization and gamma rays shielding properties of nano and micro lead oxide-dispersed-high density polyethylene composites, Radiation Physics and Chemistry, 145 (2018) 160–173.
- [6] N. Mythili, K. T. Arulmozhi, Characterization studies on the chemically synthesized α and β phase PbO nanoparticles, Int. J. Sci. Eng. Res. 5 (2014) 412–416.
- [7] N. Tsoufanidis. Measurement and Detection of Radiation, McGraw-Hill, New York (1983).
- [8] G.F. Knoll. Radiation detection and measurement. John Wiley & Sons, (2010).