

بررسی تجربی پاسخ دزیمتری نانوکامپوزیت پلی استایرن / نانولوله کربن چند دیواره در میدان پرتوهای گاما

آرمین مسیبی، شهریار ملکی، فرهود ضیائی* و مهران عطایی نائینی

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

*تهران، سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶

پست الکترونیکی: fziaie@aeoi.org.ir

چکیده

اخیراً نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌منظور آشکارسازی و دزیمتری پرتوهای گاما به‌صورت برخط مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این کار تجربی نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) در بستر پلی استایرن (PS) با درصد وزنی ۰/۰۵ پخش شدند. در ساخت نانوکامپوزیت (۰/۰۵ wt%) PS/MWCNT از روش محلولی بهره‌گیری شد. تصویر SEM پخش مناسب و یکنواخت نانولوله‌های کربنی در بستر پلیمری را تأیید کرد. جریان تاریک و جریان تابشی نانوکامپوزیت مذکور تحت پرتوهای گامای چشمه ^{60}Co توسط الکترومتر در ناحیه اختلاف پتانسیل ۱-۵۰۰۷ و در محدوده آهنگ دز ۴-۱۳۴ mGy/min اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که این دزیمتر در هندسه آرایه‌ی ۲ تایی نسبت به هندسه-های ۳ تایی و تکی دارای پاسخ دزیمتری مناسب‌تری در محدوده آهنگ دز و اختلاف پتانسیل‌های ذکر شده است. در نتیجه نانوکامپوزیت مذکور می‌تواند به‌عنوان یک دزیمتر فعال به صورت امیدبخشی در ناحیه تشخیصی و درمانی به‌کار گرفته شود.

کلیدواژگان: پاسخ دزیمتری، نانوکامپوزیت، پلی استایرن، نانولوله کربنی چند دیواره، هندسه دزیمتر.

۱. مقدمه

از قبیل مواد الکترونیکی انعطاف پذیر، سلول‌های خورشیدی، دستگاه‌های آنتی استاتیک، حفاظ‌سازی امواج الکترومغناطیس و تابش‌های یون‌ساز، حسگرهای پیزوالکتریک، حسگرهای تابش (دزیمتر) را دارا هستند [۱-۲]. نانو لوله‌های کربنی با توجه به دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل نسبت طول به قطر بالا،

در طول دو دهه گذشته، از طریق افزودن فاز تقویتی نظیر نانولوله‌های کربنی^۱ (CNTs) به بستر پلیمری، خواص فیزیکی کامپوزیت‌ها بهبود قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده است [۱]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلفی

^۱ Carbon Nano-Tubes

تشکیل شوند. مکانیسم غالب در ترابرد الکترونی این گونه سیستم‌ها، از طریق پدیده‌هایی نظیر ترابرد جهشی^۴ و تونل زنی^۵ کوانتومی صورت می‌گیرد [۱۴]. تحقیقات انجام شده در این زمینه نتایجی را ارائه کرده‌اند که نشان می‌دهد هدایت و آستانه گذر الکتریکی در نانوکامپوزیت‌ها به فرآیند ساخت، نوع پلیمر و نوع نانولوله کاملاً وابسته است [۱۵-۲۰]. در این پژوهش مقایسه تجربی پاسخ الکتریکی نانو کامپوزیت پلی-استایرن/نانولوله کربن چند دیواره به‌عنوان دزیومتر پرتوهای گاما در هندسه‌های آرائه‌ای بررسی و مقایسه شده است.

۲. روش کار

۱.۲. مواد و نمونه‌سازی

پلی‌استایرن^۶ (PS) گرید ۱۵۴۰ و چگالی $1/05 \text{ g/cm}^3$ از پتروشیمی تبریز تهیه گردید. نانولوله‌های کربنی چند دیواره با درصد خلوص بیش از ۹۹٪ از شرکت پژوهشی نانومواد ایالات متحده آمریکا^۷ خریداری شد. مشخصات فیزیکی نانولوله‌های کربن عبارتند از: قطر خارجی $15-50 \text{ nm}$ ، قطر داخلی $3-5 \text{ nm}$ ، طول $50 \mu\text{m}$ ، چگالی $2/1 \text{ g/cm}^3$ ، SSA^8 بزرگتر از $233 \text{ m}^2/\text{g}$ ، و هدایت الکتریکی 10^7-10^9 S/m . حلال‌های تولوئن و دی‌کلرومتان با خلوص بالا از شرکت مرک^۹ آلمان تهیه گردید. به منظور آماده‌سازی مواد، ابتدا نانولوله کربنی چند دیواره به حجم مشخصی از حلال دی‌کلرومتان افزوده شد و سپس در دستگاه فراصوت پروب‌دار مدل UP200H با توان 200 W و بسامد کاری 24 kHz به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفت. به‌طور همزمان، پلی‌استایرن در

خواص مکانیکی خارق‌العاده، هدایت الکتریکی و هدایت گرمایی بسیار بالا از طریق ترکیب با پلیمرها، خواص مذکور را برای نانوکامپوزیت‌ها بهبود می‌بخشند [۱]. به‌صورت کلی نانولوله‌های کربنی به دو دسته نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNT) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) تقسیم بندی می‌شوند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای قطری در حدود $100-200 \text{ nm}$ ، طولی در حدود ده‌ها میکرون، و همچنین هدایت الکتریکی در حدود 10^7-10^9 S/m هستند [۱۱]. از آنجایی که نانولوله‌های کربنی بر اثر واکنش‌های واندروالسی به حالت کلوخگی شدن تمایل دارند، لذا بحث آمیخته شدن یکنواخت نانولوله‌های کربنی در بستر پلیمر یک موضوع اساسی است [۱۱]. بنابراین ۳ روش برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌کار گرفته می‌شود: مخلوط کردن با استفاده از محلول، مخلوط کردن از طریق ذوب، و پلیمریزاسیون در محل [۱۱]. معمولاً مخلوط کردن محلولی شامل سه مرحله اساسی است: ۱) شناور شدن نانولوله‌های کربنی داخل حلال مناسب، ۲) مخلوط کردن با محلول پلیمری ۳) ساخت فیلم [۱۱]. نانولوله‌های کربن از طریق تشکیل شبکه‌های نفوذپذیر گسترده در بستر پلیمری منجر به افزایش هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت می‌شوند [۱۲]. در مورد نانوکامپوزیت‌های پلیمری، یک کسر وزنی بحرانی تحت عنوان آستانه گذر الکتریکی^۳ (EPT) وجود دارد که پایین‌تر از آن، خواص الکتریکی مؤلفه‌های عایق و بالاتر از آن مؤلفه‌های رسانا غالب هستند [۱۳]. عوامل مختلفی از قبیل نوع نانولوله، اندازه، شکل، مشخصه‌های سطحی نانولوله و توزیع یکنواخت نانولوله‌ها در تعیین EPT مؤثرند [۱۴]. از آنجایی که نانولوله‌های کربنی نسبت طول به قطر خیلی بالایی دارند، کسر وزنی بسیار کوچکی از آن‌ها مورد نیاز است تا شبکه‌های هادی

⁴ Hopping

⁵ Quantum Tunneling

⁶ Polystyrene

⁷ US Research Nanomaterials, Inc.

⁸ Specific Surface Area

⁹ Merck

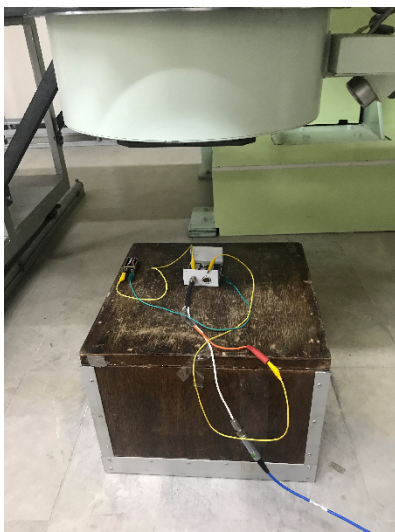
¹ Single Wall Carbon Nano-Tube

² Multy Wall Carbon Nano-Tube

³ Electrical Percolation Threshold

۲.۲. پرتودهی و اندازه‌گیری

به منظور پرتودهی نمونه‌ها از چشمه گامای Picker V9 بهره‌گیری شد که آهنگ دز پرتوهای گاما در فاصله ۸۰ cm برابر ۷۵ mGy/min است. نمایی از دستگاه پرتودهی در شکل ۲ نمایش داده شده است. به منظور اندازه‌گیری جریان الکتریکی نمونه‌ها از دستگاه الکترومتر مدل Supermax Standard Imaging واقع در آزمایشگاه دزیمتری استاندارد ثانویه (SSDL) سازمان انرژی اتمی واقع در کرج استفاده گردید.



شکل (۲): سیستم پرتودهی گاما مورد استفاده در این پژوهش.

ظرف دیگری حاوی حلال تولوئن در دمای 100°C به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا اینکه پلیمر به طور کامل حل گردد. شایان ذکر است که در این مرحله به منظور جلوگیری از تبخیر حلال در دمای بالا، روی ظرف با فویل آلومینیوم پوشانده شد. در نهایت این دو محلول با یکدیگر ترکیب شده و به مدت یک ساعت مجدداً فراصوت‌دهی گردید. با توجه به اختلاف نقطه جوش دو حلال دی کلرومتان (نقطه جوش $39/6^{\circ}\text{C}$) و تولوئن (نقطه جوش 111°C)، هنگام ترکیب دو محلول با یکدیگر، حباب‌هایی مشاهده شد که احتمالاً ناشی از تبخیر زود هنگام کلرومتان که دارای نقطه جوش پایین‌تر بوده و فشار ناشی از آن منجر به باز شدن کلوخه‌های نانولوله‌های کربن و در نهایت پخش بهتر و یکنواخت‌تر نانولوله‌ها در بستر پلیمری می‌گردد. سپس به منظور ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت، محلول فوق در قالب فولادی به ضخامت ۱ mm و ابعاد $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ مطابق با شکل ۱ ریخته و در نهایت نمونه‌ها با ابعاد مدنظر ساخته شد. در مرحله آماده سازی، چسب نقره به‌عنوان الکتروود در دو طرف نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.



(الف)



(ج)

(ب)

شکل (۱): (الف) قالب استفاده شده برای ساخت نمونه‌ها، (ب) هندسه

آرایه‌ای ۲ تایی، (ج) هندسه آرایه‌ای ۳ تایی.

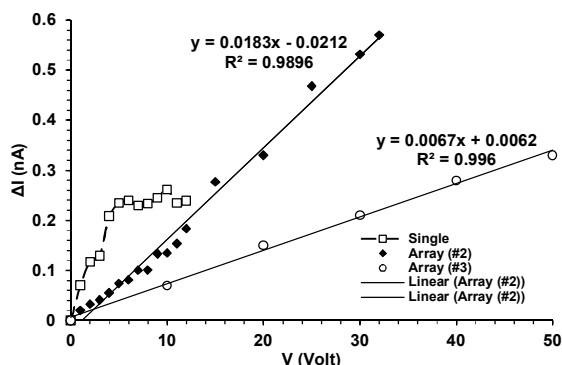
۳. بحث و نتایج

پس از ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت PS/MWCNT، به منظور اطمینان از پخش مناسب و یکنواخت نانولوله‌های کربن در بستر پلیمری، از آزمون SEM^۲ بهره‌گیری گردید (شکل ۳). چنانچه ملاحظه می‌شود نانولوله‌های کربن در بستر پلیمری به خوبی پراکنده شده و شکل یکنواختی را نشان می‌دهند. سپس نمونه‌های نانوکامپوزیت PS/MWCNT به صورت آرایه‌های ۲ تایی و ۳ تایی به‌طور موازی به یکدیگر متصل شد و مورد پرتودهی قرار گرفت و نتایج آن‌ها با هندسه تک‌تایی

¹ Secondary Standard Dosimetry Laboratory

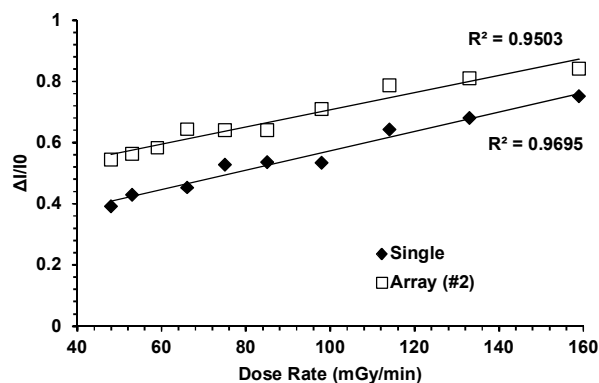
² Scanning Electron Microscope (SEM)

محدوده آهنگ‌های دز ۴۵-۱۶۰ mGy/min برای پرتوهای گامای چشمه ^{60}Co نمایش می‌دهد. همان‌طوری که در شکل پیداست، با افزایش آهنگ دز، نسبت سیگنال به نویز افزایش یافته است. از طرف دیگر نمونه آرایه‌ی ۲ تایی نسبت به نمونه تکی پاسخ بهتری را از خود نشان می‌دهد. مقایسه نتایج حاصل شده از شکل اخیر با شکل ۴ در اختلاف پتانسیل ۳ V نشان می‌دهد که جریان تاریک در هندسه تکی نسبت به هندسه ۲ تایی بزرگتر بوده و منجر به کمتر شدن مقدار سیگنال به نویز برای هندسه تکی گشته است. همچنین علت وجود افت و خیزهای بالا در این نمودار احتمالاً مربوط به بازترکیب الکترون-حفره‌های ناشی از یونش در اختلاف پتانسیل پایین ۳ V است. از این رو به منظور ممانعت از پدیده بازترکیب یون‌ها، بایستی مقدار اختلاف پتانسیل اعمالی افزایش یابد.



شکل (۴): جریان الکتریکی خالص ناشی از تابش بر حسب اختلاف

پتانسیل اعمالی روی نانوکامپوزیت PS/MWCNT.

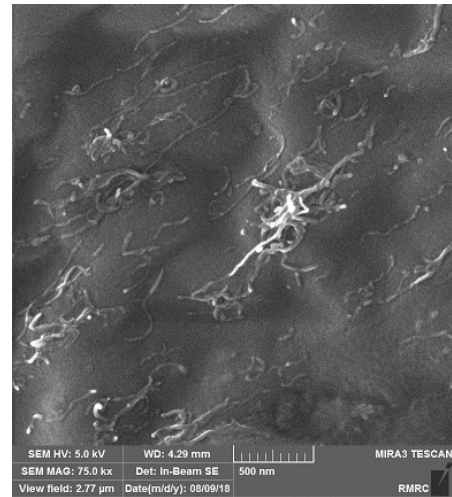


شکل (۵): مقایسه نمودار تغییرات سیگنال به نویز نمونه‌های

نانوکامپوزیت PS/MWCNT آرایه‌ای ۲ تایی و تکی در ۳ V بر حسب

تغییرات آهنگ دز.

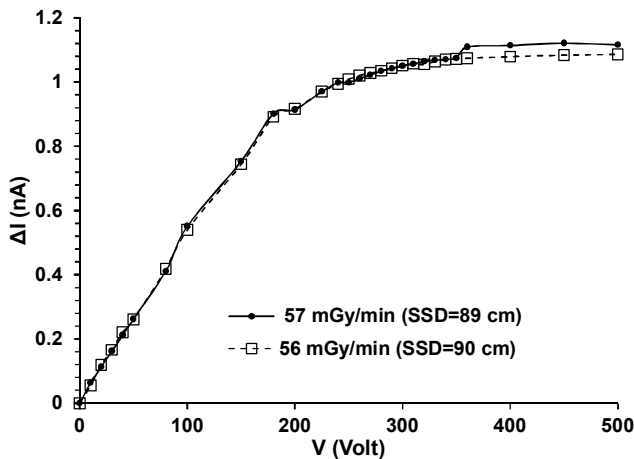
مقایسه گردید. کلیه نمونه‌های ساخته شده تحت اختلاف پتانسیل‌های مختلف در برابر پرتوهای گامای ^{60}Co با انرژی متوسط ۱/۲۵ MeV پرتودهی شدند.



شکل (۳): تصویر SEM از نانوکامپوزیت PS/MWCNT.

شکل ۴ نمودار جریان الکتریکی خالص ناشی از تابش در نمونه‌های ساخته شده تحت آهنگ دز ۷۵ mGy/min پرتوهای گامای چشمه ^{60}Co بر حسب تابعی از اختلاف پتانسیل‌های مختلف را برای سه هندسه آرایه‌ی ۲ تایی، ۳ تایی، و تکی نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود رفتار پاسخ در محدوده اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده برای دو هندسه آرایه‌ای ۲ تایی و ۳ تایی با ضریب همبستگی بزرگتر از ۰/۹۸ خطی است. اما برای هندسه تکی، یعنی استفاده از تنها یک نمونه نانوکامپوزیت با ابعاد ذکر شده، پاسخ الکتریکی نسبت به تابش تا اختلاف پتانسیل حدود ۵ ولت خطی بوده و سپس به اشباع می‌رسد. از آنجایی که یک ویژگی بسیار مهم برای یک ماده به عنوان دزیومتر یا آشکارساز تابش‌های یون‌ساز، نسبت سیگنال به نویز است، بدین منظور نسبت جریان الکتریکی خالص ناشی از تابش به جریان تاریک (جریان در غیاب پرتو) برای نمونه‌های تکی و ۲ تایی در اختلاف پتانسیل ۳ ولت بر حسب تابعی از تغییرات آهنگ دز جذبی اندازه‌گیری شد. شکل ۵ نسبت سیگنال به نویز برای نمونه‌های مذکور را در

اشباع می‌رسد. همچنین دقت اندازه‌گیری 1 mGy/min در اختلاف پتانسیل 360 V کاملاً آشکار است. بنابراین می‌توان بسته به شرایط مختلف از این دزیمتر با اختلاف پتانسیل‌های خاص، بهره‌گیری کرد.

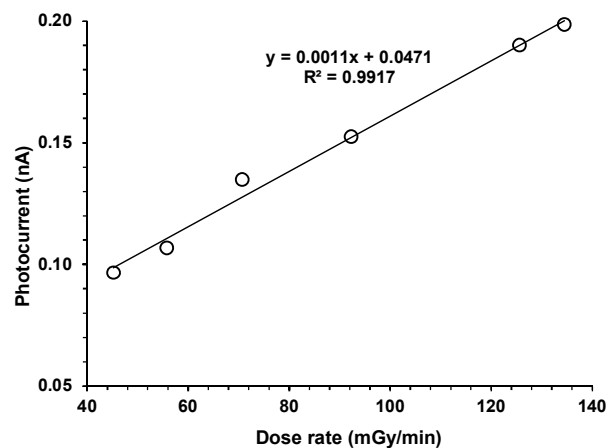


شکل (۷): نمودار تغییرات جریان الکتریکی خالص بر حسب اختلاف پتانسیل و نیز میزان حساسیت پاسخ در برابر تغییر آهنگ دز با دقت 1 mGy/min در نمونه آرایه‌ای ۲ تایی.

۴. نتیجه‌گیری

در این کار تجربی نانوکامپوزیت‌های آرایه‌ای PS/MWCNT به منظور دزیمتری پرتوهای گامای چشمه ^{60}Co به روش محلولی ساخته شد. نتایج آزمایش بر نحوه پخش مناسب نانوذرات در بستر پلیمر به صورت یکنواخت دلالت داشت. نتایج نشان داد که آرایه‌ی ۲ تایی از نانوکامپوزیت ساخته شده نسبت به هندسه ۳ تایی و تکی دارای پاسخی با حساسیت بیشتر و در بازه‌ای گسترده‌تر از آهنگ دز است. همچنین رفتار این دزیمتر در محدوده آهنگ دز $134\text{--}45 \text{ mGy/min}$ به صورت خطی است. این دزیمتر در اختلاف پتانسیل 400 V به اشباع رسیده و همین‌طور دقت اندازه‌گیری در اختلاف پتانسیل بهینه 360 V برابر 1 mGy/min به دست آمد.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این نانوکامپوزیت‌های آرایه‌ای، قابلیت کار در اختلاف پتانسیل‌های پایین است. بنابراین دزیمتر مبتنی بر این نوع نانوکامپوزیت، قابلیت به‌کارگیری در میدان‌های تابشی ناحیه تراپی با اختلاف پتانسیل بسیار پایین (حتی با باتری) را داراست. مقادیر اندازه‌گیری شده توسط نمونه‌ی آرایه‌ای ۲ تایی در اختلاف پتانسیل 18 V (دو باتری 9 V سری) در محدوده آهنگ دز $134\text{--}45 \text{ mGy/min}$ برای پرتوهای گامای چشمه ^{60}Co در شکل ۶ نمایش داده شده است. همان‌طوری که از این شکل پیداست، رفتار پاسخ نمونه در محدوده آهنگ دز $134\text{--}45 \text{ mGy/min}$ با ضریب همبستگی 0.99 به صورت خطی ظاهر شده است. در ادامه بیشینه اختلاف پتانسیل که منجر به اشباع پاسخ این نمونه می‌شود و نیز دقت اندازه‌گیری آن مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل (۶): نمودار جریان بر حسب آهنگ دز برای نانوکامپوزیت‌های آرایه‌ای PS/MWCNT در اختلاف پتانسیل 18 V .

شکل ۷ نمودار جریان بر حسب اختلاف پتانسیل در محدوده‌ی $1\text{--}500 \text{ V}$ برای نمونه‌ی آرایه‌ای ۲ تایی PS/MWCNT، در دو آهنگ دز 56 mGy/min و 57 mGy/min پرتوهای گامای چشمه ^{60}Co را نمایش می‌دهد. همان‌طوری که در شکل مشخص است، مقدار جریان الکتریکی ناشی از تابش در اختلاف پتانسیلی حدود 400 V به

۵. مراجع

- [1] V. Mittal. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, (2010).
- [2] N. Yamamoto, R. Guzman de Villoria and B.L. Wardle. Electrical and thermal property enhancement of fiber-reinforced polymer laminate composites through controlled implementation of multi-walled carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 72 (2012) 2009–2015.
- [3] S. Gong, Z.H. Zhu and S.A. Meguid. Anisotropic electrical conductivity of polymer composites with aligned carbon nanotubes, *Polymer*, 56 (2015) 498–506.
- [4] S. Malekie and F. Ziaie. Study on a novel dosimeter based on polyethylene-carbon nanotube composite, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 791 (2015) 1–5.
- [5] S. Malekie, F. Ziaie and A. Esmaeli. Study on dosimetry characteristics of polymer-CNT nanocomposites: Effect of polymer matrix, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 816 (2016) 101–105.
- [6] S. Malekie, F. Ziaie, S. Feizi and A. Esmaeli. Dosimetry characteristics of HDPE-SWCNT nanocomposite for real time application, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 833 (2016) 127–133.
- [7] S. Malekie, F. Ziaie and M.A. Naeini. Simulation of polycarbonate-CNT nanocomposite dosimeter based on electrical characteristics, *Kerntechnik*, 81 (2016) 647–650.
- [8] S. Malekie and F. Ziaie. A two-dimensional simulation to predict the electrical behavior of carbon nanotube/polymer composites, *polyeng*, 37 (2017) 205–210.
- [9] A. Mosayebi, S. Malekie and F. Ziaie. A feasibility study of polystyrene/CNT nanocomposite as a dosimeter for diagnostic and therapeutic purposes, *Journal of Instrumentation*, 12 (2017) P05012.
- [10] S. Malekie and N. Hajiloo. Comparative Study of Micro and Nano Size WO₃/E44 Epoxy Composite as Gamma Radiation Shielding Using MCNP and Experiment, *Chinese Physics Letters*, 34(10) (2017) 108102.
- [11] M. Kaseem, K. Hamad and Y.G. Ko. Fabrication and Materials Properties of Polystyrene/Carbon Nanotube (PS/CNT) Composites: A Review, *European Polymer Journal*, (2016).
- [12] S. Thomas, K. Joseph, S.K. Malhotra, K. Goda and M.S. Sreekala. *Polymer Composites, Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, (2013).
- [13] D.S. McLachlan and G. Sauti. The AC and DC Conductivity of Nanocomposites, *Nanomaterials*, (2007).
- [14] A. Belashi. A Dissertation entitled Percolation Modeling in Polymer Nanocomposites, (2011).
- [15] Alamusi, N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu and J. Li. Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites, *Sensors*, 11(11) (2011) 10691–10723.
- [16] W. Bauhofer and J.Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 1486–1498.
- [17] S. Zdenko and T. Dimitrios. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*, 35 (2010) 357–401.
- [۱۸] سلیمی احمدآباد، فائزه. ملکی، شهریار. ضیائی، فرهود. مطالعه اثر توزیع فاز سخت بر رسانندگی الکتریکی کامپوزیت پلیمر- نانولوله کربن به عنوان دزیمر پرتو با بهره‌گیری از روش مونت کارلو. *مجله سنجش و ایمنی پرتو*. ۴(۳) (۱۳۹۵) ۵۵–۴۹.
- [۱۹] ملکی، شهریار. ضیائی، فرهود. مطالعه خواص الکتریکی یک دزیمر جدید بر پایه نانو کامپوزیت پلیمر-نانو لوله کربن. *مجله سنجش و ایمنی پرتو*. ۲(۳) (۱۳۹۳) ۲۰–۱۷.
- [۲۰] ملکی، شهریار. ضیائی، فرهود. مجتدزاده لاریجانی، مجید. شبیه‌سازی یک دزیمر جدید بر پایه ویژگی‌های الکتریکی کامپوزیت پلی متیل متاکریلات-نانولوله کربن. *مجله علوم و فنون هسته‌ای*. ۷۹ (۱۳۹۶) ۶۲–۵۳.