

ساخت نانوکامپوزیت پلی‌آمید- پلی‌اتیلن رسانای معادل بافت حاوی نانولوله‌های کربنی به عنوان الکتروود میکرودوزیمترهای گازی

فرح خویلو*، اعظم اخوان، فرانک نعیمیان، امیر مصلحی

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

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۴/۲۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۹/۱۳

چکیده: هدف از این پژوهش ساخت کامپوزیت رسانای معادل بافت مشابه پلاستیک تجاری A-۱۵۰ گران‌قیمت با دسترسی محدود است که در آن به جای دوده، از نانولوله‌ی کربنی برای دستیابی به خاصیت رسانایی بیش‌تر استفاده شده است. برای این منظور نانوکامپوزیت‌های پلی‌آمید/پلی‌اتیلن حاوی ۱ تا ۴٪ نانولوله‌ی کربنی به روش اختلاط مذاب ساخته شدند. رسانایی کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی به $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ رسید که در محدوده‌ی خصوصیت‌های مواد نیم‌رسانا قرار دارد. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) و عبوری (TEM) تشکیل شبکه‌ی رسانای الکتریکی در فاز پیوسته‌ی پلی‌آمید و در فصل مشترک دو فاز را نشان می‌دهند. در بررسی خواص مکانیکی، افزایش چشمگیری در کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی مشاهده شد. تعیین مقادارهای چگالی و درصد عناصر نشان می‌دهد که مقادارهای به دست آمده برای این نانوکامپوزیت با مقادارهای اعلام شده برای بافت نرم و پلاستیک A-۱۵۰ مشابهت دارند. محاسبه‌های میکرودوزیمتری نشان داد که توزیع‌های انرژی خطی به دست آمده برای میکرودوزیمترهایی از جنس نانوکامپوزیت پلی‌آمید/پلی‌اتیلن/نانولوله‌ی کربنی و A-۱۵۰ هم‌خوانی خوبی دارند. در نتیجه، نانوکامپوزیت ساخته شده می‌تواند جای‌گزین مناسبی برای پلاستیک معادل بافت A-۱۵۰ برای استفاده به عنوان الکتروود در میکرودوزیمترهای گازی باشد.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت، پلی‌آمید/پلی‌اتیلن، معادل بافت، پلاستیک A-۱۵۰، میکرودوزیمتری

Preparation of tissue equivalent conductive polyamide/polyethylene nanocomposite containing carbon nanotubes as electrode of the gaseous microdosimeters

F. Khoylou*, A. Akhavan, F. Naimian, A. Moslehi

Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran-Iran

Abstract: The aim of this study is preparing a conductive tissue equivalent composite similar to expensive and limited access commercial A-150 plastic, in which, the Conductive Carbon Nanotubes (CNT) are used instead of black carbon. For this rescan, to obtain more conductivity nanocomposites of polyamide/polyethylene (PA/PE) containing 1 to 4% carbon nanotube were made by melt mixing. The resulting electrical conductivity of the composite with 3% CNT reached to $3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ which is in the range of semi-conductive materials. The Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) pictures show an electrical network formation in continuous PA phase and at the interface of two phases. In the studies of mechanical properties, a significant increase in the modulus of PA/PE/CNT nanocomposite with 3% CNT was observed. Meanwhile, determination of the density and percentage of the elements of this nanocomposite indicated that the obtained amounts were similar to that declared for the muscle tissue and A-150 plastic. Farther, Microdosimetry calculations showed that the linear energy distributions obtained from the microdosimeters with a wall of PA/PE/CNT nanocomposite and A-150, are well compatible. Therefore, this composite could be a suitable substitute for A-150, as an electrode of the gaseous microdosimeters.

Keywords: Nanocomposite, Polyamide/polyethylene, Tissue equivalent, A-150 plastic, Microdosimetry

۱. مقدمه

ایجاد رسانایی الکتریکی در پلی‌مرها از نانولوله‌های کربنی استفاده نموده‌اند [۱۰-۱۳]. نوع نانولوله‌ی کربنی از نظر روش تهیه، درجه‌ی خلوص، نسبت طول به قطر، مساحت سطح، اصلاحات سطحی انجام شده بر روی نانولوله‌ی کربنی و نحوه‌ی پراکندگی آن‌ها در ماتریس پلی‌مر عامل‌هایی هستند که بر مقدار نانولوله برای رسیدن به رسانایی الکتریکی تأثیر می‌گذارند [۱۴]. مهم‌ترین عامل در نانولوله‌های کربنی نسبت بالای طول به قطر آن‌ها است که می‌تواند به راحتی شبکه‌ی پیوسته‌ی رسانای الکتریکی را در درون ماتریس پلی‌مر ایجاد نمایند. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که مقدار نانولوله‌ی مصرفی برای ایجاد رسانایی الکتریکی در کارهای مختلف، در محدوده‌ی وسیعی از ۰.۴٪ تا ۵٪ بوده است ولی در بیش‌تر مطالعات تجربی مقدار نانولوله‌ی کربنی ۱٪ تا ۵٪ گزارش شده است [۱۴، ۱۵].

یکی از پرکاربردترین پلاستیک‌های معادل بافت به ویژه در میکرودمترهای گازی، پلاستیک تجاری A-۱۵۰ است که توسط شونکا ساخته شده است [۱۶]. این پلاستیک دارای ترکیب اتمی مشابه با بافت است تا سطح مقطع‌های برهم‌کنش نوترون‌ها، ضریب‌های تضعیف و جذب فوتون‌ها و توان‌های ایستاندگی برای ذرات باردار در آن مشابه بافت شود. رسانندگی الکتریکی این پلاستیک با استفاده از ۱۶ تا ۱۸٪ دوده حدود $S\ cm^{-1} \times 10^{-5}$ است [۱۷] که با مقدار $S\ cm^{-1} \times 10^{-4}$ - $S\ cm^{-1} \times 10^{-4}$ برای بافت قابل مقایسه است [۱۸]. این مقدار زیاد دوده موجب شکنندگی ساختار A-۱۵۰ و دشواری ماشین‌کاری آن می‌شود. با توجه به گران بودن پلاستیک A-۱۵۰ و نیز عدم دسترسی به آن در نتیجه‌ی تحریم‌های اقتصادی، ساخت یک کامپوزیت معادل بافت با رسانندگی الکتریکی مناسب برای استفاده در الکترودمتر میکرودمترهای گازی در داخل کشور مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال ساخت دزیمتر از جنس پلی‌اتیلن- نانولوله‌ی کربنی که در دزیمتری دزهای بالا می‌تواند کاربرد داشته باشد ولی معادل بافت بودن آن مدنظر قرار نگرفته است [۱۲]. در پژوهش دیگری [۳] که عملکرد میکرودمترهای ساخته شده با دیواره‌هایی از جنس پلی‌متیل متاکریلات، پلی‌اتیلن و یا پلی‌استایرن در برابر تابش نوترون مورد مطالعه قرار گرفته است، برای ایجاد رسانندگی الکتریکی از ورقه‌ی مایلار با پوشش آلومینیمی استفاده شده است.

شمارگرهای تناسبی معادل بافت^۱ به عنوان ابزار استاندارد در اندازه‌گیری‌های میکرودمتری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این شمارگرها در میدان‌های مخلوط نوترون- گاما به منظور جداسازی کسر دز نوترون‌ها و فوتون‌ها قابل استفاده‌اند [۱، ۲]. در یک شمارگر تناسبی معادل بافت علاوه بر گاز درون آن، دیواره‌ی آن هم می‌باید از جنس ماده‌ای باشد که بتوان آن را معادل بافت قلمداد نمود [۳-۵]. عبارت معادل بافت، برای موادی که اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها همان عناصر موجود در بافت با درصد وزنی مشابه بافت باشند، به کار گرفته می‌شود. در تابش‌های نوترونی، ترکیب عنصری ماده‌ی معادل بافت خصوصاً از نظر مقدار عناصر هیدروژن و نیتروژن که احتمال برهم‌کنش آن‌ها با نوترون بیش‌تر است اهمیت پیدا می‌کند. تجزیه‌ی بافت زنده نشان می‌دهد که به طور میانگین ۹۹٪ وزن بافت از عناصر هیدروژن، کربن، نیتروژن و اکسیژن تشکیل شده است و دارای مقدار بسیار کمی از عناصر فلزی و غیرفلزی مانند فسفر، پتاسیم، سدیم، کلسیم و سولفور است [۶]. با توجه به این‌که مواد پلی‌مری ساختار عنصری مشابه بافت دارند مواد مناسبی برای ساخت ماده‌ی معادل بافت هستند. اما پلی‌مرها به طور ذاتی موادی نارسانا می‌باشند. بنابراین برای بهبود خواص الکتریکی ماده‌ی معادل بافت از مواد افزودنی با رسانندگی الکتریکی بالا مانند دوده ($S\ cm^{-1} \times 10^{-5}$ - $S\ cm^{-1} \times 10^{-2}$) و امروزه از نانو-لوله‌های کربنی ($S\ cm^{-1} \times 10^{-5}$ - $S\ cm^{-1} \times 10^{-4}$) استفاده می‌شود.

هنگامی که ماده رسانای کربنی به پلی‌مر افزوده می‌شود، ذرات آن در بستر پلی‌مر پراکنده شده و در مقدار معینی که به آن آستانه‌ی رسانندگی^۲ گفته می‌شود، اجزای افزودنی با یکدیگر تماس پیدا کرده و شبکه‌ی رسانای پیوسته‌ای در درون بافت پلی‌مر ایجاد می‌نمایند. از طریق این شبکه، الکترون‌ها از یک نقطه‌ی کامپوزیت به نقطه‌ی دیگر آن حرکت کرده و رسانایی الکتریکی در پلی‌مر به وجود می‌آید [۷-۹]. از آنجایی‌که حضور مواد افزودنی در پلی‌مرها موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود، تلاش بر این است که بتوان مقدار ماده‌ی افزودنی را برای دستیابی به رسانایی الکتریکی، تا حد امکان کاهش داد. اخیراً در موارد متعددی پژوهش‌گران برای

1. Tissue equivalent proportional counters (TEPCs)
2. Percolation threshold

۳. دستگاه‌وری

برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی به روش چهار نقطه‌ای از منبع تغذیه‌ی ساخت شرکت آی‌تک^۲ چین و مولتی‌متر مدل ۵۴۹۱A شرکت بی‌کا پرسینژن^۳ آمریکا استفاده شد. در این روش مقاومت تماس بین الکترودها و مواد از بین رفته و رسانندگی الکتریکی به طور دقیق‌تر اندازه‌گیری می‌شود. در مورد نمونه‌های با رسانندگی الکتریکی کم‌تر از 10^{-6} ، الکترومتر کیتلی^۴ مدل ۶۱۰C به دلیل قابلیت اندازه‌گیری در محدوده‌ی وسیعی از مقاومت‌ها، براساس روش دو نقطه‌ای، به کار گرفته شد. نحوه‌ی پراکندگی فازها در ساختار نانوکامپوزیت، توسط میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل ای وی او-۱۸^۵ شرکت زایس آلمان مورد مطالعه قرار گرفت. پس از شکستن نمونه‌ها در نیتروژن مایع، برای مشاهده‌ی بهتر فازها از روش سونش^۶ سطح استفاده شد. برای این منظور نمونه‌ها در فرمیک اسید قرار گرفتند تا فاز پلی‌آمید حل و از سطح نمونه خارج شود.

نحوه‌ی توزیع دوده در کامپوزیت توسط میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) ساخت شرکت فیلیپس هلند مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های بسیار نازک با استفاده از فراریزبر (اولترامیکروتوم) تهیه و توسط اسمیم تترااکسید (OsO_4) رنگ‌دار شدند. در ریزنگاره‌ی TEM به دست آمده از کامپوزیت، فاز پلی‌آمید به علت داشتن گروه عاملی NCO با اسمیم تترااکسید واکنش داده و پررنگ‌تر مشاهده می‌شود. خواص مکانیکی نمونه‌های دمبلی شکل بریده شده از صفحه‌های ۲ میلی‌متری، توسط دستگاه کشش ساخت شرکت هیوا اندازه‌گیری شد.

با استفاده از دستگاه تجزیه‌ی عنصری CHN مدل واریو ای ال ساخت شرکت المانتار آلمان درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن تعیین شد. درصد عنصر اکسیژن از تفاضل مجموع درصدهای عناصر نیتروژن، کربن و هیدروژن از ۱۰۰٪ به دست آمد.

چگالی کامپوزیت به طور ساده از تقسیم جرم به حجم قطعه‌ای از نمونه محاسبه شد. دقت اندازه‌گیری برای جرم 0.001 و برای حجم 0.1 بود.

در پژوهش حاضر، از مخلوط دو پلی‌مر ناسازگار پلی‌آمید ۶ (PA6) و پلی‌اتیلن (PE) به علت داشتن عناصر مهم هیدروژن و نیتروژن که در برهم‌کنش‌های نوترونی اهمیت بیشتری دارند، برای ساخت یک نانوکامپوزیت معادل بافت استفاده شد. برای رسانا نمودن این کامپوزیت به جای دوده از نانولوله‌ی کربنی استفاده شد و اثر مقدار و نحوه‌ی پراکندگی آن بر رسانندگی الکتریکی و خواص مکانیکی کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی معادل بافت بودن، درصد عناصر و چگالی این نانوکامپوزیت تعیین و با پلاستیک A-۱۵۰ و بافت نرم مقایسه شد. همچنین به منظور ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت ساخته شده در میکروزدیمتری پرتوهای گاما و نوترون‌ها، از روش شبیه‌سازی مونت- کارلو استفاده شد.

۲. مواد و روش کار

پلی‌آمید ۶ ($MFI = 9 \text{ g}/10 \text{ min}$) و پلی‌اتیلن چگالی بالا از نوع PE۰۰۳۵ ($MFI = 0.35 \text{ g}/10 \text{ min}$) به ترتیب از شرکت کولن کره و پتروشیمی بندر امام خریداری شدند. نانولوله‌ی کربنی از نوع چند جداره با طول ۱۰ تا $30 \mu\text{m}$ و قطر ۱۰ تا ۲۰ nm از دانشگاه تربیت مدرس خریداری شد.

برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها ابتدا دانه‌های پلی‌آمید در آون خلأ 80°C در مدت ۱۶ ساعت خشک شدند. سپس، اختلاط پلی‌آمید و پلی‌اتیلن با نسبت ۱ به ۱/۵، و با ۱، ۲، ۳ و ۴٪ نانولوله‌ی کربنی همراه با سازگارکننده‌ی پلی‌اتیلن گرفت شده با مالئیک انیدرید در مخلوط‌کن^۱ برابندر در دمای 240°C انجام شد. مخلوط برای مدت ۸ دقیقه با سرعت ۷۰ rpm و مدت ۲ دقیقه با سرعت ۱۰۰ rpm هم‌زده شد. در هنگام اختلاط، برای توزیع بهتر نانولوله‌های کربنی در بستر پلی‌مر استفاده از سرعت‌های بالا بهتر به نظر می‌رسید ولی از آن‌جا که احتمال شکستن نانولوله‌های کربنی در سرعت‌های بالا وجود داشت، برای اختلاط از دو سرعت ۷۰ rpm و ۱۰۰ rpm استفاده شد. با مخلوط به دست آمده از مخلوط‌کن صفحاتی به ضخامت ۲ mm توسط پرس داغ در دمای 240°C تهیه شد و برای آزمون‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

2. Itech
3. BK precision
4. Keithley
5. EVO-18
6. Etching

1. Mixer

۴. شبیه‌سازی مونت کارلو

به منظور ارزیابی عملکرد کامپوزیت ساخته شده در میکرو-دزیمتری، دو میکرودزیمتر (به صورت شمارگر تناسبی معادل بافت) شامل حجم‌های حساس گازی و دیواره‌هایی از جنس کامپوزیت ساخته شده و نیز پلاستیک معادل بافت A-150 در نظر گرفته شدند. هندسه و مواد سازنده‌ی دو میکرودزیمتر با استفاده از ابزار Geant4 شبیه‌سازی شدند. حجم حساس در هر دو میکرودزیمتر کروی شکل به قطر 1 cm و پر از گاز معادل بافت پایه‌ی پروپان (C_3H_8)، 55٪ CO_2 ، 39/5٪ N_2 ، 5/5٪ در نظر گرفته شد [2]. به منظور معادل‌سازی یک حجم کروی از بافت به قطر 1 μm ، چگالی گاز درون حجم‌های حساس مساوی با 0.1 mg cm^{-3} تعیین شد تا انرژی به جا مانده در گاز به ازای هر ذره‌ی باردار تقریباً مساوی با انرژی به جا مانده در بافت باشد. ضخامت دیواره‌ها در هر دو میکرودزیمتر، مشابه با شمارگر تناسبی معادل بافت استاندارد 3 mm انتخاب شد. پرتوهای گامای کبالت-60 با انرژی MeV 1.25 و نیز نوترون‌های چشمه‌ی $^{241}Am-Be$ به عنوان منبع تابش در نظر گرفته شدند. همان‌طور که در شکل 1 نشان داده شده است، چشمه به صورت یک قرص دایره‌ای نازک به قطر 0.8 cm به گونه‌ای شبیه‌سازی شد تا فوتون‌ها و نوترون‌ها به صورت موازی به هر میکرودزیمتر تابیده شوند. همچنین به منظور ترابرد پرتوهای گاما و نوترون‌ها مدل فیزیک QGSP-BERT-HP در Geant4 فراخوانی شد.

در مرحله‌ی بعد، توزیع میکرودزیمتری (انرژی خطی) چشمه‌های پیش‌گفته با استفاده از هر دو میکرودزیمتر محاسبه شدند. این توزیع‌ها به صورت $y d(y)$ برحسب y هستند که y انرژی خطی^۱ تعریف شده به صورت زیر است [2]:

$$y = \frac{E_1}{T} \quad (1)$$

که در آن E_1 انرژی به جا مانده در گاز معادل بافت به ازای هر رویداد یونش (عبور یک ذره‌ی باردار و الکترون‌های ثانویه) و $T = 4 \frac{V}{S}$ اندازه‌ی میانگین بافت با حجم V و مساحت سطح S است (در این جا $\bar{A} = 0.667 \mu m$). همچنین $d(y)$ توزیع دز انرژی خطی است که وابسته به توزیع بسامد بوده و به صورت زیر تعریف می‌شود [2]:

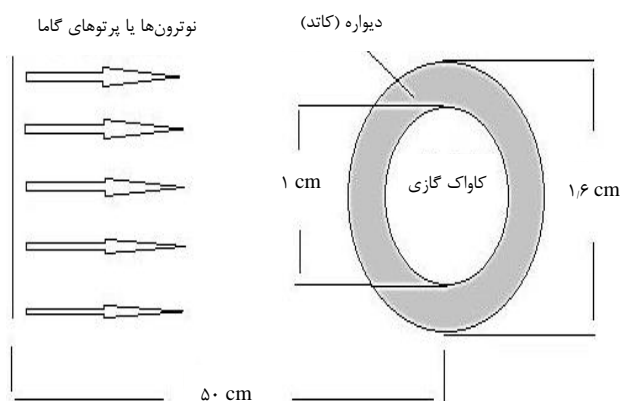
$$d(y) = \frac{y f(y)}{\bar{y}_F} \quad (2)$$

که $f(y)$ در آن توزیع احتمالی فراوانی رویدادهای یونش^۲ با میانگین فرکانسی $\bar{y}_F = \int y f(y) dy$ است و $\bar{y}_D = \int y d(y) dy$ نیز میانگین دز انرژی خطی^۳ (برحسب $\text{KeV } \mu m^{-1}$) است. تعداد ذرات فرودی در هر شبیه‌سازی برابر با 3×10^8 در نظر گرفته شد تا مقدار خطای آماری نسبی در انرژی تحویل شده به گاز معادل بافت کم‌تر از 0.5٪ باشد.

۵. نتیجه‌ها و بحث

۱.۵ رسانندگی الکتریکی

در شکل ۲ تغییرات رسانندگی الکتریکی کامپوزیت‌های پلی‌آمید ۱۶ پلی‌اتیلن/ نانولوله‌ی کربنی (PA6/PE/CNT) با درصد نانولوله‌ی کربنی نمایش داده شده است. با توجه به این که پلی‌مرها مواد نارسا هستند قبل از افزودن نانولوله‌ی کربنی، رسانندگی الکتریکی کامپوزیت بسیار ناچیز و برابر با $3 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ بود. با افزایش ۱٪ و ۲٪ نانولوله‌ی کربنی، رسانندگی الکتریکی هنوز ناچیز و مقدار آن به ترتیب $4.1 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ و $5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ بود. افزودن نانولوله‌ی



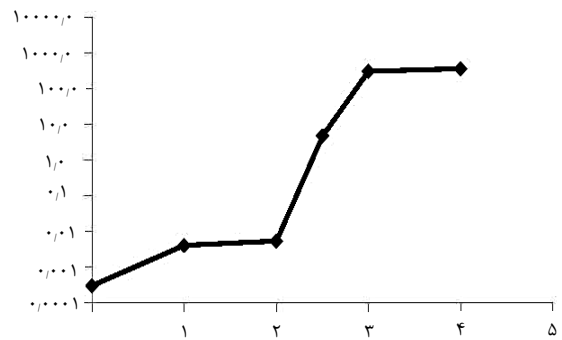
شکل ۱. طرح‌واره‌ی میکرودزیمتر گازی و هندسه‌ی پرتوهای شبیه‌سازی شده‌ی آن.

1. Lineal energy
2. Frequency-mean lineal energy
3. Dose-mean lineal energy

۲.۵ ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

ریزننگاره‌های میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) کامپوزیت-های حاوی نانولوله‌های کربنی (PA/PE/CNT) برای بررسی تأثیر مقدار و نحوه‌ی پراکندگی نانولوله‌های کربنی بر ساختار کامپوزیت استفاده شدند (شکل ۳). در شکل ۳ الف مربوط به کامپوزیت حاوی ۱٪ نانولوله‌ی کربنی، فاز پلی‌آمید که پس از استخراج توسط فرمیک اسید به صورت حفره‌های مشکی دیده می‌شود، در فاز پلی‌اتیلنی به صورت پراکنده بوده و نانولوله‌های کربنی بیش‌تر در اطراف فاز پلی‌آمید و در فصل مشترک دو فاز جمع شده‌اند. با افزایش مقدار نانولوله‌ی کربنی به ۲٪، فازهای پراکنده‌ی پلی‌آمید به یک‌دیگر نزدیک شده و به صورت نواحی به هم پیوسته در درون بستر پلی‌اتیلنی درآمده‌اند (شکل ۲ ب). با توجه به مطالعات انجام شده در کامپوزیت‌های پلی‌مری، وقتی در حالت مذاب گران‌روی دو پلی‌مر تفاوت زیادی داشته باشند، در آن صورت نانولوله‌های کربنی تمایل به قرار گرفتن در فاز با گران‌روی پایین‌تر را خواهند داشت [۲۲]. با توجه به این که در این کامپوزیت پلی‌آمید گران‌روی کم‌تری از پلی‌اتیلن دارد، در فرایند اختلاط به روش مذاب، نانولوله‌های کربنی به سمت فاز پلی‌آمید که گران‌روی کم‌تری دارد مهاجرت نموده و در آن فاز یا در فصل مشترک دو فاز مستقر می‌شوند. همچنین خاصیت ذاتی نانولوله‌های کربنی برای تجمع و پیوستن به یک‌دیگر، ناشی از نیروهای جاذبه‌ی واندروالسی شدید، باعث می‌شود که فازهای پراکنده‌ی پلی‌آمید حاوی نانولوله‌های کربنی به هم نزدیک شده و موجب پیوستگی فاز پلی‌آمید بشود. در شکل ۳ ب پیوستگی فاز پلی‌آمید کاملاً مشهود است ولی با توجه به نتیجه‌های آزمون رسانندگی الکتریکی، به نظر می‌رسد که به علت کم بودن مقدار نانولوله‌های کربنی هنوز شبکه‌های رسانای الکتریکی به اندازه‌ی کافی به وجود نیامده است.

در کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی، با افزایش مقدار نانولوله و با توجه به نسبت طول به قطر زیاد آن‌ها امکان تماس بین نانولوله‌ها بیش‌تر شده و شبکه‌ی رسانای الکتریکی در فاز پیوسته‌ی پلی‌آمید و در فصل مشترک دو فاز تشکیل می‌شود (شکل ۳ ج). با تشکیل شبکه‌ی رسانای الکتریکی توسط نانولوله‌های کربنی در درون فاز پیوسته‌ی پلی‌آمید، الکترون‌ها از یک نقطه‌ی کامپوزیت به نقطه‌ی دیگر حرکت کرده و کامپوزیت



شکل ۲. رابطه‌ی بین رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت PA/PE/CNT و درصد نانولوله‌ی کربنی.

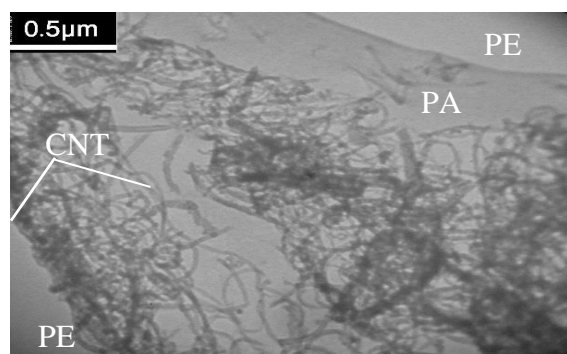
کربنی در مقدارهای کم موجب می‌شود که نانولوله‌های پخش شده در ماتریس پلی‌مر در تماس با یک‌دیگر نباشند، در نتیجه نمی‌توانند شبکه‌های رسانای الکتریکی در ماتریس پلی‌مر ایجاد نمایند. با افزایش مقدار نانولوله‌ی کربنی به ۳٪، رسانندگی الکتریکی به طور ناگهانی افزایش یافته و به $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ می‌رسد. یعنی با این مقدار از نانولوله‌ی کربنی، شبکه‌های رسانای الکتریکی تشکیل شده و کامپوزیت با رسیدن به آستانه‌ی رسانندگی از حالت نارسا به نیم‌رسانا تبدیل می‌شود. پس از این مرحله که شبکه‌های رسانای الکتریکی در کامپوزیت به حد اشباع می‌رسد، افزودن بیش‌تر نانولوله‌ی کربنی دیگر تأثیری بر رسانندگی الکتریکی نخواهد داشت چرا که الکترون‌ها برای انتقال معمولاً راحت‌ترین مسیر را انتخاب می‌نمایند [۱۹]. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود رسانندگی الکتریکی کامپوزیت حاوی ۴٪ نانولوله‌ی کربنی با افزایش اندکی به $3.57 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ رسیده است که تفاوت چندانی نسبت به کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی ندارد.

تشکیل شبکه‌ی رسانای الکتریکی توسط مقدارهای کمی از نانولوله‌های کربنی را می‌توان به حالت فیزیکی و شکل هندسی آن‌ها نسبت داد. نانولوله‌های کربنی به علت داشتن نسبت طول به قطر بالا و مساحت سطحی زیاد، در مقایسه با مواد افزودنی کروی یا بیضی شکل مانند دوده، در درصدهای کم‌تری می‌توانند با یک‌دیگر در تماس قرار گرفته و شبکه‌ی رسانای الکتریکی را ایجاد نمایند [۲۰]. لازم به ذکر است که در پلاستیک A-۱۵۰ مقدار دوده‌ی مصرفی برای رسیدن به رسانندگی الکتریکی، ۱۶ تا ۱۸٪ است [۲۱]. استفاده از مقدار زیاد دوده موجب افت خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود.

برای مشاهده‌ی دقیق‌تر نحوه‌ی استقرار نانولوله‌های کربنی در درون کامپوزیت از میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) استفاده شد. شکل ۴ ریزنگاره‌ی میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) کامپوزیت رسانای PA/PE/CNT حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی را نشان می‌دهد. در این تصویر تشکیل دو فاز مجزا در کامپوزیت پلی‌مری مشاهده می‌شود که نانولوله‌های کربنی در فاز پیوسته‌ی پلی‌آمید و در فصل مشترک دو فاز پراکنده شده‌اند. این نحوه‌ی پراکندگی ناهمگن نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت باعث ایجاد خاصیت رسانندگی الکتریکی با استفاده از مقدارهای کم نانولوله‌ها می‌شود. در تصویر TEM تشکیل شبکه‌ی رسانندگی الکتریکی با اتصال نانولوله‌ها در فاز پلی‌آمید و در فصل مشترک دو فاز کاملاً مشهود بوده و نتیجه‌های حاصل از تصویر SEM را تأیید می‌نماید.

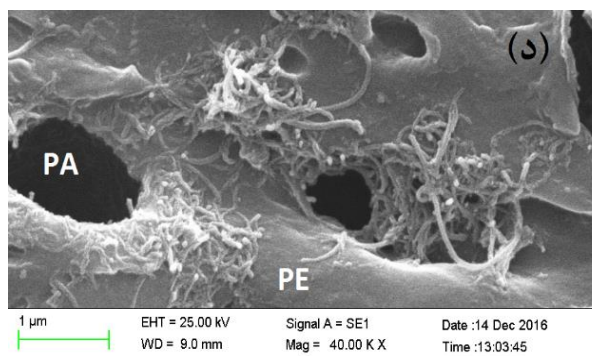
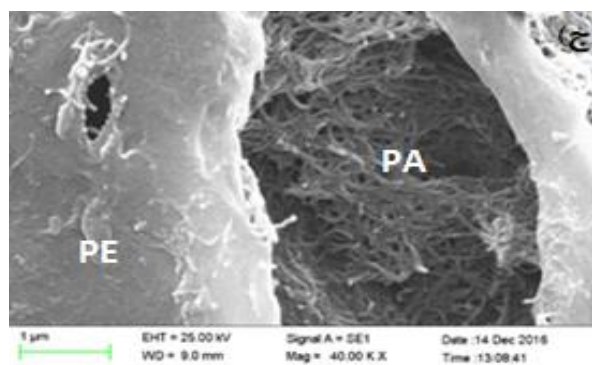
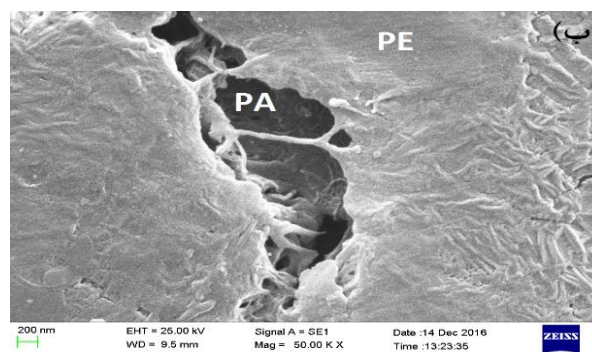
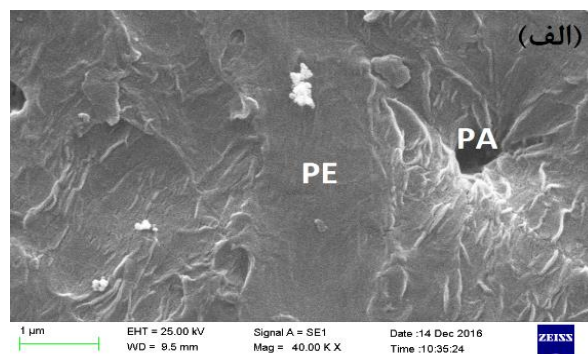
۳.۵ خواص مکانیکی

خواص مکانیکی کامپوزیت‌های PA/PE/CNT حاوی ۱، ۲، ۳ و ۴٪ نانولوله‌ی کربنی در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در کامپوزیت حاوی مقدارهای کم نانولوله‌ی کربنی (۱٪)، نانولوله‌ها در ماتریس پلی‌مر پخش شده و موجب افزایش استحکام کششی و کاهش درصد ازدیاد طولی نسبت به نمونه‌ی فاقد نانولوله می‌شوند. ولی در کامپوزیت‌های دیگر که درصد نانولوله‌ی کربنی بیش‌تر است، نانولوله‌های قرار گرفته در فصل مشترک دو فاز پلی‌آمید و پلی‌اتیلن مانع انتقال نیرو در درون کامپوزیت شده و استحکام کششی کاهش می‌یابد [۲۳]. هم‌چنین، وقتی نانولوله‌های کربنی در درون یکی از فازها مستقر می‌شوند، ناهمگنی ایجاد شده در کامپوزیت موجب کاهش استحکام کششی می‌شود. به دلیل سخت بودن کامپوزیت‌ها مقدار ازدیاد طولی کلیه‌ی نمونه‌ها کم و تغییرات آن ناچیز است.



شکل ۴. ریزنگاره‌ی میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) کامپوزیت PA/PE/CNT حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی.

دارای خاصیت رسانندگی الکتریکی می‌شود. با افزایش مقدار نانولوله‌ی کربنی به ۴٪، با توجه به خاصیت ذاتی نانولوله‌های کربنی برای پیوستن به یک‌دیگر، انباشتگی بیش‌تری از نانولوله‌ها در فصل مشترک دو فاز مشاهده می‌شود (شکل ۳ د).



شکل ۳. ریزنگاره‌ی میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) کامپوزیت‌های PA6/PE/CNT حاوی به ترتیب ۱، ۲، ۳ و ۴٪ نانولوله‌ی کربنی.

جدول ۱. خواص مکانیکی کامپوزیت‌های حاوی مقادیر متفاوت نانولوله کربنی

مقدار نانولوله‌ی کربنی (%)	استحکام کششی (Mpa)	درصد ازدیاد طولی (%)	مدول کششی (Mpa)
۰	۱۹,۹±۰,۴	۷,۵۳±۰,۹	۲۰,۲±۴۷
۱	۲۴,۶±۰,۸	۵,۱۱±۲,۹	۳۷,۶±۹۲
۲	۲۳,۴±۰,۶	۵,۷۴±۱,۵	۶۴,۷±۴۱
۳	۲۰,۷±۰,۳	۷,۱۴±۱,۱	۸۷,۷±۳۴
۴	۲۰,۳±۰,۹	۵,۴۸±۱,۳	۴۳,۴±۳۶

جدول ۲. مقدار عناصر در کامپوزیت ساخته شده، پلاستیک A-۱۵۰ و بافت نرم

ماده	غلظت عناصر (%)		
	کربن	هیدروژن	نیتروژن
کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی	۷۴,۶	۱۰,۸	۳,۹
پلاستیک A-۱۵۰	۷۶,۸	۱۰,۲	۳,۶
بافت نرم	۱۲,۳	۱۰,۲	۳,۵

اما در مورد عناصر کربن و اکسیژن مغایرت‌هایی با عناصر بافت وجود دارد. مقدار کربن در کامپوزیت حاوی نانولوله‌ی کربنی ۷۴,۶٪ است که تا حدود زیادی مشابه مقدار کربن پلاستیک A-۱۵۰ است ولی با مقدار بافت نرم تفاوت زیادی دارد. از طرف دیگر همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود ۷۴٪ بافت نرم از اکسیژن تشکیل شده است. با توجه به مشابهت نسبی عدد اتمی اکسیژن و کربن، تأثیر این دو عنصر در سطح مقطع نوترون‌ها قابل اغماض است [۴]. از این‌رو، این کامپوزیت از نظر درصد عناصر با تقریب خوبی معادل بافت است.

۵.۵ چگالی کامپوزیت

چگالی کامپوزیت PA/PE/CNT از تقسیم جرم به حجم نمونه‌ای با ابعاد مشخص محاسبه شد که مقدار آن $1,06 \text{ g cm}^{-3}$ به دست آمد. براساس گزارش ICRU چگالی بافت نرم $1,04 \text{ g cm}^{-3}$ و چگالی پلاستیک معادل بافت A-۱۵۰، $1,127 \text{ g cm}^{-3}$ است [۲۴]. همان‌طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهد چگالی به دست آمده برای کامپوزیت حاوی نانولوله‌ی کربنی بسیار نزدیک به چگالی بافت نرم است. بنابراین، این کامپوزیت از نظر چگالی نیز می‌تواند معادل بافت محسوب شود.

۶.۵ توزیع‌های میکرووزیمتری

در شکل‌های ۵ و ۶ توزیع‌های انرژی خطی به ترتیب پرتوهای گامای کبالت ۶۰ و نوترون‌های $^{241}\text{Am-Be}$ نشان داده شده‌اند. در هر دو شکل توزیع مربوط به میکرووزیمتر با دیواره از جنس کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی و توزیع مربوط به میکرووزیمتر با دیواره از جنس A-۱۵۰ رسم شده است. مقایسه‌ی این توزیع‌ها نشان می‌دهد که برای هر دو چشمه، توزیع‌های میکرووزیمتری دو میکرووزیمتر هم‌خوانی خوبی دارند. به علاوه، به عنوان یک بررسی عددی، مقدارهای میانگین فرکانسی و دز این توزیع‌ها در جدول ۳ درج شده است.

بررسی نتیجه‌های مدول کششی نشان می‌دهد که با توجه به استحکام بالای نانولوله‌های کربنی، با افزایش درصد نانولوله‌ی کربنی تا ۳٪، مدول کششی کامپوزیت‌ها هم افزایش می‌یابد به طوری که مدول کششی کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی افزایش قابل توجهی پیدا کرده و به 877 Mpa رسیده است. این امر به دلیل تشکیل ساختار پیوسته‌ی فاز پلی آمید در بستر پلی اتیلنی این کامپوزیت است که باعث تحت تأثیر قرار گرفتن مدول از هر دو فاز می‌شود [۲۲]. با افزایش درصد نانولوله‌ی کربنی به ۴٪، به نظر می‌رسد که انباشتگی بیش‌تر نانولوله‌های کربنی در فصل مشترک دو فاز باعث می‌شود که در هنگام کشش انتقال نیرو در درون نمونه به خوبی انجام نشده و خواص مکانیکی کاهش یابد.

۴.۵ تجزیه‌ی عنصری

نتیجه‌های تجزیه‌ی عنصری کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی برای عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن توسط دستگاه CHN در جدول ۲ درج شده است. هم‌چنین در این جدول مقادیر این عناصر برای پلاستیک A-۱۵۰ و بافت نرم پیشنهادی توسط کمیسیون بین‌المللی یکاهای رادیولوژی^۱ (ICRU) برای مقایسه آورده شده است [۲۴]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مورد عناصر هیدروژن و نیتروژن که احتمال برهم‌کنش آن‌ها با نوترون بیش‌تر است، مقادیرهای به دست آمده برای کامپوزیت PA/PE/CNT با مقادیرهای بافت نرم و پلاستیک A-۱۵۰ هم‌خوانی خوبی دارند.

1. International commission on Radiation Units (ICRU)

جدول ۳. مقادیرهای میانگین فرکانسی و دز انرژی خطی (برحسب $\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$) برای توزیع‌های میکرودزیمتری محاسبه شده

نوع پرتو	میانگین فرکانسی (\bar{V}_F)		میانگین دز (\bar{V}_D)	
	دیواره‌ی کامپوزیت	دیواره‌ی A-150	دیواره‌ی کامپوزیت	دیواره‌ی A-150
گامای 1.25 MeV	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.02	1.86 ± 0.05	1.83 ± 0.05
نوترون‌های $^{241}\text{Am-Be}$	21.96 ± 0.25	22.69 ± 0.26	81.12 ± 0.85	84.47 ± 0.85

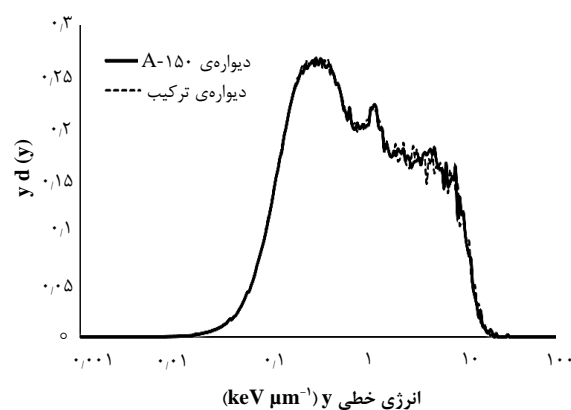
۶. نتیجه‌گیری

برای ایجاد رسانندگی الکتریکی در کامپوزیت پلی‌آمید/ پلی‌اتیلن به عنوان یک ماده‌ی معادل بافت، از ماده‌ی رسانای نانولوله‌ی کربنی استفاده شده است. برای این منظور نانوکامپوزیت‌های پلی‌آمید/ پلی‌اتیلن حاوی ۱ تا ۴٪ نانولوله‌ی کربنی ساخته شد. نتیجه‌ها نشان داد که رسانندگی الکتریکی در کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی به بیش‌ترین مقدار می‌رسد. براساس تصویرهای SEM و TEM در کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی، نانولوله‌ها در فاز پیوسته‌ی پلی‌آمید و در فصل مشترک دو فاز قرار می‌گیرند. این نحوه‌ی پراکندگی نانولوله‌های کربنی و همچنین نسبت طول به قطر زیاد آن‌ها، دو عامل اصلی در دستیابی به کامپوزیتی با رسانندگی الکتریکی مناسب با مقادیر کم ماده‌ی افزودنی است. بررسی‌های انجام شده از نظر چگالی و درصد عناصر نشان داد که این کامپوزیت، معادل بافت و تا حدود زیادی مشابه پلاستیک A-150 است. همچنین، محاسبه‌های میکرودزیمتری نشان داد که توزیع‌های انرژی خطی به دست آمده برای میکرودزیمترهای از جنس نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی و A-150 هم‌خوانی خوبی دارند. در نتیجه، نانوکامپوزیت ساخته شده می‌تواند جای‌گزین مناسبی برای پلاستیک معادل بافت A-150 برای استفاده شدن به عنوان الکتروود در میکرودزیمترهای گازی در میدان پرتوهای گاما و نوترون باشد.

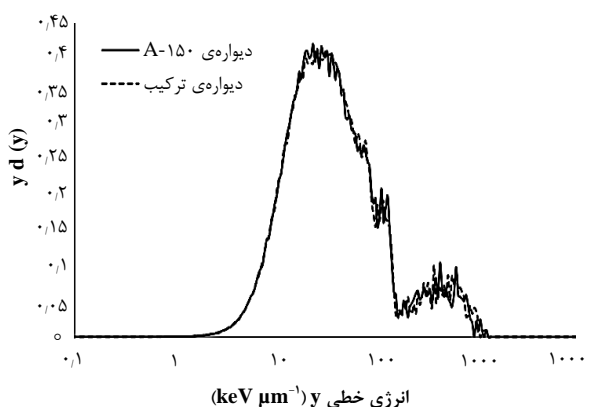
تشکر و قدردانی

از آقای دکتر غلامرضا رئیس‌علی به خاطر پیشنهاد موضوع طرح و راهنمایی‌های بیدریغ ایشان در طی انجام مرحله‌های مختلف طرح تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین از آقای مهندس یحیی خیرخواه از مرکز پرتوفاوری یزد به خاطر کمک در ساخت نمونه‌ها سپاس‌گزاری می‌شود.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقادیرهای میانگین نیز برای هر دو میکرودزیمتر هم‌خوانی خوبی دارند. برای پرتوهای گامای کبالت-60، مقادیرهای میانگین فرکانسی به دست آمده از دو میکرودزیمتر مساوی هستند و اختلاف بین مقادیرهای میانگین دز ۱.۶۱٪ است. برای نوترون‌های Am-Be نیز اختلاف‌ها به ترتیب ۳.۳۲ و ۴.۱۳ درصد هستند. از طرف دیگر، با توجه به این‌که مقدار دز جذبی و معادل دز تابش متناسب با سطح زیر منحنی در توزیع میکرودزیمتری است، هم‌خوانی توزیع‌های به دست آمده از هر دو میکرودزیمتر بیان‌گر این نکته است که هر دو میکرودزیمتر در یک میدان تابشی معین مقادیرهای دز جذبی و معادل دز مشابهی را پیش‌بینی خواهند کرد. از این‌رو می‌توان نتیجه گرفت که کامپوزیت ساخته شده با دقت خوبی معادل با پلاستیک A-150 است و می‌تواند به عنوان دیواره در میکرودزیمترهای گازی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۵. منحنی بهنجار توزیع انرژی خطی محاسبه شده‌ی پرتوهای گامای کبالت-60 برای دو میکرودزیمتر با دیواره‌های از جنس A-150 و کامپوزیت ساخته شده‌ی حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی.



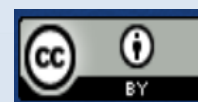
شکل ۶. منحنی بهنجار توزیع انرژی خطی محاسبه شده‌ی نوترون‌های Am-Be برای دو میکرودزیمتر با دیواره‌های از جنس A-150 و کامپوزیت ساخته شده‌ی حاوی ۳٪ نانولوله‌ی کربنی.

مراجع

- H.H. Rossi, M. Zaider, *Microdosimetry and its applications*, Springer-verlag (1996).
- ICRU Report 36, *Microdosimetry*, International Commission on Radiation Units, (1983).
- A. Moslehi, G. Raisali, M. Lamahi, *Radiat. Prot. Dosim.*, **173**, 286-292 (2017).
- L.A. Braby, G.W. Johnson, J. Barthe, *Radiat. Prot. Dosim.*, **61**, 351-379 (1995).
- F.R. Shonka, R.J. Ernest, F. Gioacchino, *Method of using and manufacturing plastic equivalent to organic materials*, US 3005794 (1961).
- J. Barthe, J.M. Bordy, *Biological tissue-equivalent polymer composition having a very high resistivity*, US 5569699A (1996).
- H. Pang, L. Xu, D. Yan, Z. Li, *Prog. Poly. Sci.*, **39**, 1908-1933 (2014).
- W. Zhang, A.A. Dehghani-Sanj, *J. Mater. Sci.*, **42**, 3408-3418 (2007).
- F. Xiang, Y. Shi, X. Li, T. Huang, C. Chen, Y. Peng, Y. Wang, *Eur. Polym. J.*, **48**, 350-361 (2012).
- F. Tanasa, M. Zanoaga, Y. Mamunya, *Int. Conf. Scientific Papers*, (2015).
- L. Li, W-H Ruan, M-Q Zhang, M-Z Rong, *Polym. Letters*, **9**, 77-83 (2015).
- H. Pang, D. Yan, Y. Bao, J.B. Chen, C. Chen, Z. Li, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23568-23575 (2012).
- S. Malekie, F. Ziaie, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **791**, 1-5 (2015).
- N. Grossiord, J. Loos, L.V. Laake, M. Maugey, C. Zakri, C.E. Koning, A.J. Hart, *Advanced Functional Materials*, **18**, 3226-3234 (2008).
- P. Potschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, *Polymer*, **44**, 8061-8069 (2003).
- L.J. Goodman, *Phys. Med. Biol.*, **23**, 753-758 (1978).
- C. Constantinou, *Tissue substitutes for particulate radiations and their use in radiation dosimetry and radiotherapy*, PHD Thesis, 47 (1978).
- M. Damijan, A. Natas, E. Pavs, F.X. Hart, *Electric properties of tissues*, www.lifvation.com.
- S. Malekie, F. Ziaie, *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **816**, 101-105 (2016).
- L. Wang, J. Hong, G. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 2176-2181 (2010).
- L.J. Goodman, *Phys. Med. Biol.*, **23**, 753-758 (1978).
- Y. Mamunya, V. Levchenko, G. Boiteux, G. Seytre, M. Zanoaga, F. Tanasa, E. Lebedev, *Polym. Composites*, DOI 10.1002/pc.23434, (2015).
- P.J. Brigandy, *Electrically conductive multiphase polymer blend carbon based composites*, Lehigh University, Theses and Dissertations, 26-27 (2014).
- ICRU Report 44, *Tissue substitutes in radiation dosimetry and measurements*, International Commission on Radiation Units (1984).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

فرح خویلو، اعظم اخوان، فرانک نعیمیان، امیر مصلحی (۱۳۹۸)، ساخت نانوکامپوزیت پلی آمید- پلی اتیلن رسانای معادل بافت حاوی نانولوله‌های کربنی به عنوان الکتروود میکرو دزیمترهای گازی، ۸۸، ۱۰۸-۱۱۶

DOI: [10.24200/nst.2019.1004](https://doi.org/10.24200/nst.2019.1004)

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1004.html