

مطالعه ساخت نانو غشاهای پلی وینیل بوتیرال با استفاده از تابش ذرات پر انرژی پروتون

بهروز نیازی^۱، فرهود ضیائی^{۲*}، محمد شادمان^۳، علی ملائی^۴، غلامرضا اصلانی^۵، شاپور لاهوتی^۲

^۱ دانشگاه آزاد، واحد کرج، دانشکده علوم، گروه فیزیک، کرج، ایران

^۲ پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۴۹۸-۳۱۴۸۵، کرج، ایران.

^۳ گروه شیمی فیزیک و معدنی، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

^۴ دانشگاه آزاد، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مهندسی، تهران، ایران

^۵ پژوهشکده کشاورزی-پزشکی-صنعتی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، کرج، ایران.

چکیده

یکی از روشهای بهبود خواص مواد پلیمری استفاده از تابش ذرات باردار پر انرژی است. خوردش شیمیایی ردپاهای ایجاد شده در پلیمرها، روشی است که به طور گسترده در تولید و ساخت میکرو و نانو فیلترها مورد استفاده قرار می‌گیرد. تولید نانو حفرات و ایجاد غشاء در مرحله نخست نیاز به شناخت نوع پلیمر و مقاومت دمایی آن نسبت به محلول خوردش در دماهای متفاوت دارد. در تحقیق حاضر از ماده پلیمری پلی وینیل بوتیرال (PVB) و تابش ذرات پروتون در محدوده انرژی 30 MeV استفاده شده است. بدین منظور قطعه‌ای به عنوان نگهدارنده فیلم PVB جهت قرار دهی آن در مجرای باریکه پروتون تحت خلاء طراحی و ساخته شد. سپس پلیمر پرتو دیده در محلول NaOH با نرمالیتیه مشخص تحت خوردش شیمیایی قرار گرفت. در این تحقیق تاثیر زمان خوردش، غلظت محلول خوردش در دمای ثابت در تشکیل قطر حفرات و ابعاد آنها مورد مطالعه را شامل می‌شوند. پس از تشخیص حفرات توسط میکروسکوپ نوری، قطر مشخص گردید. به منظور رویت حفرات با ابعاد کوچکتر از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بهره‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: غشاء ردپا، پروتون‌های پر انرژی، نانو حفرات، خوردش شیمیایی، پلی وینیل بوتیرال.

۱- مقدمه

یکی از روشهای ساخت غشاهای متخلخل بمباران فیلم‌های پلیمری با استفاده از تابش ذرات پر انرژی است [۱]. در پژوهشهای اخیر ایجاد غشاهای ردپا در ساخت نانو حفرات با استفاده از تابش ذرات باردار پر انرژی پروتون استفاده شده است. در این مطالعات از پلیمرهایی مانند پلی کربنات، پلی اتیلن ترفتالات، نیترات سلولز، نیترات سلولز 115-RL و CR-39 به عنوان ماده هدف بهره‌گیری گردیده است [۲ و ۳]. امروزه فناوری استفاده از



فیلترهای غشاء ردپا به طور گسترده در فراوری مواد غذایی، صنایع دارویی و پزشکی، بیوتکنولوژی، زمین شناسی، پیل های سوختی، تصفیه و افزایش خلوص آب اهمیت پیدا کرده است [۴-۶]. ذرات یونیزه کننده هنگام عبور از میان پلیمرها موجب جابجایی الکترونهاي اتمی شده و تغییرات شیمیایی در طول رد ذرات از خود به جای می گذارند. عموماً با استفاده از این تکنیک، غشاهایی با کیفیت بالا همراه با منفذهای یک شکل تولید می شود. هر چند ایجاد منافذ در غشاهای پلیمری بستگی به خواص ماده استفاده شده دارد ولی دانستن برخی از پارامترها مانند اندازه قطر حفرات، ضروری می نماید. قطر حفرات ایجاد شده در پایه پلیمری توسط فرآیند خورش شیمیایی و نیز تعداد و چگالی سطحی ردپاها به وسیله مدت زمان تابش دهی کنترل می شود. در مطالعه حاضر ساخت غشاهای ردپای پلی وینیل بوتیرال (PVB) با استفاده از تابش ذرات پر انرژی پروتون که توسط شتابدهنده سیکلوترون تولید می گردد مورد بررسی قرار گرفته است. ثبت ردپاها هنگامی رخ می دهد که انرژی ذره تابشی بیشتر از کمینه انرژی آستانه باشد. این انرژی برای یونها و آشکار سازهای گوناگون متفاوت است. برای پروتونها در آشکارسازهای نوع نیترا سلولز، این انرژی آستانه تقریباً ۴۰ KeV و در مواد پلی کربنات مدرن، پلاستیکهای CR-39 برابر ۸۰ KeV است. برای آشکارسازهای CN-85 در مطالعات مختلف از انرژی پایین استفاده شده بود [۲].

اگر قطعه ای از این نمونه که شامل ردپاهای نهان است درون برخی محلولهای قوی اسیدی یا قلیایی قرار داده شود، در طول مسیر ردپاهای نهان واکنش های شیمیایی با شدت بیشتری انجام می شود. خورش شیمیایی سطح ماده آشکار ساز را نیز می خورد، اما در ناحیه تخریب شده خورش با شدت بیشتری انجام می شود.

۲- مواد و دستگاهها

۲-۱- مواد

در تحقیق حاضر فیلم های پلی وینیل بوتیرال (PVB) تجاری ساخت شرکت ریزو، کشور دانمارک^{۲۶} با ضخامت $20 \mu\text{m}$ به عنوان ماده هدف، ۹۹٪ NaOH محصول شرکت Merck ساخت کشور آلمان به عنوان محلول خورش مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- دستگاهها

شتابدهنده سیکلوترون ساخت شرکت IBA کشور بلژیک با گستره انرژی از صفر تا ۳۰ MeV برای تابش دهی فیلم ها، حمام بخار مجهز به ترموستات دیجیتالی جهت ثابت نگه داشتن دمای آب محلول خورش، دستگاه

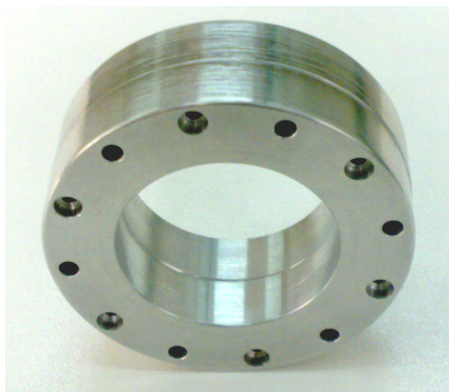
²⁶ Email:mhosseini@aeoi.org.ir مؤلف عهده دار مکاتبات: مرکز نظام ایمنی هسته ای کشور، امور حفاظت در برابر اشعه ، صندوق پستی ۴۴۴-۱۴۱۵۵



فراصوت مدل FRITSCH، Laborette 17، دستگاه گرمکن مدل OS55 ساخت ایران، میکروسکوپ نوری مدل OLYMPUS PMG3 ساخت کشور ژاپن و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL-30 ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند با بزرگنمایی حداکثر چهارصد هزار، مستقر در پژوهشکده کشاورزی، پزشکی و صنعتی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای سازمان انرژی اتمی استفاده شد.

۳- روش انجام آزمایش

نمونه‌هایی از فیلم پلی وینیل بوتیرال در قطعه‌هایی به اندازه $40\text{mm} \times 60\text{mm}$ برای تابش دهی توسط ذرات پرتوی پروتون آماده‌سازی شد. قاب‌های دایره‌ای شکل از جنس آلومینیوم به قطر داخلی 45mm ، قطر خارجی 75mm و به ضخامت 27mm بعنوان نگهدارنده فیلمها در مجرای باریکه پروتون طراحی و ساخته شد (شکل-۱). نگهدارنده فیلم‌ها مطابق شکل به گونه‌ای طراحی شده که فیلم‌ها را به صورت کاملاً مسطح در مقابل باریکه پروتون قرار داده و از برخورد مایل باریکه به سطح فیلم و متعاقباً ایجاد ردپای مورب جلوگیری نماید. از طرفی به منظور اطمینان مضاعف از فرود عمودی باریکه پروتونها بر روی سطح فیلم، نگهدارنده پس از سیستم کلیماتور تعبیه شده در مجرای باریکه پروتون کارگزاری گردید. در تحقیق حاضر از بیشینه انرژی پروتونها یعنی 30MeV با جریان باریکه $1\ \mu\text{A}$ برای پرتو دهی فیلم‌ها استفاده شد.



شکل ۱: قاب ساخته شده آلومینیومی جهت نگه داشتن فیلم در مقابل باریکه پروتون.

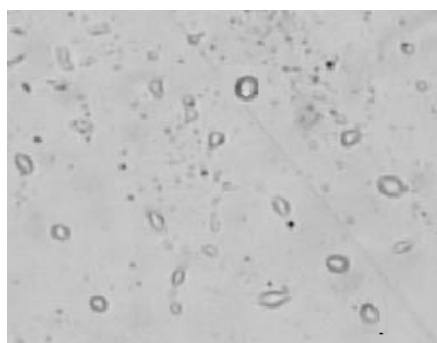
پس از تابش دهی نمونه‌ها و ایجاد ردپاهای نهان در آنها، به منظور آشکار سازی ردپاها مرحله فرآیند خورش شیمیایی آغاز گردید. در این مرحله فیلم‌های تابش داده شده توسط ذرات پروتون، در اندازه‌های مناسب برش داده شده و برای خورش شیمیایی تحت شرایط متفاوت آماده سازی شدند. خورش شیمیایی با استفاده از محلول NaOH با نرمالیه‌های مختلف در زمانهای متفاوت در داخل حمام بخار صورت گرفت. درجه حرارت حمام



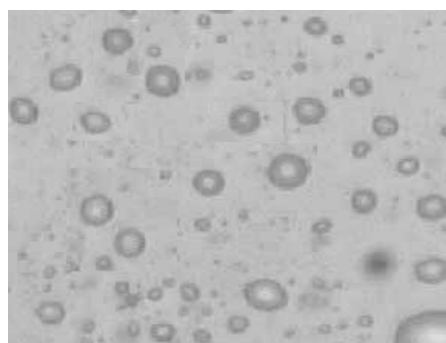
بخار در کلیه مراحل انجام آزمایش روی 60°C بطور ثابت تنظیم گردید. برای آشکار سازی رد پای ذرات، رسوبات نمکی روی سطح نمونه ها با استفاده از آب مقطر دوبار یونیزه شده و دستگاه فراصوت پاکسازی شد. سپس نمونه ها در دستگاه گرمکن در دمای 30°C و زمان ۱۰ دقیقه خشک گردیدند.

۴- نتایج و بحث

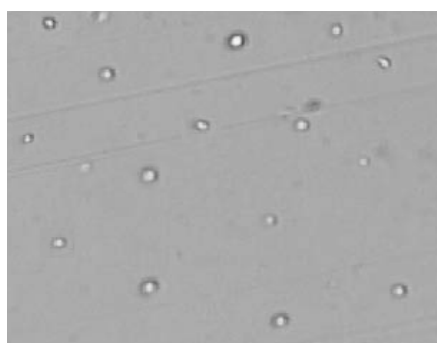
تصویر حفرات ایجاد شده در اثر تابش پروتونها توسط میکروسکوپ نوری گرفته شد (شکل-۲). با استفاده از تصاویر بدست آمده میانگین قطر حفرات ایجاد شده در هر نمونه آزمایشی اندازه گیری و ثبت گردید.



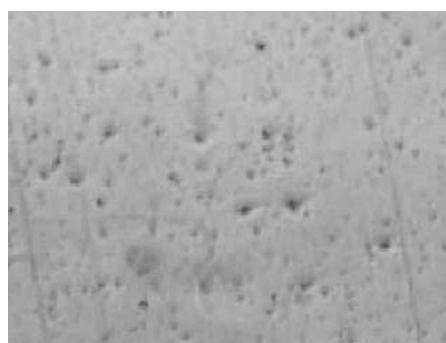
(الف)



(ب)



(ج)

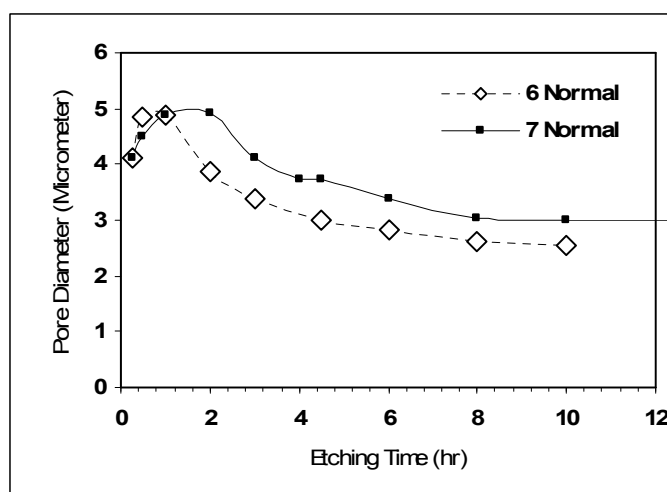


(د)

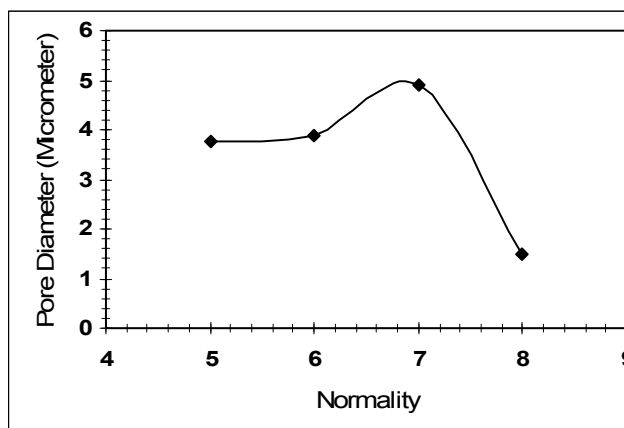
شکل ۲: تصویر حفرات ایجاد شده در اثر رد پای پروتونهای پر انرژی نمونه های PVB خورش شده در محلول ۷ نرمال طی زمانهای متفاوت: الف) ۱۵ دقیقه، ب) ۱ ساعت، ج) ۶ ساعت و د) ۸ ساعت.



شکل-۳ نمودار تغییرات قطر حفرات ایجاد شده در فیلمها را بر حسب تابعی از زمان خورش برای دو غلظت ۶ و ۷ نرمال محلول خورش نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود برای هر دو غلظت، تغییرات قطر حفرات به صورت صعودی تا زمان خورش ۱ ساعت بطور یکسان ادامه دارد، ولی با افزایش زمان خورش، حفرات قطر کمتری را از خود نشان می دهند. همچنین در مورد محلول خورش ۷ نرمال قطر حفرات در زمانهای خورش بالاتر از ۱ ساعت بیشتر از نتایج مربوط به محلول ۶ نرمال است. با توجه به این منحنی می توان نتیجه گرفت که بهینه زمان خورش نمونه ها به جهت حصول بیشترین قطر حفرات، حدود ۱ ساعت است. علت کاهش قطر حفرات و ثابت ماندن آن در زمانهای بالاتر را می توان به اشباع شدن محلول و ترمیم مجدد جداره داخلی حفرات نسبت داد. همانگونه که ملاحظه می شود هر دو حالت گزارش شده در شکل-۳ این تحلیل را تأیید می نماید.



شکل ۳: نمودار تغییرات قطر حفرات ایجاد شده بر حسب زمان خورش برای دو غلظت ۶ و ۷ نرمال.



شکل ۴: نمودار تغییرات قطر حفرات بر حسب غلظت محلول خورش.

شکل ۴- تغییرات قطر حفرات را بر حسب تابعی از غلظت محلول خورش نمایش می دهد. نمونه های مورد استفاده جهت ترسیم این منحنی به مدت ۲ ساعت در محلولهای مربوطه تحت خورش قرار گرفته اند. شکل اخیر نشان می دهد که به منظور بدست آوردن قطر بیشینه بهتر است از محلول خورش ۷ نرمال استفاده نمود و افزایش غلظت محلول، کاهش قطر حفرات در شرایط مشابه را در پی خواهد داشت.

۵- نتیجه گیری

- ۱- با افزایش زمان خورش تا ۱ ساعت، قطر حفرات افزایش پیدا می کند.
- ۲- افزایش بیشتر زمان خورش موجب کاهش قطر حفرات شده و نهایتاً به یک مقدار ثابت میل می کند.
- ۳- به منظور ایجاد بیشینه قطر حفره در فیلم PVB، غلظتی معادل ۷ نرمال برای محلول خورش کافیست. با توجه به مطالب ذکر شده می توان چنین نتیجه گیری نمود که کنترل قطر حفرات، با ایجاد تغییر در پارامترهای خورش شیمیایی اعم از غلظت محلول و زمان خورش تا قطرهای پائینتر (در محدوده نانو) نیز میسر خواهد بود.

۶- مراجع

- 1- Neerja, Prasher S. and Singh S., " The effect of gamma irradiation on the activation energy of bulk and track etching in Lexan track detector", Department of Physics, Guru Nanak Dev University, Amritsar 143005, India. Received 27 February 2006; accepted 31 August 2006.
- 2- Mitchell J.W., Addagada A., "Chemistry of proton track registration in cellulose nitrate polymers", CREST Nanomaterials Characterization Science Center, Howard University, Washington, DC 20059, USA. Received 29 July 2005; accepted 25 May 2006.
- 3- Apel P., Track etching technique in membrane technology", Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna, Russia.



دانشگاه یزد



- 4- Durrani S.A. and Bull R.K., 1986, "Solid State Nuclear Track Detection: Principle, Methods and Applications", Vol. 111, Pergamon press OXFORD. NEW YORK. FRANKFURT. SAO PAULO. SYDNEY. TOKYO. TORONTO.
- 5- Wanichapicharta P., Chittrakarna T., Sujaritturakarna W. and Costerb H.GL, "Production of Nuclear-Track Etched Membranes", Received 25 Jan 2000; accepted 7 Jun 2000.
- 6- Gopalani D., Kumar S., Jodha, Rita Singh A.S., Khatri P.K. and Gopal R., "A novel method for production of polyester films-based nuclear track microfilters", Defence Laboratory, Jodhpur 342011, India. Received 24 January 2000; received in revised form 19 May 2000; accepted 8 June 2000.