ساخت و مطالعه خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکونی سربی مورد استفاده در حفاظت پرتویی

INC29-1239

رحیمی، سهیلا [۱*] – جهانبخش، اختای [۱] – احدزاده، ایرج [۲]

۱. گروه فیزیک هسته‌ای، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱، تبریز - ایران
۲. گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱، تبریز – ایران

چکیده:

به تازگی برای حفاظت اجسام و بافت‌های زنده‌ای‌که در معرض تابش‌های یونیزان قرار دارند، استفاده از حفاظ‌های کامپوزیتی مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به دسترس پذیری، استحکام بالا، سبکی و کارآیی مناسب برای حفاظت در برابر تابش‌های یونیزان، استفاده از کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های فلز-پلیمر انتخاب مناسبی به شمار می‌آید. هدف از این پژوهش، ساخت و ارزیابی قابلیت حفاظتی و استحکام مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌های رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون با درصدهای وزنی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ حاوی نانوذرات Pb2O3 است. نتایج حاصل نشان داد که در نانوکامپوزیت‌های اکسید فلزی-پلیمر افزایش میزان نانوذرات Pb2O3، منجر به افزایش پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی آن‌ها شده و میزان ضریب تضعیف هم با بالا رفتن درصد نانوذرات اکسید فلزی بیشتر شده است. بنابراین می‌توان از این نانوکامپوزیت‌ها جهت کاربردهای حفاظتی در برابر تابش‌های یونیزان استفاده کرد که نسبت به صفحات سربی نظیر خود، بسیار سبک‌تر بوده و شکل‌دهی و قالب‌گیری آن‌ها به مراتب آسان‌تر است.

کلیدواژه‌ها: حفاظت پرتویی، نانوکامپوزیت، نانو ذرات اکسید فلزی

Fabrication and study of mechanical and thermal properties of lead-epoxy resin and lead-silicon rubber nanocomposites for radiation protection applications

Rahimi, Soheila[1*]; Jahanbakhsh, Okhtay[1]; Ahadzadeh, Iraj[2]

[1]Department of nuclear physics, Faculty of physics, University of Tabriz, 5166616471: Tabriz, Iran.
[2]Department of physical chemistry, Faculty of chemistry, University of Tabriz, 5166616471: Tabriz, Iran.

Abstract:

In the recent years, nanocomposites are used extensively as effective shields against ionization radiations. The utilization of metal-polymer matrix composite is an intellectual choice for ionizing radiation shielding applications; due to availability, low weight, high strength and favorable performance. The aim of this study is to construct and evaluate the thermal and mechanical properties of Pb2O3 silicon-rubber and epoxy-resin nanocomposites with different weight percents(0, 10, 20, 30, and 40 wt%). The results show that the adding of Pb2O3 nanoparticles increases the thermal stability and modulus elasticity of nanocomposites compared to pure polymers. Moreover, the linear attenuation coefficient of the nanocomposites rises with increasing the percentage of nano oxide particles.

Keywords: Ionization radiation, Radiation shielding, Nanocomposite shields

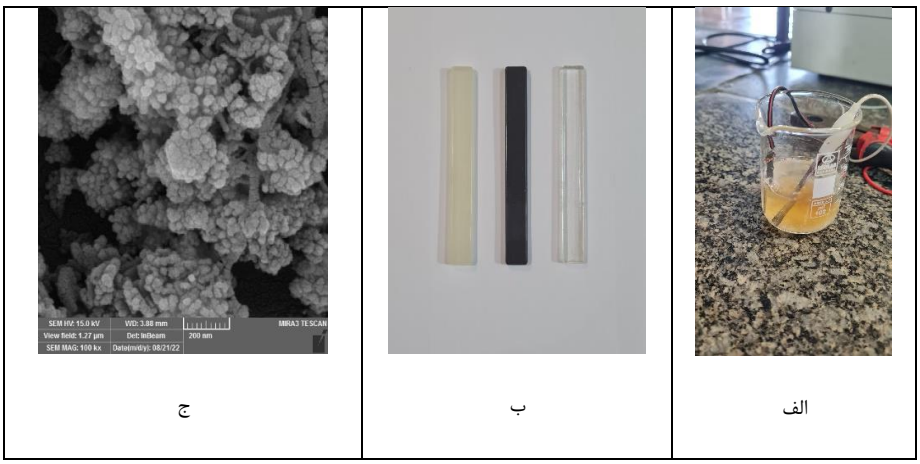
۱.مقدمه

در حال حاضر استفاده از تابش‌های یونیزان به ویژه ایکس وگاما در زمینه‌های صنعت، کشاورزی، پزشکی، هوا فضا و ... توسعه روزافزونی پیدا کرده است. تابش‌های گاما به‌دلیل دارا بودن انرژی بالا و طول موج کوتاه، از قدرت نفوذ بالایی برخوردار بوده و در سطوح و بافت های زنده به طور کامل جذب و یا متوقف نمی‌شوند؛ لذا طراحی و ساخت حفاظ‌های هسته‌ای مناسب در تضعیف و جذب تابش‌های یونیزان امری مهم و قابل توجه است. انتخاب حفاظ مناسب باعث تضعیف شدت تابش در مسافت‌های کوتاه‌تر و کاهش هرچه بیشتر خطرها و آسیب‌های احتمالی آن می‌شود. یک حفاظ موثر باید سطح مقطع تضعیف بالایی در برابر تابش داشته و تأثیر تابش در مدت زمان تابش‌گیری روی خواص فیزیکی و مکانیکی آن قابل چشم‌پوشی باشد. از موارد مؤثر در انتخاب ماده مناسب برای ساخت حفاظ‌های تابش‌های ایکس و گاما می‌توان به داشتن عدد اتمی و چگالی بالا، قیمت مناسب، وزن ماده و میزان فضایی که برای حفاظ‌گذاری نیاز است، اشاره کرد. سرب، یکی از عناصر مورد توجه دراین زمینه است. اخیراً استفاده از این ماده در ترکیب‌هایی موسوم به کامپوزیت و نانو کامپوزیت مورد توجه قرار گرفته است. یک ماده کامپوزیت، ترکیب فیزیکی در مقیاس ماکروسکوپی است که در ساده‌ترین حالت از یک پایه پلیمری و یک یا چند جز به عنوان پرکننده تشکیل می‌شود[۲-۱]. نوع این پرکننده‌ها، با توجه به نوع حفاظ بندی تابش‌های یونیزان انتخاب می‌شود. با استفاده از کامپوزیت‌ها، ساخت حفاظ هایی سبک، دارای استحکام مکانیکی بالا و به‌صرفه از نظر اقتصادی امکان‌پذیر است. لازم به ذکر است که اندازه ذرات پرکننده هم، نقشی قابل توجه در رسیدن به خواص فوق را داراست. هرچه ذرات ریزتر باشند، افزایش استحکام مکانیکی، افزایش مقدار تضعیف، افزایش مقاومت در پرتوگیری وکاهش حجم و وزن را در پی خواهند داشت. اخیراً ضرایب تضعیف حفاظ‌های ساخته شده توسط عناصر سنگین درانرژی‌های مختلف از مرتبه کیلو الکترون ولت با به کارگیری نرم‌افزارهای MCNP و XCOM بررسی شده است. نتایج حاصل نشان داده است که میزان اندرکنش برای سرب بیشترین مقدار است[۳]. هم‌چنین با استفاده از رزین ایزوفتالیک و ترکیبات اکسید سرب(IV) نشان داده شده است که می‌توان به خاصیت تضعیف بهتری دست یافت. هم‌چنین توزیع یکنواخت مواد افزودنی در ماتریس‌های پلیمری، بازده حفاظ‌ها را افزایش می‌دهند[۴]. خواص حفاظتی کامپوزیت‌های محتوی نانوذرات PbO در مقابل تابش‌های گاما مطالعه و دریافت شده است که این کامپوزیت‌ها در محدوده انرژی بالای keV ۸۱ توانایی حفاظتی خوبی دارند و در درصدهای وزنی یکسان، نانوذرات عملکرد بهتری نسبت به میکروذرات نشان می‌دهند[۵].

۲.روش کار

در این پژوهش حفاظ‌های تابش کامپوزیتی ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی Pb_2O_3 در پایه‌های پلیمری ساخته شد. از رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون به عنوان پایه پلیمری و از نانوذرات Pb_2O_3 به عنوان ماده افزودنی استفاده گردید. با توجه به این که نانو ذرات دارای قابلیت اختلاط خوب در پایه‌های پلیمری هستند، روش قالب‌گیری برای تهیه و ساخت کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات اکسید فلزی انتخاب شد. فرآیند آزمایش به این صورت است که ابتدا نانوذرات اکسید فلزی با استفاده از روش الکتروشیمیایی سنتز شد. در این روش، دو قطعه فلز یکی از جنس سرب به عنوان آند و قطعه دیگر از جنس استیل به عنوان کاتد انتخاب شده و در درون محلول الکترولیت آب نمک ۳۰٪ وزنی-حجمی قرار گرفته و جریان الکتریکی A/cm^2 ۱به ازای سطح آند به آن اعمال شد تا آند دچار اکسایش شده و نمک آن رسوب کند. سپس

محلول قرمز- قهوه ای رنگ حاصل، درون کوره الکتریکی در دمای حدود ۱۵۰ ° C قرار داده شد تا خشک گردد. پس از این مرحله، چندین بار با آب مقطر شست وشو داده و از کاغذ صافی نانومتری عبور داده شد. ذرات بجا مانده روی صافی، مجدداً در داخل کوره با دمای حدود ۹۰ ° C قرار گرفت تا کلسینه شده و خشک گردد. پس از انجام مراحل فوق، با توجه به ابعاد قالب‌های آماده شده، مقادیر مشخصی از پلیمرهای اپوکسی رزین ($C_{21}H_{25}ClO_5$) و لاستیک سیلیکون[1] (SiC_2H_6O)توزین شده و پس از افزودن نانو ذرات فلزی به پلیمرها، توسط همزن دستی به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در داخل دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت تا ذرات به خوبی در پلیمر پخش شده و نانوکامپوزیتی یکنواخت حاصل شود. شکل ۱(الف) چیدمان تجربی مورد استفاده، (ب) تصاویر نمونه‌های نانوکامپوزیت آماده شده و (ج) تصویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی از محلول اکسید فلزی حاوی نانوذرات Pb_2O_3 سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل(۱) الف-چیدمان مورد استفاده برای سنتز نانوذرات Pb_2O_3 ب- تصاویر نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی آماده شده ج-تصویر میکروسکوپ الکترونی از محلول حاوی نانوذرات Pb_2O_3

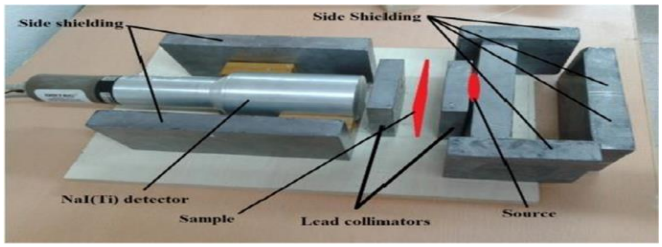
در مرحله آخر، ماده هاردنر مخصوص هر پلیمر، افزوده شده و پس از اختلاط به مدت ۱۵ دقیقه داخل قالب‌ها ریخته و به مدت ۱۲ ساعت درمحیط آزمایشگاه قرار داده شد. تصاویر به دست آمده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی FESEM- MIRA 3 حاکی از آن است که نانو ذرات سرب، دارای ساختار گل کلمی با ذراتی درحدود ۵۰-۶۰ نانومتر هستند. تابش‌های گاما هنگام عبور از ماده تضعیف می‌شوند. احتمال جذب درلایه‌ای نازک از ماده، متناسب با ضخامت همان لایه است. تضعیف باریکه‌ای موازی از تابش‌های یونیزان در ماده مطابق با قانون بیر-لامبرت (رابطه ۱) انجام می‌شود:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

که در رابطه فوق I_0 شدت پرتو فرودی، I شدت پرتو عبوری، x ضخامت جاذب و μ ضریب تضعیف خطی است که به انرژی فوتون‌های فرودی و جنس ماده جاذب وابسته است. با توجه به این رابطه، شدت پرتوهای یونیزان در عبور از خلال جاذب‌ها به صورت نمایی با ضخامت جاذب کاهش می‌یابد. در این پژوهش، نمونه‌های آماده شده از پایه‌های پلیمری

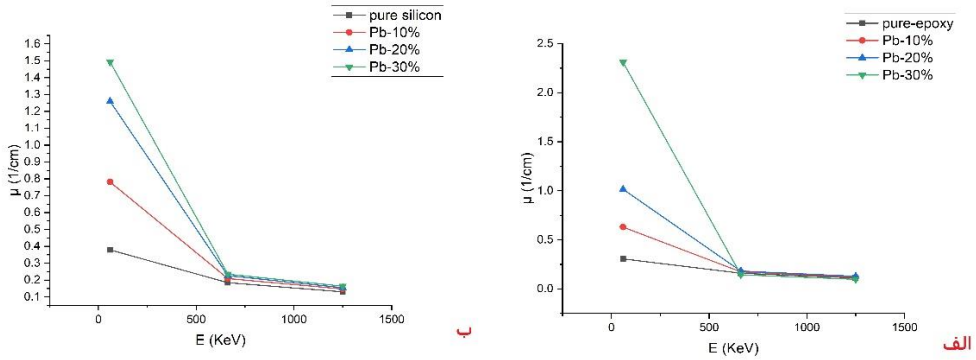
[1]LSR: liquid silicon rubber

مختلف و در درصدهای وزنی متفاوت، در مقابل چشمه Cs-137 با اکتیویته ۴μCi قرار داده شدند و در حضور موازی‌ساز، فوتون‌های برخورد کننده در راستای عمود بر نمونه، به وسیله آشکارساز یدور سدیم در مدت ۳۰ ثانیه شمارش شد. چیدمان انجام شده برای این فرآیند درشکل ۲ نشان داده شده است.



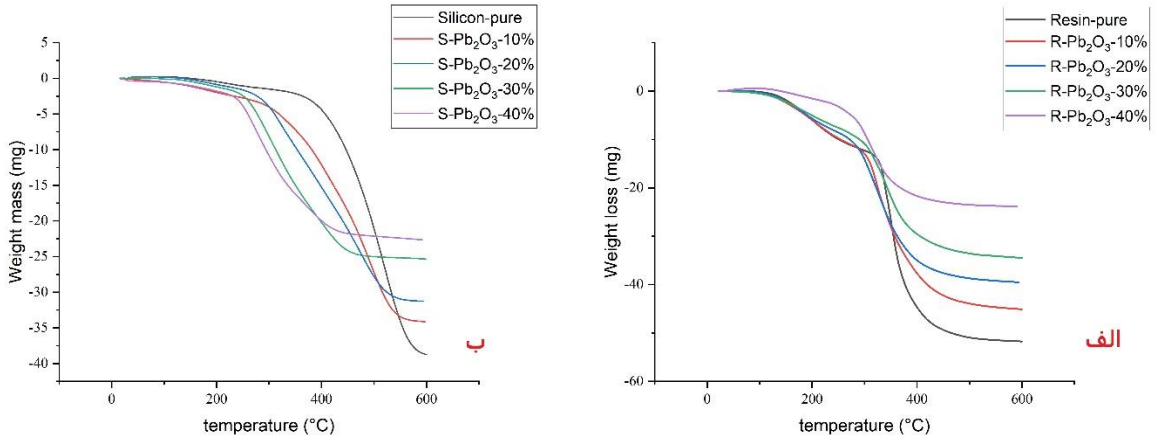
شکل (۲) چیدمان حفاظ بندی تابش‌های گاما

شکل ۳ نمودارهای ضریب تضعیف خطی نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون حاوی نانوذرات Pb_2O_3 را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای ضرایب تضعیف خطی، مشاهده می‌شود که با افزایش درصد نانوذرات Pb_2O_3، میزان ضریب تضعیف خطی به ویژه در انرژی‌های پایین افزایش خوبی نشان می‌دهد. در کامپوزیت‌های سیلیکونی حاوی نانوذرات اکسید بیسموت و اکسید تنگستن نیز، افزایش در میزان ضریب تضعیف خطی، به ویژه در انرژی‌های پایین، مشاهده می‌شود[۷-۶].



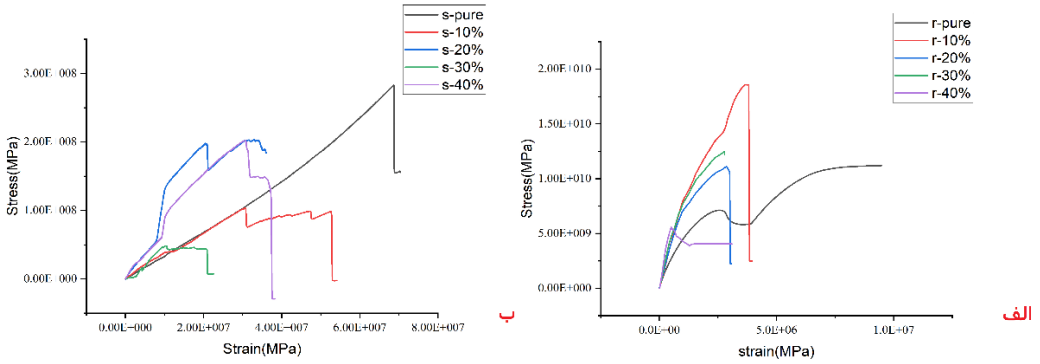
شکل(۳) ضریب تضعیف خطی نانوکامپوزیت های الف- رزین اپوکسی ب- لاستیک سیلیکون حاوی نانوذرات Pb_2O_3

وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، یکی از روش‌های نوین اندازه‌گیری ویژگی‌های مواد شیمیایی به خصوص مواد پلیمری است که با استفاده از آن، تغییرات جرم ناخالصی با افزایش دما و نیز دمای تخریب ماده، مورد بررسی قرار می‌گیرد. دمای تخریب از آن جهت حائز اهمیت است که بیانگر محدوده‌ی‌کاری با ماده، از نظر دمایی است و بالا رفتن دما از دمای مورد نظر، باعث از بین رفتن نمونه می‌شود. در این پژوهش آزمون TGA روی نمونه های آماده شده در بازه دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر نیتروژن و با آهنگ گرمادهی ۱۰° C/min در دستگاه LINSEIS® انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزودن نانوذرات Pb_2O_3 کامپوزیت‌های پایه پلیمری از نظر حرارتی پایدارتر می‌شوند. با بالاتر رفتن درصد نانوذرات افزوده شده به پایه پلیمری، میزان پایداری حرارتی کامپوزیت‌ها در دو پایه رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون افزایش یافته و مقدار کاهش جرم کمتری نشان می‌دهند.



شکل(۴) منحنی TGA : الف- نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی حاوی Pb_2O_3 ب- نانوکامپوزیت‌های لاستیک سیلیکون حاوی Pb_2O_3

تست‌های مکانیکی، بخش جدایی ناپذیر هر فرآیند طراحی و تولید قطعات است. این تست‌ها ما را از عملکرد مناسب مواد و محصولات مورد استفاده مطمئن می‌کند. تابش‌ها خواصی مانند سختی و نرمی مواد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پارامترهای مختلفی مانند نوع، اندازه ذرات و چگونگی توزیع پرکننده‌ها روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها مؤثر هستند. آزمون کشش مکانیکی، حداکثر استحکام کششی را که یک نمونه قبل از شکست تحمل می‌کند، نشان می‌دهد. با استفاده از این آزمون، می‌توان مقدار کرنش نمونه‌ها (نسبت طول تغییر یافته نمونه بر طول اولیه) را هم به دست آورد که معیاری از میزان فشار وارد شده بر نمونه است. نمونه‌های پایه پلیمری حاوی نانوذرات Pb_2O_3 آماده شده توسط دستگاه ZWINK/ROELL ZO10 و با سرعت ۱۰mm/min، تحت آزمون کشش مکانیکی قرار گرفتند. نتایج این آزمون در شکل ۵ نشان داده شده‌اند.



شکل(۵) نمودارهای آزمون کشش مکانیکی برای : الف) نانوکامپوزیت پایه اپوکسی رزین ب)نانوکامپوزیت پایه لاستیک سیلیکون

نتایج حاکی از آن است که نمونه اپوکسی خالص میزان کشیدگی بیشتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرشده با نانوذرات Pb_2O_3 از خود نشان می‌دهد؛ در حالی که نمونه‌های حاوی نانوذرات همراه با حفظ شکل، نیروی بیشتری را متحمل شده و استحکام کششی بالاتری از خود نشان می‌دهند. پلیمر لاستیک سیلیکون خالص هم در اثر اعمال نیروی کششی، قادر به حفظ شکل خود نبوده و کشیدگی زیادی از خود به نمایش می‌گذارد؛ در حالی که کامپوزیت‌های دارای نانوذرات با افزایش مقدار پرکننده‌ها، صلب‌تر شده و مقدار نیروی بیشتری را تحمل می‌کنند. افزودن نانوفیلرها به پلیمرها منجر به افزایش مدول الاستیسیته و کاهش مقدار کرنش نانوکامپوزیت‌ها نیز می‌شود. پژوهش‌های مربوطه نیز افزایش

مدول الاستیسیته، با افزایش در میزان نانوفیلرها برای نانوکامپوزیت‌های پایه رزین اپوکسی را گزارش کرده‌اند[۸]. در جدول۱ مقادیر مدول الاستیسیته و کرنش نانوکامپوزیت‌ها آورده شده است.

نمونه نانوکامپوزیت	Wt%	مدول الاستیسیته	کرنش σ	نمونه نانوکامپوزیت	Wt%	مدول الاستیسیته	کرنش σ
رزین اپوکسی	۰	۵۷۵/۴۹	۹/۴۷	لاستیک سیلیکون	۰	۰/۲۹	۶۸/۷۳
	۱۰	۸۸۵/۰۹	۲/۸۱		۱۰	۰/۵۵	۵۶/۸۹
	۲۰	۸۸۵/۷۴	۲/۶۸		۲۰	۰/۷۵	۵۳/۸۰
	۳۰	۱۰۴۷/۱۰	۲/۳۶		۳۰	۰/۸۴	۴۶/۵۰
	۴۰	۱۲۶۲/۲۵	۰/۹۸		۴۰	۱/۰۹	۳۶/۸۶

جدول(۱): مقادیر مدول الاستیسیته و کرنش نمونه‌های نانوکامپوزیت آماده شده

۳.نتیجه گیری

نتایج آزمون TGA نشان می‌دهد که پلیمرهای خالص پایداری حرارتی کمتری دارند و افزودن نانوذرات سرب، باعث افزایش پایداری حرارتی آن می‌شود. نتایج آزمون کشش حاکی از آن است که میزان کشیدگی و عدم حفظ شکل حفاظ‌های پلیمری خالص زیاد می‌باشد، در حالی که نانوکامپوزیت‌های دارای ذرات Pb_2O_3 ، صلب‌تر بوده و با اعمال نیروهای بالاتری خاصیت الاستیسیته خود را از دست می‌دهند. هم‌چنین با افزایش درصد نانوفیلرها، مدول الاستیسیته نمونه ها افزایش و کرنش نمونه‌ها کاهش می‌یابد. نتایج مربوط به ضرایب تضعیف خطی، حاکی از آن است که با افزایش چگالی نانوفیلرهای Pb_2O_3، ضریب تضعیف خطی افزایش می‌یابد. این ضرایب در انرژی‌های پایین، دارای درصد خطای بیشتری نسبت به انرژی‌های بالا می‌باشند. با توجه به خواصی مانند دسترس پذیری، استحکام بالا، وزن سبک و هزینه تمام شده پایین در کاربردهای حفاظتی در برابر تابش های یونیزان، استفاده از کامپوزیت های اکسید فلزی- ماتریس پلیمری برای جایگزینی با حفاظ‌های سربی نظیر خود، انتخابی هوشمندانه به نظر می‌رسد؛ به ویژه برای کاربردهای پزشکی و فضایی که وزن حفاظ در آن‌ها عامل مهم و قابل توجهی است.

۴. مراجع

1. Kamal, A., Ashmawy, M., Algazzar, A. M., & Elsheikh, A. H. (2022). Fabrication techniques of polymeric nanocomposites: A comprehensive review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, *236*(9), 4843-4861.

2. Landel, R. F., & Nielsen, L. E. (1993). *Mechanical properties of polymers and composites*. CRC press.

3. El-Khayatt, A. M., Ali, A. M., & Singh, V. P. (2014). Photon attenuation coefficients of Heavy-Metal Oxide glasses by MCNP code, XCOM program and experimental data: A comparison

study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *735*, 207-212.

4. Ambika, M. R., Nagaiah, N., Harish, V., Lokanath, N. K., Sridhar, M. A., Renukappa, N. M., & Suman, S. K. (2017). Preparation and characterisation of Isophthalic-Bi_2O_3 polymer composite gamma radiation shields. *Radiation Physics and Chemistry*, *130*, 351-358.

5. Alharshan, G. A., Aloraini, D. A., Elzaher, M. A., Badawi, M. S., Alabsy, M. T., Abbas, M. I., & El-Khatib, A. M. (2020). A comparative study between nano-cadmium oxide and lead oxide reinforced in high density polyethylene as gamma rays shielding composites. *Nuclear Technology and Radiation Protection*, *35*(1), 42-49.

6. Malekzadeh, R., Mehnati, P., Sooteh, M. Y., & Mesbahi, A. (2019). Influence of the size of nano-and microparticles and photon energy on mass attenuation coefficients of bismuth–silicon shields in diagnostic radiology. Radiological physics and technology, 12(3), 325-334.

7. Zali, V. S., Jahanbakhsh, O., & Ahadzadeh, I. (2022). Preparation and evaluation of gamma shielding properties of silicon-based composites doped with WO3 micro-and nanoparticles. Radiation Physics and Chemistry, 197, 110150.

8. Moeini, M., Barbaz Isfahani, R., Saber-Samandari, S., & Aghdam, M. M. (2020). Molecular dynamics simulations of the effect of temperature and strain rate on mechanical properties of graphene–epoxy nanocomposites. Molecular Simulation, 46(6), 476-486.