

مطالعه اثر نانوذرات روی خواص مکانیکی نانوشیلدها

INC29-1335

رحیمی، سهیلا^{۱*}، احدزاده، ایرج^۲، جهانبخش، اختای^۱

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

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

چکیده:

در سال‌های اخیر، استفاده از حفاظ‌های کامپوزیتی برای تضعیف و جذب تابش‌های یونیزان و کاهش اثرهای زیان‌بار آن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استحکام بالا، سبکی، در دسترس بودن و کارایی مناسب برای حفاظت در برابر پرتوها از ویژگی‌های کامپوزیت‌های اکسید فلزی-پلیمر هستند. هدف از این پژوهش، ساخت و ارزیابی خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های پایه پلیمری رزین اپوکسی، لاستیک سیلیکون و PVC حاوی ۲۰ درصد وزنی نانوذرات Pb_2O_3 ، Bi_2O_3 و WO_3 است. نتایج آزمون XRD و SEM انجام شده روی نانوذرات نشان داد که فرآیند سنتز موفقیت آمیز بوده است. نتایج آنالیز توزین حرارتی انجام شده روی نمونه‌های نانوکامپوزیت، بر پایداری حرارتی و دمای تخریب بالاتر نانوکامپوزیت لاستیک سیلیکون دلالت دارد. هم چنین، آزمون‌های کشش مکانیکی حاکی از حفظ شکل نانوکامپوزیت‌های رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون حاوی نانوذرات WO_3 است در حالی که نانوکامپوزیت‌های سربی با پایه PVC استحکام کششی بهتری از خود نشان داده و دارای بالاترین نقطه تسلیم است.

کلید واژه‌ها: کامپوزیت‌های اکسید فلزی-پلیمر، حفاظ‌های نانوکامپوزیت، آزمون کشش مکانیکی

Evaluation the effect of nanoparticles on the mechanical properties of nanoshieldsRahimi, Soheila^{1*}; Ahadzadeh, Iraj²; Jahanbakhsh, Okhtay¹¹Department of Nuclear Physics, Faculty of Physics, University of Tabriz, 5166616471, Tabriz, Iran.²Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, 5166616471, Tabriz, Iran.**Abstract:**

Due to dominant application of ionization radiation in the industrial and medical fields, it is quite urgent to enhance protection against them. Nanocomposite shields have been recently introduced to protect human beings from the radiation used in industry and medicine. The purpose of this study is to fabricate and evaluate the thermal and mechanical properties of epoxy resin, silicon rubber and PVC nanocomposites including 20% weight percent of Pb_2O_3 , Bi_2O_3 and WO_3 nanoparticles. The XRD results demonstrate that the synthesis of nanoparticles was successful. The results of TGA analysis demonstrate that the silicon rubber nanocomposite is more thermally stable and exhibits a higher degradation temperature. The mechanical tests indicate the preservation of the shape of nanocomposites containing WO_3 nanoparticles, for epoxy resin and silicon rubber nanocomposites, while in samples based on PVC, nanocomposites containing Pb_2O_3 show better tensile strength compared to other nano fillers and it has a higher yield stress point than the others.

Keywords: Radiation shields, Nanocomposites, Metal-oxide nanofillers

۱. مقدمه

اخیراً کاربرد تابش‌های یونیزان به ویژه تابش‌های ایکس و گاما، در زمینه‌های مختلف رشد روزافزونی داشته است. به دلیل زیاد بودن قدرت نفوذ تابش‌ها و عدم جذب کامل یا توقف در بافت‌های زنده و سطوح، طراحی و ساخت حفاظ‌های پرتویی مناسب برای تضعیف و جذب تابش‌های یونیزان از اهمیت بالایی برخوردار است. نکته مهم در ساخت حفاظ‌ها داشتن سطح مقطع تضعیف بالا و عدم تأثیر تابش روی خواص فیزیکی و مکانیکی حفاظ‌هاست. در انتخاب یک ماده مناسب برای ساخت حفاظ‌های تابش‌های یونیزان، داشتن عدد اتمی و چگالی بالا، قیمت مناسب و مقدار فضای مورد نیاز برای حفاظ‌گذاری مهم است. سرب، بیسموت، تنگستن، باریت و ... از مواد مورد توجه در این زمینه هستند. استفاده از این مواد در قالب ترکیب‌هایی به نام کامپوزیت به تازگی مورد توجه قرار گرفته‌اند، که ترکیب‌هایی متشکل از یک پایه پلیمری و یک پرکننده هستند. ساخت حفاظ‌های سبک، دارای استحکام مکانیکی مناسب و مقرون به صرفه با استفاده از کامپوزیت‌ها میسر است. چانتیما و همکاران، با استفاده از نرم افزار XCOM ویژگی‌های حفاظ‌های بیسموت بروسیلیکات را برای پرتوهایی با انرژی ۱۰۰-۱ keV بررسی کرده‌اند و نشان دادند که این ماده دارای قابلیت‌های خوبی برای حفاظت در برابر تابش‌های مختلف است و با مطالعه رفتار حفاظتی این حفاظ‌ها در برابر پرتوهای گاما، نشان دادند که ضرایب تضعیف خطی و چگالی کامپوزیت‌ها با افزایش درصد وزنی نانوذرات تنگستن افزایش می‌یابد [۱]. محنتی و همکاران، با توجه به سمی و سنگین بودن سرب با استفاده از موادی مانند بیسموت، تنگستن و باریت نشان دادند که کاربرد این مواد به صورت دوتایی در یک حفاظ در مقایسه با حفاظ‌های تک ماده، با تضعیف بالاتر و کاهش دز دریافتی همراه است [۲]. صادقی و همکاران، با ساخت کامپوزیت‌های سیلیکونی حاوی نانوفیلرها در درصد‌های وزنی مختلف، خواص حفاظتی آن‌ها را بررسی کرده‌اند و نشان دادند که با افزایش درصد نانوفیلر، دمای گذار شیشه‌ای ماتریس سیلیکونی کاهش یافته و ضریب تضعیف جرمی نانوشیلدها افزایش می‌یابد [۳]. اسدپور و همکاران، نشان دادند که ترکیب نانوفیلرهای WO_3 و Bi_2O_3 در کامپوزیت‌ها، میزان تضعیف بهتری نسبت به استفاده از هر یک از این نانوفیلرها نشان می‌دهند به طوری که در محدوده انرژی ۱۴۰-۱۰۰ keV مقدار تضعیف ترکیب دوتایی فوق ۳۹٪ بالاتر است [۴]. با توجه به این که خواص حفاظتی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات Pb_2O_3 ، Bi_2O_3 و WO_3 در پژوهش‌های پیشین مورد بررسی قرار گرفته است، در این پژوهش به بررسی خواص حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های حاوی این نانوذرات پرداخته شده است. برای این منظور، ابتدا نانوذرات اکسید فلزی سنتز می‌شود و سپس نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری با نسبت ۲۰٪ وزنی، از نانوفیلرهای فوق ساخته شده است و تحت آزمون‌های کشش مکانیکی و TGA قرار گرفته است. یکی از پرکاربردترین آنالیزها در سنجش میزان تغییرات خواص فیزیکی ماده بر اثر حرارت، آنالیز توزین حرارتی (TGA) است که در آن تغییرات وزن نمونه‌های مختلف با اعمال حرارت سنجیده می‌شود. این آنالیز اغلب، با هدف مطالعه میزان پایداری نمونه در برابر حرارت، انجام می‌شود و با استفاده از آن می‌توان به میزان پایداری و دمای تخریب ماده دست یافت [۵]. آزمون‌های مکانیکی انواع مختلفی دارند، که هر یک برای کنترل و تحلیل پارامتر یا پارامترهای مشخصی به کار رفته و مقاومت مکانیکی مواد را بررسی می‌کنند. آزمون کشش یکی از این آزمون‌ها است، که نشان‌دهنده بیشینه استحکام کششی قابل تحمل، توسط یک نمونه قبل از شکست است. انواع پارامترها مانند اندازه ذرات و چگونگی توزیع نانوذرات افزوده شده روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها، می‌توانند نقش تعیین کننده‌ای داشته باشند [۶]. تنش نمونه‌ها، σ ، به صورت نیروی وارد بر جسم در واحد سطح (رابطه ۱) و کرنش نمونه‌ها، ϵ ، به صورت نسبت طول تغییر شکل بر طول اولیه (رابطه ۲) تعریف می‌شوند:

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2)$$

که در آن‌ها، σ تنش نمونه‌ها، F نیروی وارد بر سطح جسم، A مساحت سطح مورد نظر، ε کرنش نمونه‌ها، ΔL طول تغییر شکل، L طول نهایی نمونه بعد از اعمال کشش و L_0 طول اولیه نمونه‌ها است.

۲. روش کار

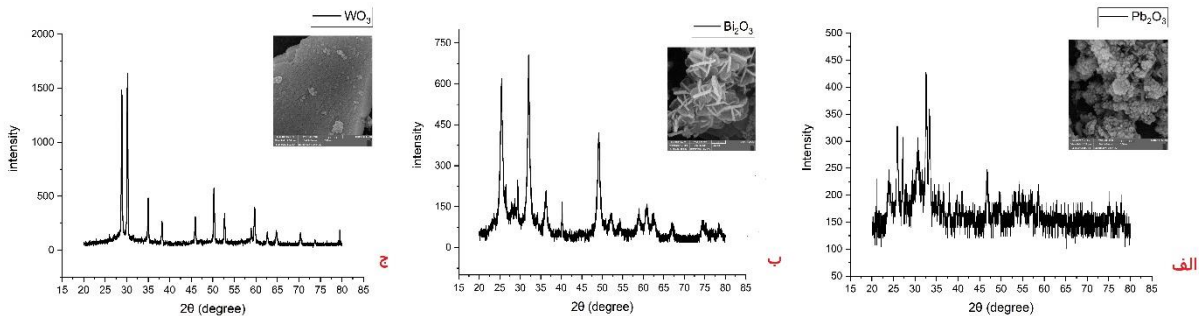
در این پژوهش، حفاظ‌های تابش کامپوزیتی محتوی ۲۰ درصد وزنی اکسید سرب، اکسید تنگستن و اکسید بیسموت بر پایه‌های پلیمری رزین اپوکسی، لاستیک سیلیکون و PVC ساخته شد. به علت انعطاف پذیری و شکل‌دهی آسان پایه‌های پلیمری، روش قالب‌گیری برای تهیه و ساخت نانوکامپوزیت‌های فلزی فوق انتخاب گردید. فرآیند آماده سازی نانوکامپوزیت‌ها به این صورت است که ابتدا نانوذرات اکسیدهای فلزی با روش الکتروشیمیایی سنتز شدند. در این روش، یک قطعه فلز از جنس فولاد ضد زنگ ۳۱۶ به عنوان کاتد و یک قطعه دیگر از جنس فلزهای سرب، بیسموت و تنگستن به عنوان آند در سه چیدمان مجزا انتخاب شده و در درون محلول الکترولیت آب نمک ۳۰٪ وزنی - حجمی قرار گرفت و سپس جریان الکتریکی حدود ۱ A به ازای هر cm^2 از سطح آند در مدار برقرار شد تا آند دچار اکسایش شده و نمک آن رسوب کند. سپس سه محلول حاصل، در درون کوره الکتریکی در دمای حدود 150°C قرار گرفتند تا خشک شوند. بعد از خشک شدن، چندین بار با آب مقطر شست و شو شده و از کاغذ صافی نانومتری عبور داده شدند. در نهایت ذرات به جا مانده روی صافی، درون کوره با دمای حدود 90°C قرار گرفتند تا خشک گردند. بعد از انجام مراحل فوق، با توجه به ابعاد قالب‌های آماده شده، مقادیر مشخصی از پلیمرهای رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون توزین شده و نانوذرات اکسید فلزی با نسبت ۲۰٪ وزنی به پلیمرها افزوده شده و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن دستی مخلوط شده و سپس درون دستگاه اولتراسوند قرار گرفت تا ذرات به خوبی پخش و نانوکامپوزیت‌هایی یکنواخت و همگن حاصل شوند. در مرحله آخر هم، ماده هاردنر ویژه هر پلیمر افزوده شده و پس از اختلاط به مدت ۱۵ دقیقه داخل قالب‌ها ریخته و به مدت ۱۲ ساعت در محیط اتاق قرار داده شدند. برای آماده سازی نمونه های پلیمر PVC، ابتدا قطعات بسیار ریز پلیمر با حلال مناسب به صورت یکنواخت حل شده و سپس نانوذرات اکسید فلزی به مخلوط افزوده شده و به مدت ۲۰ دقیقه با همزن دستی همزده شد تا نانوذرات کاملاً در مخلوط پخش شوند. سپس در قالب مورد نظر ریخته شده و به مدت ۱۲ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند. شکل ۱ نانوذرات سنتز شده و پلیمرهای مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل (۱): الف- نانوذرات سنتز شده ب- پلیمرهای مورد استفاده.

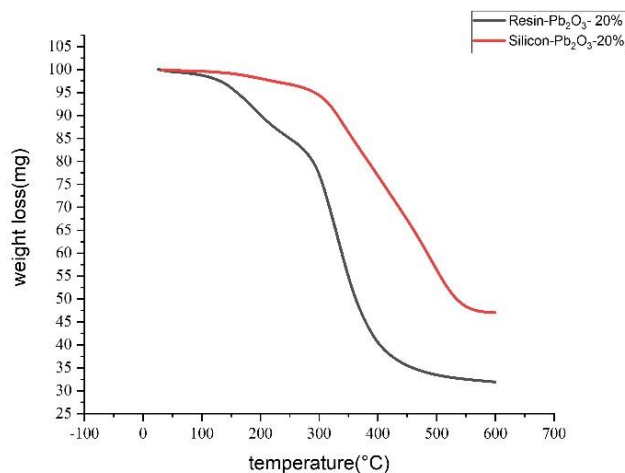
۳. نتایج و بحث

برای شناسایی و تعیین ماهیت نانوذرات سنتز شده، از روش الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) با دامنه زاویه 2θ از 20° تا 80° استفاده شد. شکل ۲ الگوهای XRD و تصاویر SEM نانوذرات سنتز شده فوق را نشان می‌دهد.



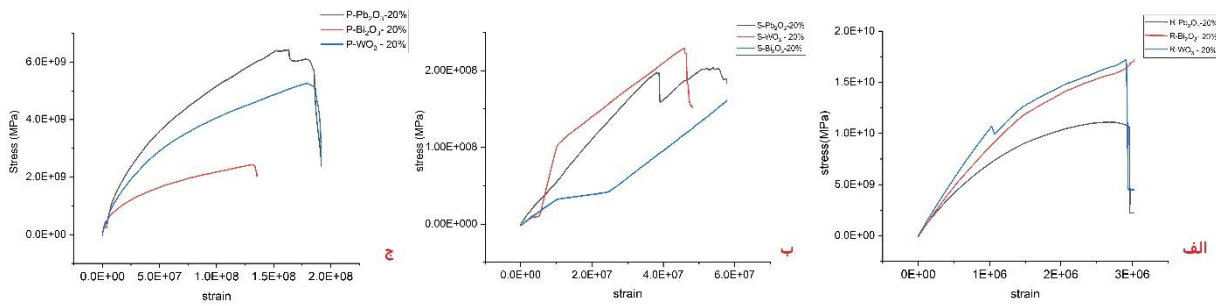
شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتز شده و تصاویر SEM آن‌ها.

قله‌های مشاهده شده در این طیف‌ها، با قله‌های طیف مرجع نانوذرات Pb_2O_3 ، Bi_2O_3 و WO_3 مطابقت دارند. اندازه متوسط نانوذرات سنتز شده، با استفاده از رابطه دبی-شرر [۷] در حدود ۶۰-۵۰ نانومتر می‌باشند در این پژوهش، آنالیز حرارتی روی نانوکامپوزیت‌های ۲۰ درصد وزنی Pb_2O_3 در پایه‌های رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون در اتمسفر نیتروژن با آهنگ گرمادهی $10^\circ C/min$ در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل، بر پایداری حرارتی بهتر نانوکامپوزیت لاستیک سیلیکون دلالت دارد و این نمونه، دمای تخریب بالاتری را نسبت به نمونه پایه رزین اپوکسی نشان می‌دهد.



شکل (۳): نمودار آنالیز حرارتی برای نانوکامپوزیت‌های ۲۰ درصد وزنی Pb_2O_3 بر پایه رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون.

در این پژوهش، نمونه‌های پایه پلیمری حاوی نانوذرات اکسیدهای فلزی در اشکال و اندازه‌های یکسان آماده شده و توسط دستگاه ZWINK/ROELL ZO10 و با سرعت 10 mm/min تحت نیروی کششی از هر دو سمت قرار گرفتند تا زمانی که نمونه‌ها تغییر شکل داده یا بشکنند. نمودارهای تنش بر حسب کرنش آزمون‌های کشش مکانیکی در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.



شکل (۴): نمودار آزمون‌های مکانیکی کامپوزیت‌های ۲۰٪ وزنی در پایه‌های الف- اپوکسی رزین ب- سیلیکون رابر ج- PVC.

نتایج حاکی از آن است که در کامپوزیت‌های پایه اپوکسی رزین، بیشترین استحکام کششی کامپوزیت با افزودن نانوفیلر WO_3 حاصل می‌شود (شکل ۴ الف)، در حالی که در کامپوزیت‌های پایه PVC، کامپوزیت‌های حاوی نانوفیلر Pb_2O_3 استحکام کششی بهتری نسبت به دو نانوفیلر دیگر نشان داده و بالاترین نقطه تسلیم را دارد (شکل ۴ ب). در کامپوزیت‌های پایه لاستیک سیلیکون، نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات WO_3 از نظر استحکام کششی عملکرد بهتری داشته و شکل خود را به خوبی حفظ می‌کنند (شکل ۴ ج)، یعنی دارای مدول الاستیک بالاتری هستند. با توجه به نمودارهای فوق، نانوکامپوزیت‌های پایه رزین اپوکسی و PVC برخلاف نانوکامپوزیت‌های پایه سیلیکونی، کرنش بهتری نشان می‌دهند.

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، تطابق بسیار خوبی بین قله‌های مرجع و قله‌های حاصل از نانوذرات سنتز شده مشاهده شد، که حاکی از موفقیت فرآیند سنتز است. نتایج حاصل از آنالیز توزین حرارتی نشان می‌دهند، که نانوکامپوزیت لاستیک سیلیکونی از نظر حرارتی پایدارتر بوده و دمای تخریب بالاتری از خود نشان می‌دهد. در پژوهش‌های انجام شده، مشابه با پایه‌های پلیمری رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون نیز حاکی از پایداری حرارتی بهتر و دمای تخریب بالاتر لاستیک سیلیکون تا دمای $600^\circ C$ است [۸-۹]. نتایج آزمون‌های مکانیکی بر حفظ شکل نانو کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات WO_3 ، پایه‌های پلیمری رزین اپوکسی و لاستیک سیلیکون دلالت دارد و در نانوکامپوزیت‌های پایه PVC، نمونه‌های حاوی اکسید سرب استحکام کششی بهتر و نقطه تسلیم بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر نانوکامپوزیت‌های پایه PVC از خود نشان می‌دهند.

۵. مراجع:

1. Chanthima, N., & Kaewkhao, J. (2013). Investigation on radiation shielding parameters of bismuth borosilicate glass from 1 keV to 100 GeV. *Annals of Nuclear energy*, 55, 23-28.
2. Mehnati, P., Malekzadeh, R., & Sooteh, M. Y. (2020). Application of personal non-lead nano-composite shields for radiation protection in diagnostic radiology: A systematic review and meta-analysis. *Nanomedicine Journal*, 7(3), 170-182.
3. Zali, V. S., Jahanbakhsh, O., & Ahadzadeh, I. (2022). Preparation and evaluation of gamma shielding properties of silicon-based composites doped with WO_3 micro-and nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 197, 110150.

4. Asadpour, N., Malekzadeh, R., Rajabpour, S., Refahi, S., Mehnati, P., & Shanei, A. (2022). Shielding performance of multi-metal nanoparticle composites for diagnostic radiology: an MCNPX and Geant4 study. *Radiological Physics and Technology*, 1-12.
5. Özdemir, T., Güngör, A., Akbay, I. K., Uzun, H., & Babuçuoğlu, Y. (2018). Nano lead oxide and epdm composite for development of polymer based radiation shielding material: Gamma irradiation and attenuation tests. *Radiation Physics and Chemistry*, 144, 248-255.
6. Gurusideswar, S., Srinivasan, N., Velmurugan, R., & Gupta, N. K. (2017). Tensile response of epoxy and glass/epoxy composites at low and medium strain rate regimes. *Procedia engineering*, 173, 686-693.
7. Mirza, S., Chishtia, M. A., Sangawar, V., & Parale, P. (2022). Investigating structural, thermal and optical properties of lead oxide nano-particles synthesized by sol-gel combustion method.
8. Zotti, A., Zuppolini, S., Borriello, A., & Zarrelli, M. (2019). Thermal properties and fracture toughness of epoxy nanocomposites loaded with hyperbranched-polymers-based core/shell nanoparticles. *Nanomaterials*, 9(3), 418.
9. Deng, Q., Wilkie, C. A., Moore, R. B., & Mauritz, K. A. (1998). TGA-FTi. r. investigation of the thermal degradation of Nafion® and Nafion®/[silicon oxide]-based nanocomposites. *Polymer*, 39(24), 5961-5972.