



ساخت نانو کامپوزیت معادل بافت پلی آمید/ پلی اتیلن حاوی نانو لوله های کربنی با هدایت الکتریکی مناسب به عنوان الکتروود در میکروودزیمترهای گازی

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

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، صندوق پستی ۳۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران، ایران

چکیده: هدف از این تحقیق ساخت کامپوزیت معادل بافت دارای هدایت الکتریکی، مشابه پلاستیک تجاری گرانیقیمت با دسترسی محدود به نام A-150 است که در آن به جای دوده، از نانولوله کربنی به منظور دستیابی به خاصیت رسانایی بیشتر استفاده شده است. برای این منظور نانو کامپوزیت های پلی آمید/ پلی اتیلن حاوی ۱ تا ۴٪ نانولوله کربنی به روش اختلاط مذاب ساخته شدند. هدایت الکتریکی کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله کربنی به 3×10^{-6} S/cm می رسد که در محدوده خصوصیات مواد نیمه رسانا می باشد. تصاویر SEM و TEM تشکیل شبکه رسانای الکتریکی در فاز پیوسته پلی آمید و در فصل مشترک دو فاز را نشان می دهند. در بررسی خواص مکانیکی افزایش چشمگیری در مادل کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله کربنی مشاهده شد. تعیین مقادیر چگالی و درصد عناصر نشان می دهد که مقادیر بدست آمده برای این نانو کامپوزیت با مقادیر اعلام شده برای بافت نرم و پلاستیک A-150 مشابهت دارند. محاسبات میکروودزیمتری نشان داد که توزیع های انرژی خطی بدست آمده برای میکروودزیمترهایی از جنس نانو کامپوزیت پلی آمید/ پلی اتیلن/ نانولوله کربنی و A-150 همخوانی خوبی دارند. در نتیجه، نانو کامپوزیت ساخته شده می تواند جایگزین مناسبی برای پلاستیک معادل بافت A-150 جهت استفاده به عنوان الکتروود در میکروودزیمترهای گازی باشد.

کلید واژه ها: نانو لوله کربنی، پلی آمید/ پلی اتیلن، معادل بافت، پلاستیک A-150، هدایت الکتریکی، میکروودزیمتری

Fabrication 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 Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute,
P.O. Box 11365-3486, Tehran, Iran

Abstract: The purpose of this study is preparing a conductive tissue equivalent composite similar to expensive and limited access commercial A-150 plastic, by using of conductive carbon nanotubes (CNT) instead of carbon black. Nanocomposites of polyamide/polyethylene (PA/PE) containing 1 to 4% carbon nanotube were made by melt mixing. The electrical conductivity of the composite with 3% CNT reached to 3×10^{-6} S/cm which is in the range of semi-conductive materials. SEM and TEM pictures show electrical network formation in continuous PA phase and 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. Determination of the density and percentage of elements of this nanocomposite indicated that the obtained values were similar to that declared for muscle tissue and A-150 plastic. Microdosimetry calculations showed that the lineal energy distributions obtained from microdosimeters with a wall of PA/PE/CNT nanocomposite and A-150 are well compatible. Therefore, this composite could be used as a suitable substitute for A-150, as the electrode of the gaseous microdosimeters.

Keywords: Carbon nanotube, Polyamide/Polyethylene blend, Tissue equivalent, A-150 plastic, Electrical Conductivity, Microdosimetry



مقدمه

شمارنده های تناسبی معادل بافت^(۱) به عنوان ابزار استاندارد در اندازه گیری های میکرودمتری مورد استفاده قرار می گیرند. این شمارنده ها در میدان های مخلوط نوترون- گاما به منظور جداسازی کسر دز نوترون ها و فوتون ها قابل استفاده هستند [۲،۱]. در یک شمارنده تناسبی معادل بافت علاوه بر گاز درون آن، دیواره آن هم می بایست از جنس ماده ای باشد که بتوان آن را معادل بافت قلمداد نمود [۳-۵]. عبارت معادل بافت، برای موادی که اجزای تشکیل دهنده آنها همان عناصر موجود در بافت با درصد وزنی مشابه بافت باشند، به کار گرفته می شود. در تابش های نوترونی، ترکیب عنصری ماده معادل بافت خصوصا از نظر مقدار عناصر هیدروژن و نیتروژن که احتمال اندرکنش آنها با نوترون بیشتر است اهمیت پیدا می کند. آنالیز بافت زنده نشان می دهد که بطور 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 می باشند [۶]. با توجه به اینکه مواد پلیمری ساختار عنصری مشابه بافت دارند مواد مناسبی برای ساخت ماده معادل بافت می باشند. اما پلیمرها به طور ذاتی موادی عایق هستند. لذا برای بهبود خواص الکتریکی ماده معادل بافت از مواد افزودنی با هدایت الکتریکی بالا مانند دوده ($10^5 - 10^2$ S/cm) و امروزه از نانو لوله های کربنی ($10^5 - 10^4$ S/cm) استفاده می شود

هنگامی که ماده رسانای کربنی به پلیمر افزوده می شود، ذرات آن در بستر پلیمر پراکنده شده و در مقدار معینی که به آن آستانه هدایت^(۲) گفته می شود، اجزای افزودنی با یکدیگر تماس پیدا کرده و شبکه هادی پیوسته ای در درون ماتریس پلیمر ایجاد می نمایند. از طریق این شبکه الکترونها از یک نقطه کامپوزیت به نقطه دیگر حرکت کرده و رسانایی الکتریکی در پلیمر بوجود می آید [۷-۹]. از آنجاییکه حضور مواد افزودنی در پلیمرها موجب کاهش خواص مکانیکی می گردد، لذا تلاش بر این است که بتوان مقدار ماده افزودنی را جهت دستیابی به رسانایی الکتریکی تا حد امکان کاهش داد. اخیرا در موارد متعددی محققین برای ایجاد رسانایی الکتریکی در پلیمرها از نانو لوله های کربنی استفاده نموده اند [۱۰-۱۳]. نوع نانو لوله کربنی از نظر روش تهیه، درجه خلوص، نسبت طول به قطر، مساحت سطحی، اصلاحات سطحی انجام شده بر روی نانو لوله کربنی و نحوه پراکندگی آنها در ماتریس پلیمر فاکتورهایی هستند که بر مقدار نانو لوله جهت رسیدن به هدایت الکتریکی تاثیر می گذارند [۱۴]. مهمترین فاکتور در نانو لوله های کربنی نسبت بالای طول به قطرشان می باشد که می توانند به راحتی شبکه پیوسته هدایت الکتریکی را در درون ماتریس پلیمر ایجاد نمایند. بررسی های انجام شده نشان می دهد که مقدار نانو لوله مصرفی برای ایجاد هدایت الکتریکی در کارهای مختلف، در محدوده وسیعی از ۰/۰۴ درصد تا ۵ درصد بوده است ولی در بیشتر مطالعات تجربی مقدار نانو لوله کربنی ۵-۱ درصد گزارش شده است [۱۴،۱۵].

یکی از پرکاربردترین پلاستیک های معادل بافت به ویژه در میکرودمتریهای گازی، پلاستیک تجاری A-۱۵۰ می باشد که توسط شونکا ساخته شده است [۱۶]. این پلاستیک دارای ترکیب اتمی مشابه با بافت می باشد تا سطح مقطع های اندرکنش نوترون ها،



ضرایب تضعیف و جذب فوتون ها و توان های توقف ذرات باردار در آن مشابه بافت گردد. هدایت الکتریکی این پلاستیک با استفاده از ۱۶ تا ۱۸ درصد دوده حدود 2×10^{-5} S/cm می باشد [۱۷] که با مقدار $14 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4}$ S/cm برای بافت قابل مقایسه است [۱۸]. این مقدار زیاد دوده موجب شکنندگی ساختار A-۱۵۰ و دشواری ماشین کاری آن می گردد. با توجه به گران بودن پلاستیک A-۱۵۰ و نیز عدم دسترسی به آن در نتیجه تحریم های اقتصادی، ساخت یک کامپوزیت معادل بافت با رسانایی الکتریکی مناسب جهت استفاده در الکتروودزیمترهای گازی مورد توجه محققین ایرانی قرار گرفته است. برای مثال ساخت دزیمر از جنس پلی اتیلن - نانولوله کربنی که در دزیمری دزهای بالا می تواند کاربرد داشته باشد [۱۲] ولی معادل بافت بودن آن مد نظر قرار نگرفته است. در تحقیق دیگری [۳] که عملکرد میکروودزیمترهای ساخته شده با دیواره هایی از جنس پلی متیل متاکریلات، پلی اتیلن و یا پلی استایرن در برابر تابش نوترون مورد مطالعه قرار گرفته است، جهت ایجاد هدایت الکتریکی از فویل مایلار با پوشش آلومینیومی استفاده شده است.

در این تحقیق، از مخلوط دو پلیمر ناسازگار پلی آمید ۶ (PA6) و پلی اتیلن (PE) به علت داشتن عناصر مهم هیدروژن و نیتروژن که در برهمکنش های نوترونی اهمیت بیشتری دارند، جهت ساخت یک نانوکامپوزیت معادل بافت استفاده شد. جهت رسانا نمودن این کامپوزیت به جای دوده از نانولوله کربنی استفاده شده و اثر مقدار و نحوه پراکندگی آن بر هدایت الکتریکی و خواص مکانیکی کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی معادل بافت بودن، درصد عناصر و چگالی این نانوکامپوزیت تعیین شده و با مقادیر پلاستیک A-۱۵۰ و بافت نرم مقایسه گردیده است. همچنین به منظور ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت ساخته شده در میکروودزیمتری پرتوهای گاما و نوترونها، از روش شبیه سازی مونت کارلو استفاده شده است.

مواد و روش کار

پلی آمید ۶ (MFI=9 g/10min) و پلی اتیلن با دانسیته بالا گرید PE 0035 (MFI=0.35 g/10min) به ترتیب از شرکت کولن کره و پتروشیمی بندر امام خریداری شدند. نانولوله کربنی از نوع چند جداره با طول $1-3 \mu\text{m}$ و قطر $10-20 \text{ nm}$ از دانشگاه تربیت مدرس خریداری گردید.

برای ساخت نانوکامپوزیت ها ابتدا گرانول های پلی آمید در آن خلا 80°C به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شدند تا خشک شوند. سپس، اختلاط پلی آمید و پلی اتیلن با نسبت ۱ به ۱/۵، ۱/۳، ۱/۲ و ۱/۴ نانولوله کربنی همراه با سازگارکننده پلی اتیلن گرفت شده با مالٹیک انیدرید در میکسر 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 نانولوله های کربنی در بستر پلیمر استفاده از سرعت های بالا بهتر بنظر می رسید ولی از آنجا که احتمال شکستن نانولوله های کربنی در سرعت های بالا وجود داشت، لذا برای اختلاط از دو سرعت ۷۰ rpm و ۱۰۰ استفاده گردید. با مخلوط بدست آمده از میکسر صفحاتی به ضخامت ۲ میلیمتر توسط پرس داغ در دمای 240°C تهیه شده و برای آزمون های مختلف مورد استفاده قرار گرفت.



دستگاهها

برای اندازه گیری رسانایی الکتریکی به روش چهار نقطه ای از منبع تغذیه ساخت شرکت ITECH چین و مولتی متر مدل ۵۴۹۱A شرکت BK Precision آمریکا استفاده شد. در این روش مقاومت تماس بین الکترودها و مواد از بین رفته و رسانایی الکتریکی به طور دقیق تر اندازه گیری می شود. در مورد نمونه هایی با رسانایی الکتریکی کمتر از ۶-۱۰، الکترومتر Keithley مدل ۶۱۰C به دلیل قابلیت اندازه گیری محدوده وسیعی از مقاومت ها، بر اساس روش دو نقطه ای، به کار گرفته شد.

نحوه پراکندگی فازها در ساختار نانو کامپوزیت، توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل EVO-18 شرکت زیس آلمان مورد مطالعه قرار گرفت. پس از شکستن نمونه ها در نیتروژن مایع، برای مشاهده بهتر فازها از روش خوردگی سطحی^(۳) استفاده شد. برای این منظور نمونه ها در اسید فرمیک قرار گرفتند تا فاز پلی آمید حل شده و از سطح نمونه خارج شود.

نحوه توزیع دوده در کامپوزیت توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ساخت شرکت فیلیپس هلند مورد بررسی قرار گرفت. نمونه های بسیار نازک به روش اولترا میکروتومی تهیه شده و توسط اسمیم تتراکساید (Os O₄) رنگدار شدند. در تصویر TEM بدست آمده از کامپوزیت، فاز پلی آمید به علت داشتن گروه عاملی NCO با اسمیم تتراکساید واکنش داده و پررنگ تر مشاهده می شود.

خواص مکانیکی نمونه های دمبل شکل بریده شده از صفحات ۲ میلیمتری، توسط دستگاه کشش ساخت شرکت هیوا اندازه گیری شد. با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHN مدل Elementor vario EL ساخت آلمان درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن تعیین گردیدند. درصد عنصر اکسیژن از تفاضل مجموع عناصر نیتروژن، کربن و هیدروژن از ۱۰۰ بدست آمده است.

چگالی کامپوزیت از تقسیم وزن به حجم قطعه ای از نمونه محاسبه گردید. دقت اندازه گیری برای وزن ۰/۰۰۰۱ و برای حجم ۰/۰۱ می باشد.

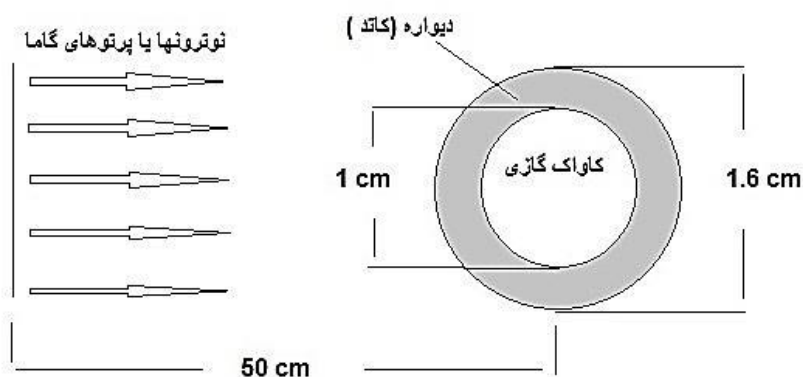
شبیه سازی مونت کارلو

به منظور ارزیابی عملکرد کامپوزیت ساخته شده در میکرودمتری، دو میکرودمتری (به صورت شمارنده تناسبی معادل بافت) شامل حجم های حساس گازی و دیواره هایی از جنس کامپوزیت ساخته شده و نیز پلاستیک معادل بافت A-۱۵۰ در نظر گرفته شدند. هندسه و مواد سازنده دو میکرودمتری با استفاده از Geant4 شبیه سازی شدند. حجم حساس در هر دو میکرودمتری کروی شکل با قطر ۱ cm و پر از گاز معادل بافت در پایه پروپان (متشکل از C₃H₈ ٪۵۵، CO₂ ٪۳۹/۵ و N₂ ٪۵/۵) در نظر گرفته شد [۲]. به منظور معادل سازی یک حجم کروی از بافت با قطر ۱ μm، چگالی گاز درون حجم های حساس مساوی با ۰/۱ mg/cm³ تعیین شد تا انرژی داده شده به گاز به ازای هر ذره باردار تقریباً مساوی با انرژی داده شده به بافت باشد. ضخامت دیواره ها در هر دو میکرودمتری معادل با ۳ mm مشابه با شمارنده تناسبی معادل بافت استاندارد انتخاب شد. پرتوهای گامای کبالت ۶۰ با انرژی ۱/۲۵ MeV و نیز نوترونهای ²⁴¹Am



Be به عنوان چشمه تابش در نظر گرفته شدند. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، چشمه به صورت یک قرص دایره ای نازک با قطر ۰/۸ cm به گونه‌ای شبیه‌سازی شد تا فوتونها و نوترونها به صورت موازی به هر میکرودمتر تاییده شوند. همچنین به منظور ترابرد پرتوهای گاما و نوترونها مدل فیزیک QGSP_BERT_HP در Geant4 فراخوانی شد. در مرحله بعد، توزیع میکرودمتری (انرژی خطی) چشمه‌های مذکور با استفاده از هر دو میکرودمتر محاسبه شدند. این توزیع ها به صورت $y d(y)$ بر حسب y هستند که y انرژی خطی^(۴) به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود [۲]:

$$y = \frac{\epsilon_1}{l} \quad (1)$$



شکل ۱- نمایی از میکرودمتر گازی و هندسه پرتودهی آن که با استفاده از Geant4 شبیه‌سازی شده است.

که ϵ_1 انرژی داده شده به گاز معادل بافت به ازای هر رویداد یونش (عبور رد یک ذره باردار و الکترونهاى ثانویه) است و $\bar{l} = 4V/S$ اندازه میانگین حجم بافت با حجم V و مساحت سطح S است (در اینجا $\bar{l} = 0.667 \mu\text{m}$). همچنین $d(y)$ توزیع دز انرژی خطی است که به توزیع فرکانس وابسته می‌باشد. صورت رابطه (۲) تعریف می‌شود [۲]:

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

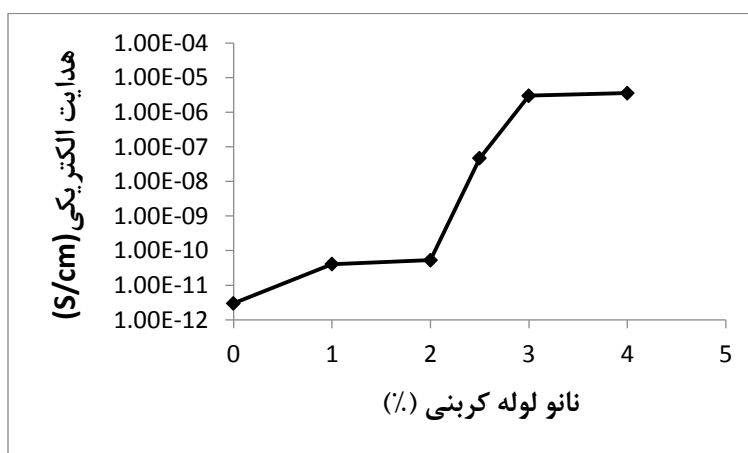
که $f(y)$ توزیع احتمالی فرکانس رویدادهای یونش^(۵) با میانگین $\bar{y}_F = \int y f(y) dy$ است و $\bar{y}_D = \int y d(y) dy$ نیز مقدار میانگین دز انرژی خطی^(۶) است. تعداد ذرات فرودی در هر شبیه‌سازی مساوی با 3×10^8 در نظر گرفته شد تا مقداری خطای آماری نسبی در انرژی سپرده شده به گاز معادل بافت کمتر از ۰/۵٪ باشد.



نتایج و بحث

هدایت الکتریکی

در شکل ۲ تغییرات هدایت الکتریکی کامپوزیت های پلی آمید/۶ پلی اتیلن/نانو لوله کربنی (PA6/PE/CNT) با افزایش درصد نانولوله کربنی نمایش داده شده است. از آنجاییکه پلیمرها مواد عایقی هستند لذا قبل از افزودن نانولوله کربنی، کامپوزیت هدایت الکتریکی نداشته و مقدار آن 3×10^{-12} S/cm می باشد. با افزایش ۱٪ و ۲٪ نانو لوله کربنی، هنوز رسانایی الکتریکی ایجاد نشده و هدایت الکتریکی این کامپوزیت ها به ترتیب $4/1 \times 10^{-11}$ S/cm و 5×10^{-11} S/cm می باشد. افزودن نانو لوله کربنی در مقادیر کم موجب می شود که نانو لوله ها در ماتریس پلیمر پخش شوند و در تماس با یکدیگر نباشند، در نتیجه نمی توانند شبکه های هدایت الکتریکی را در ماتریس پلیمر ایجاد نمایند. با افزایش مقدار نانولوله کربن به ۳٪، هدایت الکتریکی بطور ناگهانی افزایش یافته و به 3×10^{-6} S/cm می رسد. یعنی با این مقدار از نانولوله کربنی، شبکه های هدایت الکتریکی تشکیل شده و کامپوزیت با رسیدن به آستانه هدایت از حالت عایق به نیمه رسانا تبدیل می شود. پس از این مرحله که شبکه های هدایت الکتریکی در کامپوزیت به حد اشباع می رسد، افزودن بیشتر نانو لوله کربنی دیگر تاثیری بر هدایت الکتریکی نخواهد داشت چرا که الکترون ها برای انتقال معمولاً راحت ترین مسیر را انتخاب می نمایند [۱۹]. همانطور که در شکل مشاهده می شود هدایت الکتریکی کامپوزیت حاوی ۴٪ نانو لوله کربنی با افزایش اندکی به $3/57 \times 10^{-6}$ S/cm رسیده است که تفاوت چندانی نسبت به کامپوزیت حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی ندارد. تشکیل شبکه رسانای الکتریکی توسط مقادیر کمی از نانو لوله های کربنی را می توان به حالت فیزیکی و شکل هندسی آنها نسبت داد. نانو لوله های 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 درصد های کمتری می توانند با یکدیگر در تماس قرار گرفته و شبکه رسانای الکتریکی را ایجاد نمایند [۲۰]. لازم به ذکر است که در پلاستیک A-۱۵۰ مقدار دوده مصرفی جهت رسیدن به هدایت الکتریکی ۱۸-۱۶٪ می باشد [۲۱]. استفاده از مقدار زیاد دوده موجب افت خواص مکانیکی کامپوزیت می گردد.



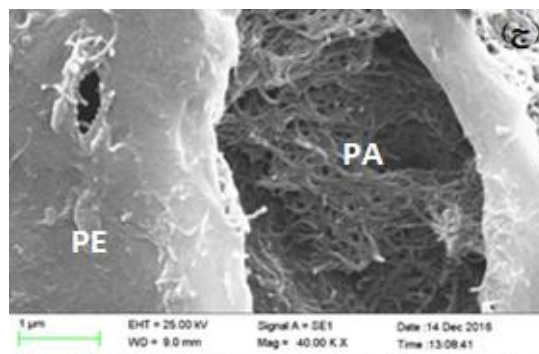
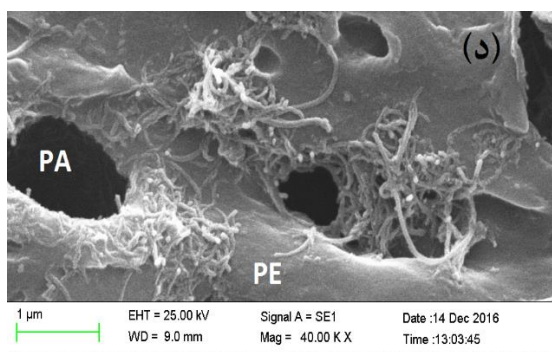
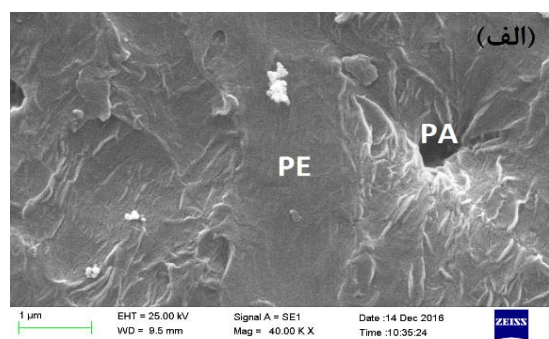
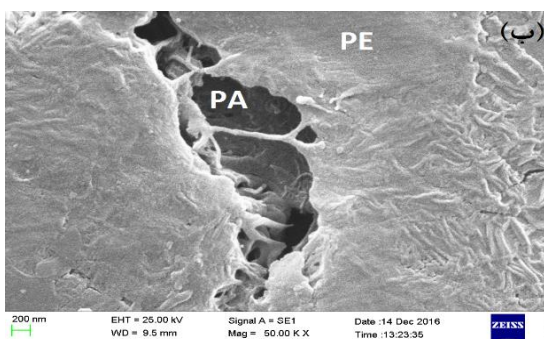


شکل ۲- تغییرات هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت PA/PE/CNT در درصد های مختلف نانو لوله کربنی.

میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM)

تصاویر SEM کامپوزیت های حاوی نانو لوله های کربنی (PA/PE/CNT) جهت بررسی تاثیر مقدار و نحوه پراکندگی نانو لوله های کربنی بر ساختار کامپوزیت تهیه شدند (شکل ۳). در شکل ۳ الف مربوط به کامپوزیت حاوی ۱٪ نانولوله کربنی، فاز پلی آمید که پس از استخراج توسط اسید فرمیک به صورت حفره های مشکی دیده می شود، به صورت پراکنده در فاز پلی اتیلنی می باشد و نانو لوله های کربنی بیشتر در اطراف فاز پلی آمید و در فصل مشترک دو فاز جمع شده اند. با افزایش مقدار نانو لوله کربنی به ۲٪، فازهای پراکنده پلی آمید به یکدیگر نزدیک شده و به صورت نواحی به هم پیوسته در درون بستر پلی اتیلنی در آمده اند (شکل ۲ب). با توجه به مطالعات انجام شده در کامپوزیت های پلیمری، وقتی در حالت مذاب ویسکوزیته ی دو پلیمر تفاوت زیادی داشته باشند، در آن صورت نانو لوله های کربنی تمایل به قرار گرفتن در فاز با ویسکوزیته کمتر را خواهند داشت [۲۲]. با توجه به اینکه در این کامپوزیت پلی آمید ویسکوزیته کمتری از پلی اتیلن دارد، لذا در فرآیند اختلاط به روش مذاب، نانو لوله های کربنی به سمت فاز پلی آمید که ویسکوزیته کمتری دارد مهاجرت نموده و در آن فاز یا در فصل مشترک دو فاز مستقر شده اند. همچنین خاصیت ذاتی نانو لوله های کربنی برای تجمع و پیوستن به یکدیگر، ناشی از نیروهای جاذبه و اندروالسی شدید، باعث می شود که فازهای پراکنده پلی آمید حاوی نانو لوله های کربنی به هم نزدیک شده و موجب پیوستگی فاز پلی آمید بگردد. در شکل ۳ب پیوستگی فاز پلی آمید کاملاً مشهود است ولی با توجه به نتایج آزمون هدایت الکتریکی، بنظر می رسد که به علت کم بودن مقدار نانو لوله های کربنی هنوز شبکه های هدایت الکتریکی به اندازه کافی بوجود نیامده است.

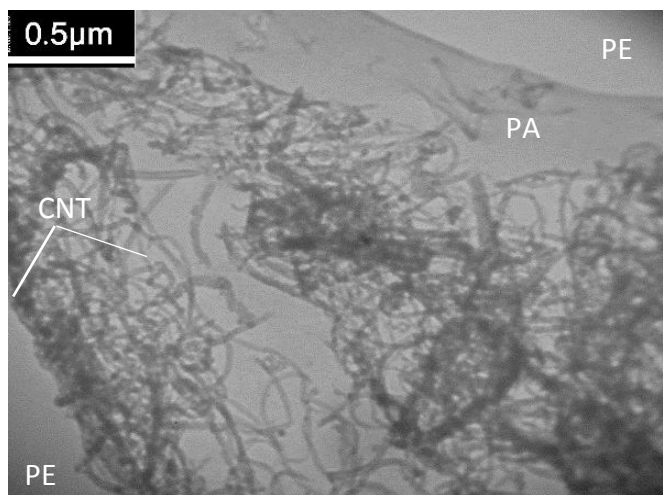
در کامپوزیت حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی، با افزایش مقدار نانو لوله و با توجه به نسبت طول به قطر زیاد آنها امکان تماس بین نانو لوله ها بیشتر شده و شبکه رسانای الکتریکی در فاز پیوسته پلی آمید و در فصل مشترک دو فاز تشکیل می شود (شکل ۳ج). با تشکیل شبکه رسانای الکتریکی توسط نانو لوله های کربنی در درون فاز پیوسته پلی آمید، الکترون ها از یک نقطه کامپوزیت به نقطه دیگر حرکت کرده و کامپوزیت دارای خاصیت رسانایی الکتریکی می شود. با افزایش مقدار نانو لوله کربنی به ۴٪، با توجه به خاصیت ذاتی نانو لوله های کربنی برای پیوستن به یکدیگر، انباشتگی بیشتری از نانو لوله ها در فصل مشترک دو فاز مشاهده می شود (شکل ۳د).



شکل ۳- تصاویر SEM برای کامپوزیت های PA6/PE/CNT به ترتیب حاوی ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد نانو لوله کربنی.

میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

برای مشاهده دقیق تر از نحوه استقرار نانو لوله های کربنی در درون کامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. شکل ۴ تصویر TEM کامپوزیت رسانای PA/PE/CNT حاوی ۳٪ نانولوله کربن را نشان می دهد. در این تصویر تشکیل دو فاز مجزا در کامپوزیت پلیمری مشاهده می شود که نانولوله های کربنی در فاز پیوسته پلی آمید و در فصل مشترک دو فاز پراکنده شده اند. این نحوه پراکندگی نا همگن نانو لوله های کربنی در کامپوزیت باعث ایجاد خاصیت رسانایی الکتریکی با استفاده از مقادیر کم نانو لوله ها می گردد. در تصویر TEM تشکیل شبکه رسانای الکتریکی با اتصال نانولوله ها در فاز پلی آمید و در فصل مشترک دو فاز کاملاً مشهود بوده و نتایج حاصل از تصویر SEM را تایید می نماید.



شکل ۴- تصویر TEM کامپوزیت PA/PE/CNT حاوی ۳٪ نانولوله های کربنی.

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی کامپوزیت های PA/PE/CNT حاوی ۱، ۲، ۳ و ۴٪ نانولوله کربنی در جدول ۱ نشان داده شده اند. نتایج نشان می دهد که در کامپوزیت حاوی مقادیر کم نانولوله کربنی (۱٪)، نانولوله ها در ماتریس پلیمر پخش شده و موجب افزایش استحکام کششی و کاهش درصد ازدیاد طولی نسبت به نمونه فاقد نانولوله می گردند. ولی در کامپوزیت های دیگر که درصد نانولوله کربنی بیشتر می باشد، نانولوله های قرار گرفته در فصل مشترک دو فاز پلی آمید و پلی اتیلن مانع انتقال نیرو در درون کامپوزیت شده و استحکام کششی کاهش می یابد [۲۳]. همچنین، وقتی نانولوله های کربنی در درون یکی از فازها مستقر می شوند، ناهمگنی ایجاد شده در کامپوزیت موجب کاهش استحکام کششی می گردد. به دلیل سخت بودن کامپوزیت ها مقدار ازدیاد طولی کلیه نمونه ها کم بوده و تغییرات آن ناچیز می باشد.

بررسی نتایج مادول کششی نشان می دهد که با توجه به استحکام بالای نانولوله های کربنی، با افزایش درصد نانولوله کربنی تا ۳٪، مادول کامپوزیت ها هم افزایش می یابد. بطوریکه مادول کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله کربنی افزایش قابل توجهی پیدا کرده و به ۸۷۷ MPa رسیده است. این امر به دلیل تشکیل ساختار پیوسته فاز پلی آمید در بستر پلی اتیلنی این کامپوزیت می باشد که باعث تحت تاثیر قرار گرفتن مادول از هر دو فاز می شود [۲۲]. با افزایش درصد نانولوله های کربنی به ۴٪، به نظر می رسد که انباشتگی بیشتر نانولوله های کربنی در فصل مشترک دو فاز باعث می شود که در هنگام کشش انتقال نیرو در درون نمونه به خوبی انجام نشده و موجب کاهش خواص مکانیکی می گردد.



جدول ۱ - خواص مکانیکی کامپوزیتهای حاوی نانو لوله کربنی PA/PE/CNT

مقدار نانو لوله کربنی (%)	استحکام کششی (Mpa)	درصد ازدیاد طولی (%)	مادول (Mpa)
۰	۱۹/۹±۰/۴	۷/۵۳±۰/۹	۲۰۲±۴۷
۱	۲۴/۶±۰/۸	۵/۱۱±۲/۹	۳۷۶±۹۲
۲	۲۳/۴±۰/۶	۵/۷۴±۱/۵	۶۴۷±۴۱
۳	۲۰/۷±۰/۳	۷/۱۴±۱/۱	۸۷۷±۳۴
۴	۲۰/۳±۰/۹	۵/۴۸±۱/۳	۴۳۴±۳۶

آنالیز عنصری

نتایج آنالیز عنصری کامپوزیت حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی برای عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن توسط دستگاه CHN در جدول ۲ آمده است. همچنین در این جدول مقادیر این عناصر برای پلاستیک A-۱۵۰ و بافت نرم پیشنهادی توسط کمیسیون بین المللی واحدهای رادیولوژی^(۷) (ICRU) برای مقایسه آورده شده است [۲۴]. همانطور که مشاهده می شود، در مورد عناصر هیدروژن و نیتروژن که احتمال اندرکنش آنها با نوترون بیشتر است، مقادیر بدست آمده برای کامپوزیت PA/PE/CNT با مقادیر بافت نرم و پلاستیک A-۱۵۰ همخوانی خوبی دارند.

اما در مورد عناصر کربن و اکسیژن مغایرت هایی با عناصر بافت وجود دارد. مقدار کربن در کامپوزیت حاوی نانولوله کربنی ۷۴/۶٪ می باشد که تا حدود زیادی مشابه مقدار کربن پلاستیک A-۱۵۰ است ولی با مقدار بافت نرم تفاوت زیادی دارد. از طرف دیگر همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود ۷۴٪ بافت نرم از اکسیژن تشکیل شده است. با توجه به مشابهت نسبی عدد اتمی اکسیژن و کربن، تاثیر این دو عنصر در سطح مقطع نوترون ها قابل صرف نظر می باشد [۴]. از این رو، این کامپوزیت از نظر درصد عناصر با تقریب خوبی معادل بافت می باشد.



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

غلظت عناصر (%)				ماده
اکسیژن	نیتروژن	هیدروژن	کربن	
۱۰/۷	۳/۹	۱۰/۸	۷۴/۶	کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله کربنی
۹/۴	۳/۶	۱۰/۲	۷۶/۸	پلاستیک A-۱۵۰
۷۴	۳/۵	۱۰/۲	۱۲/۳	بافت نرم

تعیین چگالی

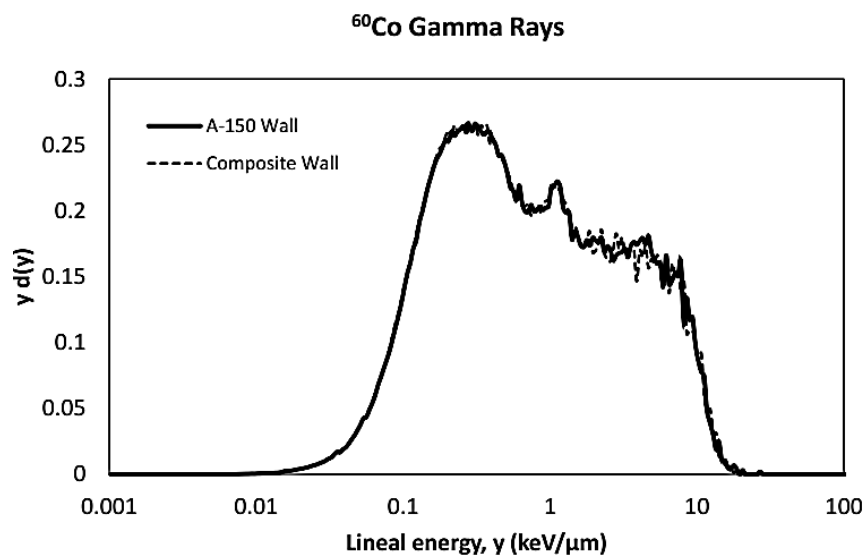
چگالی کامپوزیت PA/PE/CNT از تقسیم وزن به حجم نمونه ای با ابعاد مشخص محاسبه شده و مقدار آن $1/06 \text{ g/cm}^3$ بدست آمد. بر اساس گزارش ICRU چگالی بافت نرم $1/04 \text{ g/cm}^3$ و چگالی پلاستیک معادل بافت A-۱۵۰ $1/127 \text{ g/cm}^3$ باشد [۲۴]. همانطور که نتایج نشان می دهد چگالی بدست آمده برای کامپوزیت حاوی نانولوله کربنی بسیار نزدیک به چگالی بافت نرم می باشد. لذا این کامپوزیت از نظر چگالی نیز می تواند معادل بافت محسوب شود.

توزیع های میکرودمتری

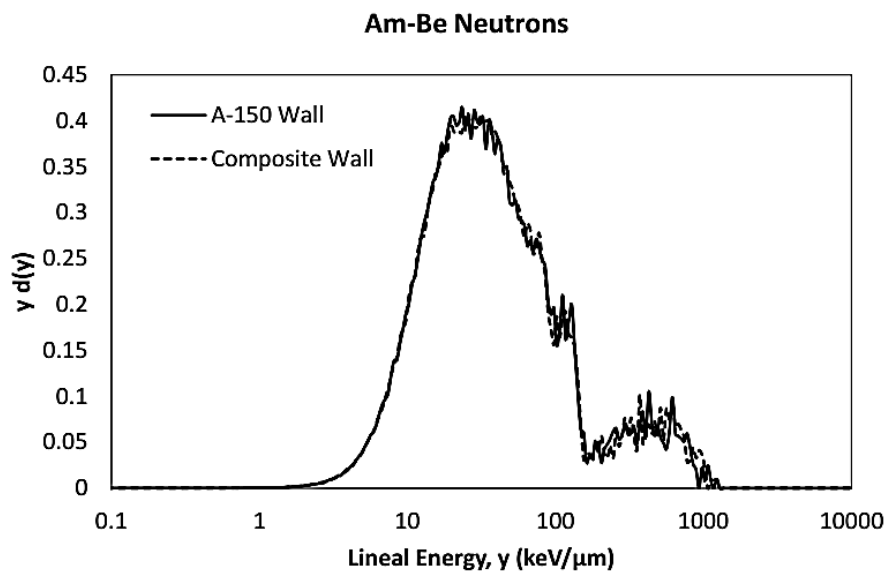
در شکلهای ۵ و ۶ به ترتیب توزیع های انرژی خطی پرتوهای گامای کبالت ^{60}Co و نوترونهای $^{241}\text{Am-Be}$ رسم شده اند. در هر دو شکل توزیع مربوط به میکرودمتر با دیواره از جنس کامپوزیت حاوی ۳٪ نانولوله کربنی با توزیع مربوط به میکرودمتر با دیواره از جنس A-۱۵۰ رسم شده است. مقایسه این توزیع ها نشان می دهد که برای هر دو چشمه، توزیع های میکرودمتری دو میکرودمتر همخوانی خوبی دارند. به علاوه، به عنوان یک بررسی عددی مقادیر متوسط فرکانسی و دز این توزیع ها در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، مقادیر میانگین نیز برای هر دو میکرودمتر همخوانی خوبی دارند. برای پرتوهای گامای کبالت ^{60}Co مقادیر میانگین فرکانسی بدست آمده از دو میکرودمتر مساوی هستند و اختلاف بین مقادیر میانگین دز $1/61\%$ است. برای نوترونهای Am-Be نیز اختلافها به ترتیب $3/32\%$ و $4/13\%$ درصد هستند. از طرف دیگر، با توجه به اینکه مقدار دز جذبی و معادل دز تابش متناسب با سطح زیر منحنی در توزیع میکرودمتری است، همخوانی توزیع های بدست آمده از هر دو میکرودمتر بیانگر این نکته است که



هر دو میکرودمتر در یک میدان تابشی معین مقادیر دز جذبی و معادل دز مشابهی را پیش‌بینی خواهند کرد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که کامپوزیت ساخته شده با دقت خوبی معادل با پلاستیک A-150 است و می‌تواند به عنوان دیواره در میکرودمترهای گازی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۵- منحنی بهنجار توزیع انرژی خطی پرتوهای گامای کبالت ۶۰ محاسبه شده از دو میکرودمتر با دیواره‌های از جنس A-150 و کامپوزیت ساخته شده حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی.



شکل ۶- منحنی بهنجار توزیع انرژی خطی نوترونهای Am-Be محاسبه شده از دو میکرودمتر با



دیواره‌های از جنس A-150 و کامپوزیت ساخته شده حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی.

جدول ۳- مقادیر میانگین‌های فرکانسی و دز انرژی خطی (بر حسب keV/μm) برای توزیع های میکرودمتری محاسبه شده.

میانگین دز (\bar{Y}_D)		میانگین فرکانسی (\bar{Y}_F)		نوع پرتو
دیواره کامپوزیت	دیواره A-150	دیواره کامپوزیت	دیواره A-150	
۱/۸۳±۰/۰۵	۱/۸۶±۰/۰۵	۰/۳۰±۰/۰۲	۰/۳۰±۰/۰۲	گامای 1/25 MeV
۸۴/۴۷±۰/۸۵	۸۱/۱۲±۰/۸۵	۲۲/۶۹±۰/۲۶	۲۱/۹۶±۰/۲۵	نوترونهای ²⁴¹ Am-Be

نتیجه گیری

جهت ایجاد هدایت الکتریکی در کامپوزیت پلی آمید/ پلی اتیلن به عنوان یک ماده معادل بافت، از ماده رسانای نانو لوله کربنی استفاده شده است. برای این منظور نانو کامپوزیت های پلی آمید/ پلی اتیلن حاوی ۱ تا ۴٪ نانو لوله کربنی ساخته شد. نتایج نشان داد که هدایت الکتریکی در کامپوزیت حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی به بیشترین مقدار می رسد. بر اساس تصاویر SEM و TEM در کامپوزیت حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی، نانو لوله ها در فاز پیوسته پلی آمید و در فصل مشترک دو فاز قرار می گیرند. این نحوه پراکندگی نانو لوله های کربنی و همچنین نسبت طول به قطر زیاد آنها، دو عامل اصلی در دستیابی به کامپوزیتی با هدایت الکتریکی مناسب با مقادیر کم ماده افزودنی می باشد. بررسی های انجام شده از نظر چگالی و درصد عناصر نشان داد که این کامپوزیت معادل بافت و تا حدود زیادی مشابه پلاستیک A-150 می باشد. همچنین، محاسبات میکرودمتری نشان داد که توزیع های انرژی خطی بدست آمده برای میکرودمترهای از جنس نانو کامپوزیت حاوی ۳٪ نانو لوله کربنی و A-150 همخوانی خوبی دارند. در نتیجه، نانو کامپوزیت ساخته شده می تواند جایگزین مناسبی برای پلاستیک معادل بافت A-150 جهت استفاده به عنوان الکتروود در میکرودمترهای گازی در میدان پرتوهای گاما و نوترون باشد.

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر غلامرضا رئیس علی جهت پیشنهاد موضوع طرح و راهنمایی های بیدریغ ایشان در طی انجام مراحل طرح تشکر و قدردانی می شود. همچنین از آقای مهندس یحیی خیرخواه از مرکز پرتوآوری یزد جهت کمک در ساخت نمونه ها سپاسگزاری می گردد.



پی نوشت

1. Tissue Equivalent Proportional Counters (TEPCs)
2. Percolation Threshold
3. Etching
4. Lineal energy
5. Frequency-mean lineal energy
6. dose-mean lineal energy
7. International commission on Radiation Units (ICRU)

مراجع

- [1] H.H. Rossi, M. Zaider, *Microdosimetry and its applications*, Springer-verlag (1996).
- [2] ICRU, International Commission on Radiation Units, *Microdosimetry*, ICRU Report 36 (1983).
- [3] A. Moslehi, G. Raisali, M. Lamehi, Comparison study of various plastics as the wall material of THGEM-based microdosimeters for fast neutron measurements, *Radiat. Prot. Dosim.*, **173** (2017) 286-292.
- [4] L.A. Braby, G.W. Johnson, J. Barthe, Practical considerations in the design and construction of tissue-equivalent proportional counters, *Radiat. Prot. Dosim.*, **61** (1995) 351-379.
- [5] F.R. Shonka, R.J. Ernest, F. Gioacchino, Method of using and manufacturing plastic equivalent to organic materials, *US 3005794* (1961).
- [6] J. Barthe, J. M. Bordy, Biological tissue-equivalent polymer composition having a very high resistivity, *US 5569699A* (1996).
- [7] H. Pang, L. Xu, D. Yan, Z. Li, Conductive polymer composites with segregated structures, *Prog. Poly. Sci.*, **39** (2014) 1908-1933.
- [8] W. Zhang, A. A. Dehghani-Sanj, Carbon based conductive polymer composites, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 3408-3418.
- [9] F. Xiang, Y. Shi, X. Li, T. Huang, C. Chen, Y. Peng, Y. Wang, Cocontinuous morphology of immiscible high density polyethylene/polyamide 6 blend induced by multiwalled carbon nanotubes network, *Eur. Polym. J.*, **48** (2012) 350-361.



- [10] F. Tanasa, M. Zanoaga, Y. Mamunya, Conductive thermoplastic polymer nanocomposites with ultralow percolation threshold, *Int. Conf. Scientific Papers* (2015).
- [11] L. Li, W-H Ruan, M-Q Zhang, M-Z Rong, Studies on the selective localization of multi-walled carbon nanotubes in blends of poly vinylidene fluoride and polycaprolactane, *Polym. Letters*, **9** (2015) 77-83.
- [12] H. Pang, D. Yan, Y. Bao, J. B. Chen, C. Chen, Z. Li, “Super-tough conducting carbon nanotube/ultrahigh-molecular weight PE composites with segregated and double percolated structure”, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 23568-23575.
- [13] S. Malekie, F. Ziaie, Study on a novel dosimeter based on PE–CNT composites, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **791** (2015) 1-5.
- [14] N. Grossiord, J. Loos, L.v. Laake, M. Maugey, C. Zakri, C.E. Koning, A.J. Hart, “High-conductivity polymer nanocomposites obtained by tailoring the characteristics of carbon nanotube fillers”, *Advanced Functional Materials*, **18** (2008) 3226-3234.
- [15] P. Potschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate, *Polym.*, **44** (2003) 8061-8069.
- [16] L. J. Goodman, Density and composition uniformity of A-150 tissue-equivalent plastic, *Phys. Med. Biol.*, **23**, (1978) 753-758.
- [17] C. Constantinou, Tissue substitutes for particulate radiations and their use in radiation dosimetry and radiotherapy, St. Bartholomew hospital, London, *PHD Thesis* (1978) p. 47.
- [18] M. Damijan, A. Natas, E. Pavs, F.X. Hart, Electric properties of tissues, *www.lifvation.com*.
- [19] S. Malekie, F. Ziaie, Study on dosimetry characteristics of polymer-CNT nanocomposite: Effect of polymer matrix, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **816** (2016) 101-105.
- [20] L. Wang, J. Hong, G. Chen, Comparison study of graphite nano sheets and carbon black as fillers for high density polyethylene, *Polym. Eng. Sci.*, **50** (2010) 2176-2181.
- [21] L.J. Goodman, Density and composition uniformity of A-150 tissue-equivalent plastic, *Phys. Med. Biol.*, **23** (1978) 753-758.
- [22] Y. Mamunya, V. levchenko, G. Boiteux, G. Seytre, M. Zanoaga, F. Tanasa, E. Lebedev, Controlling morphology, electrical and mechanical properties of polymer blends by heterogeneous distribution of carbon nanotubes, *Polym. Composites*, DOI 10.1002/pc.23434, 2015.
- [23] P.J. Brigandy, Electrically conductive multiphase polymer blend carbon based composites, Lehigh University, *Theses and Dissertations* (2014) 26-27.



[24] ICRU Report 44, "Tissue substitutes in radiation dosimetry and measurements", *International Commission on Radiation Units* (1984).