

NGHIÊN CỨU SỰ NHẠY MÀU CỦA PHIM POLY(VINYL ALCOHOL) NHUỘM MÀU BỊ CHIẾU XẠ GAMMA

Võ Thị Anh⁽¹⁾, Trịnh Văn Giáp⁽¹⁾
Trần Đại Nghiệp⁽¹⁾, Nguyễn Thành Công⁽²⁾

¹ Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân

² Trường Đại học Vinh

Ngày nhận bài 16/3/2018, ngày nhận đăng 15/6/2018

Tóm tắt: Các phim mỏng Poly(vinyl alcohol) PVA được nhuộm các màu khác nhau như methylene blue (MB/PVA), methyl orange (MO/PVA), methyl red (MR/PVA) và crystal violet (CV/PVA) được tiến hành khảo sát nghiên cứu. Các phim PVA nhuộm màu biến đổi màu khi chúng bị chiếu xạ bởi bức xạ gamma. Vì thế chúng được nghiên cứu như các liều lượng kế dùng trong việc kiểm soát liều cao của tia gamma. Chúng tôi sử dụng nguồn phát gamma ⁶⁰Co với khoảng liều chiếu từ 0 tới 150 kGy để nghiên cứu sự mất màu của các phim này. Trước và sau khi chiếu xạ, phổ hấp thụ đặc trưng của phim được đo bằng phương pháp quang phổ kế UV-VIS. Sự nhạy màu với bức xạ gamma trên các phim mỏng PVA được nhuộm các màu khác nhau là khác nhau. Kết quả cho thấy phim MB/PVA có độ nhạy bức xạ gamma cao nhất trong cùng khoảng liều nghiên cứu.

1. MỞ ĐẦU

Sử dụng liều kế trong việc kiểm soát phóng xạ ở liều cao là vô cùng quan trọng. Các loại liều kế màng mỏng nhuộm màu sử dụng vật liệu hữu cơ PVA rất được ưa chuộng để dùng làm liều kế trong phép đo liều gamma, đặc biệt trong lĩnh vực công nghệ bức xạ. Bởi vì PVA là loại polymer có sự hiện diện của nguyên tử cacbon với bốn mối liên kết nên quá trình ngắt mạch chiếm ưu thế khi chúng được chiếu xạ. Đáng chú ý là sự tiếp xúc của polymer với tia gamma gây ra những khiếm khuyết về cấu trúc [1-2]. Các bức xạ đã gây ra sự thay đổi của cấu trúc ban đầu trên vật liệu bằng cách phân chia và phát xạ các nguyên tử và phân tử của chúng [3-5]. Mức độ và tính chất của sự thay đổi phụ thuộc vào thành phần phân tử của polymer và năng lượng của bức xạ ion hoá [5].

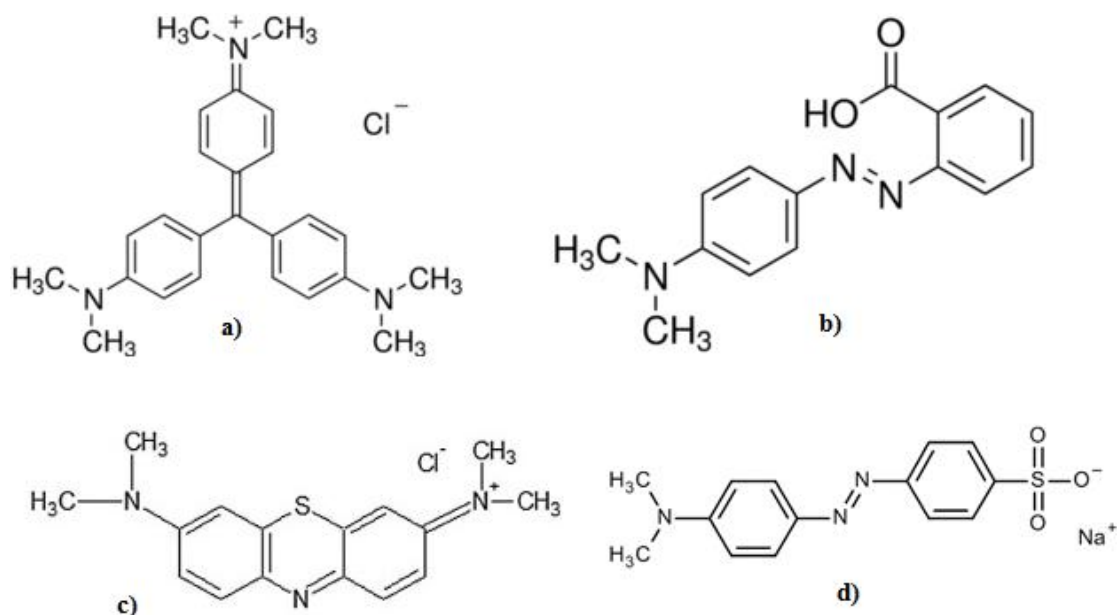
Một số nhà nghiên cứu trên thế giới đã sử dụng các màu nhạy bức xạ khác nhau để đưa thêm vào vật liệu PVA làm liều kế màng mỏng có thể đo được ở những khoảng liều khác nhau. Phim PVA có thêm ethyl violet và bromophenol chiếu tia gamma phát ra từ nguồn ⁶⁰Co được dùng để đo liều cao trong dải liều 1÷30 kGy [6-7]; PVA nhuộm methylene blue [8] hay PVA nhuộm màu methyl orange [9] được dùng để đo dải liều 100÷200 kGy của nguồn gamma. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên chỉ nghiên cứu một số ảnh hưởng của việc chiếu xạ gamma lên các phim có nhuộm màu mà chưa có sự đánh giá và so sánh sự nhạy màu khác nhau của chúng đối với bức xạ gamma của từng loại phim nhuộm màu khác nhau.

Với mục đích trên, chúng tôi thực hiện việc chiếu xạ các phim có nhuộm màu crystal violet, methyl red, methylene blue và methyl orange trên nguồn phóng xạ

gamma trong khoảng liều từ 0-150 kGy, nghiên cứu sự biến đổi màu của phim trước và sau khi chiếu, đánh giá độ nhạy màu đối với bức xạ của từng loại phim được nhuộm màu khác nhau.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

PVA dưới dạng bột được cung cấp bởi hãng SIGMA với công thức hóa học $[-CH_2CHOH-]_n$, có khối lượng mol phân tử là $M_w=89,000-98,000$ g/mol, thủy phân đạt 99%. Các phim mỏng được chế tạo từ cùng dung dịch PVA có đưa thêm các chất nhuộm màu khác nhau lần lượt là crystal violet $2 \times 10^{-3}M$ ($C_{25}H_{30}ClN_3$, $M_w=407,98$), methyl red $0,4 \times 10^{-3}M$ ($C_{15}H_{15}N_3O_2$, $M_w=269$), methylene blue $10^{-3}M$ ($C_{16}H_{18}ClN_3S_x \cdot xH_2O$, $M_w=319,86$) và methyl orange $10^{-3}M$ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, $M_w=327,34$). Cấu trúc phân tử của các chất nhuộm màu được mô tả trên hình 1.



Hình 1: Cấu trúc phân tử của chất chỉ thị màu crystal violet (a), methyl red (b), methylene blue (c) và methyl orange (d)

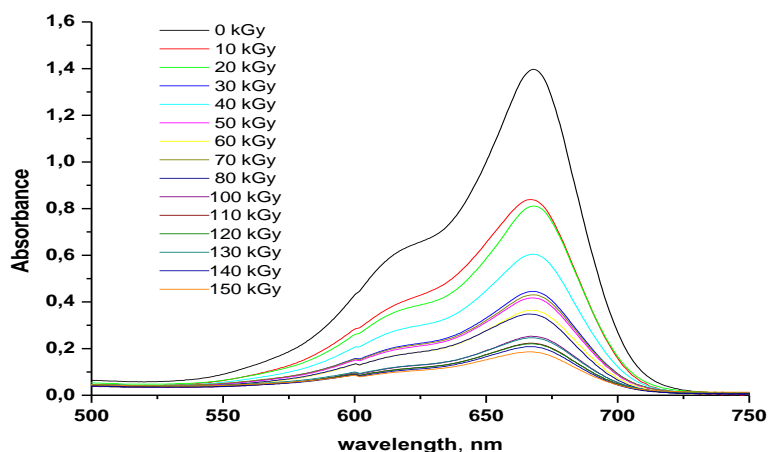
Các dung dịch có chứa chất nhuộm màu này được khuấy đều trên bếp khuấy từ và duy trì ở nhiệt độ từ $70^{\circ}C$ đến $80^{\circ}C$ cho đến khi hỗn hợp dung dịch mẫu được đồng nhất. Khi dung dịch mẫu đạt được đồng nhất thì hạ nhiệt độ dung dịch xuống khoảng $45^{\circ}C$ đến $50^{\circ}C$ rồi đổ từ từ dung dịch ra tấm kính phẳng để tạo màng mỏng. Điều kiện làm mẫu là ở điều kiện nhiệt độ phòng thí nghiệm. Tấm kính với màng dung dịch sẽ khô tự nhiên trong vòng 72 giờ. Màng PVA được bóc ra khỏi mặt kính và cắt thành những phim mỏng có kích thước $0,8$ cm x 4 cm.

Các phim mỏng được đem chiếu xạ gamma trên nguồn ^{60}Co của trung tâm Chiếu xạ Hà Nội với liều chiếu cho phim từ 0 kGy đến 150 kGy. Mẫu sau chiếu xạ được tiến hành xác định đỉnh hấp thụ đặc trưng của từng loại phim trên hệ quang phổ kế UV-VIS 2450 với dải đo 190 nm ÷ 800 nm.

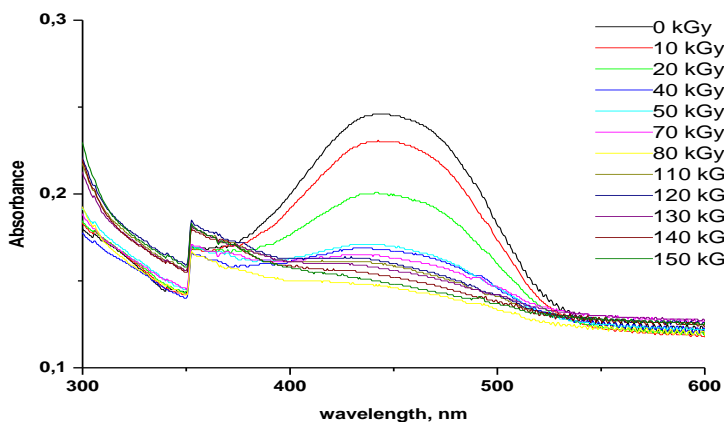
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Phổ hấp thụ của các phim màng mỏng

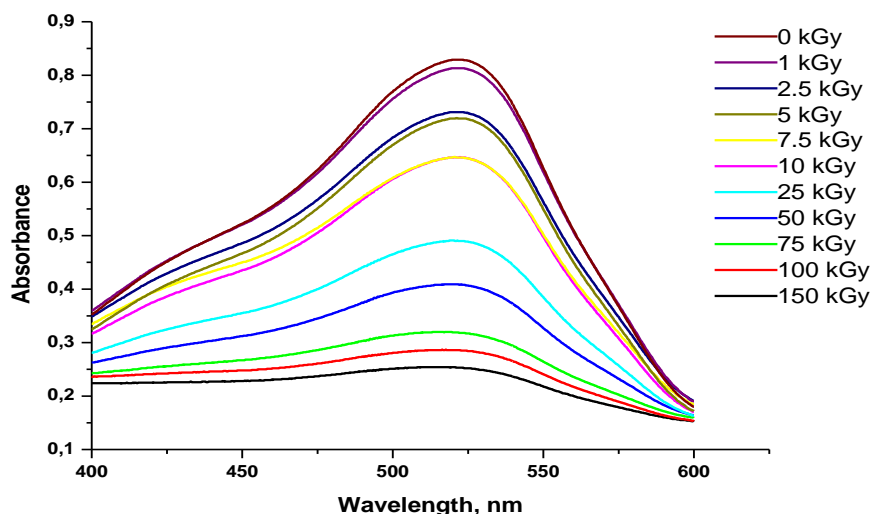
Để nghiên cứu sự biến đổi màu của phim mỏng nhuộm màu PVA, chúng tôi tiến hành khảo sát phổ hấp thụ quang của các các phim này khi chúng được chiếu trên nguồn ^{60}Co với dải liều từ 0-150 kGy. Mẫu trước và sau khi được chiếu xạ đều được đo xác định mật độ quang trên hệ thiết bị quang phổ kế UV-VIS 2450. Trong đó, phim mỏng MB/PVA được khảo sát ở khoảng bước sóng từ 500 nm đến 750 nm, MO/PVA ở khoảng bước sóng từ 300 nm đến 600 nm, MR/PVA ở khoảng bước sóng từ 400 nm đến 600 nm và CV/PVA được khảo sát ở bước sóng từ 550 nm đến 650 nm. Đỉnh hấp thụ năng lượng của các phim mỏng MB/PVA, MO/PVA, MR/PVA và CV/PVA lần lượt là 668 nm, 440 nm, 520 nm và 599 nm (hình 2, 3, 4 và 5).



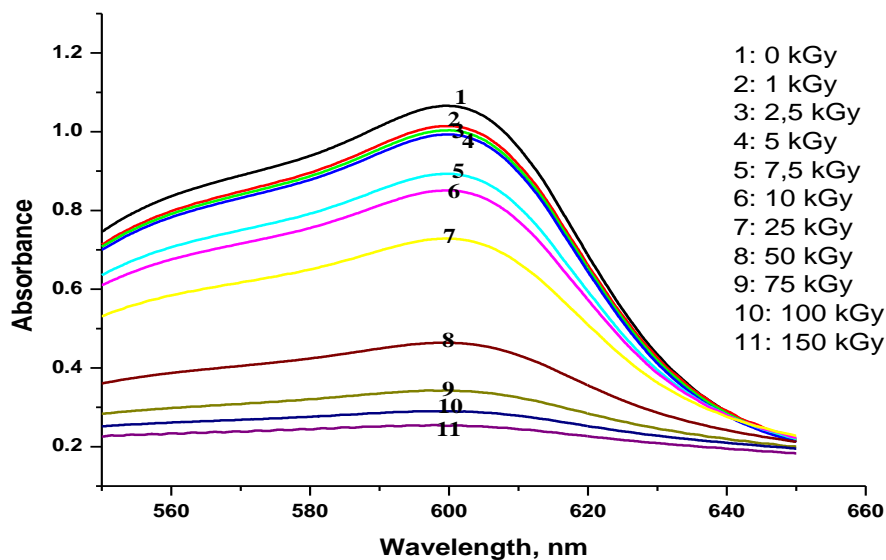
Hình 2: Phổ hấp thụ của phim MB/PVA được chiếu xạ khoảng liều khác nhau ở dải bước sóng từ 500 nm đến 750 nm



Hình 3: Phổ hấp thụ của phim MO/PVA được chiếu xạ khoảng liều khác nhau ở dải bước sóng từ 300 nm đến 600 nm



Hình 4: Phổ hấp thụ của phim MR/PVA được chiếu xạ khoảng liều khác nhau ở dải bước sóng từ 400 nm đến 600 nm



Hình 5: Phổ hấp thụ của phim CV/PVA được chiếu xạ khoảng liều khác nhau ở dải bước sóng từ 550 nm đến 650 nm

Các hình vẽ trên cho thấy, giá trị cường độ mật độ quang tại đỉnh phổ đặc trưng màu của các phim PVA được nhuộm màu khác nhau đều suy giảm dần theo chiều tăng của liều chiếu.

3.1. Độ nhạy màu đối với bức xạ

Độ nhạy màu đối với bức xạ mô tả khả năng biến đổi màu của phim khi bị chiếu xạ và được xác định bằng công thức:

$$s = \frac{n_0}{n_s} \quad (1)$$

Trong đó n_s là giá trị mật độ quang của phim tại liều chiếu vô cùng lớn ($D = \infty$); n_0 là giá trị mật độ quang của phim tại liều $D = 0$. Các giá trị n_s và n_0 được xác định từ hàm đặc trưng liều của phim mỏng PVA đổi màu.

Đường đặc trưng liều mô tả mối quan hệ giữa liều chiếu xạ và giá trị mật độ quang của phim và chúng được mô tả bằng hàm mũ bão hòa của mô hình truyền năng lượng [10-12]:

$$n(D) = n_s [1 - e^{-kD}] + n_0 e^{-kD} \quad (2)$$

Trong đó $k = p+q$, với p là xác suất để một phần tử nhạy bức xạ trong phim mỏng trở thành phân tử kích hoạt và q là xác suất để một phân tử kích hoạt trong phim bị khử kích hoạt tính cho một đơn vị thời gian.

Bảng 1: Giá trị hệ số được làm khớp theo mô hình truyền năng lượng

Phim mỏng	n_0	n_s	n_0/n_s	k	R^2
MR/PVA	0,814±0,011	0,276±0,021	2,950±0,227	0,036±0,005	0,98664
CV/PVA	1,052±0,014	0,214±0,030	4,916±0,689	0,023±0,005	0,99426
MO/PVA	0,159±0,007	0,051±0,006	3,118±0,404	0,024±0,005	0,96574
MB/PVA	1,399±0,031	0,190±0,020	7,363±0,788	0,030±0,002	0,99435

Kết quả mô tả giá trị độ nhạy màu bức xạ trên bảng 1 cho thấy độ nhạy màu đối với bức xạ của phim MB/PVA là tốt nhất và của phim MO/PVA là kém nhất. Giải thích hiện tượng này, nhiều nghiên cứu trước đây cho thấy khi bị chiếu xạ, các phim mỏng PVA nhuộm màu xuất hiện cùng một lúc hai yếu tố gây ra sự mất màu của phim mỏng. Các chất nhuộm màu vừa bị tác dụng trực tiếp của bức xạ gamma phá hủy, đồng thời lại bị môi trường axit HCl được tạo ra trong quá trình chiếu xạ phim mỏng nhuộm màu tác dụng [13-18]. Trong các chất nhuộm màu được chọn thì cấu trúc phân tử có chứa Cl chỉ ở màu methylene blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S_x \cdot xH_2O$) và Crystal violet ($C_{25}H_{30}ClN_3$). Chính vì vậy, hai chất nhuộm màu này khi được đưa vào dung dịch PVA để tạo màng mỏng đã tạo ra môi trường axit HCl trong quá trình chiếu xạ phim. Do đó, hai loại phim nhuộm màu này nhạy bức xạ hơn hẳn các màu khác được nghiên cứu ở đây.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu sự suy giảm giá trị mật độ quang của các phim PVA nhuộm màu cho thấy loại liều kế màng mỏng này phù hợp cho việc phát triển và ứng dụng hệ liều kế đo

liều cao dùng trong công nghệ bức xạ ở Việt Nam. Việc nghiên cứu và khảo sát độ nhạy màu với bức xạ của một số phim mỏng nhuộm màu khi chiếu xạ trên nguồn gamma giúp tìm ra những chất nhuộm phù hợp và làm tăng khả năng làm việc của loại liều kế này. Các kết quả khảo sát trên các màu cho thấy phim được nhuộm màu xanh methylene blue có độ nhạy màu tốt hơn so với các màu khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Chapiro A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, London, 1962.
- [2] Rosenberg Y., Siegmann A., Narkis M., and Shkolnik S., *Low dose γ -irradiation of some fluoropolymers: Effect of polymer chemical structure*, Journal of Applied Polymer Science, 1992, 45, 783-795.
- [3] Ichikawa T. and Yoshida H., *Mechanism of radiation-induced degradation of poly(methyl methacrylate) as studied by ESR and electron spin echo methods*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1990, 28, 1185-1196.
- [4] Muzeoldi P. and Arnold G., *Ion Beam Modification of Insulators*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [5] N. M. El-Sawy, M. B. El-Arnaouty and A. M. Abdel Ghaffar, *γ -Irradiation Effect on the Non-Cross-Linked and Cross-Linked Polyvinyl Alcohol Films*, Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering, Volume 49, 2010, Issue 2; <https://doi.org/10.1080/03602550903284248>.
- [6] Seif Ebraheem, Moushera El-Kelany, *Dosimeter Film Based on Ethyl Violet-Bromophenol Blue Dyed Poly(vinyl alcohol)*, Journal of Polymer Chemistry, 2013, 3, 1-5.
- [7] N. V. Bhat, M. M. Nate, R. M. Bhat and B. C. Bhat, *Effect of γ -radiation on polyvinyl alcohol films doped with some dyes and their use in dosimetric studies*, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 45, June 2007, pp. 545-548.
- [8] Shaheen Akhtar, Taqmeem Hussain, Aamir Shahzad and Qamar-ul-Islam, *The Feasibility of Reactive Dye in PVA Films as High Dosimeter*, Journal of Basic & Applied Sciences, 2013, 9, 420-423.
- [9] Shaheen Akhtar, Taqmeem Hussain, Aamir Shahzad and Qamar-ul-Islam, *Radiation induced decoloration of reactive dye in PVA films for film dosimetry*, Journal of Basic & Applied Sciences, 2013, 9, 416-419.
- [10] Tran Dai Nghiep, T. Kojima, *An energy-transfer model for radiation dosimetry*, Communications in Physics, 1996, Vol. 6, No. 2, 5-12.
- [11] Trần Đại Nghiệp, *Sách An toàn bức xạ*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2002.
- [12] Trần Đại Nghiệp, *Xử lý bức xạ và Cơ sở của công nghệ bức xạ*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2007.
- [13] Hoàng Hoa Mai, *Nghiên cứu ứng dụng các hệ liều kế dùng trong công nghệ bức xạ*, Luận văn tiến sĩ vật lý, 2002.

- [14] A. Abdel-Fattah, M. El-Kelany, *Radiation-sensitive indicator based on radiation-chemical formation of acids in polyvinyl butyral films containing chloral hydrate*, Radiation Physics and Chemistry 51(3): 317-325, March 1998; DOI: 10.1016/S0969-806X(97)00258-2.
- [15] A. Abdel-Fattah, El-Sayed Ahmed Hegazy, H. Ezz El-Din, *Radiation-chemical formation of HCl in poly(vinyl butyral) films containing chloral hydrate for use in radiation dosimetry*, International Journal of Polymeric Materials, 51(9): 851-874, September 2002.
- [16] W. B. Beshir, *Radiation Sensitive Indicator Based on Tetra Bromophenol Blue Dyed Poly (Vinyl Alcohol)*, J. Rad. Res. Appl. Sci., Vol. 4, No. 3(A), 2011, pp. 839-853.
- [17] Awad A. Al Zahrary, Khalid A. Rabaeh, Ahmed A. Basfar, *Radiation-induced color bleaching of methyl red in polyvinyl butyral film dosimeter*, Radiation Physics and Chemistry, 80 (2011), pp. 1263-1267.
- [18] Sayeda Eid, Wafaa Beshir and Seif Ebraheem, *Optical Band Gap and Radiation Chemical Formation of HCl in Polyvinyl Alcohol Films Containing Chloral Hydrate for Use in Radiation Dosimetry*, J. Chem. Soc. Pak., Vol. 39, No. 01, 2017.

SUMMARY

STUDY COLOR SENSITIVITY ON DYED POLY(VINYL ALCOHOL) FILM IRRADIATED WITH GAMMA RAYS

The Polyvinyl Alcohol (PVA) films dyed with different colors such as methylene blue (MB/PVA), methyl orange (MO/PVA), methyl red (MR/PVA) and crystal violet (CV/PVA) were investigated. The dyed PVA films were decolorized by gamma radiation. So that, they were made dosimetries for high-dose control of the gamma source. We used Co^{60} γ -source in dose range of 0-150 kGy for studying decoloration of the dyed PVA films. The optical density change in these films at pre and post irradiation was studied by UV-VIS spectrophotometer. The color sensitivity on the dyed PVA films irradiated γ -source with difference colors was difference. The results shown that the MB/PVA films have the highest sensitivity in studied dose range.