

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ****КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАДИОХРОМНОМ ПОВЕДЕНИИ  
НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ФОСФОРНО-  
ВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА****Н. И. Сушко, А. В. Протосовская, О. Н. Третинников\***

УДК 535.371:546.57

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-425-427>*Институт физики НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь; e-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by**(Поступила 21 апреля 2022)*

Окрашивание пленок поливиниловый спирт–фосфорно-вольфрамовая кислота (ПВС–ФВК) под действием гамма-излучения исследовано при разных концентрациях ФВК. Установлено, что при минимальной концентрации (1 %) окрашивание пленок происходит в результате радиационно-индуцированного восстановления гетерополианиона двумя электронами, тогда как при высоких концентрациях ( $\geq 20\%$ ) имеет место одноэлектронное восстановление. В промежуточном диапазоне концентраций доля гетерополианионов ФВК, восстановленных двумя электронами, снижается при одновременном росте доли одноэлектронно-восстановленных анионов.

**Ключевые слова:** наноккомпозит, радиохромизм, поливиниловый спирт, фосфорно-вольфрамовая кислота.

*Coloration of polyvinyl alcohol–phosphotungstic acid (PVA–PTA) films by gamma radiation was studied at different concentrations of PTA. It was found that at a minimum concentration (1%), the coloration of the films occurs as a result of radiation-induced reduction of heteropolyanion by two electrons, while at high concentrations ( $\geq 20\%$ ), one-electron reduction takes place. In the intermediate range of concentrations, the fraction of PTA heteropolyanions reduced by two electrons decreases with a simultaneous increase in the fraction of one-electron reduced anions.*

**Keywords:** nanocomposite, radiochromism, polyvinyl alcohol, phosphotungstic acid.

Пленки поливиниловый спирт–фосфорно-вольфрамовая кислота (ПВС–ФВК), полученные из водных растворов этих соединений, имеют наноккомпозитную структуру. ФВК содержится в них в виде сферических частиц диаметром  $< 100$  нм, равномерно распределенных в ПВС-матрице [1, 2]. В работе [3] показано, что наноккомпозитные пленки ПВС–ФВК обладают радиохромными свойствами: окрашиваются под действием ионизирующей радиации (гамма-лучей, высокоэнергетических электронов). Радиационно-индуцированное оптическое поглощение в этих пленках растет линейно с поглощенной дозой в широком интервале 10–200 кГр, не зависит от мощности дозы и практически не изменяется в течение недель или даже месяцев после облучения. Благодаря этим свойствам пленки ПВС–ФВК — идеальный материал для применения в качестве радиохромных пленочных дозиметров и цветовых индикаторов поглощенной дозы в дозиметрическом сопровождении процессов радиационной обработки материалов. Важным преимуществом пленок ПВС–ФВК по сравнению

**CONCENTRATION EFFECTS IN THE RADIOCHROMIC BEHAVIOR OF POLYVINYL ALCOHOL–PHOSPHOTUNGSTIC ACID NANOCOMPOSITES**

**N. I. Sushko, A. V. Protosovskaya, O. N. Tretinnikov\*** (*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by*)

с традиционными радиоохромными пленочными дозиметрами [4—7] является больший (в 3—5 раз) верхний предел измеряемых поглощенных доз за счет того, что в качестве радиоохромной добавки вместо органических соединений (красителей) впервые использовано неорганическое вещество — ФВК. Радиационная стойкость ФВК, как и большинства неорганических веществ, существенно выше, чем органических соединений, включая красители [8], благодаря чему пленки ПВС–ФСК характеризуются линейным радиоохромным откликом вплоть до дозы 200 кГр. В работе [3] влияние концентрации ФВК на эти свойства не рассматривалось, при этом данные о радиоохромном поведении пленок в зависимости от концентрации радиоохромной добавки представляют практический интерес, например, для расширения диапазона измеряемых доз и оптимизации состава пленок [4—7].

Цель данной работы — исследование радиоохромного поведения нанокompозитных пленок ПВС–ФВК в зависимости от концентрации ФВК.

ПВС со степенью гидролиза  $\geq 99.0\%$  и молекулярной массой  $1.45 \cdot 10^5$  г/моль (Mowiol 28-99, Sigma-Aldrich, Германия) и ФВК ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , ч.д.а., “Вектон”, Россия) использованы без дополнительной очистки. Для получения нанокompозитных пленок ПВС–ФВК с содержанием ФВК  $\leq 20$  мас.% растворы ПВС и ФВК (4 %) отдельно готовили в дистиллированной воде. Затем в раствор ПВС при непрерывном перемешивании медленно добавляли раствор ФВК в количестве, необходимом для получения требуемой массовой доли ФВК относительно ПВС. Для получения пленок с содержанием ФВК  $> 20$  мас.% использовали растворы ПВС с концентрацией 8 мас.%, чтобы избежать сильного разбавления при последующем добавлении раствора ФВК. Пленки ПВС–ФВК получали из водных растворов поливом на пластиковые чашки Петри (Cell Culture Dish, Corning). Толщину пленок регулировали количеством выливаемого раствора. Отлитые пленки сушили в течение 2—7 дней в темноте на воздухе при комнатной температуре и 1 ч в сушильном шкафу при 40 °С. После этого пленки снимали с подложек и хранили в бумажных конвертах при комнатной температуре. Толщину пленок для радиационных экспериментов с последующим измерением спектров электронного поглощения варьировали в зависимости от концентрации ФВК: при концентрации ФВК 1 и 5 % толщина пленки 425 и 255 мкм, при 20 и 40 % —  $100 \pm 3$  мкм.

Гамма-облучение исследуемых образцов до дозы 50 кГр проведено на гамма-установке УГУ-420 ( $^{60}Co$ ,  $4.4 \cdot 10^{15}$  Вк) при мощности дозы 1.45 Гр/с. Температура и относительная влажность в зоне облучения 16—18 °С и 50—60 %. Для контроля поглощенных доз использованы дозиметры Harwell Red 4034. Облученные пленки хранили в темноте при комнатной температуре. Толщина пленок измерена с помощью вертикального длинномера ИЗВ-2 (погрешность 1 мкм). Спектры электронного поглощения зарегистрированы на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary 500 (Varian) при скорости сканирования 120 нм/мин с разрешением 1 нм.

На рис. 1 представлены зарегистрированные спектры поглощения в видимой области нанокompозитных пленок ПВС–ФВК с концентрацией ФВК 1—40 % после облучения пленок до дозы 50 кГр, а также спектр одной из этих пленок до облучения. Необлученная пленка не имеет полос поглощения в видимой области и характеризуется высокой прозрачностью. В результате облучения в пленках появляется поглощение, возрастающее с увеличением концентрации ФВК, при этом контур полосы

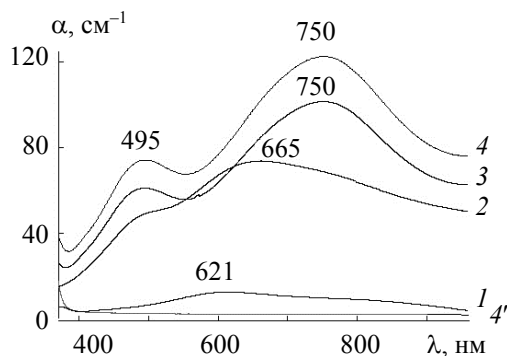


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области пленок ПВС–ФВК с концентрацией ФВК 1 (1), 5 (2), 20 (3) и 40 % (4), облученных с дозой 50 кГр, и 40 %-й пленки до облучения (4')

поглощения изменяется. При минимальной концентрации ФВК (1 %) наблюдается широкая полоса с максимумом при 621 нм. Увеличение концентрации до 5 % приводит к длинноволновому смещению максимума полосы до 665 нм. При дальнейшем повышении концентрации положение максимума продолжает смещаться и стабилизируется на  $\lambda = 750$  нм. Одновременно с ростом интенсивности и смещением основного максимума в спектре появляется полоса при 495 нм с возрастающей интенсивностью. Появление в спектрах нанокomпозитных пленок ПВС–ФВК полос поглощения в видимой области, приводящее к окрашиванию пленок, обусловлено радиационно-индуцированным химическим восстановлением ионов ФВК [3]. Известно, что полоса при 750 нм относится к межвалентному переносу заряда (intervalence charge transfer, IVCT)  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  в гетерополивольфраматном анионе, восстановленном одним электроном, тогда как двухэлектронно-восстановленный анион дает полосу при 620–630 нм, обусловленную IVCT  $W^{4+} \rightarrow W^{6+}$  [9, 10]. Полоса при 495 нм относится к  $d-d$ -переходам и не зависит от степени восстановления аниона [9, 10]. Таким образом, смещение максимума полосы IVCT (рис. 1) подтверждает, что степень радиационно-индуцированного восстановления гетерополианиона зависит от содержания ФВК в пленке. При минимальном (1 %) содержании имеет место двухэлектронное восстановление, а при высоком ( $\geq 20\%$ ) — одноэлектронное. Возрастающее длинноволновое смещение полосы IVCT с ростом содержания ФВК в промежуточном диапазоне концентраций ФВК означает постепенное уменьшение доли гетерополианионов ФВК, восстановленных двумя электронами, при одновременном росте доли одноэлектронно-восстановленных анионов. Обращает на себя внимание немонотонный рост коэффициента поглощения в максимуме полосы IVCT с ростом содержания ФВК. При пятикратном увеличении концентрации ФВК от 1 до 5 % коэффициент поглощения  $\alpha$  увеличивается в шесть раз, тогда как последующее четырехкратное увеличение от 5 до 20 % приводит к росту  $\alpha$  в 1.4 раза, т. е. радиационная чувствительность пленки существенно уменьшается.

Практическое значение полученных результатов состоит в том, что оптическая чувствительность пленок поливиниловый спирт–фосфорно-вольфрамовая кислота к поглощенной радиационной дозе при малых концентрациях фосфорно-вольфрамовой кислоты существенно выше, чем при высоких, и положение максимума полосы межвалентного переноса заряда существенно смещено в коротковолновую область. Это следует учитывать при применении данных пленок в качестве радиохромных дозиметров. Фундаментальные причины обнаруженного влияния концентрации фосфорно-вольфрамовой кислоты в этих нанокomпозитах на степень радиационно-индуцированного восстановления гетерополианионов, которое в свою очередь влияет на радиохромные свойства пленок, требуют более детальных исследований.

- [1] O. N. Tretinnikov, N. I. Sushko. Appl. Phys. A, **125** (2019) 828
- [2] L. M. Ai, W. Feng, J. Chen, Y. Liu, W. Cai. Mater. Chem. Phys., **109** (2008) 131–136
- [3] O. N. Tretinnikov, N. I. Sushko, A. V. Protosovskaya, A. V. Radkevich, E. I. Pavalanski. Polym. Adv. Technol., **33** (2022) 254–259
- [4] A. Moussa, M. Baranyai, L. Wojnarovits, A. Kovacs, W. L. McLaughlin. Radiat. Phys. Chem., **68** (2003) 1011–1015
- [5] A. A. Basfar, K. A. Rabaeh, A. A. Moussa, R. I. Msalam. Radiat. Phys. Chem., **80** (2011) 763–766
- [6] Y. S. Soliman, A. A. Abdel-Fattah, A. A. Hamed, A. M. M. Bayomi. Radiat. Phys. Chem., **144** (2018) 56–62
- [7] K. Asai, M. Koshimizu, Y. Fujimoto, K. Asai. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **954** (2020) 161828
- [8] K. Pillay. J. Radioanal Nucl. Chem., **102** (1986) 247–268
- [9] G. M. Varga Jr., E. Papaconstantinou, M. T. Pope. Inorg. Chem., **9** (1970) 662–667
- [10] E. Papaconstantinou. Chem. Soc. Rev., **18** (1989) 1–31