



УДК 54.04:615.8

**ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, УСТОЙЧИВАЯ К РАДИАЦИОННОМУ
ОБЛУЧЕНИЮ
POLYMER COMPOSITE RESISTANT TO γ -RAYS**

**В.В. Смагина¹, К.И. Киенская¹, М.В. Сардушкин^{1, 2}, И.А. Белова¹,
А.В. Кухаренко¹, А.А. Белов¹, А.А. Фенин¹
V.V. Smagina¹, K.I. Kienskaya¹, M.V. Sardushkin^{1, 2}, I.A. Belova¹,
A.V. Kukhareenko¹, A.A. Belov¹, A.A. Fenin¹**

¹ Российский химико-технологический университет им Д. И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, д. 68

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9 Miusskaya Sq, Moscow, 125047, Russia

²Kazan National Research Technological University, 68 K. Marks St, Kazan, 420015, Russia

E-mail: smaginav@mail.ru; sonoio@mail.ru

Аннотация. Разработана полимерная композиция на основе гидроксиэтилцеллюлозы и поливинилпирролидона, устойчивая к γ -излучению. Определены реологические характеристики растворов индивидуальных полимеров, а также их смесей. Установлено, что полимерная композиция является псевдопластической системой с четко выраженным пределом текучести по Бингаму. Спектрофотометрически показано, что химической деструкции полимеров при радиационном облучении не происходит.

Abstract. The polymer composite based on hydroxyethyl cellulose and polyvinylpyrrolidone resistant to γ -rays was obtained. Rheology parameters of individual polymer solutions and their mixes was defined. The composite is pseudoplastic system with clearly defined Bingham yield point. Chemical distraction of polymers under radiation was not observe by spectrophotometry.

Ключевые слова: γ -излучение, полимерная матрица, гидроксиэтилцеллюлоза, карбопол, поливинилпирролидон, реологические кривые, предел текучести.

Key words: polymers matrix, γ -rays, hydroxyethyl cellulose, carbopol, polyvinylpyrrolidone, Bingham yield point.

Введение

Развитие современных технологий требует появления новых материалов и композиций с уникальными свойствами. Изучение влияния ионизирующих излучений на реологические свойства полимеров и, в частности, на стабильность их индивидуальных и смешанных растворов актуально с точки зрения стерилизации и получения стерильных препаратов на основе полимерных матриц.

Небольшие химические изменения, вызываемые умеренными дозами излучения, приводят к большим изменениям физических свойств полимеров. В результате реакций, в которых участвуют первичные продукты радиолитического разложения, в полимерах происходят разнообразные химические и физико-химические явления, в частности, сшивание и деструкция. Они являются необратимыми радиационно-химическими процессами; теория взаимодействия ионизирующего излучения с веществом предполагает, что эти сшивки происходят случайным образом и пропорционально дозе [Своллоу, 1963; Nurkееva, 1999; Головина, Маркин, 2008].

При изучении механизма радиационного сшивания полимеров в водных растворах особое внимание уделяется различию между внутри- и межмолекулярным

сшиванием. С практической точки зрения – формирования гидрогелей – наиболее важной реакцией макрорадикалов является межмолекулярное сшивание, т. е. рекомбинация радикалов, локализованных на двух различных макромолекулах. При высокой концентрации полимера (выше критической гидродинамической концентрации, которая зависит от молекулярного веса), когда полимерные цепи взаимопроникают, вероятность, что два рекомбинирующих радикала локализуются на различных цепях, является относительно высокой. При низкой концентрации полимера в области, где макромолекулы (обычно имеющие конформации «клубка») являются отдельными, вероятность формирования межмолекулярных связей уменьшается [Кирш, 1998; Rosiak et al., 2000; Bailey, 2009].

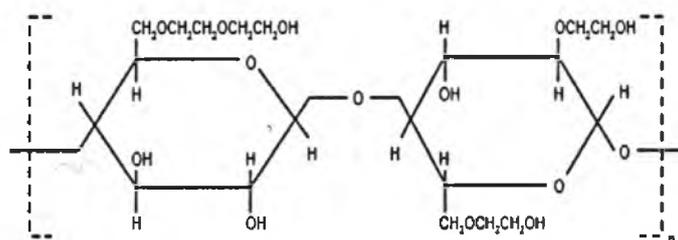
Цель настоящего исследования заключалась в разработке полимерной композиции, устойчивой к γ -излучению, пригодной в качестве базы гелевых лекарственных препаратов.

Естественно, для того, чтобы радиационный метод стерилизации стал пригодным для этих препаратов, необходимо увеличить их устойчивость в радиационно-химическом отношении.

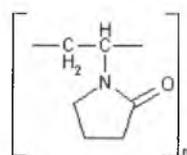
Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны образцы водорастворимых полимеров – гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ), карбопола и поливинилпирролидона (ПВП), широко используемых для медицинских целей в качестве гелеобразователей, носителей для иммобилизации и т. д. [Лен, 1998].

ГЭЦ представляет собой белый или слегка желтоватый порошок, который легко диспергируется и растворяется в холодной или горячей воде, образуя растворы различной вязкости. Структурная формула:



ПВП – биополимер, смесь амфотерных линейных полимеров с варьирующей степенью вязкости. Гигроскопичный порошок. Растворяется в воде, спирте, ароматических углеводородах, не растворяется в эфире, алифатических углеводородах. Структурная формула:



ГЭЦ марки Natrosol 250 HR, ПВП с массовой долей основного вещества 13% масс. и карбопол Carbopol-2020 дополнительной очистке не подвергали. Водные растворы каждого из полимеров, а также смешанные растворы готовились предварительным смешением определенной навески полимера и воды. Дисперсии были выдержаны в течение 24 часов для предварительного набухания. Для растворения карбопола после его набухания необходимо введение небольших количеств триэтаноламина до достижения величины $pH=8-9$. После перемешивания на магнитной мешалке все растворы представляли собой однородные вязкие системы.

Облучение приготовленных образцов (в запаянных ампулах) проводили на γ -установке РХМ- γ -20, источник радиации Собо мощность дозы 1 кГр/с при температуре 20°C, в диапазоне доз 15–35 кГр. Для расчета поглощенной дозы использовались данные ферро-сульфатной дозиметрии [Tarasova et al., 2009].



Контроль над устойчивостью полимерных растворов и их смесей до и после облучения осуществляли реологическим методом с использованием реовискозиметра «Реотест-2». Данный метод является наиболее информативным и чувствительным к структурным изменениям в полимерных растворах. Спектральные исследования проводили на спектрофотометре Shimadzu IRaffinity-1.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Предварительные исследования были проведены на водных растворах индивидуальных полимеров. На рисунке 1 приведены реологические кривые для водных растворов ГЭЦ и карбопола до облучения. Эти результаты представлены для максимально возможных концентраций данных образцов полимеров, свыше этих концентраций системы представляют собой гели, с которыми работать крайне сложно.

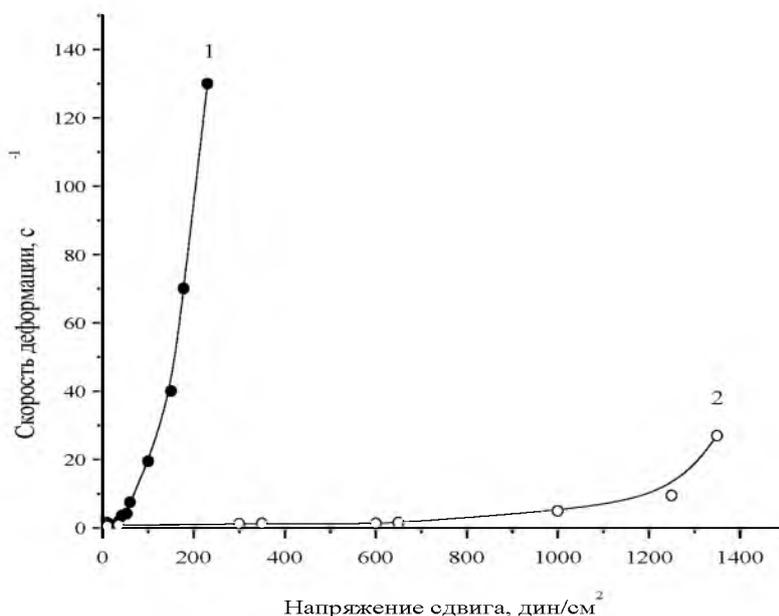


Рис. 1. Кривые течения для индивидуальных растворов полимеров: 1 – [карбопол] = 1% масс., 2 – [ГЭЦ] = 2% масс.

Fig. 1. Flow curves for individual polymer solutions: 1 – [carbopol] = 1 mass%, 2 – [Hydroxyethyl cellulose] = 2 mass%

Как видно из рисунка 1, индивидуальные растворы ГЭЦ и карбопола являются псевдопластическими с четко выраженными пределами текучести по Бингаму (табл.). Раствор карбопола представляет собой более вязкую, структурированную систему.

Таблица
Table

Значения пределов текучести по Бингаму для растворов некоторых полимеров Bingham yield points for some polymer solutions

Исследуемый образец	Значения пределов текучести (P _т) по Бингаму, дин/см ²	
	до облучения	после облучения
1% масс. раствор ГЭЦ	36	0
2% масс. раствор ГЭЦ	810	0
1% масс. раствор карбопола	230	75
1–10% масс. растворы ПВП	0	0

После облучения данных растворов их вязкость существенно снижается, что может свидетельствовать либо о деструкции полимера, либо о разрушении полимерной сетки. И то, и другое обстоятельство не позволяет использовать индивидуальные растворы для гелевой базы, устойчивой к облучению. После облучения раствор ГЭЦ разжижается вплоть до получения ньютоновской системы, раствор же карбопола остается слабоструктурированным (рис. 2).

Из данных таблицы видно, что индивидуальные водные растворы ПВП в широком интервале концентраций полимера являются ньютоновскими системами и не могут рассматриваться в качестве основы гелевой композиции.

Результаты, представленные на рисунках 1 и 2, а также в таблице для карбопола, косвенно подтверждаются спектральными исследованиями (рис. 3).

Поскольку карбополы являются сшитыми производными акриловой кислоты, максимум поглощения при 540 нм может быть обусловлен конечными ненасыщенными связями, либо специфическими группами сшивающего агента. Снижение оптической плотности растворов после облучения косвенно свидетельствует о разрушении структуры. Химической деструкции полимера, скорее всего, не происходит, о чем свидетельствует отсутствие смещения максимума поглощения растворов до и после облучения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что растворы индивидуальных полимеров не устойчивы к воздействию γ -излучения. Дальнейшими опытами было обнаружено, что комбинация ГЭЦ-карбопол и карбопол-ПВП в широком диапазоне концентраций и соотношений хоть и образует гелевые структуры, но они также разрушаются под действием облучения.

Однако в сочетании ГЭЦ-ПВП (1.5–3.0 масс.%) удалось получить гель, стабильный после воздействия γ -излучения (рис. 4, 5).

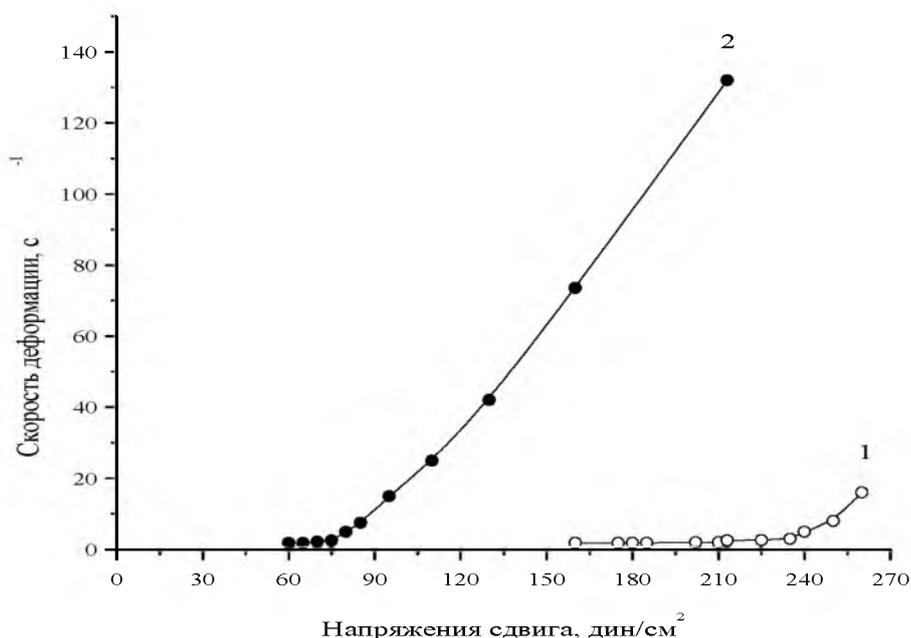


Рис. 2. Кривые течения для 1% раствора карбопола: 1 – до облучения, 2 – после облучения
 Fig. 2. Flow curves for 1 mass% of carbopol solution: 1 – before and 2 – after γ -irradiation

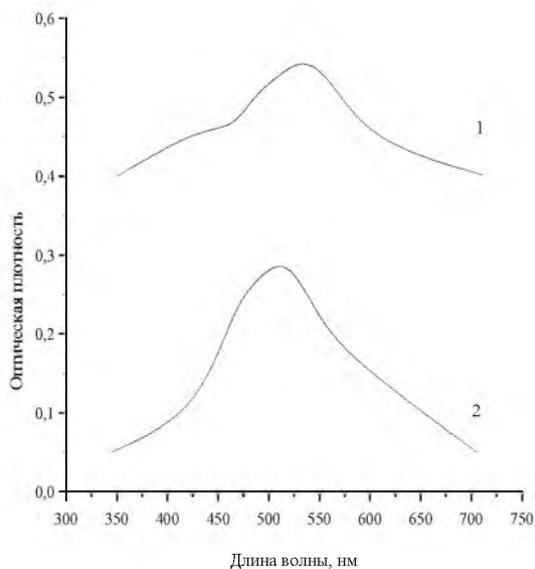


Рис. 3. Спектры поглощения 0.1% масс. растворов карбопола:
1 – до облучения и 2 – после
Fig. 3. Absorption spectrums of 0.1 mass% carbopol solution:
1 – before and 2 – after γ -irradiation

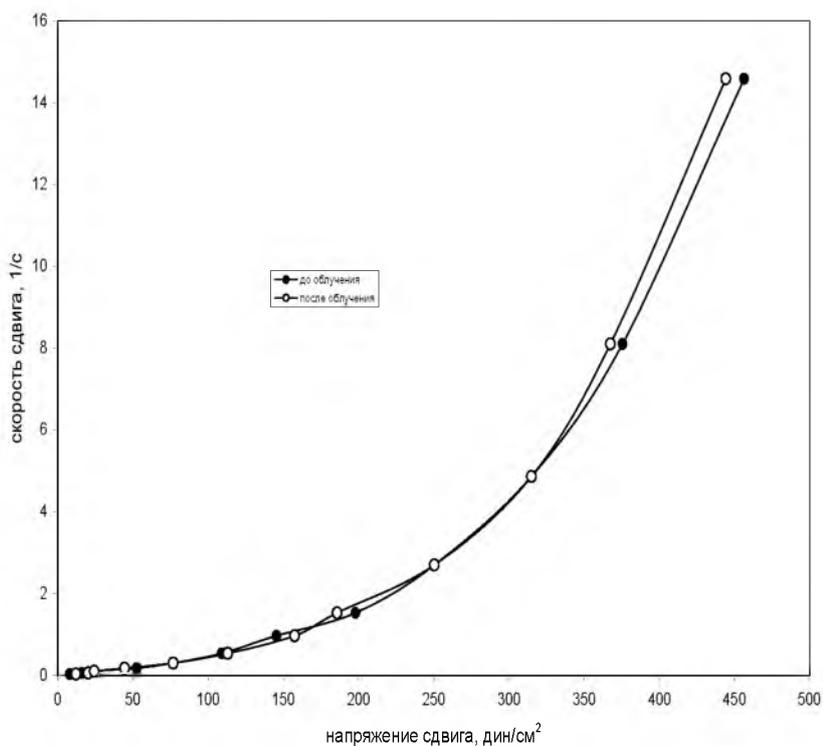


Рис. 4. Кривые течения смешанных растворов ГЭЦ-ПВП до и после облучения
Fig. 4. Flow curves of HEC-PVP composite solution before and after γ -irradiation

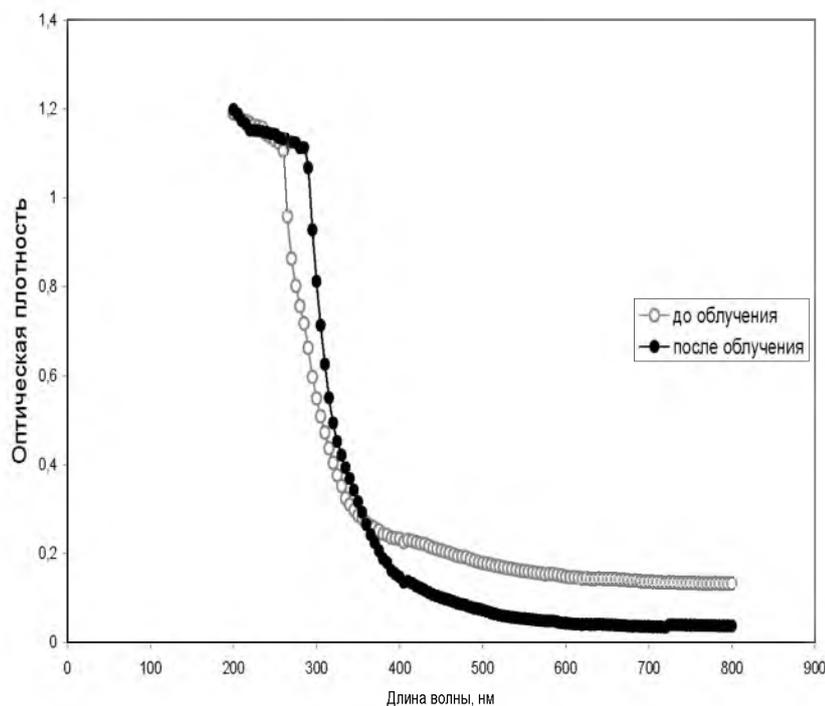


Рис. 5. Спектры поглощения смешанных растворов ГЭЦ-ПВП до и после облучения
Fig. 5. Absorption spectrums of HEC-PVP composite solution before and after γ -irradiation

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать состав смешанной полимерной композиции, которая может служить гелевой базой, устойчивой к стерилизации под действием γ -излучения. Имобилизация ферментов в такие полимерные матрицы предоставляет широкие возможности для создания медицинских препаратов различного назначения.

Список литературы

References

1. Головина Е.А., Маркин В.Б. 2008. Основы радиационного материаловедения. Барнаул, АлтГТУ, 145.
Golovina E.A., Markin V.B. 2008. Osnovi radiacionnogo materialovedenia [Fundamentals of radiation material science]. Barnaul, AltGTU, 145. (in Russian)
2. Кирш Ю.Э. 1998. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М., Наука, 127.
Kirsh U.E. 1998. Poly-*N*-vinylpyrrolidone i drugie poly-*N*-vinylamidu [Poly-*N*-vinylpyrrolidone and other poly-*N*-vinylamides]. Moscow, Nauka, 127. (in Russian)
3. Лен Ж.М. 1998. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, Наука, 334.
Len Zh.M. 1998. Supramolekuljarnaja himija. Konceptii i perspektivy [Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives]. Novosibirsk, Nauka, 334. (Lehn J.M. 1995. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. VCH, New York, 281).
4. Своллоу А. 1963. Радиационная химия органических соединений. М., Изд-во иностранной литературы, 409.
Swallow A. 1963. Radiacionnaya chimia organicheskich soedinenei [Radiation chemistry of organic compounds]. Moscow, Izd-vo inostrannoi literature, 409. (Swallow A. 1960. Radiation chemistry of organic compounds. Pergamon, Oxford, 386).



5. Bailey M. 2009. Radiation Sterilization in Medicine. *National Physical Laboratory, Newsletter*, 11: 27–29.

6. Nurkeeva Z.S. 2002. Gamma radiation technology of producing crosslinked polymers (hydrogels) for specific application in medicine and biotechnology. *In: Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications*. IAEA, Vena: 136–150.

7. Rosiak J.M., Janik I., Kadlubowski S., Kozicki M., Kujawa P., Stasica P., Ulanski P. 2002. Radiation formation of hydrogels for biomedical application. *In: Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications*. IAEA, Vena: 5–47.

8. Tarasova N.P., Tsirelson V.G., Vener M.V., Smetannikov Y.V., Rykunov A.A., Vilesov A.S. 2009. Formation of nanoaggregates in white phosphorus solution. *Doklady Chemistry*, 429 (1): 264–267. (in Russian, with English summary)