

УДК 547.523-139:544.726

ВЛИЯНИЕ ОБЩЕЙ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ГЕЛЬ-ФРАКЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ ГИДРОГЕЛЯХ

В. М. Ле, В. Д. Жевняк, В. Х. Пак, В. А. Невоструев

INFLUENCE OF GENERAL ABSORBED RADIATION DOSE ON THE CONTENT OF THE GEL-FRACTION IN ION-EXCHANGE POLYMER HYDROGELS

V. M. Le, V. D. Zhevnyak, V. H. Pak, V. A. Nevostruev

Изучено влияние общей поглощенной дозы облучения на содержание гель-фракции в полимерных гидрогелях, полученных радиационной сополимеризацией N-винилпирролидона и метилметакрилата в присутствии дивинилового сшивающего агента и ионообменных смол. Показано, что при поглощенной дозе 35 кГр достигается максимально высокая степень превращения мономеров, которая составляет 85 – 88 % для ионообменных полимеров и 97,5 % для базового сополимера. Проведена количественная оценка набухания гидрогелей, которая показала, что в диапазоне поглощенных доз от 25 до 40 кГр параметры трехмерной сетки не меняются.

The effect of the total absorbed radiation dose on the content of the gel fraction of polymer hydrogels, received by radiation co-polymerizing of N-vinylpyrrolidone and methacrylate in the presence of a di-vinyl cross-linking agent, and ion exchange resins, has been studied. It is shown that at the absorbed dose of 35 kGy the maximum degree of monomers conversion is achieved, which is 85 – 88 % for ion-exchange polymers and 97.5 % for base co-polymer. Quantitative estimation of hydrogels expansion has been performed and shows that in the absorbed doses in the range from 25 to 40 kGy the parameters of three-dimensional grid do not change.

Ключевые слова: ионообменные гидрогели, гель-фракция, ионизирующее излучение, поглощенная доза, радиационная полимеризация.

Keywords: ion exchange hydrogels, gel fraction, ionizing radiation, absorbed dose, radiation polymerization.

Введение

Работа посвящена изучению влияния общей поглощенной дозы облучения на содержание гель-фракции в полимерных ионообменных гидрогелях, синтезируемых под действием γ -излучения Co^{60} . Исследуемые полимерные ионообменные гидрогели предназначены для использования в медицине (в частности в офтальмологии) в качестве сорбционных материалов, контактирующих с раневой поверхностью.

Цель работы – выбор оптимальной поглощенной дозы γ -излучения при синтезе полимерных ионообменных гидрогелей для достижения максимально высоких степеней превращения мономеров. Высокая степень превращения мономеров обеспечивает биологическую инертность материалов, что является обязательным требованием для полимерных изделий медицинского назначения контактирующих с организмом человека.

Полимеризация, осуществляемая радиационным методом, имеет определенные преимущества перед обычными методами. К ним относятся возможность полимеризации различных мономеров, высокая степень чистоты получаемых полимеров (без включений инициаторов или катализаторов), независимость скорости иницирования от температуры, легкость регулирования процесса, например путем изменения экспозиционной дозы облучения [2; 6]. Недостатком радиационно-химического иницирования является возможность протекания вторичных процессов под действием ионизирующих излучений – сшивания или деструкции образующихся полимеров и радиолиза мономеров, устранение которого возможно путем подбора оптимальных условий полимеризации. Одним из определяющих параметров радиационной полимеризации является общая поглощенная доза облучения, от кото-

рой напрямую зависит степень превращения мономеров.

Объектами исследования в данной работе выбраны полимерные ионообменные материалы на основе сополимера N-винилпирролидона и метилметакрилата (базовый гидрогель [1]), модифицированного ионообменными смолами марок КБ-4 и Д-113, полученные в присутствии дивинилового сшивающего агента методом радиационной блочной полимеризации.

Синтез проводили при разных поглощенных дозах (25, 30, 35, 40 кГр) ионизирующего излучения на установке РХМ- γ -20.

Экспериментальная часть

Определение мощности дозы и поглощенной дозы

При радиационном иницировании мощность поглощенной дозы представляет собой эквивалент концентрации вещественного инициатора [2].

В качестве дозиметрической системы был использован твердый нитрат калия KNO_3 , для которого известен радиационно-химический выход разложения $G(NO_2^-) = 1,6 \pm 0,2$ молекул/100 эВ (при мощностях поглощенных доз до 10 Гр/с и в интервале температур 293 – 410 К) [3]. Для этого вещества доказана независимость радиационно-химического выхода разложения G от мощности поглощенной дозы, так как все стадии разложения имеют первый порядок. При облучении нитрата калия происходит образование нитрит-иона. Концентрацию NO_2^- определяли стандартным спектрофотометрическим методом.

Величину поглощенной дозы рассчитывали по формуле:

$$D[\text{эВ/г}] = c \cdot N_A \cdot 100/G, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, c – концентрация NO_2^- , моль/г.

По формуле пересчета

$$D_{об} = D \cdot F_{об} / F \quad (2)$$

где D – поглощенная доза для нитрата калия, F – коэффициент поглощения нитрата калия, $F_{об}$ – коэффициент поглощения мономера) производили расчет мощности дозы для облученных мономеров. $F_{об}$ может быть определен как сумма произведений коэффициентов поглощения каждого элемента, входящего в состав мономера (μ/ρ) и весовых долей этого элемента в мономере (n).

$$F_{об} = \sum \{n_i \cdot \mu/\rho_i\}. \quad (3)$$

Общую поглощенную дозу (D) определяли как произведение времени облучения на мощность поглощенной дозы для полимера(P) [3; 5].

Данные для расчета коэффициентов поглощения NVP , MMA и нитрата калия приведены в таблице 1 [5].

Данные для расчета поглощенной дозы для исследуемого сополимера, отверждаемого в центральном и боковых каналах установки $PXM-\gamma-20$ представлены в таблице 2 [5].

Общая поглощенная доза определялась временем облучения (полимеризации), исходя из мощности поглощенной дозы для полимера.

Таблица 1

Данные для расчета коэффициентов поглощения

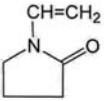
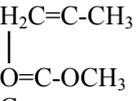
Вещество, элемент	Число атомов	Весовая доля элемента	μ/ρ_i	n_i	$n_i \cdot \mu/\rho_i$	$F_{об}$
						
C	6	72,066	0,0270	0,6480	0,0175	0,0291
H	9	9,072	0,0531	0,0820	0,0044	
O	1	15,999	0,0269	0,1440	0,0039	
N	1	14,007	0,0270	0,1260	0,0034	
						0,0291
C	5	60,055	0,0270	0,5998	0,0162	
H	8	8,064	0,0531	0,0805	0,0043	
O	2	31,998	0,0269	0,3196	0,0086	
KNO_3						0,0266
K	1	39,098	0,0265	0,3860	0,0102	
N	1	14,007	0,0270	0,1390	0,0037	
O	3	47,997	0,0269	0,0128	0,0128	

Таблица 2

Данные для расчета поглощенной дозы

Канал установки $PXM-\gamma-20$	F	P , мощность поглощенной дозы для KNO_3 , Гр/с	$F_{об}$	P , мощность поглощенной дозы для полимера, Гр/с
Центральный	0,0266	0,56	0,0291	0,61
Боковой		0,22		0,24

Влияние дозы облучения на степень превращения мономеров в ионообменных гидрогелях

Из ранее проведенных исследований известно, что мономерная смесь N -винилпирролидона и метилметакрилата в присутствии дивинилового сшивающего агента полимеризуется до твердого состояния при общей поглощенной дозе 25кГр и выше [1]. Исследование влияния поглощенной дозы на содержание гель-фракции в ионообменных гидрогелях проводили в диапазоне доз от 25 до 40 кГр. Готовили образцы, содержащие 5 % смолы марок КБ-4 и D-113 фракции от 0,25 до 0,315 мм. [4]. Из заготовок твердых образцов выгачивали диски диаметром $12 \pm 0,5$ мм и высотой $1 \pm 0,1$ мм, которые подвергали экстракции дистиллированной водой в течение 36 часов в аппарате Сокслета. После завершения экстракции образцы вы-

сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60^0 С до постоянного веса. На рисунке 1 представлены результаты определения содержания сшитого полимера в образцах ионообменных гидрогелей, полученных при разных поглощенных дозах ионизирующего излучения в сравнении с базовым гидрогелем.

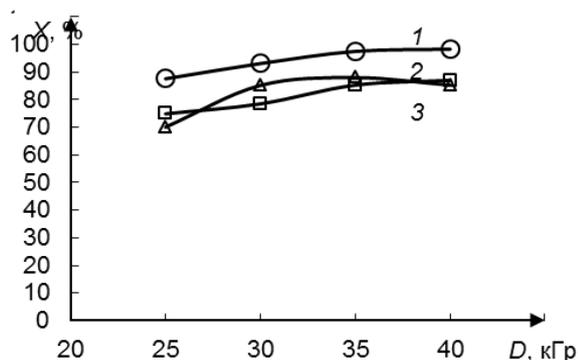


Рис. 1. Содержание гель-фракции в полимерных гидрогелях, полученных при разных поглощенных дозах излучения

Примечания: кривая 1 – базовый гидрогель, кривая 2 – модифицированный Д-113, кривая 3 – модифицированный КБ-4.

Водосодержание гидрогелей, полученных при разных поглощенных дозах облучения

Регулирование структуры полимерных гидрогелей для решения той или иной практической задачи в значительной степени определяется возможностью количественной оценкой набухания гидрогелей в определенных условиях, поскольку именно набухание является важной характеристикой напрямую связанной со структурой гидрогеля. Для определения водосодержания образцы гидрогелей после экстракции и высушивания вновь подвергали гидратации. Массовую долю воды в гидрогеле рассчитывали по разности весов сухого и набухшего образца. Данные водосодержания представлены в таблице 3.

Таблица 3

Водосодержание образцов гидрогелей, полученных при разных поглощенных дозах облучения

Доза, кГр \ W, %	Базовый гидрогель	Базовый гидрогель + 5 % КБ-4	Базовый гидрогель + 5 % Д-113
25	69,98±1,12	72,15±2,11	72,82±1,57
30	70,26±1,06	71,58±1,94	73,16±1,68
35	70,11±0,86	72,02±1,22	72,97±1,24
40	70,07±0,52	72,30±1,04	73,01±1,02

Литература

1. Жевняк, В. Д. Способ получения материала для мягких контактных линз / В. Д. Жевняк, В. В. Сталковский, М. П. Фомина // Патент РФ № 2119927. – 1997.
2. Иванов, В. С. Радиационная химия полимеров: учебное пособие для вузов / В. С. Иванов. – Л.: Химия, 1988. – 320 с.
3. Кецало, В. М. О возможности применения поликристаллического KNO_3 в качестве твердотельного дозиметра / В. М. Кецало, Л. В. Сериков // Тез. докл. VII Всес. конф. по радиационной химии. – Обнинск, 1983. – С. 41 – 43.
4. Модификация полимерного оптического гидрогеля ионообменными смолами / В. Х. Пак [и др.] // Материалы IV Всероссийской конференции (с приглашением специалистов стран СНГ) «Актуальные проблемы химии высоких энергий», Москва. – 2 – 3 ноября 2009. – С. 34.
5. Руководство по радиационной защите для инженеров / пер. с англ. под рук. Д. Л. Бродера [и др.]. – М.: Атомиздат, 1972. – Т. 1. – 421 с.
6. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высшая школа, 1969. – 656 с.

Заключение

Из рисунка 1 видно, что с ростом поглощенной дозы облучения от 25 до 35 кГр степень превращения мономеров возрастает для каждого из исследуемых образцов гидрогелей. Максимальный выход геля наблюдается при поглощенной дозе 35 кГр. Дальнейшее повышение дозы облучения существенного влияния на содержание гель-фракции не оказывает. При этом следует отметить, что степень превращения мономеров для гидрогелей, содержащих ионообменные смолы, ниже (85,3 – 87 %), чем для базового гидрогеля (97,5 %). Это может быть связано с увеличением растворимой части полимера за счет обрыва растущей цепи на ионитах в процессе радиационного синтеза.

Количественная оценка набухания показала, что водосодержание гидрогелей, полученных при разных дозах облучения, практически не меняется. Это свидетельствует об устойчивости пространственной сетки гидрогелей в выбранном диапазоне поглощенных доз. Ионообменные гидрогели имеют более высокое водосодержание по сравнению с базовым сополимером, что можно объяснить большей неоднородностью распределения поперечных связей и образованием «пустот» вокруг частиц ионообменных смол, обладающих меньшим водопоглощением, чем сам гидрогель.

Все выше изложенное позволяет поглощенную дозу γ -облучения 35 кГр для синтеза исследуемых ионообменных гидрогелей считать оптимальной.

Информация об авторах:

Ле Виолета Мироновна – аспирант кафедры аналитической химии КемГУ, ya808@ya.ru.

Violeta M. Le – post-graduate student at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Жевняк Валентина Давыдовна – старший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, valday9@mail.ru.

Valentina D. Zhevnyak – Senior researcher at the Department of Organic Chemistry, Kemerovo State University

Пак Валерий Хинсурович – кандидат химических наук, научно-инновационное управление КемГУ, v.h.pak@mail.ru.

Valeriy H. Pak – Candidate of Chemistry, Science and Innovations Office, Kemerovo State University.

Невоструев Валериан Антонович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии КемГУ, anchem@kemsu.ru.

Valerian A. Nevostruev – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 30.04.2014 г.