

УДК 541.64:665.58

## ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СШИТОГО АКРИЛОВОГО ПОЛИМЕРА

© 2020 г. И. Ф. Шаймухаметова<sup>a, b</sup>, Ю. А. Шигабиева<sup>b</sup>, С. А. Богданова<sup>b, \*</sup>, С. Р. Аллаяров<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, 420015 Россия

\*E-mail: polyswet@mail.ru

\*\*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.08.2019 г.

После доработки 21.10.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

Исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на гелеобразующую способность сшитого акрилового полимера “Карбомер-140”. Установлено, что увеличение дозы облучения приводит к снижению гелеобразующей способности. На основании данных ИК-спектроскопии и реологических исследований показано, что радиоллиз полимера вызывает частичную его деструкцию, что приводит к уменьшению вязкости гелей и невозможности их образования при высоких дозах облучения. Разработаны рецептуры гелевых композиций антибактериального действия с использованием радиационно-модифицированного карбомера. Оптимальным гелеобразователем для получения устойчивых гелей бактерицидного назначения является карбомер, облученный  $\gamma$ -лучами дозой 70 кГр.

**Ключевые слова:** полиакриловая кислота, карбомер,  $\gamma$ -излучение, гель, реологические свойства, вязкость, ИК-спектр, деструкция, антибактериальное действие

**DOI:** 10.31857/S002311932002014X

В настоящее время полимеры нашли широкое применение в составе гелевых композиций, которые являются основой для введения полезных биологически активных добавок. Возможность формирования сетчатой структуры в гелях способствовала широкому распространению данных композиций в различных сферах, в частности, в фармацевтической и косметической промышленности, а также при создании наноструктурированных систем [1–3].

Для получения гелей лечебного, лечебно-профилактического и косметического назначения перспективно использование синтетических полимеров и сополимеров акриловой кислоты, сшитых аллиловым эфиром сахарозы или пентаэритрита, которые называют карбомерами или карбополами. Они обладают рядом преимуществ — образуют тонкие пленки на коже при нанесении, обеспечивают пролонгированный эффект биологически активных веществ, совместимы с ингредиентами композиций, имеют хорошие реологические характеристики, формируют оптически прозрачные продукты [4–6].

Модификация карбомеров в результате химического или физического воздействия является актуальной задачей для получения гелевых композиций с заданной сетчатой структурой. Одна-

ко, несмотря на широкое применение ионизирующих излучений в промышленности, на транспорте, в сельском хозяйстве, в геологии и в медицине [7, 8], данные об использовании облученных  $\gamma$ -лучами компонентов в косметической и фармацевтической промышленности гелевых систем отсутствуют. Не изучены реологические свойства гелей в зависимости от интенсивности облучения.

Вместе с тем, такие данные могут способствовать созданию стабильных антибактериальных гелевых форм, устойчивых к действию микроорганизмов, поскольку бактерицидное действие гамма-излучения известно и описано в литературе [9–12]. Для направленного и научно обоснованного создания композиций требуется подбор оптимальных концентраций традиционных компонентов и радиационно-модифицированного полимера для получения гелей с заданным комплексом структурно-механических свойств.

Целью настоящей работы является оценка степени влияния дозы  $\gamma$ -облучения на структуру и реологические свойства карбомера и разработка рецептуры базовых гелей с применением радиационно-модифицированного полимера.

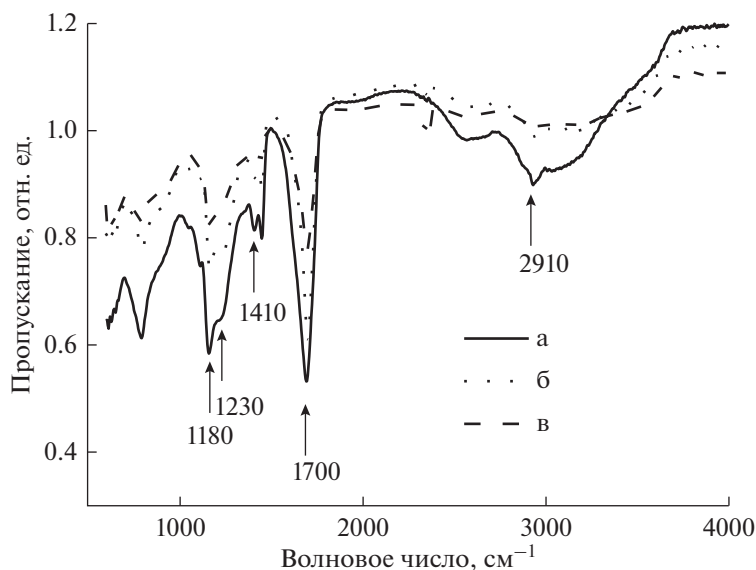


Рис. 1. ИК-спектры исходного КРБ (1) и КРБ, облученного дозой (кГр): 70(2), и 700 (3).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись базовые гели, которые отличались дозой облучения гелеобразователя. В качестве компонентов в полученных композициях использовались: 1) гелеобразователь — карбомер-140 (КРБ), модифицированный различной дозой  $\gamma$ -излучения; 2) увлажняющий компонент — глицерин; 3) нейтрализующий агент — триэтаноламин и деминерализованная вода.

Облучение гелеобразователя  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  проводилось на установке УНУ “ГаммаТок-100” ИПХФ РАН с мощностью дозы, равной 4 Гр/с при 300 К. Степень его влияния на структуру полимера оценивалась методом НПВО. ИК-спектры образцов регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре “ИнфраЛЮМ ФТ-08”.

Реологические свойства разработанных гелей в зависимости от дозы облучения исследовались при температуре 25°C на ротационном вискозиметре REOTRON.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для оценки степени влияния облучения на структуру КРБ методом НПВО были получены ИК-спектры  $\gamma$ -облученных образцов полимеров (рис. 1). Исследование показало, что ИК-спектры необлученного КРБ (рис. 1а) и после облучения  $\gamma$ -лучами различной дозы (рис. 1б, 1в) схожи между собой. После радиолитического разложения полимера сохраняются: интенсивная полоса поглощения при 1700  $\text{cm}^{-1}$ , что характерно для валентных колебаний связей С=О; средней интенсивности при 1180  $\text{cm}^{-1}$  и 1230  $\text{cm}^{-1}$  — это валентные колебания

С–О-связей. Слабые полосы наблюдаются при 2910  $\text{cm}^{-1}$  и 1410  $\text{cm}^{-1}$ , что соответствует слабым валентным колебаниям С–Н- и деформационным колебаниям С–ОН-связей [13]. При этом наблюдается изменение относительной интенсивности перечисленных полос поглощения в зависимости от дозы облучения, что свидетельствует о протекании некоторых деструктивных процессов полимера при его облучении. Чем больше доза облучения, тем более выражены эти изменения.

Методом ротационной вискозиметрии в режиме контролируемой скорости сдвига были исследованы реологические свойства и степень структурированности гелей, приготовленных с использованием КРБ с различной дозой предварительного  $\gamma$ -облучения и рецептурой гелевой композиции (табл. 1).

На вид все приготовленные образцы представляют собой однородные и прозрачные гелевые системы, но характеризуются различной вязкостью. Значения водородного показателя рН всех гелей находятся в пределах, установленных ГОСТ 31695-2012.

Зависимости скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига для данных систем представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Анализ кривых течения и вязкости показал, что гелевые системы с необлученным полимером и с полимером, облученным различными дозами  $\gamma$ -излучения, являются неньютоновскими вязкопластичными жидкостями, для которых характерно асимптотическое уменьшение вязкости до минимального значения при увеличении скорости сдвига.

**Таблица 1.** Свойства гелевых композиций, полученных из  $\gamma$ -облученного карбомера

№ п/п	Доза облучения, кГр	Компонент		Свойство		
		название	% масс.	pH	pH по ГОСТ	
1	0	КРБ	0.4	6.39	5.0–9.0	Имеет оптимальную вязкость, легко распределяется по коже, не течет
2	70	Глицерин	5.0	5.95		Менее вязкий, растекается при нанесении на кожу
3	300	Триэтаноламин	0.2	5.65		Менее вязкий по сравнению с образцом №2
4	700	Вода	100	5.75		Очень жидкий по сравнению с образцом №3

Важными параметрами, характеризующими структурированность и прочность гелей, являются пределы текучести: 1)  $\tau_0$  – статический минимальный (первый) предел текучести, характеризующий возникновение процесса разрушения структурной сетки; 2)  $\tau_{0д}$  – динамический (предел текучести по Бингаму), определяемый на прямолинейном участке кривой. Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы уравнением Гершеля–Балкли, описывающим вязкопластичное течение систем [14]:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  – статический предел текучести (Па);  $K$  – коэффициент консистенции (Па · с);  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига (с<sup>-1</sup>);  $n$  – индекс течения системы.

Временные характеристики систем (время релаксации и т.д.), необходимые при практическом

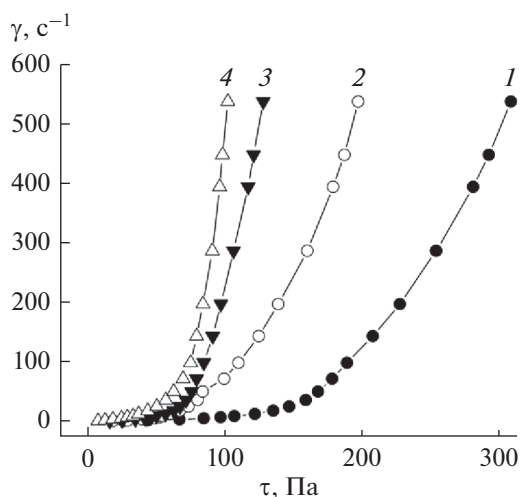
применении полимерных гелей, были рассчитаны по уравнению [15]:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^m}, \quad (2)$$

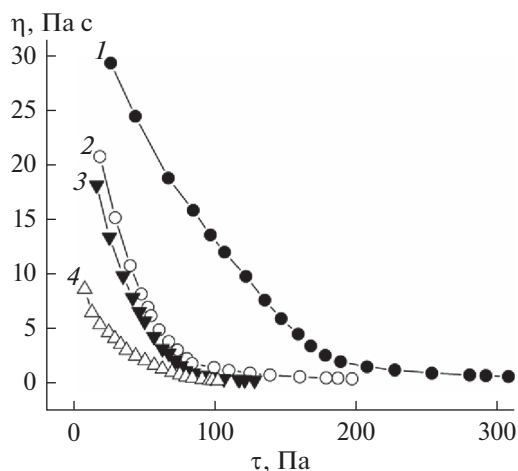
где  $\eta_0$  – ньютоновская вязкость при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ;  $\eta_\infty$  – ньютоновская вязкость при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ;  $\lambda$  – время релаксации геля;  $m$  – эмпирическая величина.

В соответствии с проведенными расчетами в табл. 2 представлены основные структурно-механические характеристики полимерных гелей на основе  $\gamma$ -облученного карбомера.

Из табл. 2 следует, что предварительное  $\gamma$ -облучение КРБ препятствует формированию им прочного гелевого каркаса для композиции. Это выражается в снижении значений реологических характеристик гелей на основе модифицированного полимера по сравнению с системами с исходным КРБ. Не так критично уменьшение данных параметров в случае облучения карбомера



**Рис. 2.** Кривые течения гелевых композиций на основе исходного КРБ (1) и КРБ, облученного дозой 70 кГр (2), 300 кГр (3) и 700 кГр (4).



**Рис. 3.** Кривые вязкости гелевых композиций на основе исходного КРБ (1) и КРБ, облученного дозой 70 кГр (2), 300 кГр (3) и 700 кГр (4).

**Таблица 2.** Реологические характеристики гелевых систем на основе  $\gamma$ -облученного КРБ

Реологический параметр композиции	Доза облучения КРБ, кГр			
	0	70	300	700
Статический предел текучести $\tau_0$ , Па	21.1	14.1	9.3	8.6
Динамический предел текучести $\tau_{0д}$ , Па	204	132	81	77
Динамическая вязкость $\eta$ , Па·с (при $\dot{\gamma} = 5.4 \text{ с}^{-1}$ )	15.8	8.6	6,7	4.6
Время релаксации $\lambda$ , с	1.54	1.28	0.43	0.42
Коэффициент консистенции К, Па · с	36.1	23.7	14.9	14.2
Индекс течения $n$	0.33	0.33	0.32	0.32

дозой 70 кГр – предел текучести  $\tau_{0д}$  снижается в 1.5 раза, динамическая вязкость  $\eta$  – в 1.8 раз. Также уменьшается время релаксации гелей, что является положительным моментом для их практического использования в связи с ускорением восстановления структуры после приложенной нагрузки. Дальнейший рост дозы облучения до 300 кГр вносит более существенные изменения в пространственную гелевую сетку –  $\tau_{0д}$  снижается в 2.5 раза, а  $\eta$  в 2.4 раза, что является нежелательным. Значения структурно-механических параметров для гелей с 700 кГр значительно не отличаются от таковых для 300 кГр.

Индекс течения всех исследуемых систем практически не зависит от дозы облучения полимера и имеет значения меньше единицы ( $n = 0.32-0.33$ ), что указывает на их принадлежность к неньютоновским жидкостям, к классу которых изначально и были отнесены эти композиции.

В образцах КРБ, облученных различной дозой  $\gamma$ -излучения прослеживается взаимосвязь между уменьшением в ИК-спектрах интенсивности полос поглощения связей, составляющих СООН-группу полимера, и снижением структурно-механических характеристик гелей. Как известно [16], наибольший вклад в процесс набухания гелеобразователя и его распределения по всему объему растворителя, вносит именно карбоксильная группа. Видимо, снижение степени структурирования полученных гелей при повышении дозы предварительного  $\gamma$ -облучения КРБ может быть связано с изменением состояния СООН-групп полимера и уменьшением полиэлектролитного эффекта.

Таким образом, на основании реологических исследований и ИК-спектроскопии можно прийти к выводу, что оптимальным гелеобразователем для получения устойчивых гелей антибактериального назначения является карбомер, облученный  $\gamma$ -лучами дозой 70 кГр.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-50041\19.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. Сер. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
2. Барановский В.Ю., Ганев В.Г., Петкова В.Б., Войчева Х.Ч., Димитров М.В. // Коллоидный журн. 2012. Т. 74. № 6. С. 675.
3. Инагамов С.Я., Мухамеджанова М.Ю., Мухамедов Г.И. // Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 51.
4. Анурова М.Н., Бахрушина Е.О., Демина Н.Б. // Химико-фармацевт. журн. 2015. Т. 49. № 9. С. 39.
5. Islam M.T., Rodriguez-Hornedo N., Ciotti S., Ackermann C. // Pharmaceutical Research. 2004. V. 21. № 7. P. 1192.
6. Самченко Ю.М., Ульберг З.Р., Комарский С.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т. // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 1. С. 87.
7. Spinks J.W.T., Woods R.J. An Introduction to Radiation Chemistry, Third Edition. N.Y., Toronto: John-Wiley and Sons, Inc., 1990. 592 p.
8. Ободовский И.М. Радиационные технологии. Применение в лабораторных исследованиях, материаловедении и нанотехнологиях, промышленности. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2015. 296 с.
9. Матюшонок Н.С., Князев В.С. // Успехи современного естествознания. 2011. № 8. С. 120.
10. Козьмин Г.В., Санжарова Н.И., Кибина И.И., Павлов А.Н., Тихонов В.Н. // Экономика сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий. 2015. № 8. С. 30.
11. Farkas J., Mohacsi-Farkas C. // Trends in Food Science & Technology. 2011. V. 22. № 2–3. P. 121.
12. Farkas J., Saray T., Mohacsi-Farkas C., Horti K., Andrassy E. // Advances in food sciences. 1997. V. 19. № 3–4. P. 111.
13. Штайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1983. 704 С.
14. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
15. Cross M.M. // Rheologica Acta. 1979. V. 18. P. 609.
16. Severian D. Polymeric Biomaterials: Second Edition, Revised and Expanded. N.Y.: M. Dekker Inc., 2002. 1168 p.