ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 1, с. 42–48

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ИК СПЕКТРЫ И “ОСТРУЮ” ТОКСИЧНОСТЬ ПОЛИВИЛИВОГО СПИРТА

© 2021 г. С. Р. Аллаяров[a], *, Д. В. Корчагин[a], У. Ю. Аллаярова[a], Д. А. Диксон[b], **, Д. В. Мишенко[a, c], *, Е. Н. Климанова[a], И. А. Фролов[a]**

[a] *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия*

[b] *Алабамский университет, Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США*

[c] *Научно-образовательный центр в городе Черноголовка Московского государственного областного университета, Мытищи, 141014 Россия*

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

***E-mail: dadixon@ua.edu*

****E-mail: mdv@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.
После доработки 26.08.2020 г.
Принята к публикации 02.09.2020 г.

Облучение γ-лучами вносит кардинальные изменения в ИК-спектр поливинилового спирта, наблюдается снижение интенсивности полос поглощения OH- и CH-групп, а также появляются новые полосы, обусловленные колебаниями ненасыщенных связей. Увеличение дозы γ-облучения от 100 до 3500 кГр, практически не приводит к появлению новых полос поглощения, при этом возникает сложный ряд полос поглощения и увеличивается интенсивности существующих полос в диапазоне частот, характерных для валентных колебаний групп ненасыщенных связей, которые, в свою очередь находят отражения в проявлениях указанных тенденций в изменении цвета после γ-облучения, а также указывают на радиационную карбонизацию полимерной цепи. Исследование острой токсичности и класса острой токсичности исходного поливинилового спирта и его γ-облученного до 2000 кГр аналога позволяют отнести их к 4 классу малотоксичных лекарственных соединений.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, гамма-облучение, ИК-спектры, острая токсичность

DOI: 10.31857/S0023119321010022

Поливиниловый спирт (**ПВС**) является искусственным нетоксичным термопластиком, обладающим хорошими адгезионными свойствами, и характеризуются превосходной биосовместимостью и биоразлагаемостью, растворимостью в воде, в алифатических гликолях, глицерине и в водных растворах мочевины. Все это позволяет широко использовать ПВС и композиты на его основе в медицине, фармацевтической и пищевой промышленности [1–6]. Это обстоятельство требует обеспечения стерильность и биологическую безопасность используемых материалов, для решения которых в последнее время широко применяется радиационная стерилизация, позволяющая эффективно удалить микроорганизмы всех видов, находящихся на всех стадиях развития. Данный способ обработки материалов из ПВС становится еще более востребованным в связи с проблематичностью использования других способов стерилизации из-за использования ПВС в качестве плазмозаменителя при переливании крови, как лубриканта для глазных капель и контактных линз, как агента эмболизации в медицинских мероприятиях, а также в качестве глазирующего агента и компонента, обеспечивающего связывание воды (пищевая добавка E1203). При использовании радиационной стерилизации ПВС крайне необходимо обеспечение сохранности его химической структуры, поскольку она определять его уникальность. Решение этого вопроса требует достоверной научной информации о механизме и кинетике процесса радиационной деструкции ПВС.

В настоящей работе описаны результаты исследования влияния γ-облучения на ИК спектры и острую токсичность ПВС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошок промышленного ПВС без дополнительной очистки. Радиолиз ПВС γ-лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН при мощности дозы γ-облучения 3 Гр/с. ИК спектры ПВС до и после гамма-облучения регистрировали в диапазоне частот 400–4000 см$^{-1}$ на Фурье-спектрометре Bruker ALPHA, оснащенном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR). Условия регистрации спектров: температура 296 K, количество сканов 16.

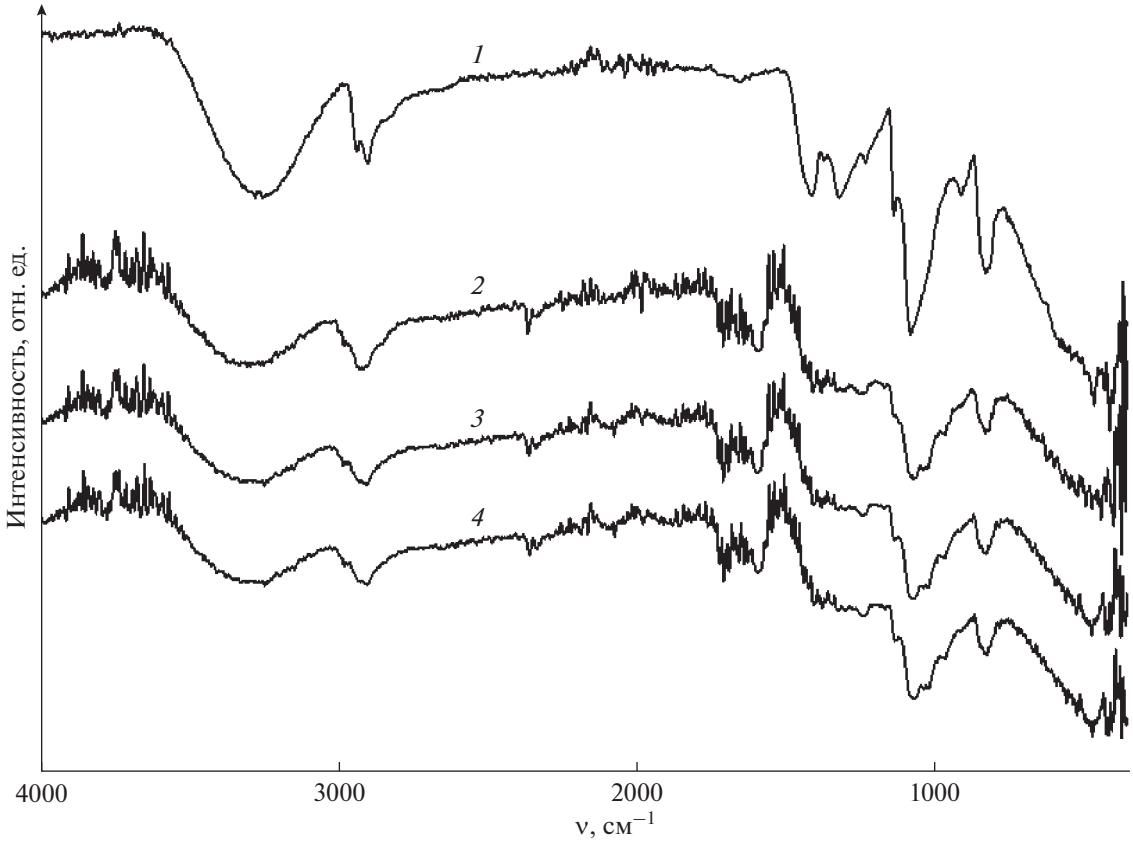

Рис. 1. Вид ИК спектров образцов ПВС в зависимости от дозы γ-облучения (кГр): 0 (*1*), 100 (*2*), 2300 (*3*), 3500 (*4*).

Исследование токсичности γ-облученного ПВС проводили при его однократном внутрижелудочном введении самцам мышей линии BDF_1 весом от 22 до 24 г. В опыте использовались клинически здоровые животные, находившиеся в одинаковых условиях содержания и кормления. Для перорального введения животным ПВС растворяли в 1% растворе крахмала в дистиллированной воде, и готовили в виде 20% раствора. Индивидуальный объем вводимой дозы для каждого животного рассчитывали исходя из значения массы тела и дозы исследуемого вещества. Введение растворов ПВС осуществляли с использованием специализированного внутрижелудочного зонда. Для определения "острой" токсичности при однократном пероральном введении были испытаны дозы – 1000; 2000; 3000; 4000 и 5000 мг/кг. На каждую дозу использовали по 4 животных. В течение двух недель за ними велось наблюдение. Учитывали гибель животных и клиническую картину интоксикации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследование γ-облученного ПВС методом ИК спектроскопии

Общий вид ИК спектров образцов ПВС, облученных различной дозой γ-излучения, представлены на рис. 1, со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения.

Спектр образца ПВС до γ-облучения (рис. 1, спектр *1*) соответствует данным, представленным в литературе [7–14]. В ИК-спектре исходного ПВС наблюдается широкая и интенсивная полоса на 3620–3000 см$^{-1}$ с центром при 3270 см$^{-1}$ (рис. 2, спектр *1*), обусловленная валентными колебаниями О–Н-связей [15–17]. Дублет в районе волновых чисел 3000–2800 см$^{-1}$ отвечает асимметричным (2944 см$^{-1}$) и симметричным (2903 см$^{-1}$) валентными колебаниями С–Н-связей в метиленовых группах ПВС [9, 11, 18]. В спектре ПВС регистрируются полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям различных функциональных групп, таких как С–Н (1417, 1326, 918, 834 см$^{-1}$), С–О (1375, 480, 407 см$^{-1}$) и О–Н (1326, 1085, 629 см$^{-1}$) (рис. 2 и 3, спектр *1*). Некоторые полосы поглощения являются структурно чувствительными, например, по полосам поглощения ПВС с частотами 850 и 918 см$^{-1}$ можно судить о соотношении изо- и синдиотактических последовательностей в макромолекулах ПВС [9, 10]. Полоса 1141 см$^{-1}$ в ИК-спектрах ПВС чувствительна к кристалличности [10, 11].

Установлена количественная зависимость между кристалличностью ПВС (α, %), измеренной ме-

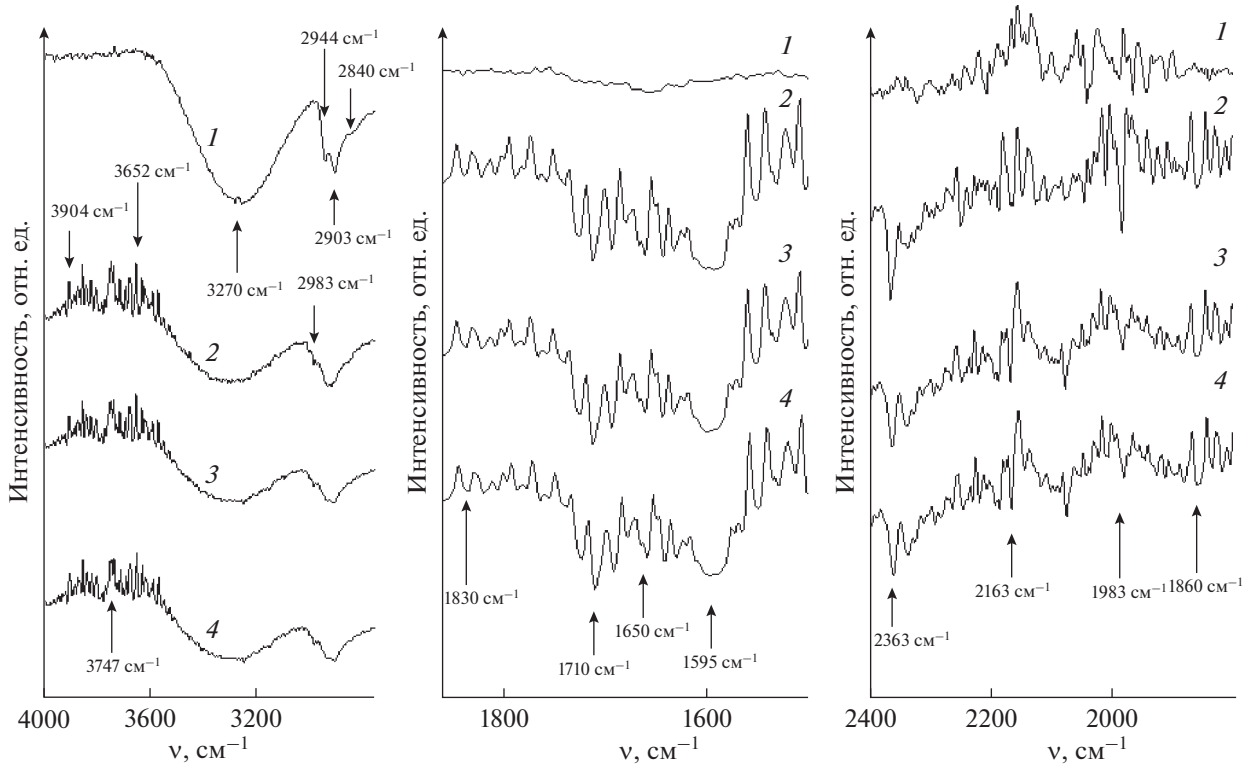

Рис. 2. Расширенные ИК спектры в области 4000–1500 см$^{-1}$ PVA до (*1*) и после γ-облучения (*2*, *3*, *4*) ПВС с дозой (кГр): 100 (*2*), 2300 (*3*), 3500 (*4*).

тодом рентгеновской дифракции, и интенсивностью кристаллической полосы при 1144 см$^{-1}$ (I_{1144}), нормализованной по интенсивности полосы при 1094 см$^{-1}$ (I_{1094}) [19]

$$\alpha(\%) = -13.1 + 89.5(I_{1141}/I_{1085}). \quad (1)$$

Кристалличность использованного ПВС, рассчитанная с использованием соотношения (1), составляет $\alpha = 66\%$, поскольку $I_{1141}/I_{1085} = 0.89$.

Предварительное γ-облучение приводит к существенным изменениям в ИК спектре ПВС (рис. 1, спектры *2*, *3*, *4*). В результате γ-облучения в ИК спектре полимера происходят изменения интенсивности (3270, 2944, 2903, 1237, 1141, 1085, 834, 478 см$^{-1}$) и положения отдельных полос, наблюдается появление новых (3002, 2983, 2363, 2163, 1983, 1860, 1830, 1710, 1659, 1595, 1025, 975 см$^{-1}$), исчезновение ряда полос, имеющиеся в полимере до радиолиза (1326, 918 см$^{-1}$) (табл. 1). Характерной особенностью ИК спектра γ-облученного ПВС является возникновение полос различной интенсивностью в области 2400–1400 см$^{-1}$ (рис. 2, спектры *3*, *4*), соответствующих полосам поглощения тройных, кумулированных и сопряженных двойных связей.

Анализ ИК спектров ПВС, облученных различной дозой (рис. 1), показывают, что количество полос, регистрируемых в спектре облученного дозой 100 кГр полимера (спектр *2*) практически не изменяется при увеличении дозы γ-облучения до 2300 кГр (спектр *3*). Следует отметить, что первоначальный белый цвет полимера в ходе радиолиза ПВС постепенно меняется сначала на желтый, а затем на коричневый и черный с повышением дозы облучения в результате накопления в структуре полимера различных хромофорных групп (C=C, C≡C, C=O) (табл. 1), а также из-за имеющейся в структуре полимера ауксохромной группы OH, вызывающей более глубокую интенсивность цвета, усиливая действия хромофорных групп. Изменения цвета ПВС с белого до черного с повышением дозы γ-облучения полимера, безусловно, указывает на радиационную карбонизацию полимерной цепи.

Полученные данные показывают, что в процессе радиолиза ПВС существенные изменения в его ИК спектр вносят радиационно-химические процессы, приводящие к образованию не насыщенных связей.

Радиолиз ПВС, как и его нагрев [20], может приводить к дегидратации макромолекулы полимера путем отщепления гидроксильных групп. В результате в ИК спектре радиолизованного ПВС наблюдается снижение интенсивности полос в районе волновых чисел 3620–3000 и 3000–2800 см$^{-1}$, связанных с валентными колебаниями O–H и C–H связей

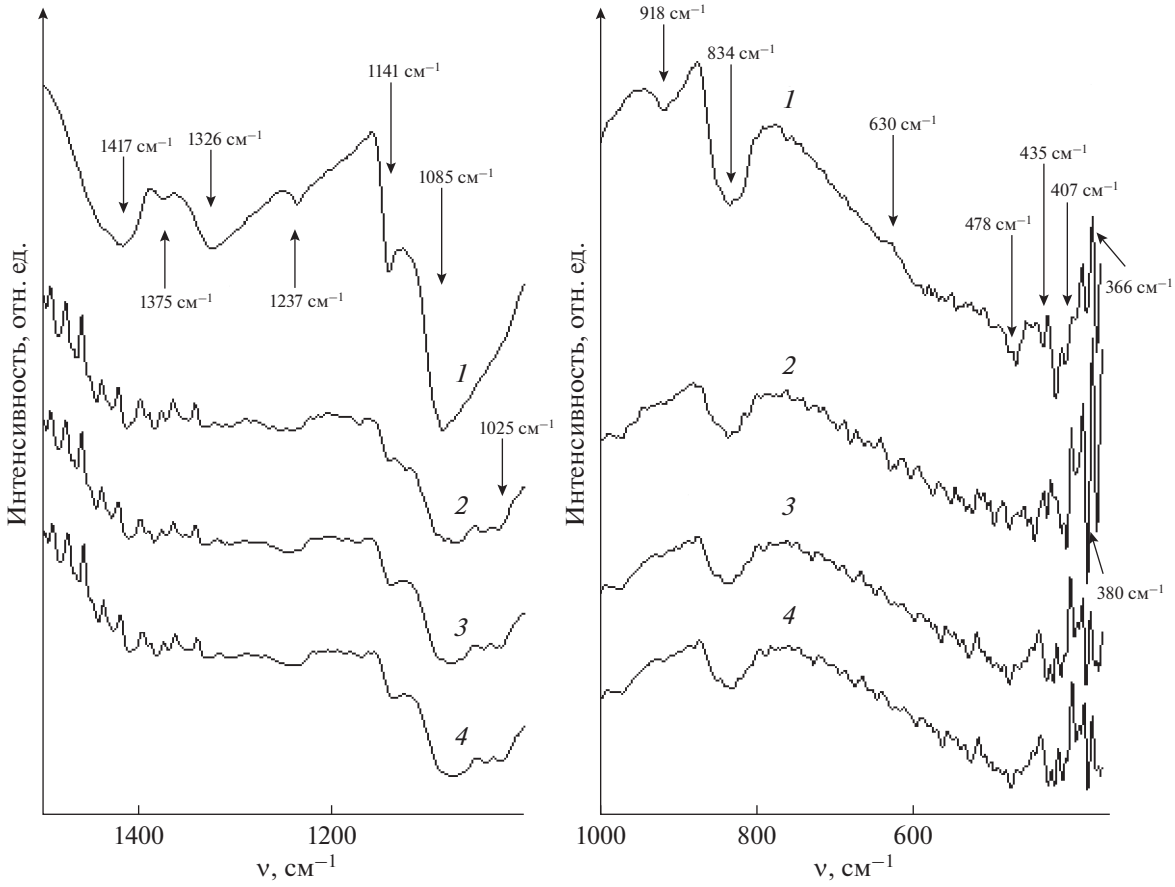

Рис. 3. Расширенные ИК спектры в области 1350–360 см$^{-1}$ PVA до (*1*) и после γ-облучения (*2*, *3*, *4*) ПВС с дозой (кГр): 100 (*2*), 2300 (*3*), 3500 (*4*).

ПВС соответственно. Образующейся при дегидратации двойная связь (I) мигрируя (II) образует енольную форму (III), которая в результате кето-енольной таутомерии образуют кетонную форму (IV) с образованием карбонильного фрагмента макромолекулы ПВС, что находит подтверждение в появлении интенсивных полос в районе 1710 см$^{-1}$, отвечающих валентному колебанию C=O связи в карбонильных соединениях (рис. 2)

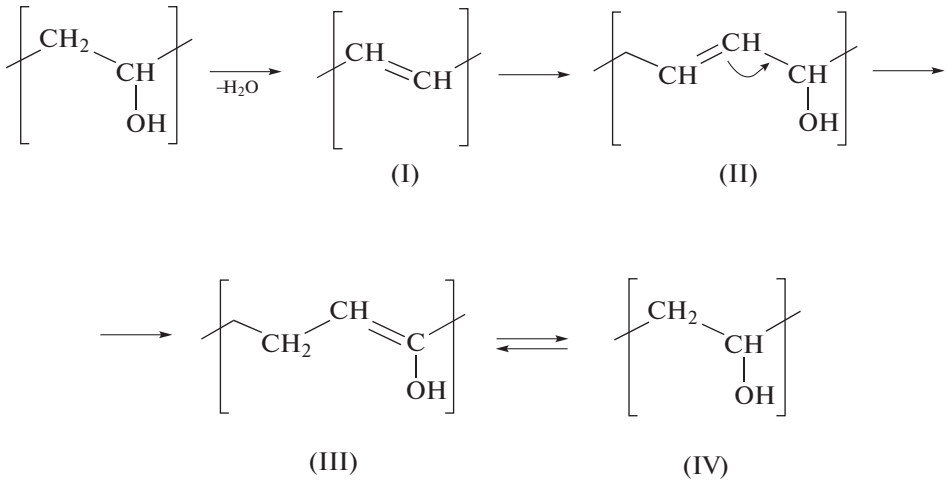

Таблица 1. Соотнесение полос ИК спектра ПВС до и после радиолиза γ-лучами ^{60}Co

Экспериментальные данные				Литературные данные [7–14]	
доза γ-облучения, кГр				волновые числа, $см^{-1}$	отнесение[б]
0	10	230	350		
Волновые числа[а], $см^{-1}$					
3270 о.с.	3266 с.	3246 с.	3322	3278	ν(O–H)
	3002 о.сл.	3002 о.сл.	3002 о.сл	3016	ν_s(CH=C)
	2983 о.сл.	2983 о.сл.	2983 о.сл	2975	ν_s(C=CH_2)
2944 ср.	2936 ср.	2944 ср.	2922 ср.	2943	ν_a(CH_2)
2903 ср.	2904 ср.	2903 ср.	2853 ср.	2906	ν_s(CH_2)
2840 сл.	2840 о.сл.			2820	C–H
	2363 сл.	2359 сл.	2363 сл.	2260–2190	R-CΞC-R'
	2163 сл.	2163 сл.	2163 сл.	2140–2100	R-CΞC-H для δ(C–H),
	1983 о.сл.	1983 о.сл.	1983 о.сл.	1970–1950	C=C=C
	1860 о.сл.	1860 о.сл.	1860 о.сл.	1850–1800	–HC=CH_2, обертон
	1830	1830	1830	1850–1800	–HC=CH_2, обертон
	1710 ср.	1710 ср.	1710	1711	ν(C=O)
	1659	1659	1659	1657	C=C
	1595 ср.	1601 ср.	1595	1650–1589.	Полиены, C=C сопряженная с C=O
1417 с.	1411 с.	1409 с.	1412	1416	δ(CH_2)
1375 сл.	1380 о.сл.	1382 о.сл.	1375 о.сл.	1371	δ (C–O–H)
1326 ср.			1331 сл	1325	γ_r(O–H) + γ_w(C–H)
1237 сл.	1239 о.сл.	1247 о.сл.	1237 о.сл.	1241	C–O–C
1141 с.	1141 ср.	1141 ср.	1129 ср.	1143	ν(C–O)
1085 с.	1084ср.	1077 ср.	1079 ср.	1085	ν(C–O) + δ (O–H)
	1025 о.сл.	1025 о.сл.	1046 о.сл	1060	C=C=C
	975 о.сл.	975 о.сл.	975 о.сл.	970	–CH=CH- транс, δ (C–H)
918 сл.				916	γ_r(CH_2)
834 с.	829 ср.	829 ср.	848 ср.	831	γ_r(CH_2)
629 о.сл.	629 о.сл.	629 о.сл.	629 о.сл	610	γ_w(O–H)
480 о.сл.	476 о.сл.	477 о.сл.	480 о.сл	480	δ(C–O)
435 о.сл.	431 о.сл.	429 о.сл.	428 о.сл		
407 о.сл.	407 о.сл.	411 о.сл.	407 о.сл	410	δ_w(C–O)
380 сл.	380 с.	380 ср.	380 ср		
366 с.	366 с.	366 о.сл.	366 сл.		

[а] Интенсивность полосы: о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср.– средняя, сл.– слабая, о.сл. – очень слабая; [б] ν – валентное колебание (ν_s – симметричное, ν_{as} – антисимметричное), δ – деформационное колебание, γ_w – внеплоскостное (веерное) деформационное колебание, γ_r – плоскостное (маятниковое) деформационное колебание.

Как показали наши предварительные эксперименты, при лазерной абляции ПВС в вакууме наблюдается преимущественное уменьшение гидроксильных групп. Однако, в отличие от лазерной абляции ПВС, γ-облучение практически с одинаковой вероятностью разрушает как O–H-, так и C–H-связи макромолекулы ПВС. В результате при дозах облучения до 2300 кГр значение соотношения интенсивностей полос I_{3270}/I_{2903}, отражающих соотношение гидрооксильных и CH

Таблица 2. Определение острой токсичности γ-облученного ПВС при внутрижелудочном введении

Доза облучения, кГр	МПД[a], мг/кг
0	Не токсичен в дозе ≤5000 мг/кг
1000	Не токсичен в дозе ≤5000 мг/кг
2000	Не токсичен в дозе ≤5000 мг/кг

[a] МПД – максимально переносимая доза.

фрагментов ПВС на рис. 2, показал, что оно остается постоянным в пределах 2.3 ± 0.1 и близким к значению в структуре исходного полимера.

Таким образом, γ-облучение ПВС приводит, с одной стороны, к уменьшению ОН-групп в структуре макромолекулы, с другой – к образованию продуктов, содержащих ненасыщенные связи из-за радиационного превращения С–Н-связей.

Соотношение интенсивности полос 834 и 918 $см^{-1}$ в ИК спектре исходного полимера $I_{834}/I_{918} =$ 8.4. Таким образом, в макромолекуле ПВС изотактических фрагментов более чем в 8 раз больше, чем синдиотактических. Гамма-облучение еще больше увеличивает содержания изотактических структур последовательностей макромолекулы, и после облучения дозой 2300 кГр в структуре полимера их становится в 20 раз больше, чем синдиотактических фрагментов.

Гамма-облучение снижает кристалличность ПВС. Содержание кристаллических структур макромолекул, рассчитанное с использованием выражения (1) составляет 66, 40, 45 и 39%, соответственно, для исходного ПВС и полимера, облученного дозой 100, 200 и 2300 кГр.

Определение острой токсичности ПВС до и после γ-облучения

Известно [2], что ПВС является малотоксичным полимером, широко используемым в медицинских и фармацевтических целях [3–5, 21–25]. Возможное изменение токсичности γ-облученного материала может быть обусловлено взаимодействием организма, токсических веществ, возникающих в результате радиационно-химических превращений. Естественно, состав облученного объекта должен зависеть от дозы облучения, что может отразиться на его токсичности. В настоящей работе исследование токсичности γ-облученного дозой 1000 и 2000 кГр ПВС проводили при его однократном внутрижелудочном введении самцам мышей гибридов первого поколения BDF1. Результаты представлены в табл. 2.

При изучении острой токсичности при внутрижелудочном применении гамма-облученного ПВС, введенного в дозах от 1000 до 5000 мг/кг, гибели животных не наблюдается. У животных клинических проявлений токсичности и изменений в поведенческих реакциях не наблюдалось до конца исследования. Видимо, продукты радиолиза ПВС, как и сам полимер, обладает малой токсичностью. Таким образом, установлено, что соединение радиолизованного ПВС является не токсичным в дозах ≤5000 мг/кг. Результаты исследования острой токсичности и класса острой токсичности позволяют отнести ПВС и его γ-облученных дозой до 2000 кГр аналогов к 4 классу малотоксичных химических веществ (ГОСТ 12.1.007–76).

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

• при облучении ПВС γ-лучами в ИК спектре наблюдается снижение интенсивности полос поглощения ОН- и СН-групп, а также появляются новые полосы, обусловленные колебаниями ненасыщенных связей;

• увеличение после γ-облучения ПВС интенсивности существующих полос в диапазоне частот 2400–1400 $см^{-1}$, характерных для валентных колебаний групп ненасыщенных связей, находит отражение в проявлении указанных тенденций изменения цвета после γ-облучения, а также указывает на радиационную карбонизацию полимерной цепи;

• увеличение дозы облучения от 100 до 3500 кГр, практически не приводит к появлению новых полос поглощения, при этом наблюдается повышение интенсивности полос возникающих от колебаний ненасыщенных связей;

• соединение ПВС является не токсичным в дозах ≤5000 мг/кг;

• результаты исследования острой токсичности позволяют отнести ПВС и его γ-облученных дозой до 2000 кГр аналогов к 4 классу малотоксичных химических веществ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке госзадания АААА-А19-119041090087-4 с использованием УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН и УНУ “Питомник и виварий ИПХФ РАН”, а также в рамках госзадания № АААА-А19-119071890015-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finch C.A.* // Polyvinyl alcohol properties and applications. N.Y.: Wiley, 1973. P. 622.
2. *Demerlis C.C., Schoneker D.R.* // Food Chem. Toxicol. 2003. V. 41. P. 319.
3. *Hyon S.H., Cha W.I., Ikada Y., Kita M., Ogura Y., Honda Y.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1994. V. 5. P. 397.
4. *Kenawy E.R. Kamoun E.A. Eldin M.S. El-Meligya M.A.* // Arab. J. Chem. 2014. V. 7. P. 372.
5. *Alenina K.A., Aleskerova L.E., Kascheyeva P.B., Ismailov A.D.* // Engineering. 2012.V. 5. P. 118.
6. *Иванов В.С.* // Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.

7. *Ilčin M., Holá O., Bakajová B., Kucerik J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V. 283. P. 9.
8. *Kalinnikov, A.N., Gribov, L.A.* // J Appl Spectrosc. 1984. V. 40. P. 414.
9. *Jipa I.M., Stoica A., Stroescu, M., Dobre L.-M., Dobre T., Jinga S., Tardei C.* // Chem. Pap. 2012. V. 66. P. 138.
10. *Asran A.S., Henning S., Michler G.H.* // Polymer. 2010. V. 51. P. 868.
11. *Hossain U.H., Seidl T., Ensinger W.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 1001.
12. *Prosanov I.Y., Matvienko A.A.* // Phys. Solid State. 2010. V. 52. P. 2203.
13. *Holland B.J., Hay J.N.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 6775.
14. *Socrates G.* // Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore: Wiley: 3rd edition, 2001. 362 p.
15. *Laot C. M., Marand E., Oyama T.* // J. Polym. 1999. V. 40. P. 1095.
16. *Abdelrazek E.M., Elashmawi I.S., Ragab H.M.* // Physica. B. 2008. V. 403. P. 3097.
17. *Wu K.H., Wang Y.R., Hwu W.H.* // Polym. Degr. Stab. 2003. V. 79. P. 195.
18. *Hesse M., Meier H., Zeeh B.* // Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Zurich: Thieme 2 edition, 2007. 468 p.
19. *Tretinnikov O.N., Zagorskaya S.A.* // J. Applied Spectroscopy. 2012. V. 78. P. 904.
20. *Tsuchiya Y., Sumi K.* // J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem. 1969. V. 7. P. 3151.
21. *Zhao L., Mitomo H., Zhai M., Yoshii F., Nagasawa N., Kume T.* // Carbohydr. Polym. 2003. V. 53. P. 439.
22. *Cheaburu Yilmaz C.N., Pamfil D., Vasile C., Bibire N., Lupuşoru R.-V., Zamfir C.-L., Lupuşoru C.E.* // Polymers. 2017. V. 9. № 4. P. 123.
23. *Hoffmann J., Reznickova I., Kozakova J., Ruzicka J., Alexy P., Bakos D., Precnerova L.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 79. P. 511.
24. *Ghebaur A., Garea S.A., Iovu H.* // Int. J. Pharm. 2012. V. 436. P. 568.
25. *Mutsuo S., Yamamoto K., Furuzono T., Kimura T., Ono T., Kishida A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. P. 2725.