

06.5

Исследование влияния облучения ускоренными электронами на физические свойства полиэтилентерефталата

© В.А. Шаропова¹, И.С. Каманцев², В.П. Швейкин², В.Ю. Иванов¹, О.В. Рябухин¹¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия² Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.a.sharapova@urfu.ru

Поступило в Редакцию 29 октября 2021 г.

В окончательной редакции 2 декабря 2021 г.

Принято к публикации 6 декабря 2021 г.

Проведено исследование влияния облучения ускоренными электронами (энергия 8.5 MeV, доза 5 kGy) на физические свойства медицинских изделий из полиэтилентерефталата методами инфракрасной спектроскопии. Выявленные пострadiaционные изменения спектров могут быть использованы при обосновании выбора дозы облучения изделий из полиэтилентерефталата электронами при процедуре радиационной стерилизации.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, облучение ускоренными электронами.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.05.52153.19068

Внедрение радиационных технологий в производство или постобработку изделий из полимеров и пластиков обуславливает актуальность исследования процессов, происходящих в таких материалах под воздействием излучения [1]. Наиболее широко потребляемым в сегменте полиэфирных волокон является полиэтилентерефталат (ПЭТФ). ПЭТФ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды аптечной, медицинской и лабораторной тары, как стекло и картон. Однако вследствие своей термочувствительности медицинские изделия из ПЭТФ требуют так называемых „холодных“ методов стерилизации. Сегодня существуют методы щадящей „холодной“ стерилизации медицинских изделий низкотемпературной атмосферной плазмой [2], позволяющей достичь необходимого бактерицидного эффекта с сохранением требуемых физико-химических свойств медицинских изделий. При этом промышленной методикой стерилизации медицинских изделий, позволяющей стерилизовать объекты непосредственно в герметичной упаковке, является обработка ускоренными электронами с энергиями ниже порога возникновения ядерных реакций (обычно до 10 MeV). Метод позволяет в короткие сроки обрабатывать большие объемы продукции без вскрытия заводской упаковки. ГОСТ ISO 11137-1–2011, регламентирующий процедуру радиационной стерилизации в Российской Федерации, определяет диапазон стерилизационной дозы в 15–25 kGy. Выбор дозы из нормируемого диапазона прежде всего выполняется исходя из условий обеспечения установленных требований к стерильности. С другой стороны, процедура радиационной стерилизации не должна существенно ухудшать потребительские свойства изделий [3]. В связи с этим актуальным представляется поиск чувствительных методов оценки пострadiaционного изменения физико-химических свойств медицинских изделий из ПЭТФ.

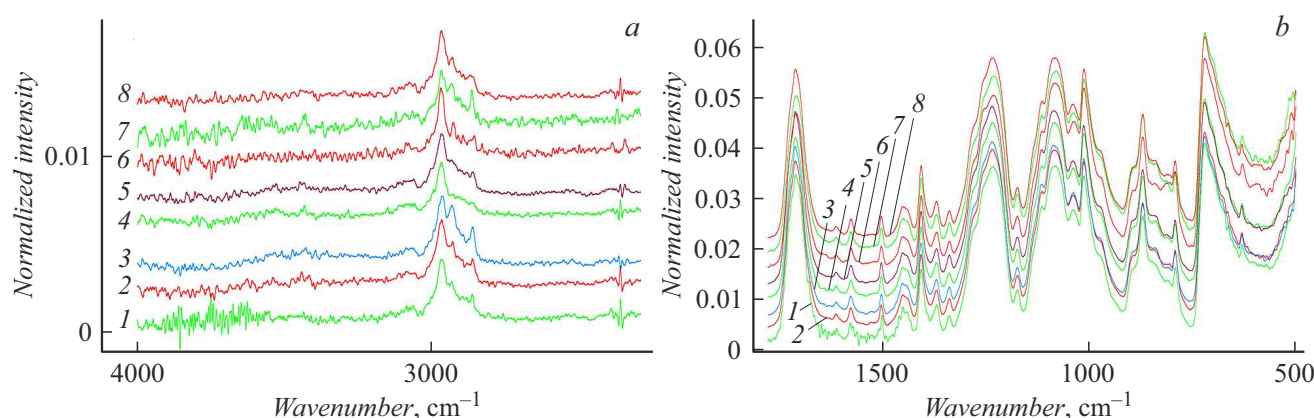
Материалом для исследования служили образцы медицинских пробирок из ПЭТФ для забора крови производства АО „Здравмедтех-Е“. Оценка изменения их свойств осуществлялась методами ИК-спектроскопии [4]. Облучение образцов выполнялось ускоренными электронами в Инновационно-внедренческом центре радиационной стерилизации Уральского федерального университета. Величина дозы облучения составляла 5 kGy при энергии электронов 8.5 MeV (табл. 1). При этом в настоящей работе не ставилась задача установления нижнего порога стерилизационной дозы, а основной целью работы была оценка чувствительности метода ИК-спектроскопии к определению начальных стадий изменения физико-химических свойств облучаемых материалов.

Известно [5], что воздействие ионизирующего излучения приводит к изменению физико-химических свойств материалов. Также, согласно исследованию [6], для данного материала доза облучения электронами в 1 MGy приводит к падению предела прочности на 15–30%. В связи с тем, что от химического состава и строения веществ зависят также их колебательные и оптические спектры, было принято решение проанализировать изменение пропускания через пробирки ИК-излучения [7].

Регистрация ИК-спектров проводилась в лаборатории „Комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов“ Центра коллективного пользования Уральского федерального университета на инфракрасном фурье-спектрометре Bruker Alpha в диапазоне частот от 4000 до 500 cm^{-1} (разрешение 1 cm^{-1}) с использованием приставки однократного горизонтального наружного полного внутреннего отражения (Eco-ART) с кристаллом ZnSe (область прозрачности 0.5–20 μm , показатель преломления $n = 2.42$). Математическая обработка результатов была выполнена с помощью программного обеспечения Fityk [8].

Таблица 1. Сведения о пробирках, использованных для изготовления образцов

Индекс пробирки	Марка заводская	Объем, ml	Доза облучения, кГу
I ₀ I ₅	К2ЭДТА	5	0 5
II ₀ II ₅	Кремнезем	9	0 5
III ₀ III ₅	К3ЭДТА	2	0 5

**Рис. 1.** ИК-спектры исходных пробирок (1 — I₀; 3, 4 — II₀; 7 — III₀) и пробирок после облучения (2 — I₅; 5, 6 — II₅; 8 — III₅). Спектры 1, 4, 7 и 2, 6, 8 получены с целых пробирок, спектры 3 и 5 — с пластинок, вырезанных из пробирок марки „Кремнезем“ (табл. 1). *a* — область спектра 4000–1800 см⁻¹, *b* — 1800–500 см⁻¹.

ИК-спектроскопия позволяет получить информацию о наличии определенных функциональных групп, их количестве, строении молекул, составляющих вещество, видах связи между молекулами. В рамках задачи настоящей работы ИК-спектры позволяют определить факт влияния радиационного воздействия на структуру и состав ПЭТФ. На рис. 1 представлены спектры после нормирования по величине интегральной интенсивности полосы 1410 см⁻¹ — „внутренний стандарт“ [9]. Нормирование заключалось в следующем: 1) вычитание наклонного линейного фона по минимумам поглощения в окрестностях полосы 1410 см⁻¹; 2) измерение площади под пиком поглощения 1410 см⁻¹; 3) вычисление отношений максимального значения площади к остальным; 4) умножение каждого ИК-спектра на величину, полученного отношения для данного спектра.

В табл. 2 показаны величины относительных интенсивностей полос: валентных колебаний карбонильной группы С=О — 1712 см⁻¹; эфирной группы — 1234 см⁻¹; совокупности метиленовых групп и связей С—О эфирной группы — 1084 см⁻¹; взаимодействия полярных групп с бензольным кольцом — 720 см⁻¹ [10]. Первоначально спектры были получены с боковой поверхности целых пробирок (спектры 1, 2, 4, 6–8), затем измерения повторились на двух полосах длиной 40 мм,

Таблица 2. Относительные интенсивности полос 1712, 1234, 1084, 720 см⁻¹

Номер спектра	Индекс пробирки	Волновое число, см ⁻¹			
		1712	1234	1084	720
1	I ₀	2.68	2.46	2.36	2.84
2	I ₅	2.65	2.48	2.38	2.73
3	II ₀	2.57	2.45	2.33	2.58
4	II ₀	2.60	2.52	2.43	2.82
5	II ₅	2.63	2.49	2.37	2.59
6	II ₅	2.51	2.44	2.53	2.97
7	III ₀	2.47	2.41	2.35	3.00
8	III ₅	2.73	2.55	2.44	2.84
Средние значения		2.60	2.48	2.40	2.80
Дисперсии		0.007	0.002	0.004	0.024
Средние значения для необлученных пробирок		2.58	2.46	2.37	2.81
Средние значения для облученных пробирок		2.63	2.49	2.43	2.78

шириной 7 мм (спектры 3, 5), вырезанных из пробирок марки „Кремнезем“ (табл. 1).

Из табл. 2 видно, что величины относительных интенсивностей не зависят от радиационного воздействия на образцы, хотя можно отметить незначительное уве-

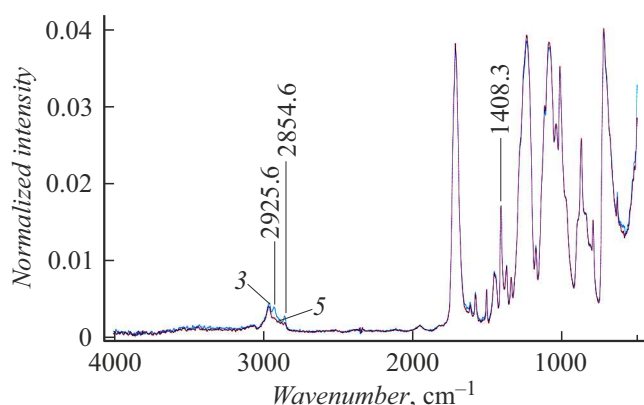


Рис. 2. ИК-спектры 3 и 5. Нумерация спектров соответствует представленной на рис. 1.

личение параметров, приведенных в столбцах для 1712, 1234, 1084 cm^{-1} , после облучения (строки со средними значениями). Однако из спектров 3 и 5 (представлены отдельно на рис. 2) следует, что область валентных колебаний связей С–Н₂ изменяется после облучения. Последнее свидетельствует об уменьшении количества связей С–Н₂, проявляющихся при волновых числах 2854.6 и 2925.6 cm^{-1} .

Также на рис. 2 можно наблюдать пострадиационное увеличение интенсивности полос поглощения 1712, 1234, 1084, 720 cm^{-1} . Выше указывалось, что обработка спектров включала нормировку на интегральную интенсивность пика поглощения 1410 cm^{-1} . Если верно предположение о деструктивном влиянии облучения на материал пробирок (см. отмеченное выше уменьшение интенсивности поглощения связей С–Н₂), то объяснить рост поглощения указанных полос можно уменьшением площади внутреннего стандарта. Дополнительно была предпринята попытка нормировки спектров на интегральную интенсивность всего спектра в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Однако результат оказался схожим с полученным в том случае, когда для нормирования использовался пик поглощения 1410 cm^{-1} .

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что воздействие ускоренными электронами (энергия 8.5 MeV, доза 5 kGy) на образцы из ПЭТФ вызывает изменения их ИК-спектров, обусловленные уменьшением числа связей С–Н вследствие процесса дегидрирования материала. Таким образом, анализ ИК-спектров ПЭТФ может быть использован для экспресс-оценки пострадиационной деградации параметров медицинских изделий и подбора оптимальной стерилизационной дозы.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке ИАЕА (МАГАТЭ) по контракту CRP F23035.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers* (International Atomic Energy Agency, Vienna, 2009), IAEA-TECDOC-1617.
- [2] Е.К. Филиппова, Д.А. Карпов, А.В. Градобоев, В.Ф. Пичугин, Перспективные материалы, № 5, 5 (2016).
- [3] И.И. Корнев, *Стерилизация изделий медицинского назначения в лечебно-профилактических учреждениях* (АНМИ, М., 2000).
- [4] *Контроль неразрушающий. Методы оптические: термины и определения*, ГОСТ Р 53696–2009 (М., 2010).
- [5] В.М. Станкевич, Ю.М. Плескачевский, В.В. Смирнов, в сб.: *4-я Междунар. конф. „Взаимодействие излучений с твердым телом“*, под ред. В.В. Углова (Изд. центр БГУ, Минск, 2001), с. 297–299.
- [6] Э.Р. Клишпонт, В.К.Милинчук, В.И. Тупиков, *Атомная энергия*, **76** (5), 422 (1994).
- [7] S.G. Prasad, A. De, U. De, *Int. J. Spectr.*, **2011**, 810936 (2011). DOI: 10.1155/2011/810936
- [8] M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.*, **43** (5), 1126 (2010). DOI: 10.1107/S0021889810030499
- [9] И. Деханг, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, *Инфракрасная спектроскопия полимеров*, пер. с нем. под ред. Э.Ф. Олейника (Химия, М., 1976).
- [10] A.P. dos Santos Pereira, M.H. Prado da Silva, É. Pereira Lima Júnior, A. dos Santos Paula, F.J. Tommasini, *Mater. Res.*, **20** (2), 411 (2017). DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0734