

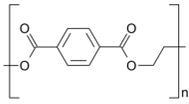


ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПРИМЕНЯЕМОГО ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

XVI
Забабихинские
Научные Чтения
2023

И. С. Каманцев, Е. А. Путилова, В. П. Швейкин, И. Г. Маргамов

ФГБУН Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия



ПЭТФ, (полиэтилентерефталат) – это термопластичный полимер, являющийся самым распространенным среди полиэфиров.

Материал обладает прозрачностью, высокой прочностью, хорошей пластичностью (причем в нагретом состоянии, и в холодном), химической стойкостью. Этот материал широко применяется во многих областях промышленности, в том числе и в медицине. ПЭТФ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды аптечной, медицинской и лабораторной тары, как стекло и картон. ПЭТФ широко используется при производстве одноразовых изделий медицинского назначения (синтетический шовный материал, элементы наборов для операций и пр.).

Однако вследствие своей термочувствительности медицинские изделия из ПЭТФ требуют так называемых «холодных» методов стерилизации, одним из которых является радиационный, который, в свою очередь, может приводить к деструкции полимерного материала. Обработка ускоренными электронами с энергиями ниже порога возникновения ядерных реакций (обычно до 10 МэВ) используется для промышленной стерилизации изделий медицинского назначения. Согласно стандартам, применяемым в РФ (ГОСТ ISO 11137-1-2011) диапазон применяемых для стерилизации доз равен 15–25 кГр. Выбор дозы обусловлен условием обеспечения установленных требований к стерильности. Но при этом процедура радиационной стерилизации не должна существенно ухудшать потребительские свойства изделий. В связи с этим, актуальным представляется поиск чувствительных методов оценки пострадиационного изменения физико-химических свойств медицинских изделий из ПЭТФ.

Результаты ИК-спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия позволяет получить информацию о наличии определенных функциональных групп, их количестве, строении молекул составляющих вещество, о видах связи между молекулами. Ожидается, что в рамках нашей задачи ИК-спектры позволят определить факт влияния радиационного β -облучения на структуру и состав ПЭТФ. В частности, по изменению интенсивности полос поглощения можно будет сделать вывод об увеличении или уменьшении количества соответствующих функциональных групп или связей.

Регистрацию ИК-спектров проводили в лаборатории Комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов ЦКП УрФУ на ИК-Фурье спектрометре BrukerAlpha 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 мкм, показатель преломления $n = 2,42$). Математическую обработку результатов выполняли с помощью программного обеспечения Fityk.

На рисунке 1 представлены спектры после нормирования по величине интегральной интенсивности полосы 1410 cm^{-1} — «внутренний стандарт». Нормирование заключалось в следующем:

1. Вычитание наклонного линейного фона по минимумам поглощения в окрестностях полосы 1410 cm^{-1} ;
2. Измерение площади под пиком поглощения 1410 cm^{-1} ;
3. Вычисление отношений максимального значения площади к остальным;
4. Умножение каждого ИК-спектра на величину, полученного отношения для данного спектра.

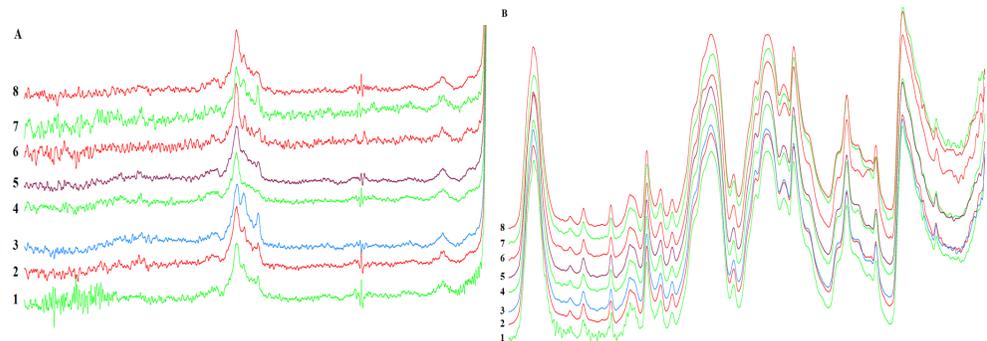


Рис. 1 – ИК-спектры исходных пробирок (спектр – пробирка: 1 – I_0 ; 3, 4 – Π_0 ; 7 – Π_0) и пробирок после облучения (2 – I_5 ; 5, 6 – Π_5 ; 8 – Π_5). Спектры, окрашенные в зеленый (1, 4, 7) и красный (2, 6, 8) цвета, получены с целых пробирок. Спектры синего (3) и коричневого (5) цветов сняты с пластинок, вырезанных из пробирок марки «Кремнезем» (табл. 1). А — область спектра 4000–1800 cm^{-1} . В — 1800–500 cm^{-1} .

Возможно, измерение спектров с целых пробирок не позволяет получить полноценной информации о состоянии функциональных групп, из-за кривизны поверхности, так как даже спектры пробирок наибольшего объема (внешний диаметр 15 мм) с номерами 4, 6 (рис. 1) показали слабые отличия до и после облучения. Однако на спектрах 3 и 5 (рис. 1, А) можно увидеть, что область валентных колебаний C–H₂ связей изменяется после облучения (рис. 2). Последнее, вероятно, говорит об уменьшении количества C–H₂ связей, проявляющихся при волновых числах 2854,6 и 2925,6 cm^{-1} .

Также на рисунке 2 можно наблюдать увеличение интенсивности полос поглощения 1712, 1234, 1084, 720 cm^{-1} после β -облучения. Выше указывалось, что обработка спектров включала нормировку на интегральную интенсивность пика поглощения 1410 cm^{-1} . Если верно деструктивное влияние β -облучения на материал пробирок, особенно с учетом уменьшения интенсивности поглощения C–H₂-связей, то объяснить рост поглощения указанных выше полос можно уменьшением площади внутреннего стандарта.

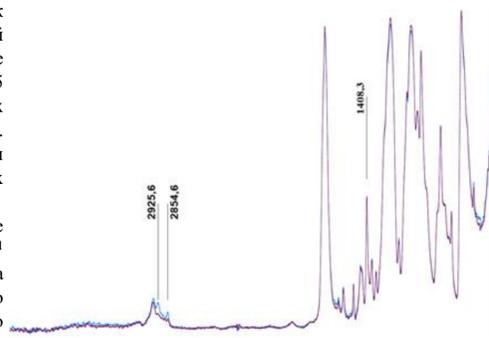


Рис. 2 – ИК-спектры 3 и 5.

Из графиков на рисунке 4 наглядно видно, что интенсивность отраженного светового потока больше там, где объект был облучен, что в свою очередь может говорить об увеличении коэффициента отражения и, как следствие, увеличении коэффициента преломления.

Такого рода подход также может быть применен для оптического контроля изделий на потоковом производстве, в случае, когда нет возможности однозначно говорить о расположении образца на ленте транспортера и его точном положении относительно камеры и источника света. Благодаря подобного рода исследованиям и проведению большого числа статистических измерений эта задача может быть выполнена.

Таким образом, суммируя результаты обоих испытаний можно говорить об однозначном ухудшении оптических свойств образцов после воздействия радиации. Таким образом, в результате проведенных экспериментов было установлено, что в представленных образцах после облучения наблюдается вполне различимое ухудшение оптических свойств, по предварительной оценке, на 5–6%, более подробно о характере изменения физических свойств материала можно будет узнать другими методами контроля, для которых потребуется нарушить первичную целостность образцов.

Заключение

Проведены исследования по влиянию β -излучения на физические свойства медицинских пробирок, изготовленных из ПЭТФ, методами ИК-спектроскопии и прошедшего оптического излучения. Установлено, что воздействие радиационного β -облучения величиной 5 кГр оказывает однозначное влияние на инфракрасные спектры ПЭТФ. Согласно результатам ИК-спектроскопии указанное влияние связано с уменьшением количества C–H связей. Уменьшение C–H связей, по всей видимости, связано с процессом дегидрирования материала пробирок, что в свою очередь изменяет оптические свойства исследуемого объекта – приводит к увеличению коэффициента преломления и пропорциональному увеличению коэффициента отражения.

В рамках работы по анализу медицинских пробирок, изготовленных из ПЭТФ для забора крови «Здравмедтех» были проанализированы изменения оптических свойств образцов методами ИК-спектроскопии и методом прошедшего оптического излучения [1]. Исследования проводились на пробирках объемом 9, 5 и 2 мл, половина из которых была подвергнута β -излучению величиной 5кГр.

Индекс пробирки	Марка заводская	Объем, мл	Цвет крышки	Доза облучения, кГр
I_0	КЭДТА	5	Фиолетовый	0
I_5				5
Π_0	Кремнезем	9	Красный	0
Π_5				5
Ш_0	КЭДТА	2	Фиолетовый	0
Ш_5				5

Результаты оценки пропускания видимого света

Для оценки влияния β -излучения на изменения оптических свойств пробирок, изготовленных из ПЭТФ было проведено две серии испытаний. В первой серии была поставлена задача проанализировать изменение коэффициента преломления. Для этой цели была собрана оптическая система, представленная на рисунке 3 (А).

В ходе экспериментов было сделано несколько серий съемок. По полученным снимкам было проанализировано изменение интенсивности светового потока, проходящего через образцы, и составлена таблица сравнения между образцами, которые подвергались облучению и образцами без облучения. Видеокамера генерирует 8-битные чёрно-белые изображения, что дает нам диапазон оттенков серого, выраженный в уровнях сигнала от 0 до 255.

Измерения уровней сигнала, характеризующих яркость объекта, проводились путем усреднения значений вокруг выбранной точки для областей размером 2x2, 3x3, 4x4 и 5x5 пикселей для того, чтобы подобрать оптимальный размер области.

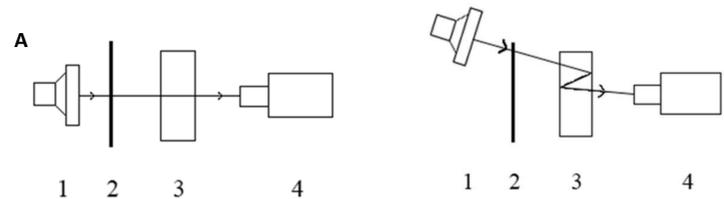


Рис. 3 - Оптическая установка для анализа образцов на просвет (А), оптическая система для анализа коэффициента отражения (Б). Осветитель (1), матовый рассеиватель (2), объект (3), видеокамера (4).

Усредненные результаты (в %) испытаний объектов при сравнении интенсивности между исходным изображением и при пропускании света через образец

Образец	332;342				332;382			
	2x2	3x3	4x4	5x5	2x2	3x3	4x4	5x5
9 мл облучен	23,54	23,10	23,47	23,44	29,42	29,77	30,35	30,31
9 мл чистый	22,02	22,15	21,95	21,82	27,58	27,77	28,34	28,53
5 мл облучен	10,40	10,66	11,18	11,14	14,20	14,97	16,24	16,79
5 мл чистый	4,55	3,97	3,91	3,98	11,54	11,61	12,13	11,98
2 мл облучен	13,64	14,03	14,16	14,27	19,51	19,83	20,40	21,07
2 мл чистый	12,42	12,28	11,94	11,93	17,88	17,74	17,96	17,91

Из представленных в таблице данных видно, что в среднем нами наблюдалось относительное изменение интенсивности на 3–4% относительно необлученных образцов. Изменение интенсивности указывает на то, что объект начал пропускать меньше света после облучения, что вероятно говорит об ухудшении его оптических свойств, т.е. о пропорциональном увеличении коэффициента преломления.

Согласно классическим представлениям о стеклах и других оптически прозрачных объектах в них с ростом коэффициента преломления возрастает и коэффициент отражения, чтобы проверить нашу предыдущую теорию достаточно установить, что коэффициент отражения также возрастает.

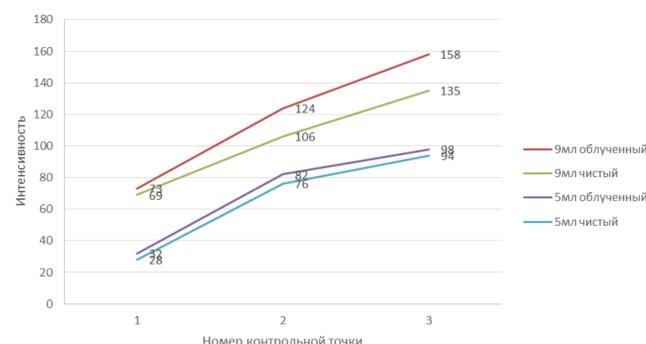


Рис. 4 - График распределения интенсивности излучения светового потока для точек: 1 (100;230), 2 (280;300), 3 (410;370).