

اثر پرتو گاما به میزان سترون ساز بر مواد پلیمری موجود در لوازم پزشکی یک بار مصرف

Effects of Gamma Radiation on Polymeric Materials of Disposable Medical Supplies at
Sterilizing Doses

فرح خویلو^۱، فرانک نعمیان^۲، علی اصغر کتباب^۳

۱- سازمان انرژی اتمی ایران، مرکز تابش گاما، ۳- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۰/۵/۲۳

چکیده

در بین پلیمرهایی که معمولاً در وسایل پزشکی یک بار مصرف سترون شدنی توسط پرتوگاما مورد استفاده قرار می‌گیرند، PVC و PP قرار دارند که پس از پرتودهی تغییرات نامطلوبی در آنها به وجود می‌آید و این تغییرات در طول مدت انبارداری محصول سترون شده نیز ادامه می‌یابد. در این پژوهش آثار پرتوگاما بر ساختار شیمیایی، خواص مکانیکی و رفتار مذاب این دو پلیمر مورد بررسی قرار گرفته است. پرتودهی PVC به میزان سترون ساز ۲۵ kGy، علی‌رغم تغییرات ناچیز در خواص مکانیکی و رئولوژیکی این پلیمر در طول مدت انبارداری، منجر به تشکیل پلی‌انهای مزدوج و تغییر رنگ می‌شود. PP پرتو دیده به میزان سترون ساز تغییر رنگی نشان نمی‌دهد، ولی در ساختار پلیمر شکست زنجیرها اتفاق می‌افتد. بنابراین، پس از پرتودهی و در طول مدت انبارداری گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل در مجاورت اکسیژن هوا تشکیل می‌شوند که منجر به افزایش سیالیت (کاهش جرم مولکولی) و افت خواص مکانیکی پلیمر می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سترون سازی، میزان پرتودهی، زمان انبارداری پس از پرتودهی، شاخص جریان مذاب، پلی

انهای مزدوج

Key Words: sterilizing, radiation dose, post-irradiation, melt flow index, conjugated polyenes

مقدمه

محصولات پزشکی سترون شده مانند دستکشهای جراحی و سرنگها به ویژه نوع یک بار مصرف آنها شده است. بزرگترین حسن این نوع فرایندها قابلیت سترون کردن محصولات بسته بندی شده است که این امر از آلودگی مجدد محصول سترون شده جلوگیری می‌کند. در کشورهای توسعه یافته، استفاده از گاز اتیلن اکسید به علت سمی بودن، سرطانزایی و آثار جهشی روی ارگانسیمهای زنده کاهش یافته است. قابل توجه است که گاز اتیلن اکسید به علت سمی بودن آن هم برای

سترون سازی محصولات پزشکی یکی از عمده ترین کاربردهای پرتودهی می‌باشد که در سرتاسر دنیا نیز مورد توجه قرار گرفته است. برآورد شده که حدود ۱۲-۱۰ میلیون متر مکعب محصولات پزشکی یک بار مصرف توسط گاز اتیلن اکسید، پرتوگاما و پرتوهای الکترونی سترون می‌شوند که به ترتیب ۷۰، ۲۷ و ۳ درصد از فرایندهای سترون سازی سرد را در برمی‌گیرند.

شیوع بیماریهایی مانند ایدز (AIDS) منجر به افزایش استفاده از

* در این مقاله میزان به جای دز به کار رفته است.

جدول ۲- آثار پرتودهی بر پلیمرهای گرماترم انتخابی.

تعداد دفعات	میزان تخریب	مقاومت در برابر	پلیمر
مجاز سترون شدن	(kGy)	پرتودهی	
مکرر	۱۰۰۰	خوب	پلی اتیلن
۱	۱۰۰	ضعیف	پلی پروپیلن
مکرر	۵۰۰-۱۰۰۰	خوب	پلی وینیل کلرید*
مکرر	۱۰,۰۰۰	عالی	پلی استیرن
۱-۲	۵۰۰-۱۰۰۰	ضعیف	پلی آمید (آلیفاتیک)
مکرر	۱۰۰۰	خوب	پلی کربنات
مکرر	۱۰۰۰	خوب	پلی استر (آروماتیک)
۱-۲	۲۰۰	ضعیف	سلولزی

* پلی وینیل کلرید در اثر پرتودهی تغییر رنگ می‌دهد.

تجزیه

در این پژوهش با استفاده از PVC و PP فیلمهایی تهیه شد و روی آنها آزمونهای طیف سنجی انجام گرفت. همچنین، گرانروی مذاب، سیالیت نمونه‌ها و خواص کششی آنها تعیین شد.

مواد

پلی وینیل کلرید نوع تعلیقی ساخت کارخانه سلوی (Solvey) بلژیک با مقدار k معادل ۷۱ همراه با دی اکسید فتالات به عنوان نرم کننده مورد استفاده قرار گرفته است.

پلی پروپیلن مصرفی به صورت دانه و ساخت کارخانه ترانسکو جکت (Transcoject) آلمان می‌باشد.

روشها

تهیه نمونه

فیلمهای PVC و PP با ضخامت ۰/۵mm - ۰/۳mm توسط پرس، زیر فشار ۱۶۰ بار، به ترتیب در دماهای ۱۸۰°C و ۲۰۰°C برای طیف سنجی IR و UV تهیه شده‌اند. جهت آماده سازی نمونه برای اندازه گیری خواص مکانیکی نیز ورقه‌هایی با ضخامت ۱/۵mm - ۱ با روش بالا تهیه شده است. نمونه‌ها در یک سل گامای آزمایشگاهی با منبع (source) کبالت - ۶۰، در حضور هوا، به میزان ۲۵ kGy (۲/۵Mrd) و نرخ ۱۵ kGy/hr پرتودهی شده‌اند. نمونه‌های پرتو دیده در شرایط محیط نگهداری شده و در زمانهای مختلف تا شش ماه پس از پرتودهی

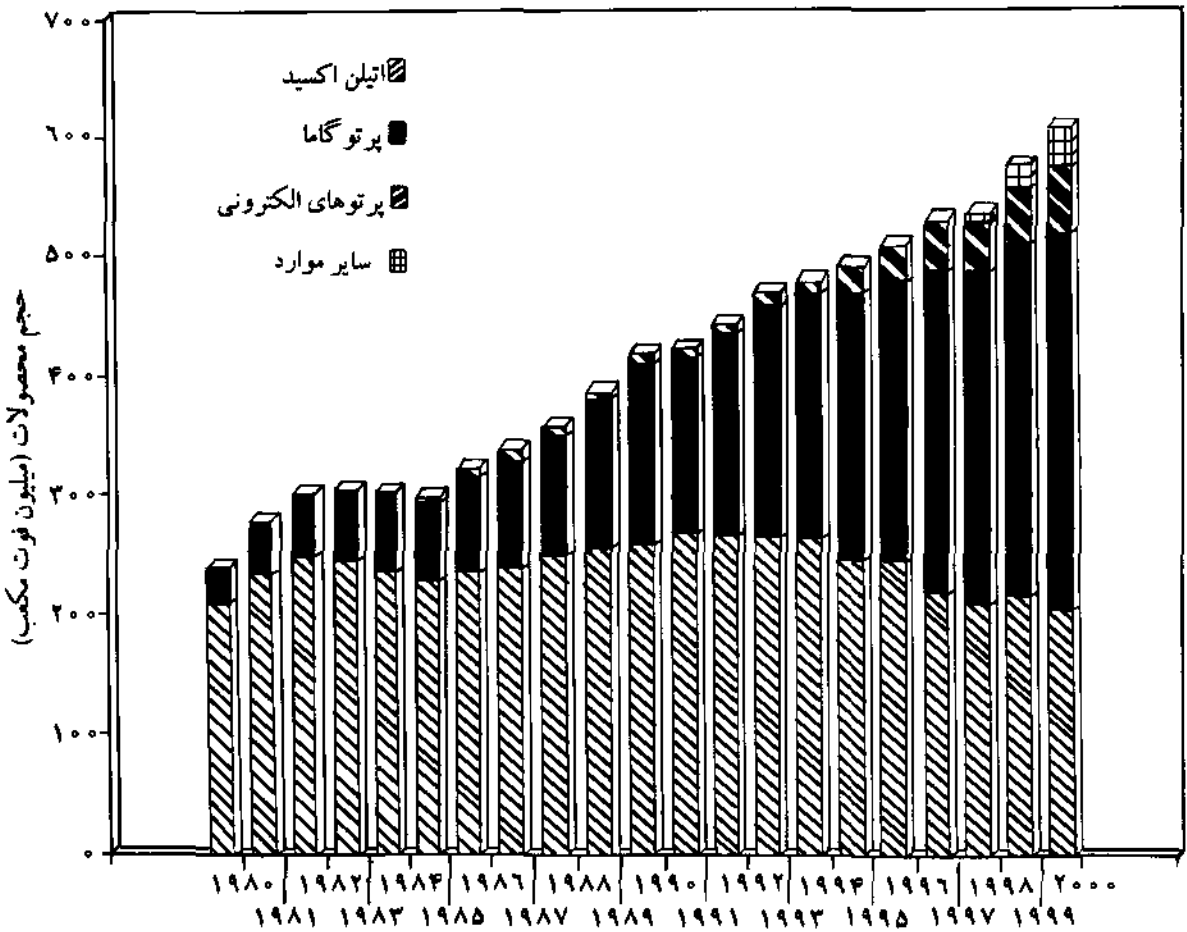
افزادی که در بخش سترون سازی کار می‌کنند و هم برای بیماری که از محصولات سترون شده، حاوی ذرات باقیمانده این گاز، استفاده می‌کنند نامطلوب است. از سوی دیگر، در کار با پرتوگاما بالا بودن قیمت کبالت - ۶۰، قابلیت دسترسی و مشکلات حمل و نقل باعث می‌شود که استفاده از گاز اتیلن اکسید باز هم ادامه پیدا کند. شکل ۱ روند رشد سترون سازی محصولات پزشکی یک بار مصرف را در جهان نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود استفاده از گاز اتیلن اکسید در سالهای آینده ثابت باقی می‌ماند. استفاده از پرتوگاما در دهه ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰ رو به افزایش است و کاربرد پرتوهای الکترونی در دهه ۱۹۹۰ رشد خوبی خواهد داشت [۱].

جدول ۱ عمده محصولات پزشکی یک بار مصرف قابل سترون سازی در مرکز تابش گامای ایران را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، این محصولات از مواد پلیمری مثل پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی وینیل کلرید ساخته می‌شوند.

جدول ۱- مواد به کار رفته در محصولات پزشکی یک بار مصرف.

محصول پزشکی	مواد
سرنگ	PE، PVC و لاستیک
مجموعه تزریق خون	PP، PVC، لاستیک، پلی آمید و پلی کربنات
بطری ریوی	PE، PVC، پلی استیرن، پلی آمید و پلی کربنات
تراکاف (dialyzer)	PP، PE، PVC، پلی کربنات، پلی استیرن، لاستیک و سلولز
نخ بخیه	ابریشم، کلاژن، پلی آمید، پلی استر و PP
کیسه ادرار	PP و PVC
سوند	PVC

پرتو دهی برخی از این پلیمرها منجر به ایجاد تغییراتی در ساختار پلیمر می‌شود و آن را تخریب می‌کند. آثار پرتودهی بر پلیمرهای گرماترمی که در محصولات پزشکی یک بار مصرف مورد استفاده قرار می‌گیرند در جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود همه این پلیمرها در مقابل پرتودهی توسط پرتوهای یون کننده (ionizing radiation) مقاوم می‌باشند، غیر از پلی پروپیلن که در اثر پرتودهی توسط پرتوگاما و در طول زمان انبارداری پس از پرتودهی تخریب می‌شود و پلی وینیل کلرید که پس از پرتودهی تغییر رنگ می‌دهد، ولی مقاومت مکانیکی آن ثابت باقی می‌ماند [۲].



شکل ۱- روند رشد سترون سازی محصولات پزشکی یک بار مصرف در جهان.

مورد آزمون قرار گرفته‌اند.

(k = تنش) تعیین شده است.

سیالیت نمونه‌های PP توسط دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب (MFI) ساخت شرکت CEAST ایتالیا و براساس ASTM D 1238 - 82 اندازه‌گیری شده است.

خواص کششی

خواص کششی نمونه‌های PVC و PP با استفاده از دستگاه کششی زوئیک (Zwick) مدل ۱۴۲۵ در دمای اتاق تعیین شده است. نمونه‌ها با سرعت ۵۰ mm/min کشیده شده و مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست آنها ثبت شده است.

نتایج و بحث

شکل ۲ (الف و ب) تشکیل گروه هیدروکسیل را به ترتیب برای PVC و PP پرتو دیده به میزان ۲۵ kGy نشان می‌دهد. در این شکل روند تغییرات این گروه در طول زمان انبارداری نشان داده شده و با نمونه پرتو

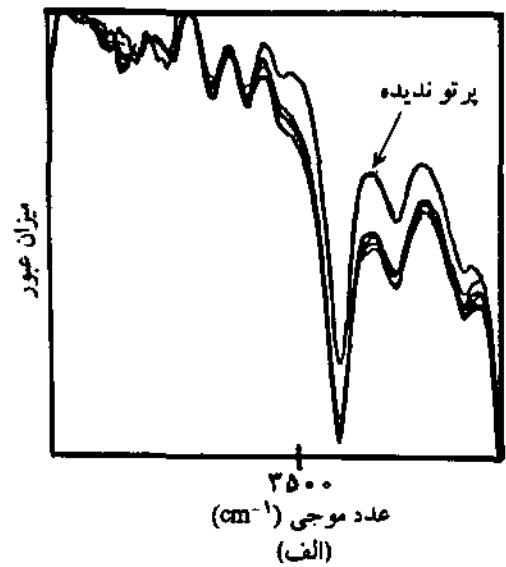
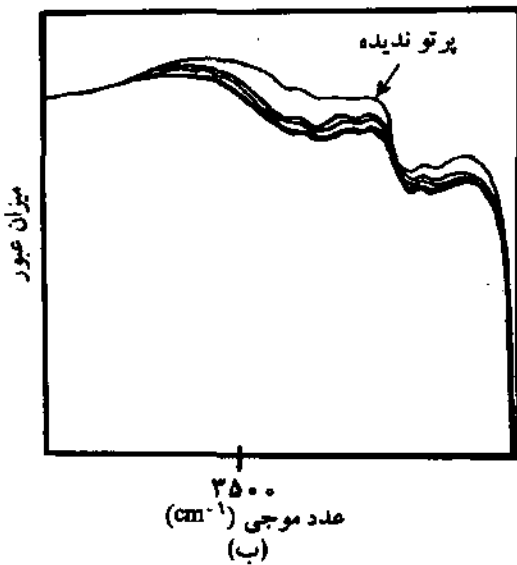
آزمونهای طیف سنجی

تغییرات جذب گروه هیدروکسیل در نمونه‌های PVC و PP توسط طیف سنجی IR و در محدوده $3650-2500\text{ cm}^{-1}$ و در طول مدت انبارداری تا شش ماه پس از پرتو دهی بررسی شده است.

تغییرات گروه‌های پلی ان در ساختار PVC پرتو دیده توسط طیف - نور سنج UV مورد بررسی قرار گرفته است. در این بررسی تغییر در شدت پیکهای جذبی در محدوده طول موجهای ۲۵۰-۲۶۰ nm و ۲۸۰-۳۰۰ nm مورد نظر بوده است.

رفتار مذاب

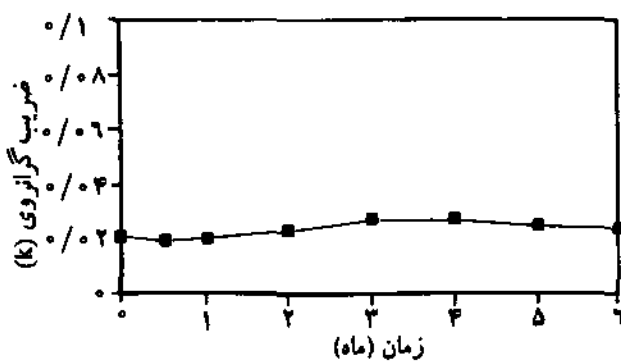
گرانروی مذاب نمونه‌های PVC توسط دستگاه رئوسکوپ ساخت شرکت CEAST ایتالیا در 180°C اندازه‌گیری شده و پارامترهایی مثل ضریب گرانروی (k) و شاخص سیالیت (n) توسط معادله قانون توانی



شکل ۲ - تشکیل گروه هیدروکسیل در نمونه‌های پرتودیده: (الف) PVC و (ب) PP به میزان ۲۵ kGy قبل از پرتودهی و ۵/۱، ۲/۰، ۳/۴، ۴/۵ و ۶ ماه بعد از پرتودهی.

پرتودهی نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود گرانیروی نمونه‌های پرتودیده PVC در طول زمان انبارداری بعد از پرتودهی تغییرات محسوسی را نشان نمی‌دهد. به عبارت دیگر، در PVC شکست زنجیر در اثر پرتودهی ناچیز است و عمدتاً پرتودهی منجر به هیدروکلریدگیری (Dehydrochlorination) از طریق واکنش گسستن پایبی می‌شود.

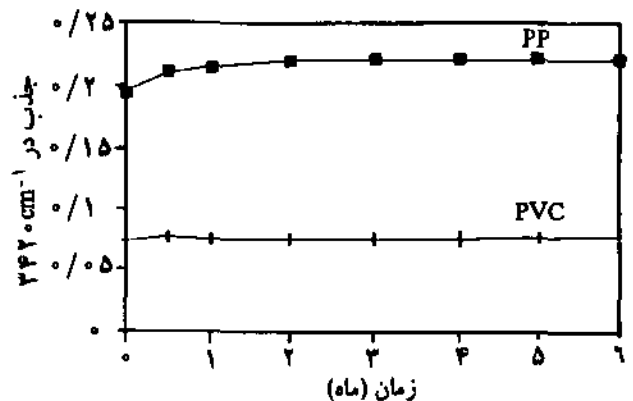
سیالیت نمونه‌های پلی پروپیلن توسط شاخص جریان مذاب (MFI) که با وزن مولکولی ارتباط دارد، بررسی شده است. افزایش مقدار MFI در PP پرتودیده (شکل ۵) نشان می‌دهد که تخریب پلی پروپیلن توسط مکانیسم اکسایشی، یعنی شکست زنجیرهای پلیمری و



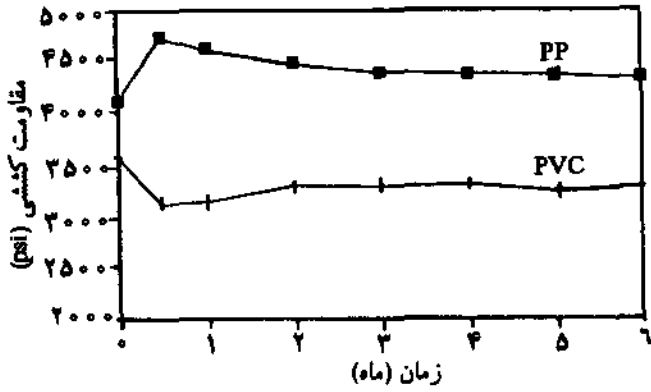
شکل ۴ - تغییرات ضریب گرانیروی (k) PVC در طول مدت انبارداری بعد از پرتودهی (مقدار این ضریب قبل از پرتودهی ۰/۰۳۹ است).

ندیده مقایسه شده است. همان طور که از این شکل پیداست، افزایش غلظت گروه هیدروکسیل در فاصله زمانی بلافاصله بعد از پرتودهی بیشتر است. افزایش غلظت گروه هیدروکسیل به علت تخریب نور شیمیایی نمونه‌ها در هنگام پرتودهی است. سرعت اکسایش PVC پرتودیده در طول زمان انبارداری چندان قابل توجه نیست، ولی اکسایش PP با سرعت بسیار آرامی در طول زمان نگهداری بعد از پرتودهی ادامه می‌یابد (شکل ۳).

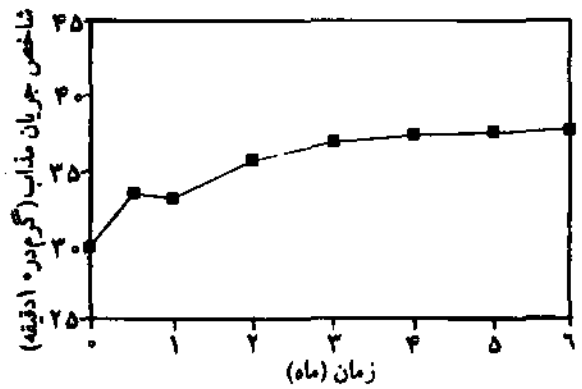
رفتار مذاب نمونه‌های PVC توسط ضریب گرانیروی (k) که به گرانیروی ظاهری ارتباط دارد، دنبال شده است. شکل ۴ تغییرات k را برای نمونه‌های PVC پرتودیده در طول مدت انبارداری تا ۶ ماه پس از



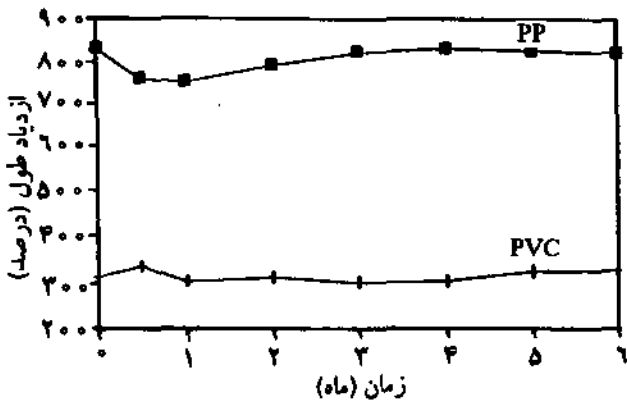
شکل ۳ - سرعت اکسایش نور شیمیایی PVC و PP در طول مدت انبارداری بعد از پرتودهی.



شکل ۶- روند تغییرات مقاومت کششی در طول مدت انبارداری بعد از پرتو دهی (مقاومت کششی قبل از پرتو دهی برای PP و PVC به ترتیب ۳۶۴۱ و ۴۸۶۰ psi است).



شکل ۵- تغییرات شاخص جریان مذاب در PP پرتو دیده در طول مدت انبارداری بعد از پرتو دهی (مقدار MFI قبل از پرتو دهی ۱۰/Δgr/min است).



شکل ۷- روند تغییرات درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی در طول مدت انبارداری بعد از پرتو دهی (درصد ازدیاد طول قبل از پرتو دهی برای PP و PVC به ترتیب ۳۳۰ و ۸۳۰ است).

بنفش در نمونه‌های PVC مشاهده می‌شود [۸]. نتایج طیف سنجی UV نشان می‌دهد که بلافاصله پس از پرتو دهی، پلی‌انهای مزدوج به صورت $-(CH=CH)_n-$ در پلیمر تشکیل می‌شوند که منجر به تغییر رنگ پلیمر می‌گردند (شکل ۸). نوارهای جذبی پلی‌انها در طول موجهای ۲۰۰-۳۰۰nm ظاهر می‌شوند و میزان جذب با افزایش زمان نگاهداری افزایش می‌یابد. این نوارهای جذبی از فیلمهای PVC نشان می‌دهند که تعداد پیوندهای دوگانه مزدوج در طول پلی‌انهای تشکیل شده بین ۲ تا ۴ است [۹] و در طول زمان نگاهداری بعد از پرتو دهی تغییر نمی‌کند. ولی، غلظت پلی‌انها با افزایش زمان نگاهداری افزایش می‌یابد (شکل ۸).

واکنش رادیکالهای تشکیل شده با اکسیژن هوای محیط اطراف، صورت می‌پذیرد [۳]. بعد از تغییرات تند اولیه، از ماه دوم انبارداری مقدار MFI در پلی پروپیلن پرتو دیده با سرعت نسبتاً کمی افزایش می‌یابد که به علت کم بودن تعداد رادیکالهای تشکیل شده و محبوس در نواحی بلوری در این میزان ۲۵ kGy است [۴]. از این رو، تعداد رادیکالهای مهاجر به سطح بلور و ترکیب آنها با اکسیژن هوا و پیشرفت عمل اکسایش بعد از ماه دوم کاهش می‌یابد.

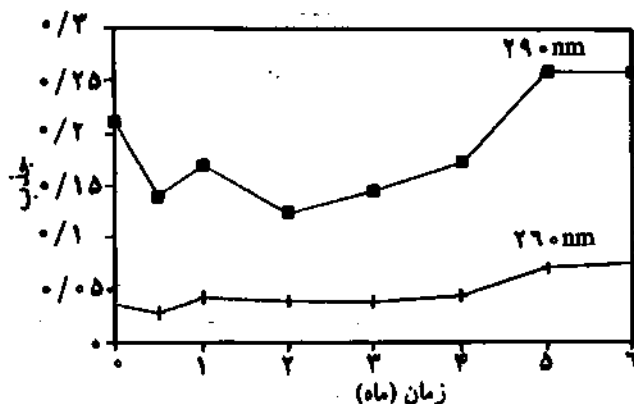
تغییرات مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول برای نمونه‌های PP و PVC در شکل‌های ۶ و ۷ آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود، میزان سترون ساز (۲۵ kGy) تغییرات چندانی در مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول PVC نرم شده ایجاد نمی‌کند. این امر توسط محققان دیگر هم مشاهده شده است [۵، ۶]. در PP پرتو دیده، مقاومت کششی ابتدا افزایش می‌یابد که می‌تواند به علت کوتاه شدن زنجیرها در اثر پرتو دهی [۷] و در نتیجه سهولت آرایش یافتن زنجیرها در هنگام کشش نمونه باشد. این امر با نتایج درصد ازدیاد طول، که در ابتدا کاهش می‌یابد، مطابقت دارد (شکل ۷). در طول زمان انبارداری مقاومت کششی PVC تغییرات قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد، ولی در PP افت خواص مکانیکی با سرعت بسیار کم مشاهده می‌شود. با وجود این، افت خواص در حدی نیست که پلیمر را شکننده کند، در حالی که در میزانهای بالا (۵۰ kGy) پلی پروپیلن بلافاصله بعد از پرتو دهی از حالت انعطاف پذیر اولیه به صورت کاملاً شکننده در می‌آید.

علی رغم تغییرات ناچیز در رفتار مذاب و خواص مکانیکی PVC پرتو دیده و همچنین تشکیل گروههای اکسیژن دار اندک در طول زمان انبارداری، در اثر پرتو دهی تغییرات رنگ شدیدی از قرمز تا

در طول زمان انبارداری به مدت ۶ ماه پس از پرتودهی، خواص مکانیکی PVC تغییرات قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند، ولی در PP افت خواص با سرعت کم ادامه می‌یابد.

مراجع

- 1 Brinston R.M., *Radiat.Phys.Chem.*, **35**, 1-3, 390-392, 1990.
- 2 Richardson T., *Composites - A Design Guide*, Industrial Press Inc., New York, 1987.
- 3 Khoylou F. and Katbab A.A., *Radiat.Phys.Chem.*, **42**, 1-3, 219-222, 1993.
- 4 Williams T.S., Dunn T.S., Sugg H. and Stannet V., *Radiat. Phys.Chem.*, **9**, 445, 1977.
- 5 Hegazy A., Seguchi T. and Machi S., *J.Appl.Polym.Sci.*, **26**, 2947-2953, 1981.
- 6 Zahran A.H. and Ezz Eldin F.M., *Radiat.Phys.Chem.*, **27**, 3, 175-183, 1986.
- 7 Ranbey and Rabek, *Photo-Degradation Photo-Oxidation and Photo-Stabilization of Polymers*, Wiley, London, 1975.
- 8 Palma G. and Carenza M., *J.Appl.Polym.Sci.*, **16**, 2485, 1972.
- 9 Li J., Zhou D. and Zhao D., *J.Polym.Degradation and Stabilization*, **31**, 1-7, 1991.



شکل ۸- تغییرات جذب UV در ۲۹۰ nm و ۲۶۰ nm برای PVC پرتودیده (مقدار جذب قبل از پرتودهی در این دو طول موج به ترتیب ۰/۰۰۲ و ۰/۰۹۷ است).

نتیجه‌گیری

در اثر سترون سازی توسط پرتودهی با پرتوگامای ناشی از کبالت - ۶۰، ساختار شیمیایی PVC توسط واکنش هیدروکلریدگیری از طریق مکانیسم گسستن پیایی تغییر می‌یابد، در حالی که تخریب PP توسط مکانیسم اکسایشی صورت می‌گیرد.

روند تغییرات در گروههای هیدروکسیل تشکیل شده بعد از پرتودهی با میزان ۲۵ kGy و در طول مدت ۶ ماه پس از آن نشان می‌دهد که در هر دو پلیمر PVC و PP تغییرات عمده بلافاصله پس از پرتودهی رخ می‌دهد.