

科研简报

磷酸伯喹的辐射稳定性及其对 聚乙烯醇(PVA)辐射裂解的影响

陈光润* 杨楚耀

王铭钧**

(上海第一医学院)

(上海交通大学)

摘要 磷酸伯喹经吸收 $0.75 \sim 10$ Mrad 剂量后, 在结构上未发现变化。由于喹啉基的共轭, 它对能量的转移作用是相当大的, 当聚乙烯醇(PVA)中加入磷酸伯喹时, 可使 PVA 的裂解延缓(但对裂解的机理不产生影响)。磷酸伯喹含量以线性关系影响着 PVA 的各种裂解参数值。

关键词 磷酸伯喹的结构; 喹林基的共轭; 能量转移作用; PVA 的辐射裂解; 延缓作用; 裂解参数。

前 言

为了探讨磷酸伯喹-聚乙烯醇控释片对高能射线的稳定性。本文对纯磷酸伯喹, 以及磷酸伯喹-聚乙烯醇控释片中磷酸伯喹的耐辐射性能进行了研究, 同时也对磷酸伯喹对 PVA 的辐射裂解的影响进行了探讨。

结果与讨论

将纯磷酸伯喹及其 PVA 控释片, 以 1.5 MeV 的静电电子加速器为辐射源, 当束流为 $60 \mu\text{A}$ 时进行 $7.5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ rad 剂量的辐照, 辐照时是将样品装于聚乙烯薄膜制成的口袋中, 充氮除去空气, 封口后进行的。然后对各辐射条件下磷酸伯喹的水溶液进行紫外扫描, 其主要吸收峰数值如表 1 所示。

表 1 辐照前后磷酸伯喹的主要吸收波长

Table 1 Main absorption wavelength (nm) of primaquine phosphate before and after irradiation

样 品 Samples	未经辐照磷酸伯喹 Non-irradiated primaquine phosphate	经 7.5×10^5 rad 剂量辐 照的纯磷酸伯喹 Irradiated primaquine pho- sphate(dose 7.5×10^5 rad)	经 1×10^7 rad 剂量 辐照的纯磷酸伯喹 Irradiated primaquine phosphate (dose 1×10^7 rad)	经 1×10^7 rad 剂量 辐照的 PVA-磷酸伯喹 Irradiated primaquine Phosphate-PVA (dose 1×10^7 rad)
紫外吸收峰的波长 (nm)U. V. absorption wavelength(nm)	205 222.9 265.3 281.7	205 222.5 265.4 281.3	205 222.8 265.2 281.2	205.6 222.1 265.4 281.4

其紫外吸收谱图如图 1 所示。从表 1 及图 1 可知磷酸伯喹对辐照是相当稳定的, 在 $7.5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ rad 剂量辐照下, 其结构未见有任何变化。从磷酸伯喹的化学结构式来看

* 上海第一医学院药理学系药理学专业 84 届毕业生郑志昌参加了部分工作; ** 文章联系人。

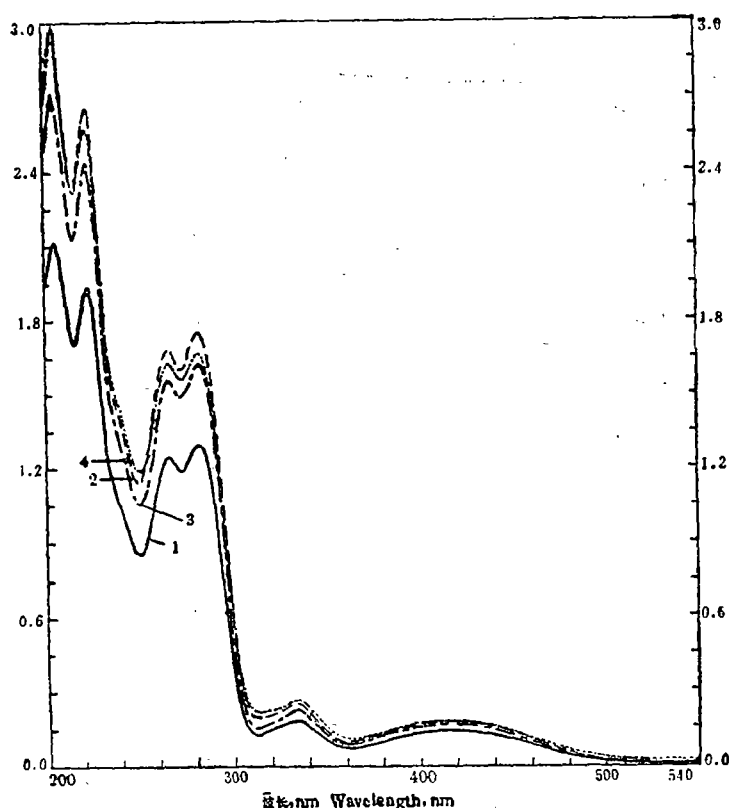
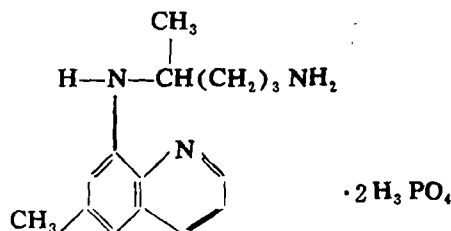


图1 紫外吸收谱图

1. 纯磷酸伯喹未经辐照; 2. 经 $7.5 \times 10^5 \text{ rad}$ 剂量辐照; 3. 经 $1 \times 10^7 \text{ rad}$ 剂量辐照; 4. PVA-磷酸伯喹经 $1 \times 10^7 \text{ rad}$ 剂量辐照

Fig.1 U. V. absorption spectrum

1. Un-irradiated primaquine phosphate.
2. Irradiated primaquine phosphate with dose of $7.5 \times 10^5 \text{ rads}$.
3. Irradiated primaquine phosphate with dose of $1 \times 10^7 \text{ rads}$.
4. Irradiated PVA-primaquine phosphate with dose of $1 \times 10^7 \text{ rads}$



由喹啉基的共轭可知, 磷酸伯喹是相当耐辐射的。

但对 PVA 来说, 由于大量羟基的存在, 氢键作用力较明显, 大分子间相互作用力较大, 链段较硬, 易被辐射裂解。随着剂量不同被裂解的程度也不一样, 但 PVA 的主链上没有弱键, 它的裂解应是一个无规过程, 能很好地被下列无规裂解方程所描述^[1~2]

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_n^0} + \frac{m\mu}{WN_0} It \quad (1)$$

式中 I 为剂量率。 μ 为每吸收单位剂量可裂解的主键数。 m 为单体单位的分子量。 N_0 为 Avogadro 常数。 W 为辐照样品的重量(克数)。 t 为辐照时间。 $\bar{P}_n^0$ 和 $\bar{P}_n$ 分别表示聚合物起始及辐照 t 时间后的聚合度。由于辐照剂量的累积性, $It = R$, R 为辐照剂量。

将磷酸伯喹含量不同的控释片, 以上法进行辐照, 在抽取掉磷酸伯喹

以后, 以粘度法测定经不同剂量辐照后 PVA 的分子量。以 $\frac{1}{\bar{M}_v} \sim R$ 作图, 如图 2 所示。从图中可

表2 不同磷酸伯喹含量对裂解参数的影响

Table 2 The effect of the different content of primaquine phosphate on various parameters of degradation

含量(%)	Content(%)	0 ^[3]	0.480	1.10	3.49	5.89	11.4
μ (每吸收1 rad剂量可裂解的主键数) $\times 10^{-11}$	μ (number of bond fractures in main chain per one rad of dose absorbed) $\times 10^{-11}$		4.37	4.00	3.53	2.39	0.769
裂解一个主键所需的 eV 数	number of eV absorbed one bond fractures in main chain	5.2	147	157	178	262	811
裂解产额 $G_{(s)}$	G value of degradation $G_{(s)}$	1.59	0.70	0.65	0.56	0.38	0.13
α_0 (每吸收1 rad剂量的裂解度) $\times 10^{11}$	α_0 (degree of degradation per one rad of dose absorbed) $\times 10^{-11}$		3.19	2.92	2.57	1.74	0.562

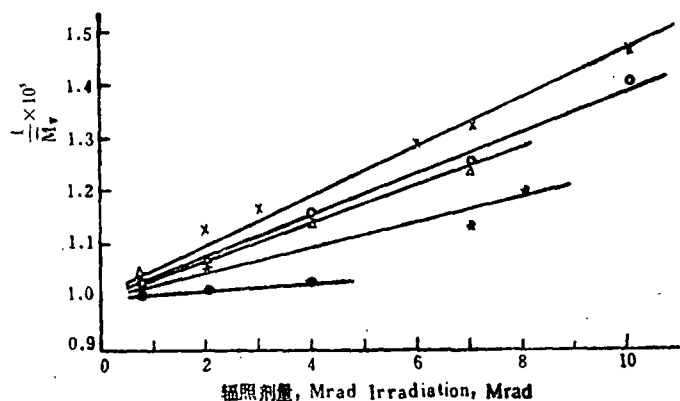


图2 磷酸伯喹-PVA 辐射裂解时, $\frac{1}{M_v} \sim R$ 的关系
磷酸伯喹含量, %: $\times$: 0.48; $\bigcirc$: 1.10; Δ : 3.49; $*$: 5.89; $\bullet$: 11.4

Fig. 2 The plot of $\frac{1}{M_v} \sim R$ of radiatoin degradation of PVA-
primaquine phosphate

content of primaquine phosphate%: $\times$: 0.48; $\bigcirc$: 1.10;
 Δ : 3.49; $*$: 5.89; $\bullet$: 11.4

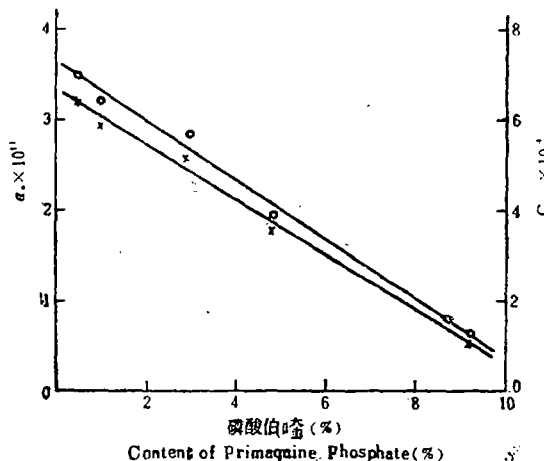


图3 磷酸伯喹的含量对 $G(s)$ 及 α_0 的影响

$\bigcirc$: $G(s) \sim$ 磷酸伯喹(%); $\alpha_0 \sim$ 磷酸伯喹(%)

Fig. 3 The effect of content of primaquine phosphate on $G(s)$ and α_0

$\bigcirc$: $G(s)$ vs content of primaquine phosphate

$\times$: α_0 vs content of primaquine phosphate

是稳定的,所以,磷酸伯喹的存在,将会对PVA的裂解起延缓作用。在控释片中磷酸伯喹含量愈高,其能量转移作用愈大,则延缓裂解的作用也愈大。从表2中所列各参数值可清楚地知道此点(本表数据以 $\bar{M}_v$ 计算对PVA来说 $\bar{M}_v = 1.8 \bar{M}_n$)。由于PVA的裂解过程是无规过程,药物含量对裂解参数值的影响是线性关系,如图3所示。将PVA含与不含磷酸伯喹的裂解参数相比,可知磷酸伯喹在辐照时,能量转移作用相当大,延缓PVA裂解作用很明显。

从不同磷酸伯喹含量的控释片经辐照后的红外光谱图(图4)的比较中可看出,在 1660 cm^{-1} 及 1615 cm^{-1} 处有一对变化, 1615 cm^{-1} 处吸收峰大,则 1660 cm^{-1} 处相应较小,反之则亦然,用 1615 cm^{-1} 表征喹啉环的特征吸收峰。用 1660 cm^{-1} 表征PVA裂解后产生的双键,这与纯PVA裂

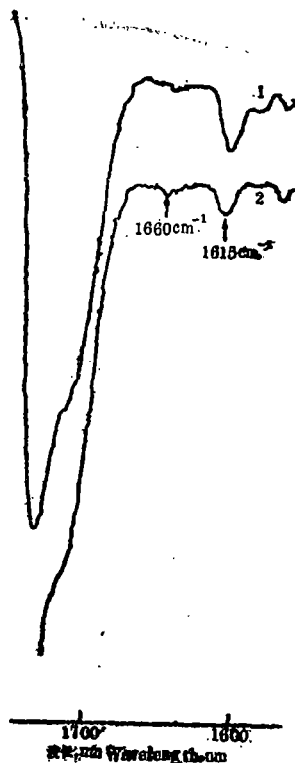


图4 不同磷酸伯喹含量PVA辐照后红外光谱图的比较

1. 磷酸伯喹含量为4.76%, 剂量为 $1 \times 10^6 \text{ rad}$,

2. 磷酸伯喹含量为13.04%, 剂量为 $1 \times 10^6 \text{ rad}$,

Fig. 4 Comparison of IR spectrum of PVA after irradiation with different content of primaquine phosphate

1 Content 4.79% dose $1 \times 10^6 \text{ rade}$

2 Content 13.04% dose $1 \times 10^6 \text{ rad}$

知,对不同磷酸伯喹含量的控释片,均可得到较好的线性关系。由于磷酸伯喹在PVA的辐照裂解剂量范围内

解的机理一致^[3~5], 表明 PVA 中磷酸伯喹仅起着延缓裂解的作用, 对 PVA 裂解机理并无影响。

参 考 文 献

- [1] H. H. G. Jellink, Aspects of degradation and stabilization of polymer, chap. 4, 1978, p. 149.
- [2] 王铭钧, 徐茂均, 毛线青, 刘钰铭, 辐射研究及辐射工艺学报 4(3), 18~21(1986)。
- [3] 许淑贞, 张 延, 刘海英, 张自成, 全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告会论文选编, p. 63, 上海科技出版社
- [4] I. Sakurada et al. Annual report of the Japanese association for radiation research on polymer, Vol. 1, 1958~1959, p. 125
- [5] A. Danno, *J Phys. Soc Japan*, 13 (6), 609(1958)

(1985 年 6 月 25 日 收到)

STUDY ON IRRADIATION STABILITY OF PRIMAQUINE PHOSPHATE AND ITS INFLUENCE ON RADIATION DEGRADATION OF POLYVINYL ALCOHOL (PVA)

Cheng Kwangrun Yang Chuyao

(Shanghai First Medical College)

Wang Mingjun

(Shanghai JiaoTong University)

ABSTRACT The change in structure of irradiated primaquine phosphate with doses of 0.75-10 Mrads don't be observed. The transfer action of energy of quinolyl in irradiation process is considerable due to quinolyl resonance stabilization. As a result of this action, during irradiated PVA for contained primaquine phosphate, radiation degradation of PVA can be decreased, but the mechanism of degradation don't be influenced. The effects of the different content of primaquine phosphate on various parameters of degradation have been studied in this work and the relationship of straight line is obtained in them.

KEY WORDS primaquine phosphate; Quinolyl resonance stabilization; Transfer of energy; Radiation degradation of PVA; Actin of postponemet; Parameter of degradation.