

**РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА
НА СЕМЕНАХ ПШЕНИЦЫ**

Ю. П. Козлов, Б. Н. Тарусов

В самые последние годы большое научное и практическое значение приобрели методы модификации свойств полимеров, включая также получение привитых сополимеров [1—3]. Из всего разнообразия методов их образования существенный интерес представляют радиационные методы. Они могут быть осуществлены либо облучением системы: полимер — мономер, либо обработкой мономером заранее облученного полимера [4]. Механизм самой прививки отличен в случае ведения процесса в отсутствие кислорода или в его присутствии. В первом случае возможны как деструкция самих макромолекул, так и отщепление в химических звеньях полимера каких-либо групп или атомов.

В результате этого возможно возникновение макрорадикалов, которые могут либо рекомбинировать, либо инициировать процесс полимеризации мономера, находящегося в системе [5]. Присутствие кислорода несколько изменяет характер инициирования процесса прививки. В этом случае возникающие при облучении полимера макрорадикалы реагируют с молекулами кислорода и образуют перекисные группы. Такие соединения достаточно устойчивы при обычной температуре, но разлагаются при нагревании. Если этот процесс протекает в присутствии мономера, последний полимеризуется в виде боковых ветвей по обычному механизму радиальной полимеризации [6].

В последнее время накоплен достаточно богатый опыт по получению привитых сополимеров на основе разнообразных синтетических полимеров и различных мономеров. Появились первые работы о прививке синтетических полимерных боковых цепей на макромолекулах природных полимеров, например крахмала [7], целлюлозы [8] и желатины [1]. Однако до сих пор не была сделана попытка прививки полимеров на биологических объектах. В то же время нам представляется, что проведение исследований в этой области заслуживает внимания по двум причинам.

Во-первых, такого рода работы могли бы служить модельными исследованиями для изучения систем из природных и синтетических полимерных компонентов, в которых легко регулировать химический состав и свойства составом и свойствами синтетического компонента — боковых цепей при неизменном составе природного компонента, являющегося биологическим объектом.

Во-вторых, при использовании метода радиационного инициирования процессов полимеризации мономера на биологических объектах, подвергнутых радиационному облучению, представляется возможным расширить изучение природы радиационного воздействия, а возможно и пути ослабления такого воздействия на биологические объекты.

В данной работе рассматривается лишь сама возможность осуществления процессов прививки методом радиационного инициирования на биологических объектах.

Методика исследования

В качестве биологического объекта для осуществления на нем прививки синтетического полимера использовали семена озимой пшеницы (*Triticum vulgare*) урожая 1959 г.

В качестве мономера использовали винилпирролидон (ВП). Выбор последнего диктовался тем, что указанный мономер хорошо растворяется в воде и, следовательно, при набухании семян в воде может легко проникнуть внутрь их.

Таким образом, если под влиянием радиационного облучения в семенах возникали не только внешние, но и внутренние поражения, они делались доступными для их обработки мономером. До облучения семена подвергали высушиванию в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса в течение 7 суток при комнатной температуре. Специальными опытами было установлено, что такой же степени высушенности семян возможно достигнуть вакуумированием их при $5 \cdot 10^{-5}$ мм в течение 8 час. Поэтому в большинстве опытов семена высушивали указанным методом ускоренной сушки.

Для каждого опыта использовали навеску семян ~ 15 г. Облучение семян производили γ -лучами на установке ГУТ-Со⁶⁰-400 дозами от 10 до 100 крентген, соответствующими временем облучения от 3 до 33 мин.

Как само облучение, так и последующую обработку облученных семян ВП производили в присутствии кислорода воздуха и в его отсутствие. В первом случае высушенные семена взвешивали в бюксах, в которых их и облучали, а затем обрабатывали мономером.

Во втором случае облучение семян и последующую их обработку мономером производили в ампулах, в условиях вакуума, доведенного до $5 \cdot 10^{-5}$ мм, по методике, описанной в [5]. Обработку облученных семян производили как самим мономером, так и его водными растворами с концентрациями от 0,5 до 10 об.%. Во всех опытах обработку облученных семян мономером или его водными растворами производили тотчас после облучения при 30, 50 и 70° в течение от 2 до 24 час. По окончании процесса прививки семена тщательно промывали дистиллированной водой для удаления непроеагировавшего мономера и образовавшегося гомополимера, высушивали до постоянного веса по одному из указанных выше методов и взвешивали для определения степени прививки.

Параллельно постановке указанных выше опытов осуществляли постановку контрольных опытов. Для этого семена пшеницы, не подвергавшиеся облучению, обрабатывали в аналогичных условиях ВП, также промывали водой и высушивали до постоянного веса. Тогда, обозначая через P_0 первоначальный вес семян, через P_1 вес семян, обработанных ВП без облучения, и P_2 вес семян, облученных и обработанных ВП, по соотношению $100 \cdot (P_2 - P_1) / P_0$ производили определение степени прививки (в %) на семенах, подвергнутых радиационному облучению.

Соответственно, выражение $100 \cdot (P_1 - P_0) / P_0$ определяло степень прививки на семенах, не подвергнутых облучению.

Экспериментальные данные

Известно, что степень прививки в существенной степени зависит от ряда факторов и условий проведения процессов привитой сополимеризации. Из них для синтетических полимеров в случае радиационного инициирования процессов сополимеризации существенное влияние оказывают используемые дозы облучения [4], температура [5], а также концентрация мономера в системе [9].

В ряде работ отмечается также существенное значение фактора присутствия или отсутствия кислорода в системе [5]. Представляло интерес на примере осуществления прививки полимера на биологическом объекте исследовать влияние указанных выше факторов и условий. В табл. 1 приведены результаты влияния концентрации ВП в системе и дозы облучения на содержание привитого поливинилпирролидона (ПВП) в семенах пшеницы.

Контрольные опыты по прививке ВП на семенах, не подвергшихся облучению, характеризуются данными о степени прививки, соответствующими нулевой дозе облучения. Процесс прививки осуществляли при 30° в течение 24 час.

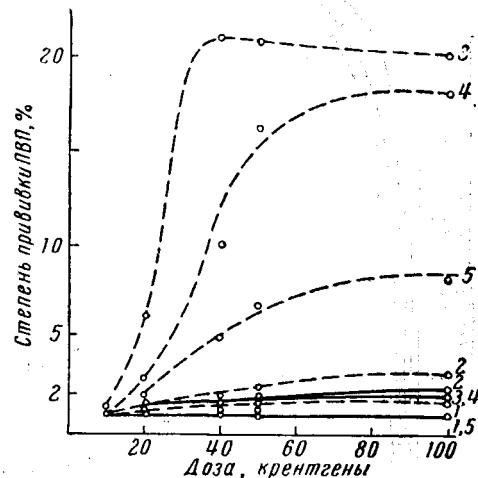
В более наглядной форме эти зависимости представлены на рис. 1.

Вначале рассмотрим результаты, полученные в отсутствие кислорода воздуха при радиационном инициировании процесса прививки. Количество привитого на семенах ПВП в этих условиях вначале резко растет с уве-

личением дозы облучения, достигая некоторого насыщения при дозе 40—50 крентген. Дальнейшее существенное повышение дозы облучения приводит к незначительному росту степени прививки. Более того, при использовании 5%-ного водного раствора ВП намечается даже тенденция к снижению количества привитого полимера при увеличении дозы облучения.

Большое значение, как оказалось, приобретает концентрация мономера в системе. Из исследованных водных растворов ВП различных концентраций наиболее эффективным оказался 5%-ный раствор. Повышение концентрации ВП в растворе приводит к яркому снижению степени прививки. Это хорошо иллюстрируется кривыми на рис. 2, в которых дана зависимость ПВП/ВП от концентрации ВП в растворе для разных доз облучения.

Рис. 1. Влияние концентрации ВП в системе и дозы облучения на степень прививки ПВП в семенах пшеницы
Концентрация ВП: 1—0,5; 2—1,0; 3—5,0; 4—0; 5—100, 0%. (сплошная линия — в присутствии кислорода; пунктирная линия — в отсутствие кислорода)



Совершенно иную картину мы наблюдаем при тех же температурных условиях и продолжительности процесса прививки в присутствии кислорода воздуха. В этих условиях прививка протекает с существенно меньшими выходами ПВП.

Таблица 1

Влияние концентрации ВП в системе и дозы облучения на содержание привитого ПВП в семенах пшеницы, %

Концентрация ВП в растворе, %	Доза, крентгены					
	0	10	20	40	50	100
В присутствии кислорода						
0,5	0,2	0,2	0,2	1,2	1,2	1,3
1,0	0,3	1,3	1,3	1,8	1,8	2,3
5,0	0,3	0,3	1,8	2,0	2,3	2,5
10,0	0,3	0,3	1,5	2,1	2,3	2,5
100,0	0,2	0,2	1,2	1,2	1,2	1,4
В отсутствие кислорода						
0,5	0,3	0,3	1,3	1,3	1,5	1,8
1,0	0,8	1,8	2,3	2,8	3,1	3,8
5,0	1,0	2,5	7,2	21,8	21,6	20,9
10,0	1,2	2,7	4,2	11,2	17,2	19,2
100,0	0,5	0,5	2,5	5,5	7,2	8,5

Последнее обстоятельство привело к необходимости постановки опытов по выяснению роли температурных условий на процессы прививки в присутствии кислорода воздуха. Естественно, что эти опыты были также поставлены и в отсутствие кислорода воздуха. В табл. 2 приведены данные

о влиянии времени и температуры прививки на содержание привитого ПВП в семенах пшеницы. При этом мы исходили из оптимальных значений ВП в системе (5%-ный водный раствор) и оптимальной дозы облучения (40 крентген), показавших в предыдущих опытах максимальные значения прививки.

Как следует из табл. 2, увеличение продолжительности процесса прививки оказывает значительное влияние

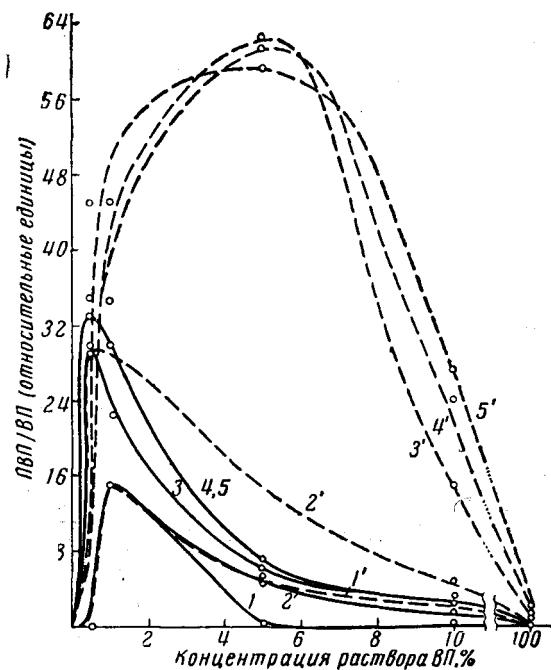


Рис. 2

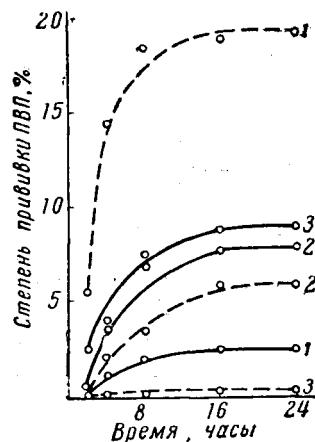


Рис. 3

Рис. 2. Влияние концентрации ВП и дозы облучения на количество привитого ПВП по отношению к весу ВП в системе

Дозы облучения: 1—10; 2—20; 3—40; 4—50; 5—100 крентген (сплошная линия — в присутствии кислорода; пунктирная линия — в отсутствие кислорода)

Рис. 3. Влияние продолжительности и температуры прививки на степень прививки ПВП в семенах пшеницы

Температура: 1—30°; 2—50°; 3—70° (сплошная линия — в присутствии кислорода; пунктирная линия — в отсутствие кислорода)

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции и температуры на содержание привитого ПВП в семенах пшеницы, %

Продолжительность прививки, часы	Без облучения			При облучении		
	30°	50°	70°	30°	50°	70°
В присутствии кислорода						
2	0,2	3,0	5,8	0,2	3,1	8,3
4	0,2	5,2	7,3	2,2	8,7	11,0
8	0,2	8,2	10,7	2,2	15,2	18,2
16	0,3	8,8	12,0	2,8	16,5	20,8
24	0,3	9,0	12,2	2,6	17,0	21,2
В отсутствие кислорода						
2	0,5	3,2	3,1	7,0	3,6	3,1
4	0,5	3,9	4,2	15,0	4,9	4,2
8	1,0	5,9	5,1	19,5	9,5	5,1
16	1,0	6,5	6,3	20,0	12,5	6,5
24	1,0	7,8	6,7	21,5	13,6	7,1

на увеличение степени прививки ПВП как на необлученных, так и на облученных семенах. Такая же зависимость наблюдается при проведении процесса прививки на необлученных семенах в условиях повышенных температур, особенно в присутствии кислорода.

Рассмотрим более детально влияние указанных выше факторов на процессы прививки ПВП на семенах, подвергнутых радиационному облучению, для систем, содержащих кислород и без него. В первом случае заметна роль температуры на процессы прививки и при ее повышении степень прививки ПВП существенно увеличивается. Обратную картину мы наблюдаем во втором случае. Уже при 70° не наблюдается образования привитого ПВП в результате радиационного инициирования процесса. Приведенные на рис. 3 кривые наглядно подтверждают вышеизложенное и являются также весьма показательными для характеристики кинетики прививки. Количество привитого ПВП быстро растет в начале процесса, достигая своего максимума через 8 час.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные с несомненностью указывают на возможность прививки ПВП на семенах пшеницы как в результате одной обработки их ВП, так и, в особенности, при инициировании процесса прививки γ -лучами.

Сам по себе факт прививки ПВП на семенах в результате их обработки водными растворами ВП, в особенности при повышенных температурах, представляет особый интерес. Однако сколько-нибудь однозначных выводов о механизме прививки ПВП в результате обработки семян пшеницы ВП сделать невозможно без проведения специального подробного исследования. Поэтому мы здесь лишь ограничиваемся констатацией наблюденного фактора.

Полученные данные о процессе прививки ПВП на семенах пшеницы, инициированной радиационным облучением таких семян, позволяет сделать определенные заключения о природе этого явления. В общем виде следует предположить, что реакции прививки определяются возникновением физико-химических явлений последействия, т.е. относятся к категории явлений, не связанных с их физиологической природой [10]. Физико-химический характер такого последействия, по-видимому, определяет возникновение в семенах пшеницы разнообразных инициирующих центров — ионов, радикалов и перекисей, т.е. таких, какие имеют место при торможении обменных окислительных реакций на биологических объектах, подвергнутых радиационному облучению [11].

Рассмотрение экспериментальных данных, изложенных в настоящем исследовании, позволяет уточнить механизмы инициирования процессов прививки, природа которых в существенной степени зависит от влияния кислорода и температуры процесса. В самом деле, с одной стороны, мы наблюдаем (табл. 2, рис. 3), что в присутствии кислорода степень прививки резко растет с повышением температуры, при которой осуществляется указанный процесс. Из этого следует, что реакции прививки, по-видимому, обусловлены преимущественным распадом перекисных соединений, не стойких к повышенным температурам. Тогда, следовательно, инициирующими центрами, обеспечивающими прививку, будут служить перекисные соединения, возникшие в результате радиационного облучения семян в присутствии кислорода. С другой стороны, мы наблюдаем в табл. 2, рис. 3), что в отсутствие кислорода, наоборот, степень прививки резко падает с повышением температуры, при которой осуществляется процесс прививки.

Можно предположить, что в данном случае реакции прививки инициируются разнообразными радикалами, возникающими в результате радиационного облучения семян и не рекомбинировавшимися за промежуток времени, прошедший после облучения семян до их обработки ВП. При

повышенных температурах существенно растет подвижность радикалов, что и приводит к взаимному уничтожению активных центров, инициирующих процессы прививки.

Интересно отметить, что аналогичные закономерности наблюдались при изучении процессов привитой сополимеризации на основе полиэтилена и стирола, инициированных радиационным облучением [5]. Эта аналогия дает возможность предположить, что процессы прививки на семенах пшеницы осуществляются, по-видимому, на макромолекулах природных полимеров, входящих в состав семян.

Выходы

1. В работе исследованы процессы прививки поливинилпирролидона на семенах озимой пшеницы (*Triticum vulgare*), инициированные предварительным радиационным облучением семян.

Исследовано влияние дозы облучения (от 10 до 100 кренгтген), концентрации водных растворов винилпирролидона (от 0,5 до 10%), продолжительности процесса обработки семян винилпирролидоном (от 2 до 24 час. после облучения семян) при различных температурах (30, 50, 70°). В указанных условиях прививку осуществляли в присутствии и отсутствие кислорода воздуха.

Исследовали также процессы прививки поливинилпирролидона на семенах, не подвергнутых радиационному облучению, обработкой семян водными растворами винилпирролидона в условиях, аналогичных изложенным выше.

2. Установлен факт прививки поливинилпирролидона на семенах, не подвергавшихся радиационному облучению, в количествах от 0,2 до 12,2% привитого поливинилпирролидона от веса семян и на семенах, подвергнутых радиационному облучению, в количествах от 0,2 до 21,8% поливинилпирролидона от веса семян.

3. Рассмотрены возможные механизмы процессов прививки, осуществленных в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха. В первом случае процессы прививки осуществляются, по-видимому, в результате преимущественного разрушения перекисных соединений, возникновение которых обусловлено радиационным облучением семян. При этом степень прививки резко возрастает при протекании процессов прививки в условиях повышенных температур, что объясняется термической неустойчивостью перекисных соединений. Во втором случае процесс прививки осуществляется в результате преимущественного присутствия в семенах различных радикалов, возникших благодаря радиационному облучению семян. При этом степень прививки резко падает при протекании процессов прививки в условиях повышенных температур, что объясняется увеличением подвижности радикалов и происходящим вследствие этого взаимным уничтожением активных центров, инициирующих процессы прививки.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Immergut, H. Magak, Makromolek. Chem., 18—19, 322, 1956.
2. M. C. Aкутина, Хим. наука и пром-сть, 2, 585, 1957.
3. А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов. Методы получения и свойства привитых и блок-сополимеров. Изд. ВНИТИ, 1958.
4. А. Шариго, Industr. Plast. Mod., 9, 34, 1957; Химия и технол. полимеров, 1958, № 3, 3.
5. D. B. Ballantine, A. Glines, G. Adler, D. J. Metz, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York. См. также Химия и технол. полимеров, 1959, № 1, 15.
6. А. Шариго. Industr. Plast. Mod., 9, 49, 1957.
7. В. А. Карагин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.

8. Х. У. Усманов, Б.И. Айходжев, У. О. Азизов, Высокомолек. соед., 1, 1570, 1959.
9. И. Санто, К. Гал, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7-8, 254.
10. Л. Х. Эйдус, Сб. Физико-химические и структурные основы биологических явлений. Изд. АН СССР, 1960, стр. 133.
11. Б. Н. Тарусов, там же, стр. 127.

RADIATION GRAFTING OF POLYVINYL PYRROLIDONE ONTO WHEAT SEEDS

Yu. P. Kozlov, B. N. Tarusov

S u m m a r y

The process of grafting of polyvinylpyrrolidone onto winter wheat seeds (*Triticum vulgare*) initiated by preliminary irradiation of the seeds has been investigated. It has been shown that grafting takes place both onto unirradiated and, particularly, irradiated seeds. Possible mechanisms have been discussed for the initiation of polyvinylpyrrolidone grafting on seeds subjected to irradiation, with the process carried out both in the presence and absence of oxygen.