

EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NO POLI(METACRILATO DE METILA)

Valmir Henrique de Araújo e Elmo Silvano de Araújo. ¹

Mauro C. Terence e Selma M.L. Guedes. ²

1. DEN - UFPE, Av. Prof. Luiz Freire, 1000, 50740-540, Recife/PE.

2. Instituto de Pesquisa de Energia Nuclear - CNEN/SP. Travessa R, 400, 05508-900, São Paulo-SP.

ABSTRACT

Poly(methyl methacrylate), PMMA, Acrigel, is a amorphus polymer used in manufacture of medical supplies. PMMA when irradiated scission in main chain occur leading to the molecular degradation and yellowness of the material. In this work are shown the changes in mechanical and optical properties and molecular structure induced by radiolysis in PMMA.

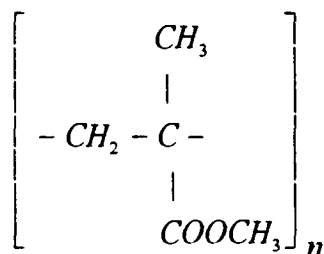
INTRODUÇÃO

Os poli(metacrilatos de metila) são polímeros de adição, lineares, termoplásticos [1], que podem ser preparados por diversos tipos de polimerização a depender da utilização [2]. Os PMMAs, podem ser moldados em forma de objetos plásticos rígidos de excepcional beleza, brilho, transparência e resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco. Por estas qualidades mecânicas e, principalmente, pela excelente transparência $\cong 92\%$ [3], este polímero é utilizado na fabricação de artefatos médicos que podem ser esterilizados por radiação gama. A esterilização de artefatos plásticos médicos, por radiação ionizante, está substituindo o método tradicional que expõe o material ao gás óxido de etilino (ETO). Em muitos casos, materiais plásticos não podem ser esterilizados por técnicas que requerem calor ou ETO. Esta última, embora seja uma técnica geralmente efetiva, pode produzir resíduos indesejáveis no produto, poluição ambiental e apresentar recontaminação. A radioesterilização, portanto, está se tornando um método mais viável para esterilização de artefatos médicos, uma vez que o produto é esterilizado após ser embalado hermeticamente impedindo recontaminação e por assegurar total esterilização. Entretanto, quando o PMMA é exposto à radiação gama, sofre cisões na cadeia principal, que leva à degradação molecular e amarelamento do material.

O objetivo do presente trabalho é analisar o efeito da radiação gama no PMMA Acrigel, com a finalidade de avaliar a viabilidade de sua utilização em aplicações de radiação ionizante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Polímero. O poli(metacrilato de metila), Acrigel (nome comercial), peso molecular viscosimétrico médio $M_v \cong 90.000$ g/mol, usado em aplicações médicas, fabricado pela indústria Central de Polímeros da Bahia S.A., Camaçari-BA, apresenta a seguinte estrutura molecular :



Irradiação. As amostras foram irradiadas, à temperatura ambiente ($\cong 25^\circ$), no ar, com raios gama de uma fonte de ^{60}Co , tipo panorâmica, com taxa de dose de 2,19kGy/h, localizado no IPEN-CNEN/SP.

Espectroscopia. Os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados em equipamento FT-IR BRUKER IFS 66, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , usando a técnica de disco prensado em KBr.

Viscosimetria. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi obtido usando soluções com concentrações variáveis decrescentes, a partir de 0,8g/dL em metiletilcetona a 28°C , num viscosímetro KPG Ubbelohde em banho termostático. O peso molecular viscosimétrico médio, M_v , foi determinado a partir da relação de Mark-Houwink $[\eta] = kM_v^a$, sendo $k = 0,68 \cdot 10^{-4}$ dL/g e $a = 0,72$ [4,5].

Ensaio mecânicos. Os ensaios foram realizados, segundo a norma ASTM D-638 [6], num dinamômetro Instron, localizado no IPEN-CNEN/SP, modelo 1125, nas condições de velocidade do travessão de 5 mm/min, fundo de escala de 500kgf e velocidade do papel de 50 mm/min. Deste modo determinaram-se a resistência à tração na ruptura e o alongamento relativo na ruptura, a partir da curva tensão x deformação fornecida no ensaio.

Ensaio óticos. As análises de transmitância luminosa foram realizadas usando um espectrofotômetro Spectronic 501 e 601 - Milton Roy Company, em 550nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectroscopia FT-IR. O principal efeito da radiação gama no PMMA é a cisão na cadeia principal que tem como consequência a formação de radicais e o amarelamento do material [7,8]. Os espectros FT-IR, Figura 1, do PMMA irradiado indicam que as cisões na cadeia ocorrem, provavelmente, próximas aos grupos metilas α -CH₃ (1384,6 cm⁻¹), uma vez que se observa decréscimo nas bandas de absorção de deformação angular simétrica relacionadas a esse grupo funcional [9].

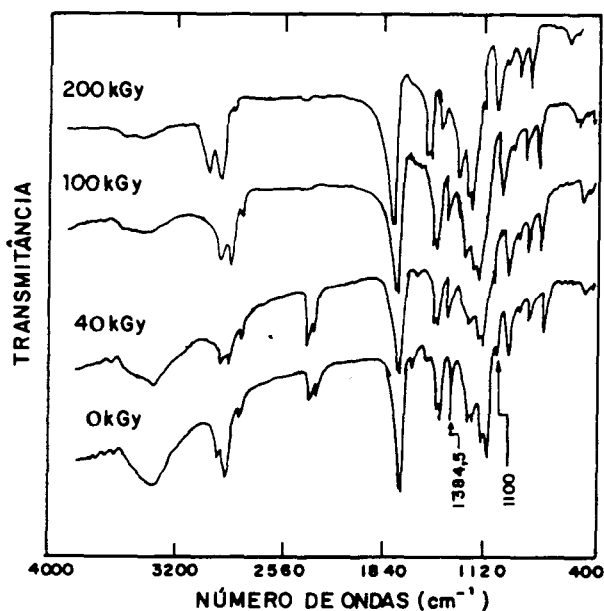


Figura 1 - Efeitos da Radiação no PMMA - Espectros FT-IR.

Viscosidade. A Figura 2a. mostra a variação da viscosidade intrínseca medida em diferentes doses. O acentuado decréscimo observado na viscosidade, indica a predominância do efeito de cisão na cadeia principal em todo intervalo de dose estudado, uma vez que esta propriedade está diretamente relacionada com o peso molecular. A Figura 2.b apresenta a variação do recíproco do peso molecular viscosimétrico, observado para diferentes doses R. Na região linear de 20 a 100kGy, que engloba a dose de esterilização de 25kGy [10], a distribuição do peso molecular é aleatória e é possível determinar o valor G (número de cisões na cadeia principal por 100eV de energia absorvida) a partir da equação abaixo, deduzida por Araujo [11].

$$10^6/M_v = 10^6/M_{v0} + 0,0297GR.$$

O valor $G = 2,81$ foi encontrado através da declividade da reta. Este valor indica o grau de degradação molecular induzida pela radiação gama.

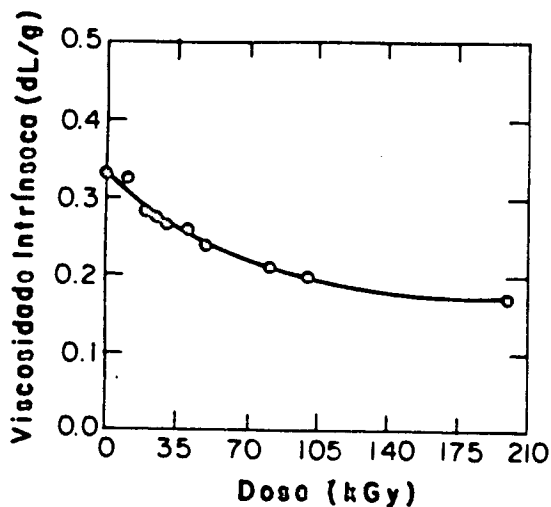


Figura 2.a - Variação da Viscosidade Intrínseca em Função da Dose.

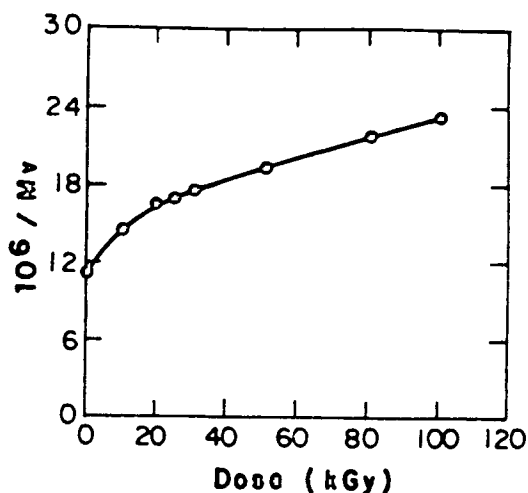


Figura 2.b - Variação do Recíproco do Peso Molecular em Função da Dose.

Propriedades Óticas. A Figura 3.a - mostra a transmitância do PMMA irradiado em várias doses de radiação gama. Observa-se que a transmitância não se modifica significativamente, no intervalo de dose estudado. Porém, observou-se visualmente um ligeiro amarelamento nos corpos de prova irradiados, atribuído, provavelmente, à formação de novos compostos orgânicos ou radicais livres, produzidos na radiólise do PMMA, que absorvem luz na região visível.

Uma amostra foi irradiada com uma dose de 200kGy e envelhecida por aquecimento em uma estufa a 100⁰ C (Figura 3.b), com a finalidade de se observar alterações na transmitância mediante o fornecimento de energia calorífica ao sistema polimérico. Entretanto, a energia calorífica fornecida ao sistema não foi capaz de produzir modificação significativa nesta propriedade ótica.

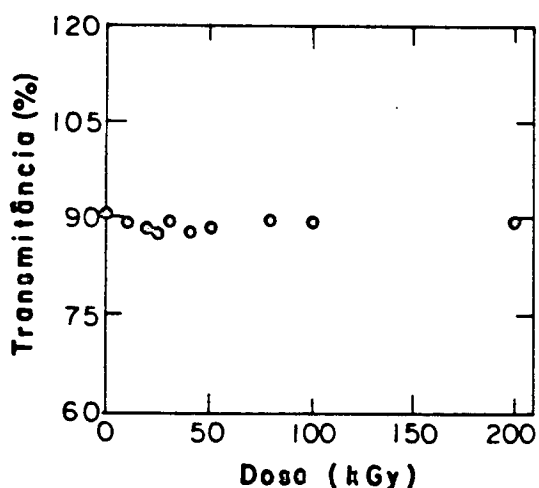


Figura 3.a - Transmitância em Função da Dose.

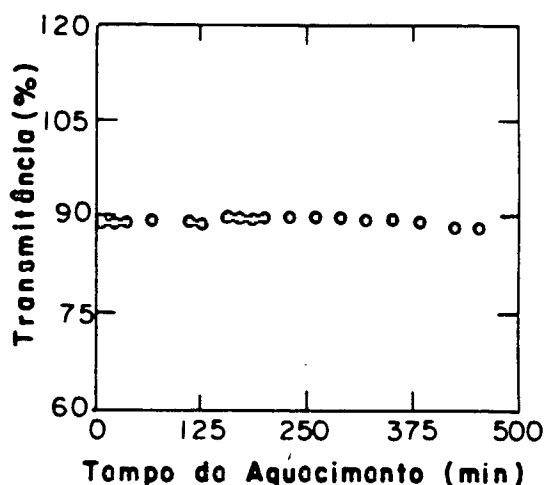


Figura 3.b - Transmitância em Função do Tempo de Aquecimento-200kGy

Propriedades Mecânicas. As Figuras 4.a e 4.b apresentam, respectivamente, o alongamento relativo na ruptura e a resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação. Observa-se, com nitidez, que as propriedades mecânicas do PMMA é afetada pela radiação. Tanto o alongamento, que está relacionado com a capacidade de estiramento a frio, como a resistência à tração, que está relacionada, entre outras coisas, com a tenacidade do material, apresenta decréscimo bastante significativo com o aumento da dose.

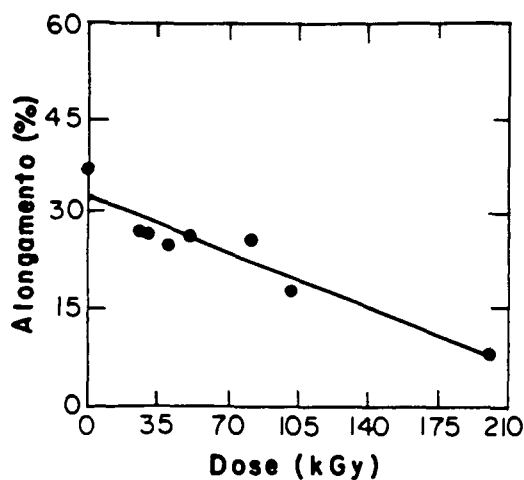


Figura 4.a - Variação do Alongamento em Função da Dose de Radiação.

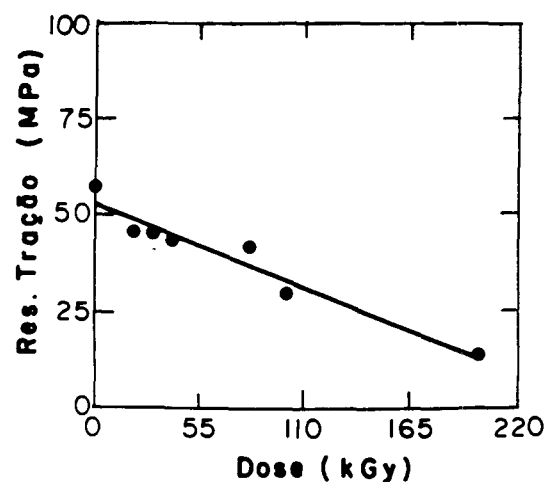


Figura 4.b - Variação da Resistência à Tração em Função da Dose de Radiação.

CONCLUSÕES

Na radiólise do PMMA ocorrem cisões na cadeia principal, preferencialmente, próxima aos grupos metilas α -CH₃. O número de cisões aleatórias é proporcional à dose absorvida e o valor G (cisões/100eV) encontrado foi de 2,81. Não foi observado nenhuma alteração na estequiometria do polímero.

As modificações nas propriedades mecânicas do PMMA irradiado tornam necessário o estudo de estabilizantes radiolíticos ao sistema polimérico de modo a reduzir o efeito da radiação e tornar o polímero utilizável em aplicação de radiação ionizante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FACEPE, IPEN-CNEN/SP, e aos professores Maria Cecília Azevedo Esperidião(IQ-UFBA) e Jacira Cristina Batista de Freitas(IF-UFBA) pela especial atenção e colaboração nos ensaios de viscosimetria, e prof. Walter Mendes Azevedo(DQ-UFPE) pelos espectros de FT-IR..

BIBLIOGRAFIA

- [1] BOVEY, Frank A. Chain and conformation of macromolecules. New York, NY: Academic Press, 1982.
- [2] SAUNDERS, K.J. Organic polymer chemistry. London: Chapman & Hall, 1988.
- [3] SEYMOUR, Raymond B., CARRAHER, Charles E. Polymer chemistry. New York, NY: Marcel Dekker, 1981.
- [4] TAGER, A. Physical chemistry of polymer. Moscow: Mir Publishers, 1972.
- [5] MANO, Eloisa B., Introdução a polimeros. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 1988.
- [6] ASTM D638. Standard Test Method for Tensile for Properties of Plastic, 1982.
- [7] ICHIKAWA, Tsuneki, YOSHIDA, Hiroshi. Mechanism of radiation-induced degradation of poly(methyl methacrylate) as studied by ESR an eletron spin echo method. Journal of Polymer Science. Vol.28, p. 1185-1196, 1990.
- [8] ARAUJO, Elmo S. Estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e ópticas dos policarbonatos. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1991. Dissertação (mestrado) - Departamento de Engenharia Nuclear, UFPE, 1991.
- [9] HANS-GEORGE, Elias. Estrutura e propriedade. Vol. 1, Biblioteca IQ-UFBA. 1964.
- [10] CHARLESBY, A. Atomic radiation of polymer. Oxford : Pergamon Press, 1960.
- [11] ARAUJO, Elmo S. Degradação e estabilidade do policarbonato. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1993. Tese (Doutorado).