

3º Congresso Brasileiro de Polímeros,
Rio de Janeiro, 30 de outubro -
2 de novembro, 1995
V. 2, p. 1133-1136

IPEN / CNEN - SP
BIBLIOTECA
Produção Científica

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALÇÃO DE EMPRÉSTIMO

EFEITO DO AR NA RADIÓLISE DO POLICARBONATO

Mauro C. Terence, Elmo S. Araújo e Selma M. L. Guedes
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN-CNEN/SP
Cx. P. 11049, CEP. 05499-970, São Paulo/SP.
E-mail MTERENCE@NET.IPEN.BR

ABSTRACT

The formation and decay of radicals in the radiolysis of new type of polycarbonate ($G_{\text{scission}} = 0,73$) was investigated by electron spin resonance spectroscopy in the presence and the absence of air at room temperature. The air does not interfere in the formation of radicals because they are formed as consequence of direct interaction of radiation. But the air interferes in their decays. During the irradiation the air reacts with all isopropyl radicals and with 2/3 of phenoxy + phenyl radicals.

INTRODUÇÃO

O policarbonato (PC) é um polímero amorfo que contém anéis benzênicos e grupos carbonato na cadeia principal e grupos metila ligados a cadeia principal. Os anéis benzênicos dão alta estabilidade radiolítica ao PC porque descentralizam a energia absorvida das radiações ionizantes. Mas mesmo assim ocorre a cisão da cadeia principal quando o PC é esterilizado com raios gama, que transportam cerca de 1,25 MeV ($2,9 \times 10^{10}$ kcal/mol) [1].

Foi lançado recentemente no mercado nacional um novo tipo de policarbonato (PC II) fabricado por processo diferente do tipo antigo (PC I) [2]. O PC II contém aditivos em concentração muito menor, mas apresenta melhores propriedades e uma maior resistência radiolítica molecular. $G_{\text{cisão}}$ é o número de cisões da cadeia principal por 100 eV de energia absorvida. Para o PC I o $G_{\text{cisão}} = 16,7$ enquanto que para o PC II o $G_{\text{cisão}} = 0,73$ [3]. Isto é, a cada 400 eV de energia absorvida pelo PC I ocorrem cerca de 67 cisões na cadeia principal e cerca de 3 cisões no PC II. Esses policarbonatos são utilizados na fabricação de suprimentos médicos que podem ser esterilizados com radiação ionizante.

A radioesterilização comercial de artefatos médicos é feita à temperatura ambiente na presença de ar, e a radiação ionizante também pode favorecer a oxidação polimérica, conforme as espécies radiolíticas formadas. A interação da radiação ionizante com o ar produz ozônio que é um agente fortemente oxidante. Por isso investigou-se a formação e o decaimento dos radicais na radiólise do PC II na presença e na ausência de ar.

PARTE EXPERIMENTAL

O PC II que é um novo tipo de policarbonato, foi fabricado por processos que necessitam de uma quantidade bem menor de aditivos. O PC II estudado foi o de massa molecular média 22000 g/mol [2]. Foram preparadas duas amostras de PC II na forma de pó, em tubos de suprasil, contendo cada uma 0,5 g. Uma foi selada na presença de ar cuja pressão foi a atmosférica e a outra foi selada a uma pressão de 10^{-5} mmHg. Ambas foram irradiadas com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , cuja taxa de dose foi de 1,2 kGy/h, com uma dose de 100 kGy. Os espectros de RPE das amostras foram obtidos à temperatura ambiente, com um equipamento JES-ME-ESR, simultaneamente com o padrão Mn^{2+} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de RPE do PC II irradiado com 100 kGy na ausência de ar (Figura 1) é constituído por um singlete largo que quando o ganho do equipamento é aumentado de cerca de seis vezes observa-se dois picos distintos, correspondente ao radical fenil, em campo mais baixo, e ao fenóxi, em campo mais alto [4]. Esses radicais são formados como consequência da interação direta da radiação com o polímero com saída de CO e CO_2 [1]. Também a espectroscopia na região do infravermelho mostrou um decréscimo linear da banda na região de 1700 cm^{-1} com o aumento da dose [5].

Observa-se também na Figura 1a, que próximo aos sinais do padrão Mn^{2+} surgem linhas de baixa intensidade quando comparada com o sinal do singlete. Ampliando-se o ganho cerca de trinta vezes foi possível observar seis linhas das dez estimadas, com constante de acoplamento de $1,26 \times 10^{-3}\text{ T}$, que é associado a um

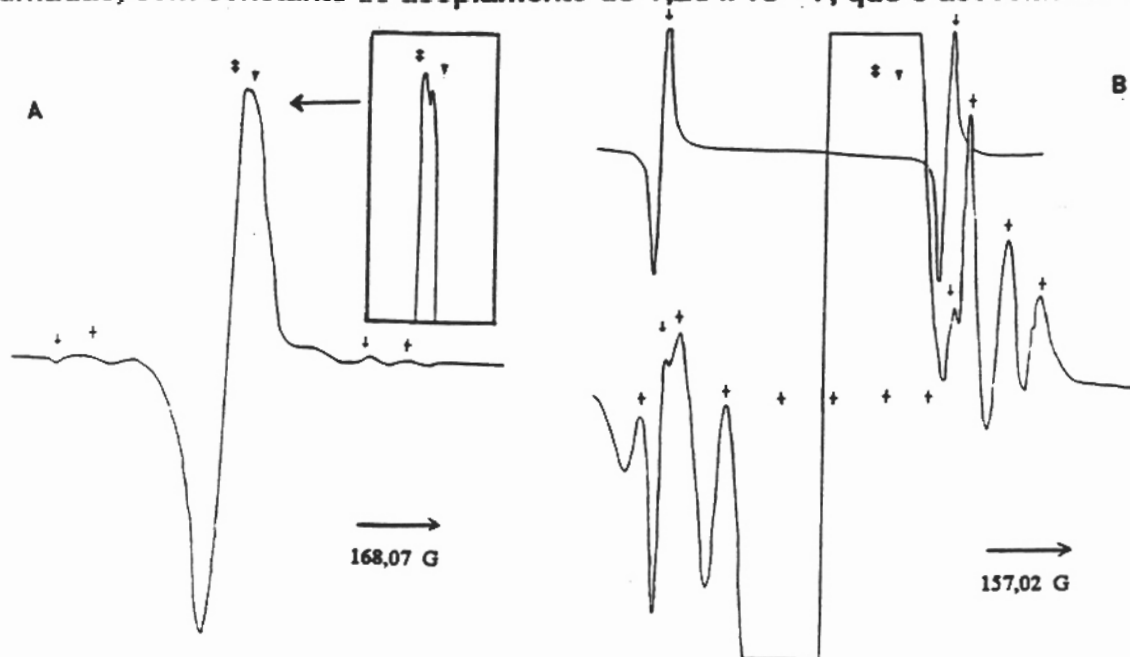


Figura 1 - Espectro RPE do PC II irradiado no vácuo com 100 kGy. a) ganho $1,8 \times 10^3$
b) ganho $5,0 \times 10^4$; radical isoprenil \uparrow , radical fenil \dagger , radical fenóxi ∇

radical alquil, como por exemplo o radical isopropil, $\sim\text{C}\cdot(\text{CH}_3)_2$ [1], formado também como consequência da interação direta da radiação, cindindo a molécula polimérica em outra posição, entre o propileno e o anel aromático. Pela intensidade das bandas dos radicais a predominância da cisão é no grupo carbonato.

A Figura 2 mostra o espectro RPE do PC II irradiado no ar com 100 kGy. Observa-se também um singlete com largura na meia altura ligeiramente menor que o da Figura 1a. Também a posição do singlete muda ligeiramente para campos mais altos. Uma outra característica observada é que a posição do singlete também muda ligeiramente para campos mais altos até cerca de 6 horas após o término da irradiação.

Esses fatos parecem indicar que o fenil reage com o oxigênio. Provavelmente o fenil é transformado em fenóxi. É interessante notar que não foi observado dois picos no singlete central e nem uma estrutura hiperfina. Embora o radical isopropil se forme durante a radiólise do PC II, não é observado por RPE porque reage facilmente com o oxigênio do ar.

A Figura 3 mostra a formação e o decaimento dos radicais observados por RPE. No vácuo se forma em maior quantidade o fenóxi e o fenil do que o isopropil. Na presença de ar se observa o isopropil e as espécies correspondentes ao singlete são observadas cerca de um terço das observadas no vácuo.

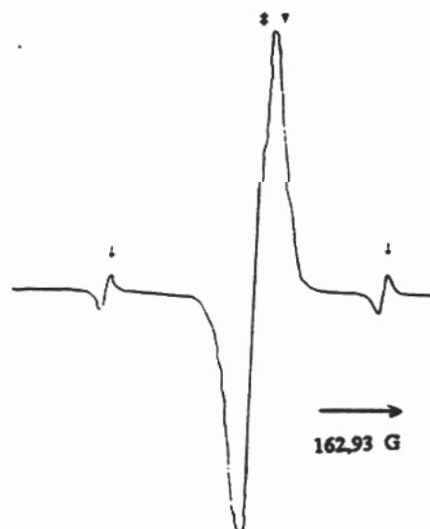


Figura 2 - Espectro RPE do PC II no ar com 100 kGy radical fenil †, radical fenóxi†, padrão Mn^{2+}

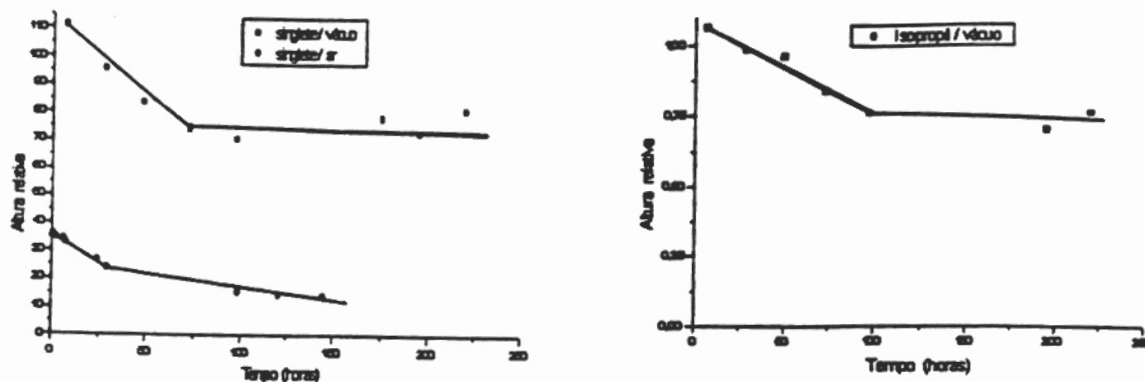


Figura 3 - Decaimento dos radicais

Isto mostra que o oxigênio reagiu com os radicais formados durante a irradiação.

É interessante notar que as espécies correspondentes ao singlete decaem com a mesma velocidade. No ar, decaem com a velocidade de 0,43/h até cerca de 40 horas após o término da irradiação. No vácuo decaem com 0,48/h até cerca de 70 horas após o término da irradiação. Após esses períodos as velocidades de decaimento são insignificantes. Isto sugere uma recombinação de radicais onde o oxigênio não participa ou todo o oxigênio foi consumido antes do término da irradiação, que durou cerca de 100 horas em sistema fechado.

A velocidade de decaimento do radical isopropil no vácuo é de 0,006/h. Cerca de 100 horas após o término da irradiação o decaimento é insignificante. No ar esse radical não é detectado por RPE, embora se forme.

CONCLUSÕES

O ar não interfere na formação dos radicais porque são formados na interação direta da radiação. Mas interfere no decaimento. Durante a irradiação reage com todo o isopropil formado e com dois terços dos fenóxi e frenil.

REFERÊNCIAS

- [1] HAMA Y., SHINOHARA K.; Electron Spin Resonance Studies of Polycarbonate Irradiated by γ -rays and ultraviolet light. *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, p. 651-53, 1970.
- [2] Informação pessoal do fabricante
- [3] TERENCE, M.C., ARAÚJO, E. S. e GUEDES, S.M.L., Molecular Radiolytic Degradation of National Polycarbonates, *Anais do VI Macromolecular Colloquium*, v. 1, p. 792 - 794, 1994.
- [4] ARAÚJO, E. S., *Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato*, São Paulo, 1993 (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP).
- [5] ARAÚJO, E. S. e GUEDES, S.M.L. *Degradação e estabilização à radiação gama do Policarbonato*, *Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear*, v.2, p.