



UNICAMP

## DEGRADAÇÃO DO POLICARBONATO INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA

Elmo Silvano de Araújo  
Selma Matheus Loureiro Guedes

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,  
IPEN-CNEN/SP, Cx.P. 11049, CEP 05499-970, São Paulo/SP.



cbecimat

O policarbonato (PC) DUROLON, nacional, amorfo, de peso molecular 22000 g/mol foi irradiado com raios gama e observado a ocorrência de cisões na cadeia principal, acarretando degradação com amarelamento do polímero. A equação deduzida para determinar o grau de cisões provocadas pela radiação é:  $10^6/Mv = 10^6/Mv' + 0,054 GR$ , onde  $G = 1,54$ . O DUROLON apresenta um comportamento semelhante ao MARLON, embora o grau de degradação radiolítica seja maior. Observou-se através de FT-IR, que as cisões ocorrem nos grupos carbonilas. O mecanismo de degradação do DUROLON, observado por RMN, envolve a recombinação dos radicais fenil e fenóxi.

### INTRODUÇÃO

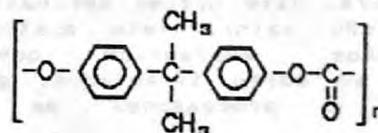
Os policarbonatos (PC) são polímeros amorfos sintetizados geralmente por reações de polimerização interfacial entre bisfenol A e fosgeno [1]. Devido as suas excelentes propriedades mecânicas e físicas, são empregados em várias aplicações industriais. O PC nacional, DUROLON, de peso molecular 22000 g/mol é utilizado especificamente na fabricação de suprimentos médicos, que podem ser esterilizados por radiação gama.

A esterilização de suprimentos médicos por radiação gama, é um processo comercial estabelecido desde a década de 60 [2] e, no Brasil começa a se tornar importante. A principal vantagem que esse processo oferece, sobre todos os outros, é que a esterilização por radiação (dose de esterilização = 25 kGy) é feita após o material ser embalado hermeticamente, impedindo a recontaminação. Além disso, o principal processo industrial expõe o material ao óxido de etileno, que é um gás tóxico, carcinogênico, com efeitos mutagênicos em organismos vivos, produzindo poluição ambiental.

Os principais efeitos da interação da radiação com polímeros são: a) cisão aleatória da cadeia principal, ocorrendo redução do peso molecular e produzindo cor caracterizando a degradação; b) reticulação, com formação de uma rede tridimensional; conseqüentemente ocorre aumento do peso molecular. O DUROLON, quando irradiado, sofre cisões na cadeia principal [3]. A degradação sem reticulação não é regra geral para todos os tipos de policarbonatos. Em geral, a degradação em polímeros produz fragilização e coloração do material; entretanto no DUROLON, ocorre somente a coloração [3,4]. O cálculo do valor  $G = 1,54$  (número de cisões da cadeia principal por 100 eV de energia absorvida), que indica o grau de degradação polimérica, foi realizado através da determinação do peso molecular médio viscosimétrico (Mv), usando uma equação deduzida por nós. A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), do DUROLON irradiado com doses diferentes, mostrou que as cisões da cadeia principal ocorrem nos grupos carbonatos. Os espectros RMN ( $^1H$ ) mostraram que dentre os mecanismos de degradação propostos pela literatura [5], apenas um é aceito para o DUROLON.

### MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero estudado é o PC DUROLON de peso molecular 22000 g/mol, utilizado na fabricação de suprimentos médicos. Apresenta a seguinte unidade estrutural:



Merco do PC

As amostras foram irradiadas, no ar à temperatura ambiente na faixa de dose de 0 a 650 kGy, com raios gama provenientes de uma fonte de Co-60 (taxa de dose = 2,5 kGy/h), tipo panorâmica, pertencente ao IPEN-CNEN/SP.

O Mv foi determinado através de medidas da viscosidade intrínseca do DUROLON, usando um viscosímetro Ubbelohde e cloreto de metileno como solvente. Os espectros FT-IR foram obtidos utilizando um equipamento FT-IR BOMEM, modelo MB-102, em um intervalo de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , usando a técnica de filme em janela de KBr. Os espectros RMN ( $^1H$ ) das amostras preparadas com clorofórmio deuterado foram obtidos com um espectrômetro VARIAN T-60 NMR, 60 MHz.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Efeitos da radiação nos policarbonatos

As duas reações que causam as maiores alterações nas propriedades dos polímeros são a cisão de ligações da cadeia principal (degradação) e as ligações químicas entre moléculas poliméricas (reticulação). Ambos os processos, degradação e reticulação, coexistem e a predominância de um deles sobre o outro depende, geralmente, da estrutura química do polímero e das condições de irradiação. Entretanto, a estrutura química de muitos polímeros é particularmente suscetível a apenas um dos processos.

A figura 1 mostra a variação da viscosidade intrínseca em função da dose de radiação gama, para vários tipos de policarbonatos irradiados sobre as mesmas condições ambientais.

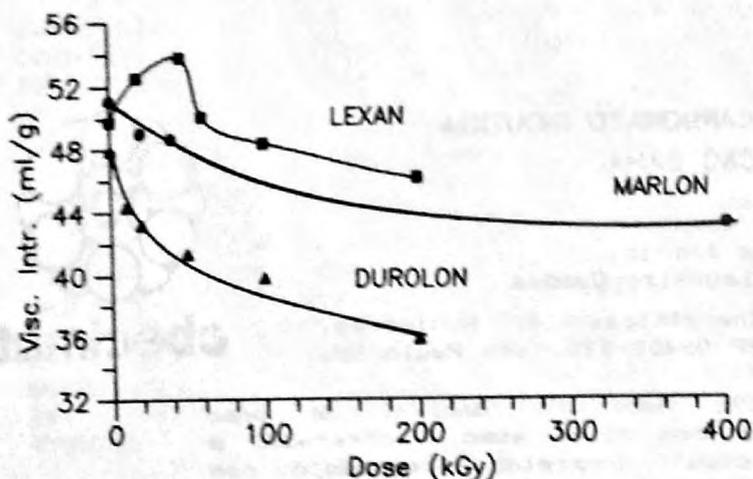


Fig. 1 - Viscosidade intrínseca vs dose de radiação para os policarbonatos: LEXAN; MARLON; DUROLON.

Observa-se, que a degradação sem reticulação não é uma regra geral para todos os tipos de policarbonatos. O LEXAN, PC produzido pela General Electric, quando irradiado com raios gama, predomina a reticulação em doses baixas e a degradação em doses altas. Os dois efeitos estão presentes. No entanto, a degradação é o efeito predominante no MARLON, da Mobay Chemical Corporation, e no DUROLON, da Policarbonatos do Brasil S/A. Este último apresenta um grau de degradação maior. Isto mostra que os policarbonatos, apresentam comportamento diferentes ao serem irradiados, porque são fabricados e processados em condições diferentes.

#### Cálculo do valor G

O efeito da radiação nos polímeros é expresso em função do número de eventos por 100 eV de energia absorvida pelo polímero. Em polímeros cujo efeito predominante é a degradação, o número de cisões na cadeia principal (G) é proporcional a dose de radiação absorvida e, é calculado através da relação (6):

$$G = 100 NA y/R \quad (1)$$

Onde NA é o número de Avogadro, R é a dose de radiação em elétrons volts (eV) absorvida em um mol de meros, e y é a densidade de cisões na cadeia principal.

A expressão acima foi simplificada por Charlesby [7], resultando em uma equação que relaciona o peso molecular médio numérico ( $M_n$ ), G e R. Entretanto, devido as dificuldades de se obter  $M_n$  experimentalmente, deduzimos uma expressão para o policarbonato, que relaciona  $M_v$ , G e R (em kGy). Onde  $M_v$  é facilmente obtido através da viscosidade intrínseca do polímero.

$$10^6/M_v = 10^6/M_v' + 0,054 G R \quad (2)$$

$M_v'$  e  $M_v$  são os pesos moleculares médios viscosimétricos antes e após a irradiação, respectivamente.

O valor G é determinado com facilidade através da declividade da reta  $10^6/M_v$  vs R. Para o DUROLON foi encontrado  $G = 1,54$ .

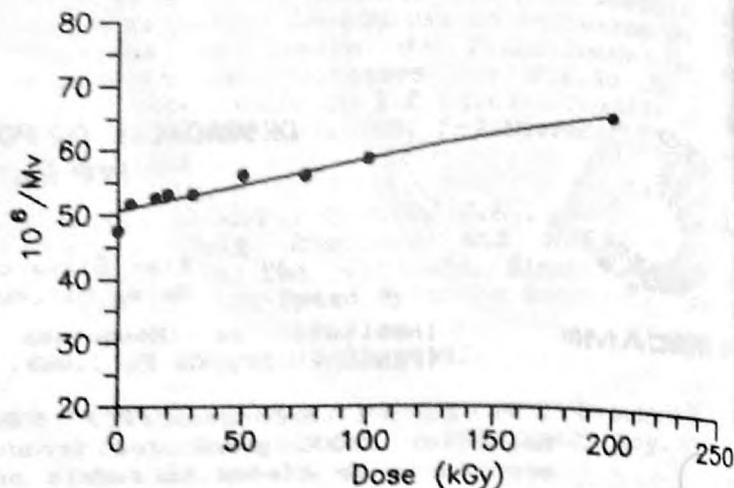


Fig. 2 - Peso molecular viscosimétrico em função da dose de radiação gama.

#### FT-IR

A figura 4 mostra os espectros do DUROLON irradiado e não irradiado. As bandas intensas de absorção decrescem no DUROLON irradiado, principalmente as correspondentes aos grupos carbonilas C=O ( $1771,70 \text{ cm}^{-1}$ ). Este decréscimo pode ser atribuído ao desaparecimento desses grupos provocado pela radiação.

A figura 3 mostra o índice de carbonila em função da dose de radiação, quando o DUROLON é irradiado com várias doses. O índice de carbonila foi determinado através da razão  $A_{1771}/A_{750}/1000$ , onde  $A_{750}/1000$  são as bandas de absorção correspondentes aos anéis aromáticos que não se alteram depois de irradiados.  $A_{1771}$  é a banda C=O do grupo carbonila. Portanto, as cisões na cadeia principal do polímero irradiado ocorrem nos grupos carbonilas. Este resultado concorda com outros autores, que aplicaram outros métodos espectroscópicos [5].

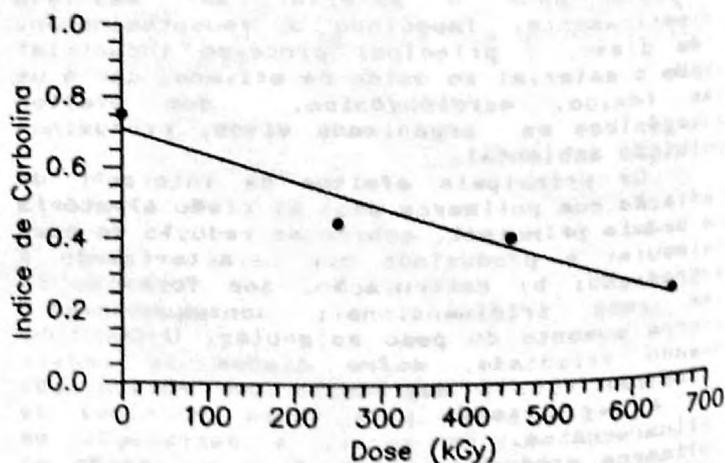


Fig. 3 - Índice de carbonila vs dose de radiação gama.

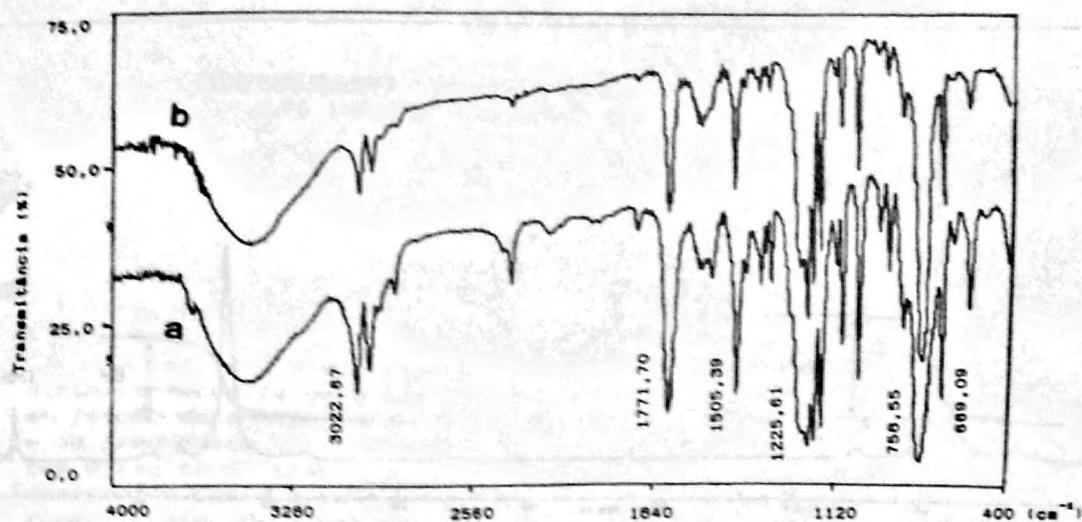


Fig.4 - Espectros do DUROLON:  
a) não irradiado; b) irradiado(250 kGy)

#### RMN ( $^1\text{H}$ )

Os espectros RMN, apresentados nas figuras 5 e 6, mostram que as posições dos picos em  $\delta$  1,67 (grupos metilas) e  $\delta$  7,13 (anéis aromáticos) não se alteram quando o DUROLON é irradiado com uma dose de 250 kGy. Além disso, grupos AroH não são observados. Portanto, a recombinação entre os radicais poliméricos, formados pela radiólise do PC, ocorrem de acordo com a reação (4), embora a literatura [5] sugere também a reação (5).

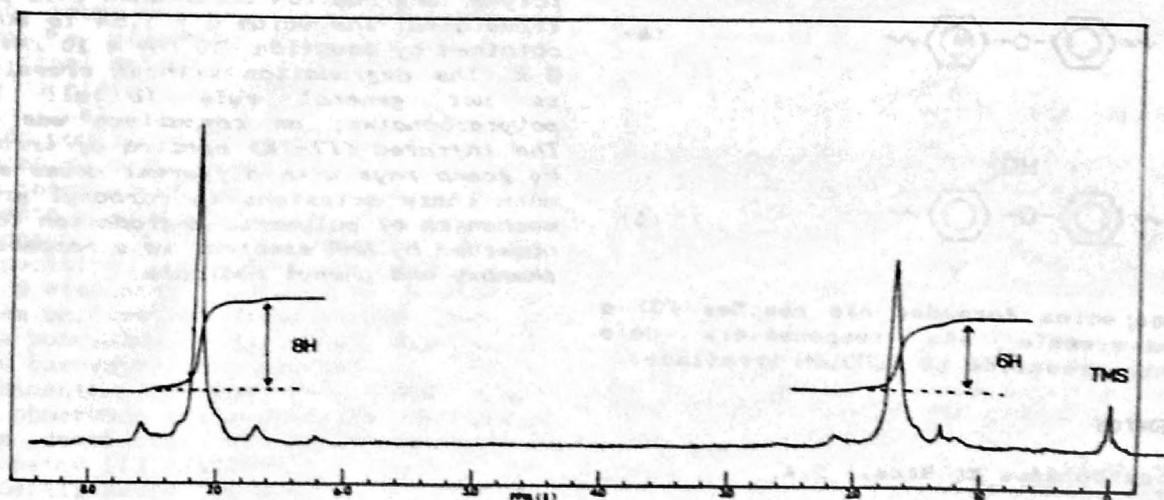


Fig.5 - Espectro RMN ( $^1\text{H}$ ) do DUROLON não irradiado.

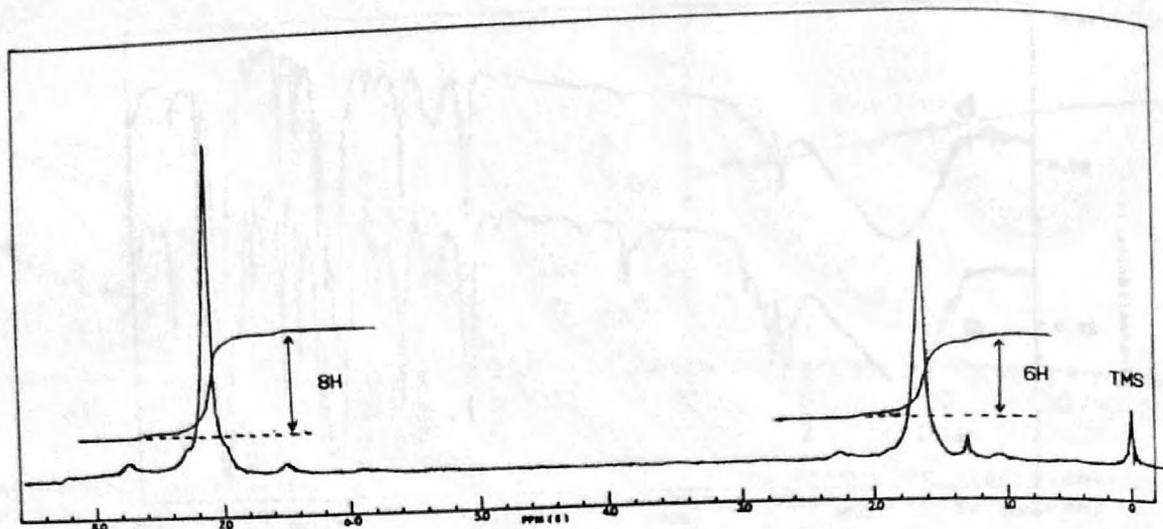
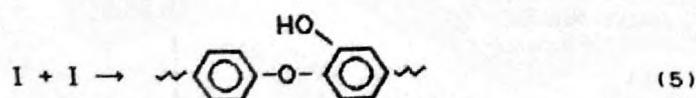
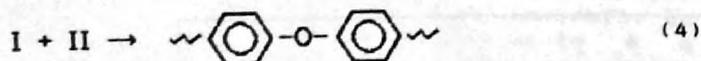
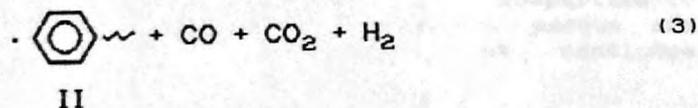
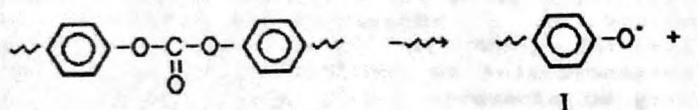


Fig.6 - Espectro RMN ( $^1\text{H}$ ) do DUROLON irradiado (250 kGy).

Mecanismo de degradação do policarbonato



As espécies formadas nas reações (3) e (4) provavelmente são responsáveis pelo amarelamento produzido no DUROLON irradiado.

**AGRADECIMENTOS**

CNPq, Policarbonatos do Brasil S.A.

**REFERÊNCIAS**

- [1] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE ENGINEERING, Wiley Interscience, 2<sup>a</sup> Ed., New York, V. 11, pp. 648-718, 1988.
- [2] LANDFIELD, H., *Radiat. Phys. Chem.*, V.15, pp. 34-35, 1980.
- [3] ARAUJO, E. S., "Estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e ópticas dos policarbonatos", Recife (DEN/UFPE), 1991, (Mestrado).
- [4] ARAUJO, E.S. et al., 9<sup>o</sup> CBECIMAT, Águas de São Pedro, dez/1990, Anais, V. 1, pp. 46-49.

[5] HAMA, Y. and SHINOHARA, X., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, V. 8, pp. 651-663, 1970.

[6] DOLE, M., "The radiation chemistry of macromolecules", Academic Press, New York, V. 1, 1972.

[7] CHARLESBY, A., *Radiat. Phys. Chem.*, V. 18, n<sup>o</sup> 1-2, pp. 59-66, 1981.

**SUMMARY**

Polycarbonate (PC) DUROLON, amorphous, of molecular weight 22000 g/mol is used in medical supplies and may be sterilized by gamma radiation. The main chain scission and polymer degradation occur when this polymer is irradiated. The value  $G = 1.54$  to DUROLON was obtained by equation:  $10^6/Mv = 10^6/Mv' + 0.054$  G R. The degradation without crosslinking it is not general rule to all types of polycarbonates; an comparison was realized. The infrared (FT-IR) spectra of irradiated PC by gamma rays with different doses showed the main chain scissions in carbonyl groups. The mechanism of polymeric degradation to DUROLON, observed by NMR spectra, is a recombination of phenoxy and phenyl radicals.