

ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO: ADITIVOS COMERCIAIS



ELMO S. ARAÚJO, MAURO C. TERENCE e SELMA M. L. GUEDES

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

A esterilização de produtos médicos por radiação gama é, o método padrão adotado internacionalmente desde a década de 60, devido a sua alta eficiência e, no Brasil, recentemente vem se tornando importante. O policarbonato (PC) DURELON, nacional, é empregado na fabricação de suprimentos médicos. Quando o DURELON é irradiado sofre cisões na cadeia principal acarretando à degradação do polímero. A estabilização radiolítica do DURELON é conseguida através da mistura de dois aditivos: um desativador de estados excitados (quencher) e um capturador de radicais (radical scavenger). Observou-se o efeito sinérgico na mistura dos aditivos, a qual confere uma proteção ao polímero de 98%, reduzindo a quebra na cadeia principal, provocada pela radiação, de um valor G (cisões) de 16,7 para 0,4. A alteração ótica (amarelamento), observada por transmitância, também é reduzida de 24% para apenas 2% no DURELON radioestabilizado.

Palavras-chave

POLICARBONATO, RADIAÇÃO GAMA, ESTERILIZAÇÃO, ESTABILIZAÇÃO, ADITIVOS

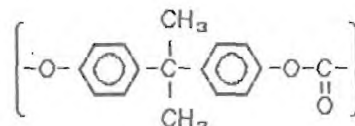
INTRODUÇÃO

O policarbonato (PC) DURELON, nacional, amorfo, produzido por reações de bisfenol A com fosgênio, por reações de polimerização interfacial [1], é empregado na fabricação de produtos médicos que podem ser esterilizados por radiação gama (dose = 25 kGy [2]). Esta técnica no Brasil, recentemente, vem se tornando importante, pois já é estabelecida internacionalmente como a melhor, desde os anos 60. O PC quando é irradiado sofre cisões na cadeia principal produzindo degradação molecular tendo como principais consequências a diminuição do peso molecular e o amarelamento do polímero [3]. Por esta razão, estudou-se a possibilidade de estabilizar o DURELON, à radiação gama, utilizando aditivos comerciais usados na estabilização foto e termo-oxidativa de polímeros. Entre os vários aditivos testados apenas dois mostraram eficiência à proteção radiolítica: um desativador de estados excitados (quencher) e um capturador de radicais (radical scavenger). Foi calculado os fatores de proteção e degradação radiolítica do polímero na ausência e presença dos aditivos, utilizando o método viscosimétrico. Quando os dois aditivos são misturados na concentração ótima (1% de peso total), observou-se a ocorrência de efeito sinérgico, sendo esta mistura a melhor composição à proteção radiolítica do DURELON irradiado na faixa de dose de esterilização. Além disso, a mistura estabilizante permite a esterilização do material mais de uma vez. As medidas de transmitância do DURELON radioestabilizado mostrou também a eficiência da mistura sinérgica.

METODOLOGIA

O policarbonato (PC) estudado foi o

poli(carbonato de bisfenol-A), DURELON, série IR-2200 ($\bar{M}_v \cong 17000$ g/mol) usado em aplicações médicas, que apresenta a seguinte unidade estrutural:



Filmes de policarbonatos com espessuras de aproximadamente 0,2 mm foram preparados, com e sem aditivos, a partir de soluções de concentração 60 g/L em cloreto de metileno purificado. Os filmes foram irradiados com raios- γ provenientes de uma fonte de ^{60}Co , tipo panorâmica, com taxa de dose de 2,5 kGy/h. Inicialmente foi calculada a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do DURELON em uma solução de cloreto de metileno (concentração = 6 g/L), usando um viscosímetro tipo Ubbelohde. O peso molecular médio viscosimétrico (\bar{M}_v) foi determinado da relação $[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} \bar{M}_v^{0,83}$ deduzida por Schnell [4]. Os fatores de proteção e degradação radiolítica do DURELON foram determinados a partir das curvas $10^6/\bar{M}_v$ vs R (dose). A análise de transmitância luminosa foi realizada utilizando um espectrofotômetro HITACH modelo 100-40, em $\lambda = 555$ nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Grau de degradação

A interação da radiação ionizante com sistemas poliméricos, causa cisões na cadeia principal proporcionalmente a energia absorvida. Na radiólise do PC, em particular,

as cisões ocorrem preferencialmente nos grupos carbonilas [5], essas cisões reduzem o peso molecular inicial M_v' para M_v pela absorção de uma dose R (em kGy), obedecendo a seguinte equação:

$$10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}_v' + 0,054 G R \quad (1)$$

O valor G é o número de cisões na cadeia principal produzidas por 100 eV de energia absorvida. A relação (1) é linear e fornece o grau de degradação molecular, G, através da declividade da reta.

Concentração Ótima

Realizou-se, testes com vários estabilizantes UV e antioxidantes comerciais, nacionais, usados na estabilização foto e termo-oxidativa de materiais poliméricos. No entanto, apenas dois aditivos, A e B, de ação protetora diferente, mostraram eficiência à proteção radiolítica do DURELON.

Estudou-se a eficiência dos aditivos A e B em várias concentrações. Com a finalidade de determinar a concentração ótima que confere a máxima proteção radiolítica ao DURELON. Esta concentração foi encontrada ser de 1% do peso total.

Os aditivos A e B conferem proteção molecular à radiação gama através, respectivamente, da absorção de energia de excitação, que provoca a quebra na molécula, e da captura de radicais formados pela radiólise do polímero. Esses aditivos foram estudados individualmente no DURELON e misturados, a fim de se observar possíveis efeitos sinérgicos.

A Figura 1 mostra a variação do recíproco do peso molecular médio viscosimétrico, $10^6/\bar{M}_v$, em função da dose de radiação R, para o DURELON na ausência (Controle) e na presença dos aditivos A, B, e AB, em concentração de 1% do peso total.

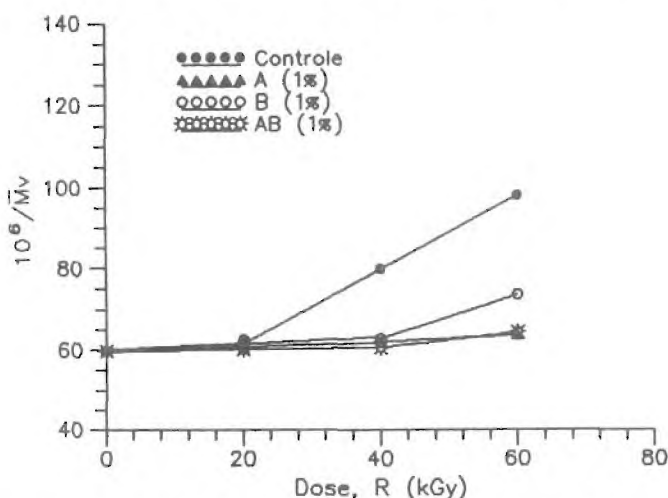


Figura 1. Aditivos: efeito de radioproteção.

A Tabela 1, fornece os parâmetros da regressão linear dos dados. A reta de regressão $y = mR + c$, foi calculada pelo método dos mínimos quadrados. Onde y e R representam os parâmetros estimadores de $10^6/\bar{M}_v$ e da dose de radiação, respectivamente. Esta reta é utilizada para determinar o valor

G e estimar a proteção molecular promovida pelos aditivos, quando o DURELON é irradiado.

Tabela 1. Parâmetros da regressão linear de $10^6/\bar{M}_v$ vs R. Aditivos a 1%.

y ($10^6/\bar{M}_v$)	m	c	r	região (kGy)
Controle	0,90	44,00	0,99994	20 - 60
A	0,07	59,40	0,98357	0 - 60
B	0,08	60,08	0,92498	0 - 40
AB	0,02	59,70	0,99998	0 - 40

Observa-se, pela Tabela 1, que os coeficientes de correlação linear de Pearson, r, das retas de regressão mostram forte correlação linear entre os dados $10^6/\bar{M}_v$ e R, com valores acima de 90%, evidenciando a grande utilidade do traçado da reta de regressão como melhor curva de ajuste dos pontos.

Fatores de Proteção e Degradação

A partir dos parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 1, determinou-se o Grau de Proteção, P, o fator Captura de Energia, CE, e o grau de degradação G, para o DURELON na ausência (Controle) e na presença dos aditivos A, B, e AB. Esses fatores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Efeito de aditivos na degradação do DURELON. Aditivos a 1%.

Aditivos	P (%)	CE	G
Controle	-	-	16,7
A	92	92,1	1,3
B	91	91,1	1,5
AB	98	98,0	0,4

Os fatores de proteção P e CE, representam a redução de cisões na cadeia promovida pelo aditivo radioprotetor incorporado ao polímero; correspondendo, portanto, à proporção da perda de energia devido a presença do aditivo no polímero, e a proporção de energia capturada pelo aditivo dividida pela concentração, respectivamente.

$$P = \frac{G_c - G_A}{G_c} \quad (2)$$

$$CE = \{1 - (1 - P) \times (1 - [Ad])\} / [Ad] \quad (3)$$

onde G_c e G_A são respectivamente os valores G (cisões) para o DURELON controle e DURELON com aditivos radioprotetores. A concentração do aditivo é representada por [Ad].

Os graus de degradação (valor G), foram calculados pelas declividades das retas ($m = 0,054 G$), e os fatores de proteção P e CE foram determinados usando as equações (2) e (3).

O aditivo A confere uma proteção de 92% ao DURELON, quando irradiado na faixa de dose 0 - 60 kGy, reduzindo a degradação polimérica de 16,7 para 1,3, enquanto que o aditivo B protege o polímero em 91% (0 - 40 kGy) (Tabela 2). Portanto, o aditivo A é ligeiramente mais efetivo do que o aditivo B na região de esterilização (20 - 40 kGy).

Sinergismo

Ação cooperativa, protetora, estabilizante da mistura de dois ou mais compostos tais que o efeito total é maior do que a soma dos dois efeitos independentes é chamado de sinergismo. Este fenômeno é de grande importância no estudo da estabilidade de materiais poliméricos [6].

Por outro lado, sinergismo é também definido como um fenômeno em que a ação protetora de uma mistura é maior do que a ação do componente mais efetivo tomado na concentração igual à da mistura. Esta definição foi proposta por Neiman [7], é universal e independente do regime em que ocorrem os processos (estacionário ou não estacionário) e das alterações do regime.

Comparando os valores dos graus de proteção da mistura AB com a proteção conferida pelo aditivo A (P = 92%); observa-se a ocorrência de sinergismo na mistura AB, pois esta promove uma proteção ao DUROLON de 98% (Tabela 2). Além disso, o número de cisões na cadeia principal, reduz de 16,7 para 0,4.

Em princípio, um estabilizador radiolítico ideal deve satisfazer uma condição básica: deve ser ambos um capturador de radicais altamente eficiente e um desativador de estados excitados. Esta condição foi observada na eficiência da mistura sinérgica AB.

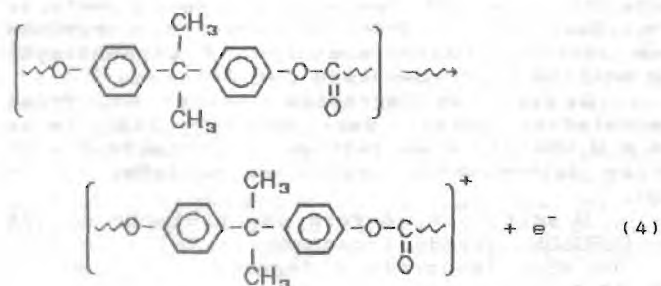
O sinergismo, provavelmente, ocorre segundo um mecanismo de desativação de estados excitados do aditivo B pelo aditivo A, tornando o aditivo B mais eficiente quando na presença do componente A; uma vez que a mistura AB foi preparada com o componente A em um percentual maior. Portanto, as cisões na cadeia principal que levam a degradação do polímero são produzidas, principalmente, por reações envolvendo moléculas excitadas.

Mecanismo de estabilização

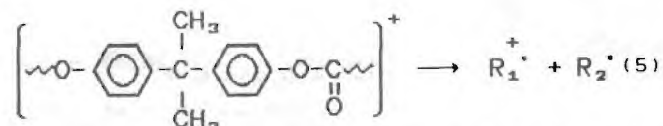
A estabilidade radiolítica do DUROLON é atingida basicamente por dois processos: (1) desativação de espécies excitadas, e (2) captura ou bloqueio de radicais. A combinação de aditivos estabilizantes que apresentam essas duas características, mostra bastante eficiência na proteção à radiação ionizante, conforme demonstrado na seção anterior.

Reações elementares da degradação do PC

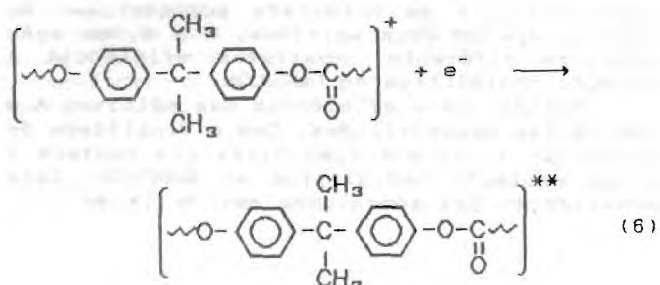
A degradação do PC pela radiação gama é iniciada, preferencialmente, pela ionização de moléculas poliméricas que se encontram no caminho da radiação:



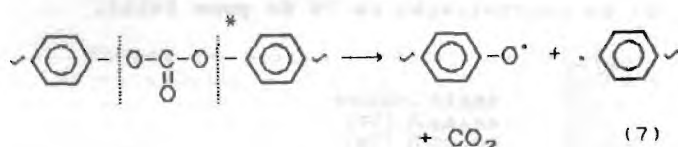
A ionização produz deficiência no número de elétrons ligantes, levando a quebra das ligações,



Como consequência da ionização pela ação direta da radiação (equação (4)), elétrons primários altamente energéticos são produzidos. Esses, por sua vez, podem causar ionização e excitação molecular até serem termalizados. Quando elétrons termalizados são capturados por um campo coulombiano de íons poliméricos, ocorre neutralização da carga, produzindo molécula altamente excitadas:



A energia de excitação pode ser rapidamente relaxada para níveis de excitação mais baixos, e migrar para alguma ligação particular do polímero, resultando em uma cisão homolítica. No policarbonato, essas cisões ocorrem preferencialmente nos grupos carbonilas, como predice Hama e Shinohara [5].



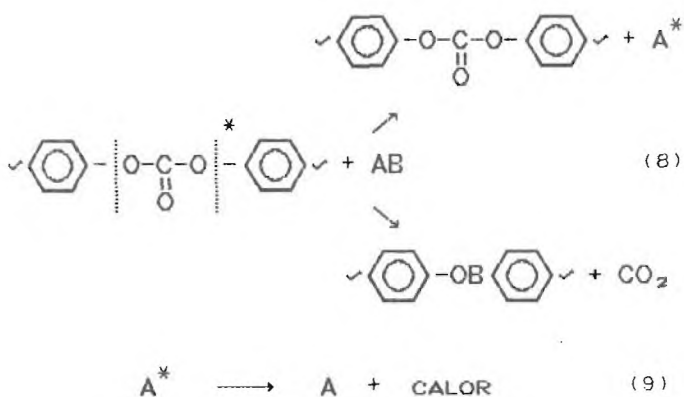
Parte dos radicais formados no processo se recombinam, por um mecanismo fenóxi-fenil, e outra parte permanece estável na matriz polimérica.

Princípios de estabilização radiolítica

Quando o polímero é aditivado, pode ocorrer transferência de energia de excitação das moléculas poliméricas para os aditivos, evitando cisões na cadeia principal do polímero. A eficiência da transferência de energia intermolecular depende do comprimento da cadeia polimérica, sendo menor em cadeias curtas do que em longas, devido a baixa probabilidade desta transferência [8].

Como foi demonstrado, a estabilidade do DUROLON é alcançada através da mistura de um desativador de estados excitados e um capturador de radicais.

A energia de excitação migra ao longo da cadeia ficando sitiada nos grupos carbonilas. Os aditivos desativadores de estados excitados, localizados na vizinhança desses grupos, reduzem a probabilidade de formação de radicais. Entretanto, como esses aditivos não são totalmente eficientes, os radicais residuais formados no processo e que se encontram estáveis na matriz, podem ser capturados por um aditivo capturador de radicais, que promove a união entre eles tornando insignificante a alteração no peso molecular do polímero. Portanto, a reação (7) para o DUROLON na presença da mistura sinérgica AB (1%) torna-se:



O aditivo A, da mistura sinérgica AB, absorve a energia de excitação da molécula, transformando esta energia em calor.

Transmitância luminosa

A Figura 2 apresenta a variação da transmitância luminosa em função da dose de radiação para o DUROLON Controle e DUROLON AB. A transmitância é definida como sendo a razão entre a energia transmitida e a incidente de uma fonte de luz que atravessa a amostra. Desta forma, em polímeros transparentes, como o PC, esta técnica permite observar o escurecimento (amarelamento) provocado pela radiação devido aos fenômenos da interação da radiação com o polímero.

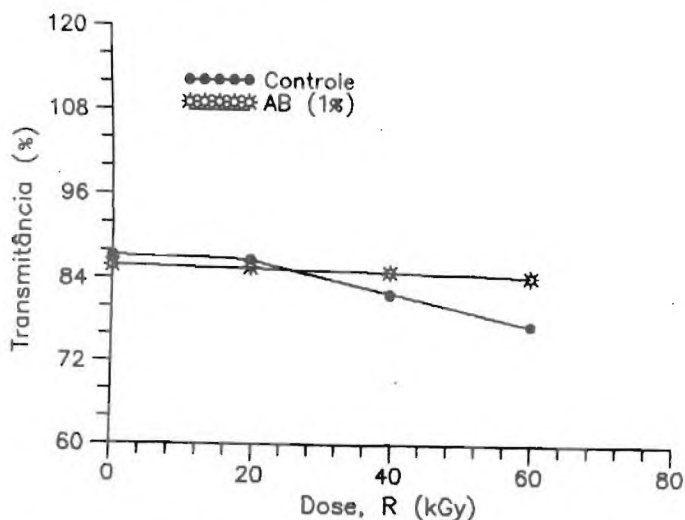


Figura 2. Efeito da radiação gama na Transmitância do DUROLON: Controle e AB (1%).

Observa-se pela Figura 2 que até 20 kGy o DUROLON não sofre alteração significativa. Acima desta dose é nítido o decréscimo da transmitância no DUROLON Controle. Por outro lado, o DUROLON radioestabilizado com aditivo AB (1%) demonstra uma ótima estabilidade à radiação, uma vez que a transmitância é praticamente constante na região de dose de esterilização. A Tabela 3 mostra a análise de regressão linear dos dados.

Tabela 3 Parâmetros da regressão linear da Transmitância do DUROLON Controle e AB em função da dose.

y(Transm)	m	c	r	Região (kGy)
Controle	-0,24	91,40	-0,99932	20 - 60
AB	-0,02	85,96	-0,96562	0 - 60

A reta de regressão $y = mR + c$ representa a melhor curva de ajuste dos pontos experimentais. O coeficiente de correlação linear, nos dois casos, indicam forte correlação linear entre os dados de transmitância e da dose de radiação gama com valores acima de 90%.

Em analogia, a degradação molecular determinada a partir da declividade da reta (equação (1)), utiliza-se as declividades das retas, m, (Tabela 3), assumindo-as como alterações ótica do polímero consequente da irradiação. Pois, quanto maior a inclinação da transmitância maior a alteração ótica (amarelamento) sofrida pelo material polimérico. Portanto, a alteração ótica do DUROLON Controle é igual a 24% e do DUROLON AB (radioestabilizado) é de apenas 2% correspondendo a uma proteção ótica de 92%.

CONCLUSÕES

Dentre os aditivos comerciais nacionais, produzidos para estabilização à foto e termo oxidação de materiais poliméricos, apenas dois mostraram eficiência à proteção radiolítica do DUROLON: um desativador de estados excitados e um capturador de radicais. A concentração ótima de ambos os aditivos incorporados independentemente no polímero, que oferece a melhor proteção, foi de 1% do peso total. Os dois aditivos, A (desativador) e B (capturador), quando misturados na concentração total de 1% produzem efeito sinérgico no sistema polimérico. A proteção radiolítica é de 98%, reduzindo a quebra da cadeia principal de 16,7 para 0,4. O aditivo A é mais efetivo do que o aditivo B, na região de 0 a 60 kGy, sugerindo que as cisões na cadeia principal, provocadas pela radiação gama, são produzidas principalmente por mecanismo de transferência de energia de excitação molecular. O sinergismo ocorre segundo um mecanismo de desativação de estados excitados do aditivo B promovido pelo aditivo A, ou seja, o aditivo A protege o aditivo B tornando-o mais eficiente à proteção radiolítica. A alteração ótica (amarelamento) é reduzida de 24% para 2% no DUROLON AB correspondendo a uma proteção ótica de 92%.

REFERÊNCIAS

- [1] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, 2^a ed., New York, 11, pp. 648-718, (1988).
- [2] MASEFIELD, J.; DIETZ, G. R.; OWENS, W. M. - Radiat. Phys. Chem., 15, pp. 91-97, (1980).
- [3] ARAÚJO, E. S. - "Estudo dos Efeitos da Radiação Gama nas Propriedades Mecânicas e Ópticas dos Policarbonatos", 67, Recife, (1991), (Dissertação de Mestrado).
- [4] SCHNELL, H. - Angewandte Chemie, 68, pp. 633-640, (1956).
- [5] HAMA, Y.; SHINOHARA, X. - J. Polym. Sci., A-1, 8, pp. 651-663, (1970).
- [6] EMANUEL, N. M.; BUCHACHENKO, A. L. - "Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization", Cap.10, VNU Science Press, Utrecht, (1987).
- [7] NEIMAN, M. B. (ed.) - Ageing and Stabilization of Polymers, Nauka, Moscow, (1964).
- [8] JELLINEK, H. H. G. (ed.) - "Degradation and Stabilization of Polymers", Cap.8, 1, New York, (1983).

SUMMARY

The sterilization of medical supply by gamma radiation is the international standard method due the high efficiency. The national polycarbonate (PC), DUROLON, is employed in medical applications. When DUROLON is irradiated occur scissions in main chain producing polymeric degradation. The radiolytic stabilization of DUROLON is achieved by mixture of two additives: a quencher and a radical scavenger. It was observed synergistic effect in additive mixture, that confers protection at polymer of 93% and reduces the scissions in main chain of value G of 16.7 to 0.4. The optic change (yellowness), observed by transmittance, too reduces of 23.5% to only 2% on radiostabilized DUROLON.