



## RADIÓLISE DO POLICARBONATO: FORMAÇÃO DE RADICAIS

ELMO S. ARAUJO, SELMA M. L. GUEDES, ADELINA MIRANDA  
e VALDIR SCIANI.

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

### SUMÁRIO

O policarbonato (PC) DUROLON, nacional, amorfo, é utilizado na fabricação de produtos médicos esterilizáveis por radiação gama. A interação desta radiação com o DUROLON provoca cisões na cadeia principal gerando radicais poliméricos do tipo fenóxi e fenil, observados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Parte desses radicais permanecem estáveis na matriz polimérica e absorvem luz na região visível, causando o amarelamento do polímero. Foi investigado a influência dos aditivos, presentes na formulação do PC, no decaimento dos radicais. Espectros RPE de amostras irradiadas simultaneamente nas mesmas condições, em dois ambientes: vácuo ( $10^{-5}$  mmHg) e ar, mostraram que o oxigênio, presente no ar, não promove a formação de radicais peróxidos quando o policarbonato é irradiado, ao contrário do polipropileno.

### Palavras-chave

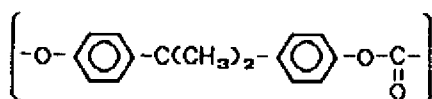
RADIAÇÃO GAMA, RADIÓLISE, POLICARBONATO, DEGRADAÇÃO, RADICAIS

### INTRODUÇÃO

O policarbonato (PC) DUROLON, nacional, amorfo, produzido geralmente por reações de policondensação do bisfenol A com fosgênio [1] é utilizado na fabricação de suprimentos médicos que podem ser esterilizados com radiação gama com uma dose de 25 kGy [2]. Quando o PC é irradiado ocorre cisões na cadeia principal formando radicais poliméricos do tipo fenil e fenóxi que podem levar a degradação do material polimérico. Parte desses radicais se recombinam imediatamente após formados. Outra parte permanece estável na matriz polimérica decaindo lentamente a temperatura ambiente. Estes decaimentos foram estudados usando as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e transmitância luminosa. E investigado também a influência dos aditivos incorporados ao PC, necessários ao processamento e armazenamento. Um estudo comparativo do decaimento dos radicais: no vácuo ( $10^{-5}$  mmHg) e no ar, demonstra que quando o DUROLON é irradiado na presença de oxigênio (ar), ao contrário do polipropileno [3], não ocorre formação de radicais peróxidos.

### METODOLOGIA

O polímero em estudo é o PC DUROLON série IR-2200 ( $M_v \approx 17000$  g/mol), fabricado pela POLICARBONATOS DO BRASIL S/A., utilizado em aplicações médicas, de estrutura:



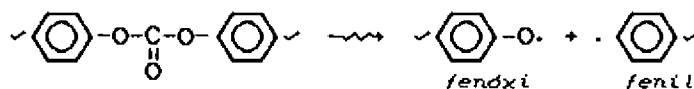
As amostras foram irradiadas com raios- $\gamma$ , em doses de 100 kGy, provenientes de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  tipo panorâmica, taxa de dose igual a 2,5 kGy/h. Todas as irradiações foram feitas a temperatura ambiente.

Os espectros RPE das amostras foram registrados, a temperatura ambiente, por um equipamento JES-ME ESR. As análises de transmitância luminosa das amostras foram realizadas usando um espectrofotômetro HITACH modelo 100-40, em  $\lambda = 555$  nm.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### Mecanismo da radiólise do PC

O principal efeito da interação da radiação gama com o PC é a ocorrência de cisões na cadeia principal, preferencialmente nos grupos carbonilas (4,5), formando radicais fenóxi e fenil.



(1)

Parte desses radicais, no DUROLON, se recombinam imediatamente após formados segundo o mecanismo de recombinação geminada fenóxi-fenil, e outra parte permanece estável na matriz polimérica decaindo lentamente a temperatura ambiente.

#### Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Figura 1 mostra o espectro RPE do policarbonato irradiado com uma dose de 100 kGy no ar a temperatura ambiente, nas

seguintes condições: campo magnético  $3345 \times 10^{-4}$  T com varredura  $\pm 100 \times 10^{-4}$  T, microondas 9,3GHz, potência 0,1 mW, ganho  $2,5 \times 100$ , resposta 0,3 s, e modo de largura  $0,5 \times 10^{-4}$  T. As espécies paramagnéticas observadas foram identificadas como sendo radicais poliméricos fenóxi e fenil, que são singletes g de 2,0029 e 2,0044, respectivamente. Esses fatores foram calculados em relação ao padrão manganês  $g_1 = 1,981$ , através da equação (2) [6].

$$g = g_1 (1 + \Delta H/H_1) \quad (2)$$

onde  $\Delta H$  é a distância em Tesla entre o quarto pico do padrão manganês e o pico em estudo. Por outro lado,  $H_1$  é o campo aplicado na condição ressonante da amostra.

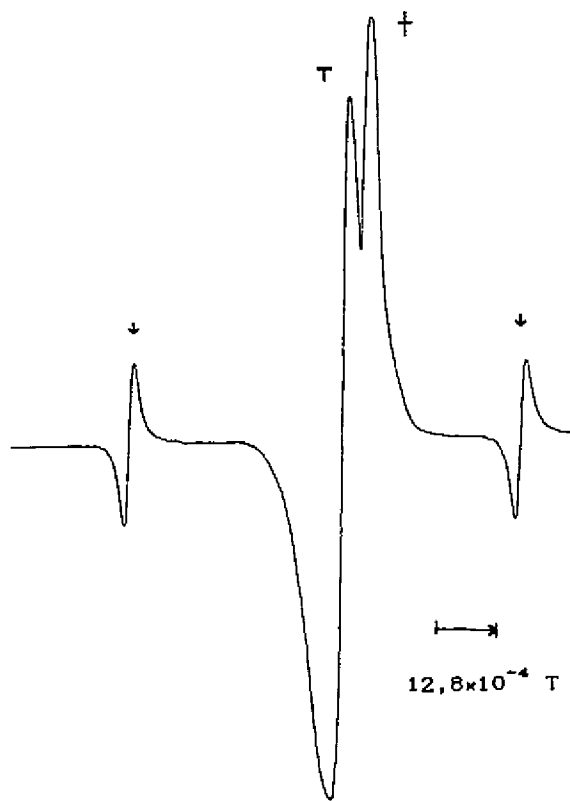


Figura 1. Espectro RPE do DUROLON irradiado com 100 kGy no ar a temperatura ambiente. † radical fenóxi, † radical fenil, † padrão  $Mn^{2+}$ .

#### Influência dos aditivos de processamento

A Figura 2 mostra o rendimento relativo dos radicais fenóxi e fenil em função do tempo, para o PC DUROLON na ausência de aditivos (puro).

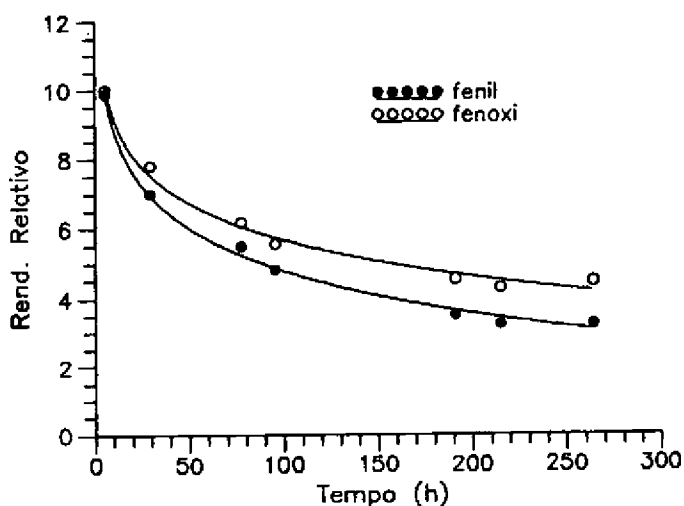


Figura 2. Rendimento relativo vs Tempo, para o DUROLON puro irradiado com 100 kGy no ar a temperatura ambiente.

A Tabela 1 mostra as velocidades de decaimentos ( $V_d$ ) dos radicais fenóxi e fenil, formados na radiólise do PC DUROLON puro, em duas regiões de decaimentos diferentes.

Tabela 1. Velocidade de decaimento ( $V_d$ ) dos radicais fenóxi e fenil. PC puro.

Radical	$V_d$	Região (h)
Fenil	-0,1	5 - 30
Fenóxi	-0,1	
Fenil	-0,001	100 - 260
Fenóxi	-0,001	

As velocidades de decaimentos dos radicais nas duas regiões são iguais, sugerindo recombinação geminada fenóxi-fenil durante toda região de estudo sem interferência do oxigênio presente no ar.

A Figura 3 mostra o rendimento relativo dos radicais fenóxi e fenil formados na radiólise do PC aditivado com estabilizantes de processamento. As velocidades de decaimento, em duas regiões, são apresentadas na Tabela 2.

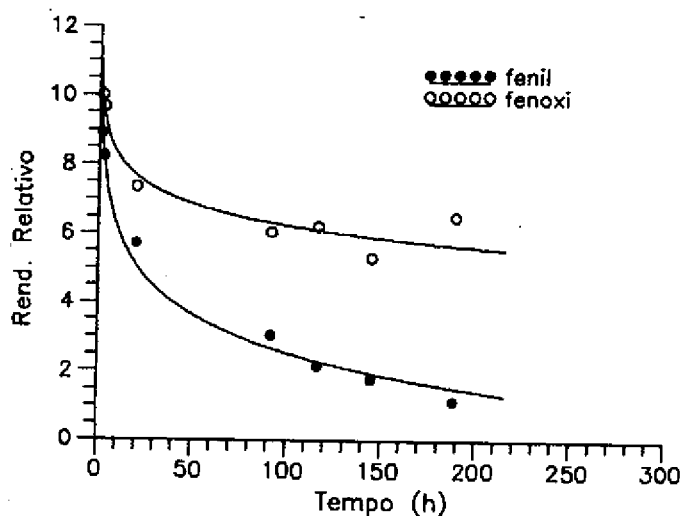


Figura 3. Rendimento relativo vs Tempo. DUROLON aditivado irradiado com 100 kGy no ar a temperatura ambiente.

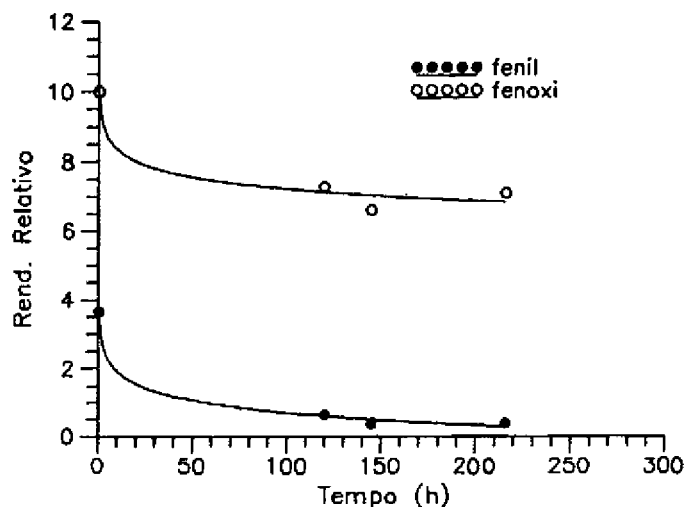


Figura 4. Rendimento relativo vs Tempo. DUROLON aditivado irradiado com 100 kGy no vácuo a temperatura ambiente.

Tabela 2. Velocidade de decaimento (Vd) dos radicais. PC aditivado.

Radical	Vd	Região (h)
Fenil	-0,2	0 - 20
Fenóxi	-0,2	
Fenil	-0,020	100 - 200
Fenóxi	-0,003	

As velocidades de decaimentos dos radicais, instantes após o término da irradiação (0 a 20 h), no PC aditivado, demonstra a ocorrência de recombinação geminada. Após 20 h, o aditivo presente no DUROLON reage preferencialmente com o radical fenil reduzindo a probabilidade de recombinação geminada entre os radicais. Aumentando assim a concentração do radical fenóxi. Portanto, é nítida a influência dos aditivos no decaimento dos radicais formados no processo de irradiação do policarbonato.

#### Influência do oxigênio

Os espectros RPE do DUROLON aditivado irradiado no vácuo ( $10^{-5}$  mmHg) a temperatura ambiente, mostraram que não ocorre formação de radicais peróxidos no DUROLON. Esses espectros são idênticos ao apresentado na Figura 1. Portanto, não é esperado processos auto-oxidativos no DUROLON irradiado, ao contrário do que foi observado no polipropileno por Williams e Dunn [3]. A Figura 4 mostra o rendimento relativo dos radicais fenóxi e fenil formados na radiólise do DUROLON no vácuo.

Comparando-se as Figura 4 e 3, observa-se uma diferença significativa na população dos radicais fenil instantes após o término da irradiação, ou seja em 0 h. Sugere-se que na ausência de oxigênio, durante o processo de irradiação, o aditivo reage preferencialmente com o radical fenil, impedindo recombinações geminadas fenil-fenóxi o que justifica o aumento do fenóxi (Figura 4). Por outro lado, a irradiação do DUROLON na presença do oxigênio demonstra que o oxigênio diminui a eficiência do aditivo. O oxigênio interfere no decaimento de forma indireta através do aditivo.

#### Influência do aquecimento

Amostras de DUROLON (com aditivos estabilizantes ao processamento) foram irradiadas e submetidas a um tratamento térmico, imediatamente após o término da irradiação. A Figura 5 mostra o rendimento relativo dos radicais em função do tempo de aquecimento da amostra colocada em uma estufa a  $100^{\circ}\text{C}$ . Os radicais decaem distintamente nas regiões de 0 a 5 e de 5 a 80 minutos.

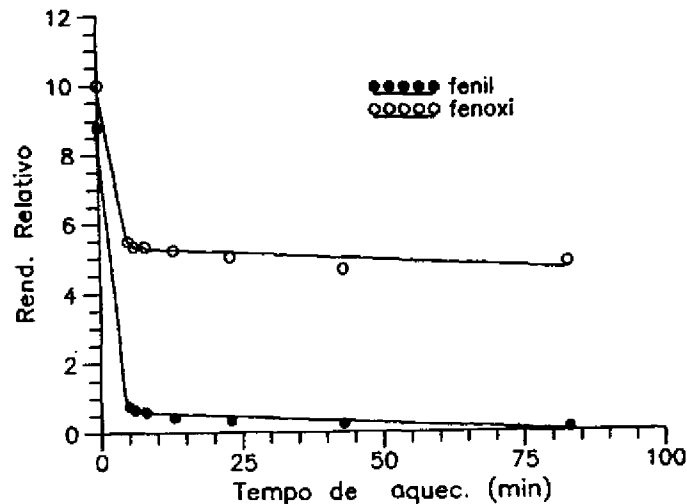


Figura 5. Rendimento relativo vs Tempo de aquecimento, para o DUROLON aquecido a 100°C.

As velocidades de decaimentos dos radicais são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Velocidades de decaimentos (Vd) dos radicais fenóxi e fenil.

Radical	Vd	Região (min)
Fenil	-1,6	0 - 5
Fenóxi	-0,9	
Fenil	-0,006	5 - 80
Fenóxi	-0,006	

Dentro dos primeiros 5 minutos de aquecimento, observa-se que a quantidade de aditivos de processamento colocados no DUROLON é suficiente para consumir 93% dos radicais fenil e 45% dos radicais fenóxi. Supõe-se que quando o DUROLON é submetido a um tratamento térmico ocorre aumento da energia cinética das espécies (aditivos e radicais) favorecendo preferencialmente as reações entre aditivos e radicais fenil, sendo insignificante a recombinação geminada nesta região. Após 5 minutos de aquecimento ocorre recombinação geminada entre os radicais fenóxi e fenil uma vez que apresentam velocidades de decaimentos iguais. Comparando as Figuras 5 e 3, observa-se também que o oxigênio não interfere na eficiência dos aditivos, quando o policarbonato é aquecido.

#### Transmitância luminosa

As amostras dos ensaios de transmitância • RPE foram irradiadas simultaneamente, nas mesmas condições, com a finalidade de estudar a participação dos radicais no amarelamento do PC irradiado.

A Figura 6 mostra a transmitância em função do tempo após o término da irradiação do DUROLON. Observa-se o aumento da transmitância com o tempo, evidenciando a absorção de luz na região visível de espécies formadas na radiólise do DUROLON e que ao decaírem formam compostos que não absorvem luz.

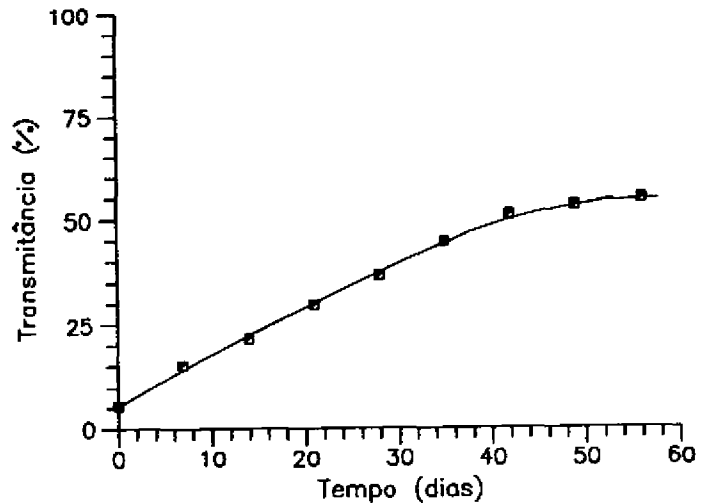


Figura 6. Transmitância vs Tempo, para o DUROLON irradiado com 100 kGy.

A Figura 7 mostra a transmitância em função do tempo de aquecimento, para amostras aquecidas a 100°C logo após receberem doses de 100 kGy.

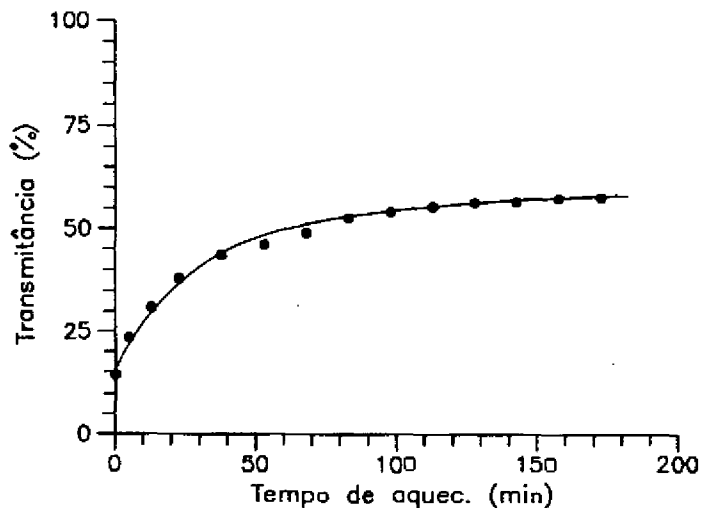


Figura 7. Transmitância vs Tempo de aquecimento, para o DUROLON irradiado com 100 kGy.

Na primeira região de decaimento, 0 a 5 minutos de aquecimento, a Figura 7 mostra que a transmitância aumentou de 15 a 25%; embora os radicais fenil tenham decaído 93% e os radicais fenóxi 45%, conforme mostra a Figura 5. Sugere-se que o decaimento dos radicais fenóxi, nesta região, é responsável pelo aumento da transmitância. É interessante notar que o radical fenil não participa diretamente deste aumento de transmitância, embora ele decaia. Na região de 5 a 80 minutos de aquecimento, o aumento observado na transmitância é atribuído, também, ao decaimento dos radicais fenóxi através de um mecanismo de recombinação geminada fenóxi-fenil cujo composto formado (difênil éter) é incolor. Após 80 minutos de aquecimento observa-se apenas o decaimento lento dos radicais fenóxi com ligeiro aumento da transmitância, indicando que esses radicais

são, predominantemente, a causa do amarelamento no PC irradiado.

## CONCLUSÕES

Quando artefatos fabricados com DUROLON são esterilizados com radiação ionizante ocorre degradação molecular produzindo como principal consequência amarelamento no material. Os resultados experimentais demonstram que o radical fenil não é responsável pelo amarelamento, enquanto que o radical fenóxi é o responsável por esse amarelamento.

Quando se adiciona aditivos radioestabilizantes, 98% dos radicais são inibidos [7] e consequentemente não se observa amarelamento nos artefatos de DUROLON. Tornando possível a esterilização por radiação gama desses artefatos.

## REFERÊNCIAS

- [1] Encyclopedia of Polymer Science Engineering, Wiley Interscience, 2<sup>nd</sup> ed., New York, 11, pp. 648-718, (1988).
- [2] MASEFIELD, J.; DIETLZ, G. R.; OWENS, W. M. - Radiat. Phys. Chem., 15, pp. 91-97, (1980).
- [3] WILLIAMS, J. L.; DUNN, T. S. - Radiat. Phys. Chem., 22, 1/2, pp. 209-214, (1983).
- [4] HAMA, Y.; SHINOHARA, X. - J. Polym. Sci., A-1, 8, pp. 651-663, (1970).
- [5] ARAUJO, E. S. - "Estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e ópticas dos policarbonatos", Recife, 67, (1991) (Dissertação de Mestrado).
- [6] JEOL ESR (catálogo) - "ESR spectra - JEOL JES-PE-3X" JEOL Inc., USA, (1970).
- [7] ARAUJO, E. S.; TERENCE, C. M.; GUEDES, S. M. L. - "2<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros", n<sup>o</sup> 111, São Paulo, outubro, (1993).

## SUMMARY

Polycarbonate (PC) DUROLON, natural, amorphous, is used in medical applications and may be sterilized by gamma radiation. The interaction of the radiation with DUROLON produce scissions in main chain generating phenoxy and phenyl polymeric radicals observed by Electronic Spin Resonance (ESR). These radicals to become trapped in polymeric matrix absorbing photons in visible range; been, therefore, the cause of the degradation on polymer. It was investigated the influence of additives, presents in formulation, on decay of radicals. ESR spectra of simultaneous irradiated samples, in same conditions, in two environment: vacuum ( $10^{-5}$  mmHg) and air, shown that the  $O_2$  (in air) not produce peroxy radicals in irradiated DUROLON, at contrary of polypropylene.