

RADIOESTABILIZAÇÃO DO POLICARBONATO

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

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

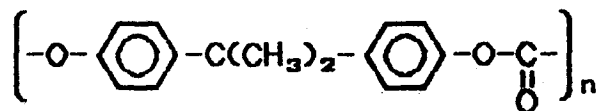
INTRODUÇÃO

Os policarbonatos (PC) são polímeros amorfos geralmente sintetizados por reações de policondensação entre Bisfenol-A e fosgeno, através do método interfacial. Esses termoplásticos são largamente usados em vários segmentos industriais, devido as suas excelentes propriedades mecânicas e físicas. Nas aplicações médicas, tais como na fabricação de dialisadores renais, seringas, pulmão artificial, oxigenadores, etc., são esterilizados por radiação gama (dose = 25 kGy). Este método é atualmente adotado como padrão internacional, devido a sua alta eficiência, e no Brasil, recentemente, vem se tornando importante. O PC DUROLON, nacional, quando irradiado sofre cisões na cadeia principal levando à degradação do polímero, tendo como principal consequência o amarelamento do material. Neste trabalho estudou-se a estabilidade radiolítica do DUROLON na faixa de dose de esterilização. Para isso, utilizou-se aditivos comerciais nacionais produzidos para estabilização à UV e à termo-oxidação. Foram determinados os fatores de proteção e degradação molecular do PC na ausência e na presença dos aditivos. Observou-se também efeito sinérgico na mistura dos aditivos.

METODOLOGIA

O material estudado foi o PC DUROLON, série IR 22000 ($M_v \cong 17000$ g/mol) usados na fabricação de suprimentos médicos. Foram preparados filmes com espessuras de aproximadamente 0,2 mm, a partir de soluções de concentração 0,06 g/ml em cloreto de metileno purificado. A irradiação dos filmes foi realizada com uma fonte de Co-60, tipo panorâmica, taxa de dose de 2,5 kGy/h. Determinou-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$ dos filmes usando um viscosímetro Ubbelohde. O peso molecular médio viscosimétrico, M_v , foi calculado usando a relação: $[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} M_v^{0,83}$.

As reações de policondensação entre o Bisfenol A (difenilolpropano) e o fosgeno produzem a seguinte unidade básica estrutural:



RESULTADOS E DISCUSSÕES

Fatores de Degradação e Proteção

Em alguns polímeros, a interação da radiação ionizante com o sistema polimérico causa cisões na cadeia principal proporcionalmente a energia absorvida. Na radiólise do PC, em particular, as cisões ocorrem preferencialmente nos grupos carbonilas. Essas cisões reduzem o peso molecular inicial M_v' para

Mv pela absorção de uma dose R (em kGy), obedecendo a seguinte equação:

$$10^6/Mv = 10^6/Mv' + 0,054 G R \quad (1)$$

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

Realizou-se testes com vários estabilizantes UV e antioxidantes comerciais nacionais. No entanto, apenas dois aditivos, A (quencher) e B (radical scavenger), de ação protetora diferente, mostraram eficiência à proteção radiolítica do DUROLON. Esses aditivos foram incorporados ao polímero, isolados e misturados, em várias concentrações com a finalidade de se determinar a concentração ótima que confere a melhor proteção ao sistema polimérico. Esta concentração foi determinada em 1% de peso total. A Figura 1 mostra a variação do recíproco do peso molecular em função da dose, para o DUROLON na ausência (Controle) e presença dos aditivos.

Tab. 1 - Efeitos de aditivos no DUROLON.
Aditivos a 1%. $r_0 = 30 \text{ kGy}$

Aditivos	$10^6/Mv$	CP	FCE	G
Controle	71,0	-	-	16,7
A	62,6	0,82	82,2	1,1
B	62,8	0,77	77,2	1,5
AB	62,2	0,93	93,1	0,4

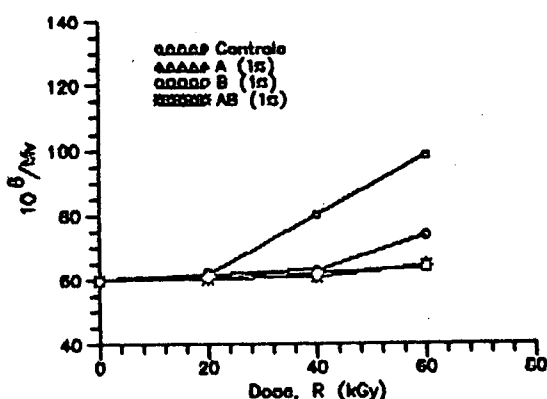


Fig. 1 - Aditivos: efeito de radioproteção

Através dos parâmetros da regressão linear das retas apresentada pela Figura 1, na região de dose de esterilização, determinou-se os fatores de proteção (CP, FCE) e degradação (G) molecular do policarbonato, Tabela 1. O Coeficiente de Proteção (CP) e o Fator Captura de Energia (FCE), representam, respectivamente, a proporção da perda de energia devido a presença do aditivo no polímero, e a proporção de energia desviada pelo aditivo dividida pela sua concentração.

$$CP = 1 - r_0/r \quad FCE = (1 - (1-CP) \times (1 - [Ad]))/[Ad] \quad (2)$$

onde r_0 é a dose de radiação necessária para produzir uma certa alteração no peso molecular do polímero e r é a dose necessária para causar a mesma alteração na presença de um aditivo protetor. A concentração do aditivo é [Ad].

A mistura AB apresenta efeito sinérgico e confere uma proteção radiolítica de 93%, ao policarbonato DUROLON irradiado na região de esterilização, reduzindo as cisões na cadeia principal de 16,7 para apenas 0,4. O sinergismo ocorre segundo um mecanismo de desativação de estados excitados do aditivo B pelo aditivo A. Portanto, as cisões na cadeia principal que levam a degradação do polímero são produzidas, principalmente, por reações envolvendo moléculas excitadas. O DUROLON AB (radioestabilizado) permite, também, que o artefato seja esterilizado por uma segunda vez, mostrando ainda excelente proteção.