



CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PVC ENXERTADOS E HEPARINIZADOS VIA RADIAÇÃO GAMA POR ESPECTROSCOPIA FTIR

Luz C. G. A. panzarini¹, Selma M. L. Guedes²

¹Departamento de Engenharia Química do Centro Universitário da FEI – luz_con@yahoo.com.br; ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN/SP

FTIR Spectroscopy characterization of PVC films grafted and heparinized by gamma radiation.

Polymeric biomaterials with surface hemocompatibility properties had been successfully synthesized by the grafting of hydrophylic monomers onto commercial polymeric films by the simultaneous gamma irradiation process^(3,4). In this work was studied the simultaneous gamma irradiation of flexible PVC films in systems containing the hydrophylic monomer DMAEMA in different concentrations (30% and 45%) and heparin sodium salt aqueous solution (0,25% w/v). The irradiation of the samples was carried out in a ⁶⁰Co source, with doses of 0-16kGy and dose rates of 0,5 to 0,8 kGy h⁻¹. The grafted copolymers obtained by this method were characterized by FTIR-ATR and PAS spectroscopy in both DMAEMA studied concentrations. The graft copolymer characterization, accomplished by FTIR-PAS evidenced the largest grafting levels for the irradiated samples with 45% of DMAEMA, however heparin presence was only evident on irradiated samples with 30% of DMAEMA. This studies shows that the grafting of the monomer occurs in the surface of the films and the excess of the grafting difficult the heparin linkages in the polymeric matrix.

Introdução

Nos últimos anos, tem se observado um aumento no estudo de métodos alternativos que levem à obtenção de materiais poliméricos com propriedades hidrofílicas, com o intuito de conferir características mais deslizantes e lubrificantes às superfícies de artefatos médicos tais como cateteres, sondas para alimentação e drenos, reduzindo desta forma traumas físicos e possíveis infecções aos pacientes [1]. Estas características podem ser obtidas pela introdução de grupos funcionais específicos, como SO₃, C=O e COOH na matriz polimérica, modificando suas propriedades físicas e químicas e promovendo além do aumento na hidrofiliabilidade do material, alterações tanto nas propriedades mecânicas como nas propriedades térmicas [2].

Por outro lado, o sucesso de muitos dispositivos médicos de uso intra-arterial depende da biocompatibilidade da superfície em contato com o sangue [3, 4]. Em muitos casos a interação entre uma superfície artificial e o sangue resulta em deposição de proteínas, adesão plaquetária e ativação e inativação da cascata de coagulação intrínseca [1, 5]. Por este motivo, pesquisas importantes têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver materiais poliméricos com características tromboresistentes, para períodos curtos de implante (72 horas ou menos) [6].

A síntese de materiais, cujas interações com os componentes do sangue são minimizadas, pode levar à obtenção de materiais poliméricos hemocompatíveis [4, 7, 8, 9]. A hemocompatibilidade de uma superfície polimérica pode ser melhorada por meio da

imobilização superficial de substâncias como a heparina, células endoteliais e albumina ou pela modificação das estruturas poliméricas, por meio da enxertia de monômeros hidrofílicos [4, 10, 11, 12].

Estes biomateriais poliméricos, com propriedades superficiais hemocompatíveis, vêm sendo sintetizados por enxertia de monômeros hidrofílicos sobre polímeros comerciais por meio da radiação ionizante [1, 8, 13]. Sendo assim, a técnica de enxertia, induzida pela radiação ionizante, é um método alternativo para a modificação de materiais poliméricos [14, 15, 16, 17, 18, 19].

A obtenção de um copolímero de enxerto pode ocorrer por três técnicas principais: pré-irradiação, na qual ocorre a ativação da matriz polimérica para imersão posterior na solução monomérica; peroxidação onde a matriz polimérica é irradiada na presença de oxigênio, formando grupos hidroperóxidos que se decompõe após exposição à temperatura ambiente; e irradiação simultânea, na qual a matriz polimérica é imersa em solução monomérica e ambos são irradiados [5, 20].

Neste trabalho, utilizou-se o método da irradiação simultânea para a obtenção do copolímero de enxerto PVC-g-DMAEMA-g-heparina,

Experimental

Preparação dos filmes de PVC

Todos os filmes de PVC foram preparados por evaporação lenta do solvente, a partir de uma solução 5% do polímero em tetrahidrofurano (THF), de modo a obter-se filmes homogêneos e livres de outros efeitos

como pressão e calor. Para a dissolução do polímero, amostras de resina de PVC (pó) foram pesadas em uma balança analítica da Marte mod. AL 500 e transferidas para balões volumétricos de 250ml com tampa de vidro esmerilhada, adicionando-se THF com pureza de 99,9%, em quantidade suficiente para preparar uma solução 5% (m/v) [15]. A dissolução total do polímero foi realizada à temperatura de 80°C (± 5°C), sob agitação constante, por um período de quatro horas. Após a dissolução completa do polímero a solução foi mantida em repouso por 1 hora, para eliminar as bolhas. Em seguida a solução foi derramada em placas de petri, as quais foram colocadas em uma câmara seca, previamente nivelada. Esta câmara consiste de uma cuba de vidro com tampa. No interior da câmara foi colocada sílica gel de modo a reter a umidade, impedindo que os filmes ficassem esbranquiçados e opacos. O ar no interior da câmara foi deslocado, passando-se um fluxo de nitrogênio 4.6 da White Martins e as laterais foram vedadas com fita adesiva. A secagem total dos filmes ocorreu em 15-20 dias. Após este período os filmes foram cortados em tiras de 7 x 30 x 0,07 mm, lavados com sabão neutro em água corrente e enxaguados com água destilada. Em seguida os filmes foram passados em metanol e secos sob vácuo, 10-3 mmHg por 5 horas para remover possíveis resíduos de solvente.

Preparação das amostras

Para investigar o efeito da heparina sobre as propriedades dos copolímeros de enxerto obtidos, PVC-co-DMAEMA e PVC-co-DMAEMA-co-heparina, foram preparadas duas séries de amostras, sendo uma na ausência de heparina e outra na presença de heparina, conforme relatado a seguir.

1. Na ausência de heparina

Soluções aquosas de isopropanol (0,02 mol L⁻¹) foram preparadas [30] e a estas soluções adicionou-se o DMAEMA em quantidade suficiente para obter soluções com 30% e 45% do monômero. Alíquotas de 7mL foram transferidas para porta-amostras de vidro pyrex, colocando-se em seguida os filmes de PVC, obtidos conforme descrição anterior. As amostras foram então borbulhadas com nitrogênio 4.6 da White Martins por 5 minutos e os porta-amostras foram fechados com rolhas de borracha e mantidos em repouso por 24 horas antes de serem irradiadas para promover a difusão do monômero na matriz polimérica [36,37].

2. Na presença de heparina

Para realizar a heparinização selecionou-se filmes de PVC, conforme o descrito anteriormente, os quais foram imersos em uma solução aquosa de DMAEMA e heparina sódica. Para preparar as soluções, dissolveu-se, à temperatura ambiente, 0,25% (m/v) [36,37] de heparina em água destilada, em seguida, adicionou-se DMAEMA em proporções de

30% e 45%. A estas soluções adicionou-se isopropanol, 0,02 mol.L-1[28], como inibidor de homopolimerização. Em seguida procedeu-se como o descrito no item anterior.

Irradiação das amostras

Todas as amostras foram irradiadas com raios gama, provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co, tipo panorâmica, da Yoshizawa Kiko Co.Ltda com uma taxa de dose (TD) de 0,5 a 0,67 kGy/h com doses variando de 0 a 16kGy. Para os sistemas contendo 45% de DMAEMA e 30% de DMAEMA as doses foram fixadas em 2,5 e 5,0 kGy, respectivamente. Estes valores foram pré-determinados experimentalmente, refletindo os níveis mais altos de enxertia. Após a irradiação as amostras ficaram em repouso por 24h para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Extração

Após a irradiação os filmes enxertados foram removidos dos porta-amostras e em seguida lavados com água corrente até eliminação do homopolímero aderido à superfície das amostras. Na seqüência os filmes foram lavados com sabão neutro, enxaguados em água corrente e em seguida em água destilada. Depois disto, as amostras foram colocadas em um banho termostático a temperatura de 30°C (± 10°C) com agitação constante por 24 horas para a extração de homopolímero e monômero residuais. Após o período de extração as amostras foram enxaguadas em metanol por cinco segundos [37] e submetidas à secagem, em uma linha de alto vácuo, a uma pressão de 10-3mmHg por um período de 5 horas. As amostras foram então acondicionadas em dessecadores a vácuo para evitar a absorção de água.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite a identificação de alterações de grupos funcionais específicos resultantes das reações químicas decorrentes do processo de enxertia e heparinização dos filmes de PVC.

Estudos preliminares, realizados por FTIR de transmissão (pastilha de KBr), reflexão total atenuada (ATR), refletância difusa (DRIFT), Microscopia-FTIR e detecção fotoacústica (PAS) das amostras, mostraram os melhores resultados pela técnica de reflexão ATR e absorção fotoacústica PAS. Neste trabalho serão apresentados apenas os resultados obtidos por ATR e PAS.

Como esta é uma técnica comparativa, preliminarmente realizou-se medidas FTIR para cada um dos componentes do sistema de enxertia e posteriormente realizou-se as análises para os copolímeros de enxerto

Caracterização pela técnica de reflexão total atenuada (ATR)

As leituras foram realizadas na região espectral entre 4000 e 500 cm^{-1} , com Ganho B; resolução de 4 cm^{-1} , e 80 varreduras, as amostras foram colocadas sobre o cristal em apenas um lado.

Caracterização pela técnica de detecção fotoacústica (PAS)

As leituras foram feitas em espectrofotômetro BOMEM, com fluxo de gás hélio, durante toda a análise, usando-se velocidade de 0,1 cm/s , resolução 8 e 30 varreduras, com exceção das amostras de PVC-co-DMAEMA (45%) e PVC-co-DMAEMA-co-Heparina (45%), que apresentaram uma definição melhor de bandas importantes quando se usou uma velocidade de 0,05 cm/s .

Resultados e Discussão

Caracterização do PVC

Pela comparação entre os espectros de transmissão com transformada de Fourier (FTIR) de filmes de PVC não irradiados e irradiados, sem a extração de plastificante, Figura 1, observa-se ausência de bandas acima de 3.000 cm^{-1} e em 1.650 cm^{-1} , sugerindo a ausência de insaturações na cadeia polimérica. Por outro lado, as bandas observadas em 1.539 cm^{-1} , 1.579 cm^{-1} e 1.600 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos axiais das ligações C=C de anel aromático presente no plastificante, diisodecilftalato, que é um éster ftálico, Tabela 1, justificando a absorção em 1731 cm^{-1} , característica das deformações de C-O de carbonila (C=O) [73, 91, 99].

O espectro FTIR do filme de PVC irradiado, Figura 2b, não apresentou nenhuma alteração significativa nas bandas de absorção. Entretanto, estudos realizados [13, 80] mostraram que a irradiação do PVC leva a reações de desidrocloração com liberação de cloreto de hidrogênio e aumento de insaturações conjugadas, o que deveria levar ao aparecimento de uma banda de absorção na região entre 1680 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} . Este fato, porém, não é observado, apesar do polímero apresentar uma coloração amarelada após a irradiação, característica de aumento do número de insaturações conjugadas.

Estas observações sugerem a boa proteção radiolítica do polímero até doses de 16kGy, devida possivelmente aos aditivos e ao plastificante presentes em sua composição.

Para poder avaliar melhor as bandas característica do PVC, sem a interferência das bandas do plastificante e de mais aditivos, foi realizada a extração em éter destes componentes [91, 100].

A comparação entre os espectros obtidos da parte solúvel em éter dos copolímeros PVC-co-DMAEMA (30%) e PVC-co-DMAEMA (45%) é mostrada na Figura 2.

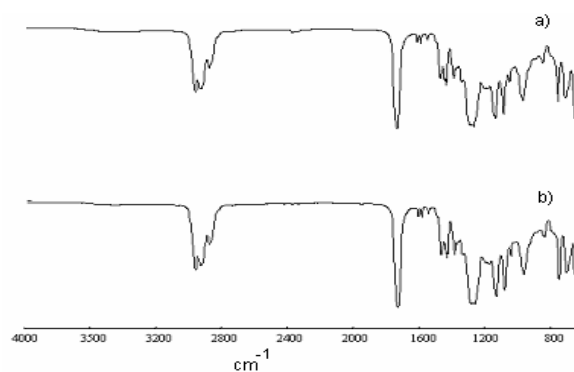


Figura 1 - Comparação entre os espectros FTIR: a) Filme de PVC não irradiado; B) Filme de PVC irradiado (16kGy).

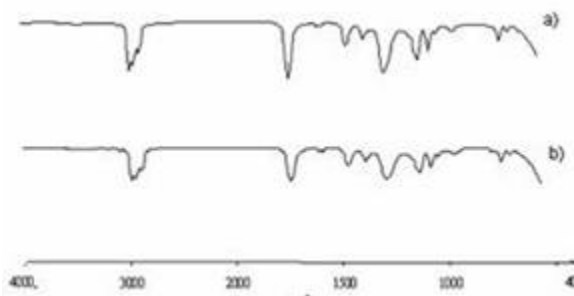


Figura 2 - Espectros FTIR de: a) Parte solúvel em éter da amostra de PVC-co-DMAEMA (30%). b) Parte solúvel em éter da amostra de PVC-co-DMAEMA (45%).

A comparação com os espectros obtidos na Literatura de vários ésteres ftálicos [73, 99] mostrou que as bandas de absorção presentes na Figura 2 são compatíveis com o plastificante diisodecilftalato. A partir destes resultados foi feita a atribuição para as principais bandas de absorção, Tabela 1, para a amostra de PVC.

Tabela 1 - Atribuição das principais bandas de absorção FTIR do espectro de transmissão da amostra de PVC comercial

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo vibracional
2958	CH ₃	Estiramento assimétrico (a)
2927	CH ₂	Estiramento assimétrico (a)
2871	CH ₃	Estiramento simétrico (s)
1731	C=O	Estiramento ()
1600	C-C aromático	Estiramento ()
1580	C-C aromático	Estiramento ()
1462	CH ₂ , CH ₃ , C-C aromático	Deformação angular simétrica (s); Deformação angular assimétrica (a) e Estiramento () .
1435	CH ₂ Cl	Deformação angular ()
1381	CH ₃	Deformação angular simétrica (s)
1287	CO éster aromático	Estiramento ()
1127	CO éster aromático	Estiramento ()
1075	CO éster aromático	Estiramento ()
1040	CO éster aromático	Estiramento ()
743	C-H - substituição aromática	Deformação angular ()
702	C-H - substituição aromática, C-Cl	Deformação angular () ; Estiramento()
612	C-Cl	Estiramento()

Caracterização do DMAEMA

A análise FTIR-ATR do DMAEMA permitiu que se fizesse a atribuição das principais bandas de absorção, Tabela 2.

Tabela 2 - Atribuição das principais bandas de absorção FTIR do espectro de transmissão da amostra de DMAEMA.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
2959	CH ₃	Estiramento assimétrico (a)
1721	C=O	Estiramento ()
1638	N-H	Deformação angular ()
1456	CH ₂ , CH ₃	Deformação angular simétrica (s), deformação angular assimétrica (a),
1403	C-N	Estiramento ()
1377	CH ₃	Deformação angular simétrica (s)
1318	C-N	Estiramento ()
1297	C-N, CO	Estiramento ()
1167	C-N, CO	Estiramento ()
1098	C-O	Estiramento ()
1062	C-O	Estiramento ()
1024	C-O	Estiramento ()

Pela comparação entre os espectros FTIR do N,N-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA), Figura 3, observa-se uma diminuição na intensidade da banda em 1638 cm⁻¹. que pode ser atribuída à adição de hidrogênio radicalar à insaturação do carbono alfa, Equação 1.

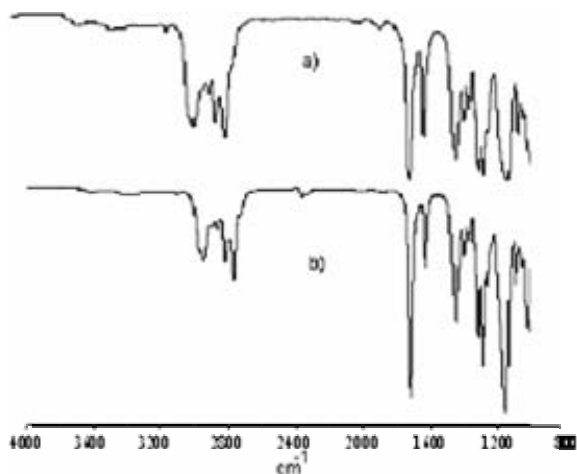
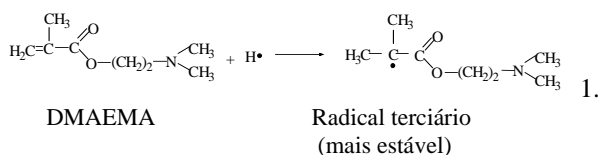


Figura 3 - Comparação entre os espectros FTIR: a) DMAEMA não irradiado; b) DMAEMA irradiado.

Para avaliar os efeitos da irradiação gama na heparina foi realizada a caracterização FTIR-PAS para

a heparina não irradiada e irradiada. As principais absorções constam da Tabela 3.

Tabela 3 - Atribuição das principais bandas de absorção FTIR-PAS da Heparina.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3600-3200	O-H e N-H	Estiramento assimétrico (a)
2960	CH ₂ , CH ₃	Estiramento assimétrico (a)
1635	N-H	Deformação angular ()
1420	CH ₂	Deformação angular simétrica (s)
1403	C-N	Estiramento ()
1240	C-N, C-O, S=O	Estiramento ()
1167	HSO ₃ ⁻	Estiramento ()
1058	C-O	Estiramento ()
796	S=O	Estiramento ()

A comparação entre os espectros FTIR-PAS das amostras de Heparina sem irradiar e irradiada, Figura 4a e 4b, indica uma variação nas regiões entre 750 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹, características dos estiramentos de S=O e nas regiões entre 1100 cm⁻¹ e 1230 cm⁻¹, características dos estiramentos de C-N, C-O e HSO₃⁻ [66, 73, 99].

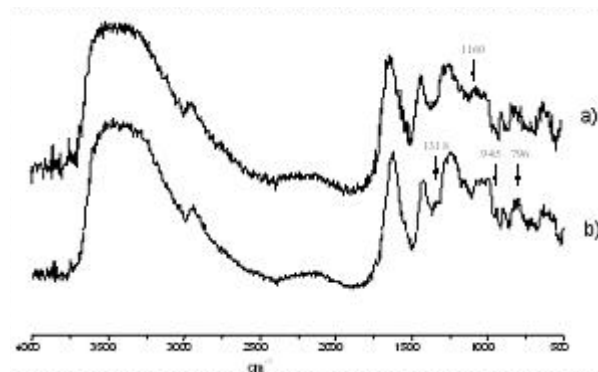


Figura 4 - Comparação entre os espectros FTIR de heparina: a) amostra não irradiada; b) amostra irradiada (7,3 kGy).

Esta variação pode ser um indicativo da ocorrência de desulfonação, o que não é desejável, já que alguns autores [87] atribuem a atividade anticoagulante da heparina aos grupos sulfatos existentes em sua estrutura química. Por outro lado, Bisio et al. [38], verificaram que soluções aquosas de heparina, de baixo peso molecular, gama-irradiadas com doses de até 5,6kGy, não apresentaram redução na atividade biológica da heparina como inibidor do fator Xa, via antitrombina (AT), apesar da estrutura química da heparina sofrer preferencialmente uma desulfonação, verificando que sua capacidade de ligar-se à AT não foi afetada consideravelmente, enquanto que Chawla et al.[36, 37], observaram uma redução de massa molar em amostras de heparina irradiadas em solução aquosa, verificando por meio de ensaios “in vitro” uma diminuição nas propriedades anticoagulantes da substância inferior a 10%.

Bisio et al. [38] verificaram ainda, por ressonância magnética nuclear, que o processo de despolimerização por radiação gama não altera substancialmente os sítios ativos para AT, não sendo observadas alterações na sua estrutura ou em seu conteúdo relativo.

Estas observações estão em conformidade com a hipótese de que a radiação gama não promove a quebra aleatória ao longo da cadeia da heparina, mas sim que sua ação se dá em sítios pouco sulfatados, gerando seqüências menores que não contêm regiões de ligação com a AT. Estas regiões são as responsáveis pela característica anticoagulante da heparina [38, 66].

Caracterização dos copolímeros de enxerto

Na tentativa de retirar o plastificante e observar melhor as absorções de PVC, monômero e heparina, foi realizada a extração prévia do plastificante em éter, para os filmes de PVC enxertados e heparinizados.

PVC-g-DMAEMA

A técnica PAS-FTIR permite a variação de condições de análise, por isso as amostras foram analisadas em diferentes condições.

A amostra de PVC-g-DMAEMA (30%) foi analisada em velocidade de 0,1cm/s, resolução 8 e 32 varreduras enquanto que a amostra de PVC-g-DMAEMA (45%) foi analisada em velocidade de 0,05 cm/s, resolução 8 e 32 varreduras.

As Tabelas 4 e 5 apresentam as bandas de absorção fotoacústica (PAS) para as amostras de PVC-g-DMAEMA (30%) e PVC-g-DMAEMA (45%), respectivamente, após tratamento com éter.

Tabela 4 - Atribuição das principais bandas de absorção FTIR-PAS para a amostra de PVC-g-DMAEMA (30%), após tratamento com éter.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3300	OH e/ou NH	Estiramento assimétrico (a)
2924	CH ₂	Estiramento assimétrico (a)
2854	CH ₂	Estiramento simétrico (S)
1722	C=O	Estiramento ()
1461	CH ₂ , CH ₃	Deformação angular simétrica (s), deformação angular assimétrica (a),
1386	CH ₃	Deformação angular simétrica (s)
1264	CO (éster), CH ₂ Cl	Estiramento ()
1151	CO (éster)	Estiramento ()

As absorções observadas são basicamente de PVC e composto à base de éster. A banda na região de 1150 cm⁻¹ foi atribuída ao monômero DMAEMA, pois segundo Urbanski et al. [73] esta é uma das absorções características de metacrilatos.

A observação das bandas em aproximadamente 3300 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹, revelam a possibilidade de formação de grupos OH e/ou NH, sugerindo que a incorporação de DMAEMA esteja ligada a alguma reação ou interação entre os grupos do PVC e este composto, já que nem todas as bandas de absorções do DMAEMA podem ser notadas e que os espectros das

amostras isoladas de PVC e DMAEMA apresentam diferenças em algumas regiões.

Tabela 5 - Atribuição das principais bandas de absorção FTIR-PAS para a amostra de PVC-g-DMAEMA (45%), após tratamento com éter.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3300	OH e/ou NH	Estiramento assimétrico (a)
2927	CH ₂	Estiramento assimétrico (a)
2855	CH ₂	Estiramento simétrico (S)
1732	C=O	Estiramento ()
1461	CH ₂ , CH ₃	Deformação angular simétrica (s), deformação angular assimétrica (a),
1387	CH ₃	Deformação angular simétrica (s)
1267	CO (éster), CH ₂ Cl	Estiramento ()
1150	CO (éster)	Estiramento ()

Pela comparação entre os espectros de PVC, DMAEMA e PVC-g-DMAEMA (30%) e PVC-g-DMAEMA (45%), Figura 5, observa-se que as bandas de DMAEMA são mais acentuadas na amostra de PVC-g-DMAEMA (45%), Figura 5c.

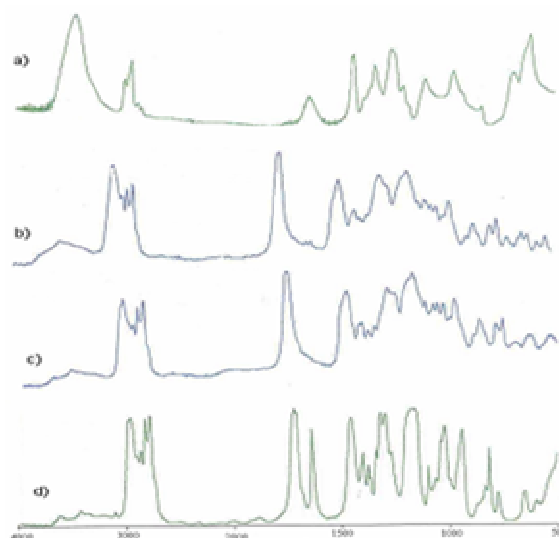


Figura 5 - Espectros FTIR-PAS: a) Filme de PVC, após tratamento com éter; b) Filme de PVC-g-DMAEMA (30%), após tratamento com éter; c) Filme de PVC-g-DMAEMA (45%), após tratamento com éter; d) DMAEMA.

Como as observações das bandas de absorção nos copolímeros de enxerto Figuras 5b e 5c, ocorreram em condições de análise diferentes, isto sugere que a incorporação do DMAEMA às amostras ocorreu em diferentes graus de profundidade. Comparada com as técnicas de transmissão, que não apresentaram resultados tão satisfatórios e por isso não foram apresentados aqui, pode-se ainda concluir pelo grau de profundidade da técnica PAS (micrometros e centenas de micrometros) que o DMAEMA ou seu derivado reacional, esteja na superfície mais próxima das amostras.

Caracterização de PVC-g-DMAEMA-g-heparina

A comparação entre os espectros FTIR-PAS dos filmes de PVC-co-DMAEMA-co-Heparina, Figuras 6a e 6b, mostra que as bandas de Heparina características de S=O em 1230 cm^{-1} e 796 cm^{-1} [66, 73] não estão bem evidenciadas, provavelmente pela sobreposição, nesta região das bandas de C-O e C-N do monômero de e C-Cl do PVC.

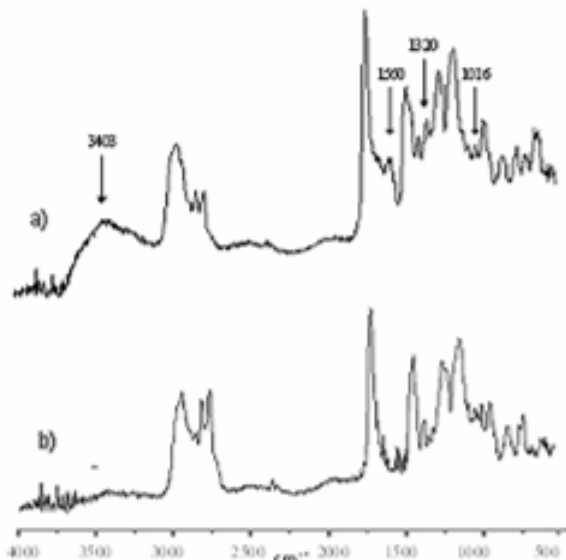


Figura 6 - Espectros FTIR-PAS: a) PVC-g-DMAEMA-g-heparina (30%); b) PVC-g-DMAEMA-g-heparina (45%).

Entretanto, a intensificação da banda em 1600 cm^{-1} e o alargamento da banda na região de 800 cm^{-1} , sugerem a modificação do material estudado em relação às amostras isentas de heparina, Figuras 6b e 6c.

As principais bandas de absorção para os copolímeros PVC-co-DMAEMA-co-heparina (30%) e PVC-co-DMAEMA-co-heparina (45%) estão apresentadas nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 - Atribuição das principais bandas de absorção FTIR-PAS de PVC-g-DMAEMA-g-heparina.(30%)

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo vibracional
3600-3200	O-H e/ou N-H	Estiramento assimétrico (a)
2944	CH ₂ , CH ₃	Estiramento assimétrico (a)
1722	C=O	Estiramento ()
1560	C-C aromático	Estiramento ()
1469	CH ₂ ; CH ₃ ; C-C aromático	Deformação angular simétrica (s); Deformação angular simétrica (a); Estiramento ()
1387	CH ₃	Deformação angular simétrica (s)
1255	C-N, C-O, S=O	Estiramento ()
1160	HSO ₃ -, C-O (éster)	Estiramento ()
1016	C-O	Estiramento ()
752	C-O	Estiramento ()
696	C-Cl, S=O	Estiramento ()

Pela comparação entre os espectros de PVC-g-DMAEMA, Figura 6a e 6b, é possível identificar com maior facilidade as bandas de absorção características

do plastificante na Figura 6a, indicando o menor grau de enxertia para esta amostra.

Tabela 7 - Atribuição das principais bandas de absorção FTIR-PAS de PVC-g-DMAEMA-g-heparina.(45%)

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo vibracional
2944	CH ₂ , CH ₃	Estiramento assimétrico (a)
1733	C=O	Estiramento ()
1560	C-C aromático	Estiramento ()
1458	CH ₂ , CH ₃ , C-C aromático	Deformação angular simétrica (s); Deformação angular simétrica (a); Estiramento ()
1388	CH ₃	Deformação angular simétrica (s)
1270	C-N, C-O, S=O	Estiramento ()
1160	HSO ₃ -, C-O (éster)	Estiramento ()
1018	C-O	Estiramento ()
752	C-O	Estiramento ()
696	C-Cl, S=O	Estiramento ()

Conclusões

A radiação gama foi efetiva na obtenção de superfícies poliméricas modificadas, por meio de ligações covalentes.

As análises FTIR permitiram avaliar as alterações químicas decorrentes da enxertia e heparinização dos filmes de PVC flexível via radiação gama.

A incorporação do DMAEMA às amostras ocorreu em diferentes graus de profundidade.

Pelo grau de profundidade da técnica PAS (micrometros e centenas de micrometros) pode-se concluir que o DMAEMA ou seu derivado reacional, encontra-se na superfície mais próxima das amostras.

A caracterização do copolímero de enxerto por FTIR sugere que o aumento nos níveis de enxertia do monômero inibem os sítios de ligação para a heparina.

Agradecimentos

Os autores agradecem à OPP-TRIKEN S/A, pelas amostras de PVC, ao Centro de tecnologia das radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP por permitir a realização do projeto de pesquisa, ao Prof. Yoshio Kawano do Instituto de Química – Depto. de Físico-Química – IQUSP/SP, pelos ensaios de FTIR-PAS, à Dra. Rita de Cássia Lazzarini Dutra do Centro Tecnológico Aeroespacial – CTA pelos ensaios de FTIR-ATR e FTIR-PAS, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão de bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

- Otsuhata, K.; Razzak, M. T.; Castañares S. R. L.; Tabata, Y.; Ohashi, F.; Takeuchi, A. *Radiat. Phys. Chem.* v. 25, n. 1-6, p. 537-548, 1985.

2. Rosiak, J. M.; Ulanski, P.; Pajewski, L. A.; Yoshii, F.; Makuuchi, K. *Radiat. Phys. Chem.* v. 46, n. 2, p.161-168, 1995.
3. Sefton, M. V. Heparinized hidrogels. v. III – Properties and applications. p. 18-48, 1986.
4. Morgan, R. E.; Moore, J. S. And Phillips, G. O. in *J Histochem Cytochem.* v. 20(10), p. 831-832, , 1972.
5. Nagaoka, S.; Mori, Y.; Takiuchi, H.; Yokata, K.; Tanzawa, H.; Nishiumi, S. in *Polymers as biomaterials.* ed. Shalaby W. Shalaby, Allan S. Hoffman, Buddy D. Ratner and Thomas A. Horbett. Plenum Press, 1984.
6. Bisio, A. De-Ambrosi, L. Gonella, S. Guerrini, M. Guglieri, A. Maggia, G. Torri, G. *Arzneim.-forsch./drug res.* v. 51(II), p. 806-813, 2001.
7. Kang, Inn-Kyu; Kwon, O. H.; Lee, Y. M. And Sung, Y. K. *Biomaterials* v. 17(8), p. 841-847, 1996.
8. Julio, C. A.; De-Queiroz, A. A. A.; Higa, O. Z.; Marques, E. F. And Maizato, M. J. S. *Brazilian J. Med. Biol. Res.* V. 27, p. 2565-2568, 1994.
9. Grant, D.; Long, W. F.; Moffat, C. F. And Williamson, F. B. *The Biochemical journal.* v. 261, p. 1035-1038, 1989.
10. Sugitashi, A., Tanaka. M., Kawahara, T., Takagi, K. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, v. 26, p. 274-78, 1980.
11. Yu, Jian-Li; Johansson, S.; Ljungh A. *Biomaterials.* v. 18, p. 421-427, 1997.
- 12.] Witcherle, O.; Lim, D. *Nature.* v. 9, p. 117, 1960.
13. Lora, S.; Carenza, M.; Palma, G.; Pezzin, G.; Caliceti, P.; Battaglia, P. And Lora A. *Biomaterials.* v. 12, p. 275-280, 1991.
14. Carenza, M.; Glico, N.; Palma, G.; Busulini, L. *European polymers journal.* v. 20, n. 9, p. 915-922, 1984.
15. Chapiro, A. *Radiat. Phys. Chem.* v.14, p.101-106, 1979.
16. Chengyun, Q.; Qijian, W.; Guangcun, M.; Binsong, C. Yunsheng, Z. *Radiat. Phys. Chem.* v. 42, n. 4-6, p. 591-593, 1993.
17. Dong, C. L.; hoffman, A. S. *Radiat. Phys. Chem.* v. 28(2), p. 177-82, 1986.
18. Sidorova, L. P.; Aliyev, A. D.; Zlobin, V. B.; Chalykh, A. Ye. *Polymer Science U.S.S.R.* v. 28(7), p. 1585-1591, 1986.
19. Mcconnell, V. And Kench, J. E. *Radiation research.* v. 72, p. 246-264, 1977.
20. Metz, D. J. *Nucleonics*, v. 16, n. 4, p. 73-77, 1958.
21. URBANSKI, J. Et al. – “*Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics*” 1977, John Wiley & Sons, New York.
22. MADDAMS, W. F. In: *Degradation and stabilization of PVC* p.137-189. Owen, E. D. (ed.), Elsevier Applied Science publishers, london and New York.
23. Haga, T. *Journal of applied polymer science.* V. 27, p. 2653, 1982.
24. Treloar, L.R.G. *Rubber chemistry and tecnology.* v. 47(3), p. 625-696, 1974.
25. Grant, D.; Long, W. F.; Moffat, C. F. And Williamson, F. B. *The Biochemical journal.* v. 261, p. 1035-1038, 1989.
26. Moore, J. S.; Phillips, G. O. and Rhys, D. *Radiation research*, v. 50, p. 479-490, 1972.
27. Chawla, A. S. and Hayward, C. *Pharmacology.* v. 20(4), p. 224-228, 1980.
28. Chawla, A. S. and Chang, T. M. S. *Biomat. Med. Dev., Art. Org.*, v. 2(2), p. 157-69, 1974.