

EFEITO DA IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE POLÍMEROS EPOXÍDICOS PARA APLICAÇÕES MÉDICAS

Marcio W. Duarte Mendes¹, Juliana C. Neves², Filiberto González Garcia³, Ana H. de A. Bressiani¹, José C. Bressiani¹, Glaura G. Silva²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), Brasil

²Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo-Horizonte (MG), Brasil

³Departamento de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá (MG), Brasil

E-mail: fili@unifei.edu.br

Resumo. Os efeitos da irradiação com diferentes doses de raios gama em dois polímeros epoxídicos à base do éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA,) curado com as aminas, alifática e cicloalifática dietilenotriamina (DETA) e piperidina (Pip); respectivamente foram monitorados pela mudança das propriedades mecânicas e térmicas. As propriedades mecânicas foram avaliadas por medidas do módulo elástico utilizando o método dinâmico de excitação por impulso. As propriedades térmicas foram determinadas por DSC e TG avaliando-se a alteração da temperatura de transição vítrea, a temperatura onde ocorre o início da degradação e a temperatura onde ocorre a taxa máxima de decomposição do material. Foi possível observar que com o aumento da dose de irradiação ocorrem ligeiras mudanças tanto no valor do módulo elástico, como nas propriedades térmicas dos materiais. Estes resultados são muito importantes, considerando a etapa de esterilização de um biomaterial e a utilização dos materiais epoxídicos na área médica.

Palavras-chave: Polímeros epoxídicos, Raios gama, Degradação.

1. INTRODUÇÃO

A pouco mais de meio século o ser humano vem utilizando, de modo sistemático polímeros sintéticos para a fabricação de biomateriais. A utilização destes materiais está dirigida para a substituição de um tecido ou de um órgão biológico com a finalidade de prolongar a vida. Os polímeros sintéticos como materiais da era contemporânea, afetaram profundamente não só as áreas de engenharias, como também tiveram seu efeito na medicina, na biotecnologia e na área farmacêutica. Neste sentido, o estudo de materiais poliméricos que manifestam interações favoráveis com o organismo biológico torna possível a substituição de órgãos danificados irreversivelmente promovendo, desta maneira, a qualidade de vida do paciente. Hoje os poliméricos representam um dos mais importantes tipos de materiais utilizados para biomateriais, que são utilizados para diferentes aplicações médicas [Dumitriu S, 2001].

Em particular os polímeros epoxídicos apresentam uma ampla diversidade de propriedades devido à existência de monômeros de vários tipos, que apresentam diferente estrutura química e funcionalidade. Por exemplo, dependendo da estrutura química do co-monomero é possível obter variações em tenacidade, resistência química, adesividade e propriedades mecânicas. Propriedades mecânicas por exemplo,

variam de alta flexibilidade, a uma alta rigidez, apresentando dureza e resistência ao impacto também variada. Isto é interessante para o desenvolvimento de formulações epoxídicas e sua utilização como revestimentos de aço inoxidável para dispositivos médicos na área ortopédica e cardiológica. Além disto, estes materiais apresentam grandes potencialidades para serem utilizados em algumas aplicações médicas porque manifestam boas propriedades biológicas em paralelo às propriedades mecânicas adequadas. Esta afirmação pode ser corroborada pelos nossos estudos com estes polímeros usando ensaios biológicos “*in vitro*” de compatibilidade que mostraram reduzida atividade trombogênica com o sangue humano e não citotoxicidade com células de ovário hamster chinês [González Garcia, F., 2009].

A esterilização de biomateriais usando uma dose de irradiação de raios gama a partir de uma fonte de ^{60}Co é uma técnica comumente utilizada. Esta técnica apresenta como vantagens alta eficiência, efeitos térmicos negligenciáveis e não envolve o uso de substâncias tóxicas. Segundo a literatura, a dose de radiação padrão para a esterilização de dispositivos médicos corresponde a 25 kGy [Kowalski, J.B., 1996]. Entretanto, os polímeros quando submetidos a alta dose de irradiação podem sofrer degradação por quebra de ligações químicas e pode ocorrer também a reticulação. O efeito predominante em materiais poliméricos é a quebra de ligações químicas e/ou degradação.

A degradação em polímeros é um fenômeno visível pela presença de amarelamento, escurecimento e/ou fragilização e, pode acarretar alterações nas propriedades mecânicas. A degradação é geralmente aumentada quando o material está exposto a altas doses de irradiação (na ordem de MGy). A utilização de materiais poliméricos em campos de irradiação elevados requer um bom conhecimento de seu envelhecimento por irradiação induzida para um melhor aproveitamento a médio e longo prazo e para, evitar riscos durante sua utilização. Vários estudos foram realizados sobre o efeito da irradiação usando feixe de elétrons ou raios gama em polímeros e, em particular, para polímeros epoxídicos [Vignoud, L., 2001; Benard, F., 2006; Devanne, T., 2005]. Embora inúmeros estudos tenham sido publicados sobre o efeito da irradiação para polímeros epoxídicos, no limite de nosso conhecimento, nenhum trabalho foi realizado sobre o efeito da irradiação de redes epoxídicas à base do éter diglicidílico do bisfenol A curado com aminas cicloalifáticas usando baixas doses de irradiação de raios gama na ordem de kGy.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de diferentes doses de irradiação de raios gama, usando uma fonte de ^{60}Co em dois polímeros epoxídicos do ponto de vista de mudanças nas propriedades mecânicas e térmicas. O presente estudo permitirá analisar a utilização desta técnica para a esterilização destes materiais e sua posterior utilização em dispositivos médicos. Para isto, foram selecionados dois polímeros que foram formulados à base do monômero do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA) e dois co-monômeros do tipo amina, alifática e cicloalifática a saber: dietilenotriamina (DETA) e piperidina (Pip), respectivamente. A mudança do módulo elástico medida usando o método dinâmico de excitação por impulso, a temperatura de transição vítrea, a temperatura onde ocorre o início da degradação e a temperatura onde ocorre a taxa máxima de decomposição dos materiais foram avaliadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizada uma resina epoxídica do tipo éter diglicidílico do bisfenol - A (DGEBA, DER 331 Dow Química do Brasil S.A.) com 187 g eq^{-1} de grupos epóxi que foi determinado por titulação ácida. Os co-monômeros do tipo amina, alifática e cicloalifática que foram utilizados dietilenotriamina (DETA, 99%) e piperidina (Pip, 99,5%) são comercializados pela Sigma-Aldrich do Brasil. A resina foi cuidadosamente desidratada a vácuo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e os co-monômeros foram usados como recebidos.

Preparação dos polímeros

O polímero com dietilenotriamina (DETA) foi formulado usando o monômero epoxídico e curado utilizando razão estequiométrica entre os grupos funcionais (equivalente de grupos epóxi/equivalente de hidrogênio amina, $e/a = 1$). Esta razão foi baseada na determinação quantitativa dos grupos funcionais [González Garcia, F., 2005 e 2007]. O programa de cura foi realizado em duas etapas, a primeira com 24 h a temperatura ambiente, e a segunda utilizando uma etapa de pós-cura que garante a conversão máxima, este procedimento foi divulgado anteriormente [González Garcia, F., 2007]. Para o sistema com piperidina foi utilizada uma concentração de 5 phr (5 gramas por cada 100 gramas de resina). O programa de cura usado foi realizado em duas etapas, a primeira 30 min a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, e a segunda com 16 h a $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Irradiação das amostras

Os materiais foram irradiados a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) em atmosfera de ar com raios gama usando fonte de ^{60}Co em um equipamento Gammacell 220, e uma taxa de irradiação de $1,5 \text{ kGy/h}$. As amostras foram irradiadas até alcançar a dose escolhida na serie de 25 kGy , 35 kGy , 40 kGy e 50 kGy . Posteriormente as amostras foram retiradas da exposição.

Medidas do módulo elástico

Medidas de módulo elástico por meio do método dinâmico (MD) são baseadas nas frequências ressonantes dos materiais para determinar suas propriedades elásticas. O MD apresenta vantagens quando comparado com os métodos tradicionais por ser uma técnica não destrutiva e aplicada em amostras de geometria simples (paralelepípedos retangulares, cilindros e discos), além disso, o MD é um procedimento de fácil operação e baixo custo [Atri, R.R., 1999 e Tognana, S., 2010].

As vibrações no método dinâmico são provocadas por excitação contínua ou impulso. Na técnica de excitação contínua as vibrações são induzidas continuamente nas amostras no modo de flexão. No segundo caso as vibrações são provocadas por meio de impactos leves. A frequência ressonante da amostra durante a vibração é determinada e utilizada para o cálculo do módulo elástico. Para barras retangulares o módulo elástico é dado pela “Equação 1” [ASTM-E1876-97]:

— —

Onde m é a massa do objeto, f_r é a frequência ressonante, b é a largura, L o comprimento, t é a espessura e T fator de correção dado pela “Equação 2”:

Onde μ é o coeficiente de Poisson. Foi considerado $\mu= 0,34$.

Foi utilizado um instrumento Grindosonic e as medidas foram realizadas segundo o protocolo da norma ASTM [ASTM-E1876-97]. Para induzir vibração na barra retangular (90 mm x 12 mm x 3,3 mm) foi utilizada uma pequena esfera de polímero, presa a uma haste flexível, que foi aplicada diretamente no centro da amostra e a vibração foi detectada por meio de um microfone. As barras foram assentadas sobre tiras de poliuretano posicionadas nos pontos nodais, a $0,224L$ de cada extremidade da barra retangular, onde L é o comprimento da amostra. O valor reportado do módulo foi o valor médio de 5 determinações.

Calorimetria exploratória diferencial

Calorímetro exploratório diferencial (TA Instruments, modelo DSC-Q1000) foi utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros após o programa de cura e após serem submetidos a diferentes dose de irradiação (amostras com 12 ± 2 mg), usando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em um intervalo de 30 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). O valor de T_g foi coletado no início da mudança da capacidade calórica em relação à linha base da curva calorimétrica.

Análise termogravimétrica

A decomposição térmica dos polímeros após o programa de cura e após serem submetidos a diferentes dose de irradiação foi avaliada usando analisador termogravimétrico (TA Instruments, modelo Q5000 IR) com uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde 30 até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Amostras de 10 ± 2 mg foram analisadas em cadinho de platina sem tampa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades mecânicas

Na “Tabela 1” estão sumarizadas as propriedades mecânicas dos polímeros sem irradiação e após serem submetidos a diferentes doses de irradiação de raios gama. Os valores do módulo elástico obtidos por meio das frequências flexionais estão na faixa dos valores divulgados para redes epóxi/amina na literatura [González Garcia, F., 2007]. Exceto para a rede formulada com DETA que mostra um ligeiro aumento do valor encontrado em trabalhos anteriores quando submetida a tração axial e em flexão. Por outro lado, pode ser observado que para os polímeros o módulo elástico aumenta ligeiramente quando aumenta a dose de irradiação. Este comportamento não era esperado, considerando que o aumento da dose de irradiação pode provocar o aumento da degradação do material, como resultado do aumento da quebra de ligações químicas. Segundo a literatura o aumento da quebra das ligações químicas induz uma maior heterogeneidade na densidade de entrecruzamento interna da rede o que significa uma

diminuição da densidade de reticulação [Vignoud, L., 2001]. Entretanto, pode-se afirmar que com as doses de irradiação de raios gama utilizadas não correm mudanças significativas no módulo elástico.

Tabela 1. Módulo elástico para os polímeros por meio das frequências flexionais.

Polímeros epoxídicos	Módulo elástico (GPa) Sem tratamento	Módulo elástico (GPa) após 25kGy	Módulo elástico (GPa) após 35kGy	Módulo elástico (GPa) após 40kGy	Módulo elástico (GPa) após 50kGy
DGEBA/PIP	2,783±0,002	2,847±0,049	2,893±0,005	2,940±0,001	3,012 ± 0,001
DGEBA/DETA	3,290±0,042	3,300±0,024	3,370±0,009	3,426±0,005	3,436 ± 0,011

Segundo a literatura a quebra de ligações químicas que ocorre nos polímeros epoxídicos está relacionada às ligações entre os átomos de carbono-nitrogênio (C-N) e carbono-oxigênio (C-O), que apresentam um valor de entalpia média de ligação de 293 kJ/mol e 358 kJ/mol, respectivamente. A quebra das ligações C-O e C-N originam grupos fenólicos e metilcetona terminais e, amina primária e secundária terminais, respectivamente [Benard, F., 2006].

É importante observar na “Tabela 1” que para a dose de 25 kGy os polímeros não apresentam igual comportamento no valor do módulo elástico quando comparados ao valor do polímero sem irradiação. Para a rede formulada com piperidina pode ser observado um ligeiro aumento do valor do módulo elástico após esta dose de irradiação. Este comportamento sugere que este polímero sofre perda nas propriedades mecânicas como resultado da degradação quando é submetido à mínima dose de irradiação de raios gama utilizada neste estudo. No entanto, esta rede está constituída por relativamente longas cadeias com ligações do tipo poliéter, e pequenas concentrações de ligações com amina (C-N) o que deve originar uma rede relativamente mais estável à degradação quando comparada à formada por DETA. Este ponto será retomado na discussão das propriedades térmicas.

O comportamento mecânico observado para o material com piperidina pode estar relacionado à estrutura particular desta rede que possui maior separação entre os pontos de entrecruzamento, quando comparada à rede formada com DETA, o que significa menor densidade de reticulação e, como consequência disto, o material é mais flexível [González Garcia, F., 2011]. Esta propriedade pode acarretar que a medida do módulo elástico por meio da captação de frequências flexionais deste material seja mais sensível a pequenas mudanças na degradação deste material.

Propriedades térmicas

As “Figuras 1 e 2” mostram as curvas DTG dos polímeros não irradiados e submetidos a irradiação formulados com piperidina e DETA, respectivamente. Pode ser observado nas curvas que as temperaturas onde ocorre o início da degradação e as temperaturas onde aparece a taxa máxima de degradação não mudam com o aumento da dose de irradiação para os polímeros. Para os sistemas com piperidina e DETA a temperatura do início da degradação corresponde a 297°C e 295°C, respectivamente e a temperatura onde ocorre a taxa máxima de degradação aparece a 443°C e 379°C, respectivamente, independente da dose de irradiação. Isto sugere que a irradiação não afeta a degradação das matrizes poliméricas. A temperatura correspondente ao início da

degradação dos polímeros está relacionada à estrutura química dos monômeros que formaram a rede e portanto, neste caso, não mudam substancialmente. Entretanto, a temperatura onde ocorre a taxa máxima de degradação do sistema com piperidina é maior quando comparada à do sistema com DETA. Isto é consequência da formação de uma estrutura de rede bem diferente, caracterizada por possuir longas cadeias do tipo poliéter (C-O), com baixa concentração de grupos amina (C-N). Esta diferença estrutural da rede afeta a temperatura onde ocorre a taxa máxima de degradação entre estes dois polímeros.

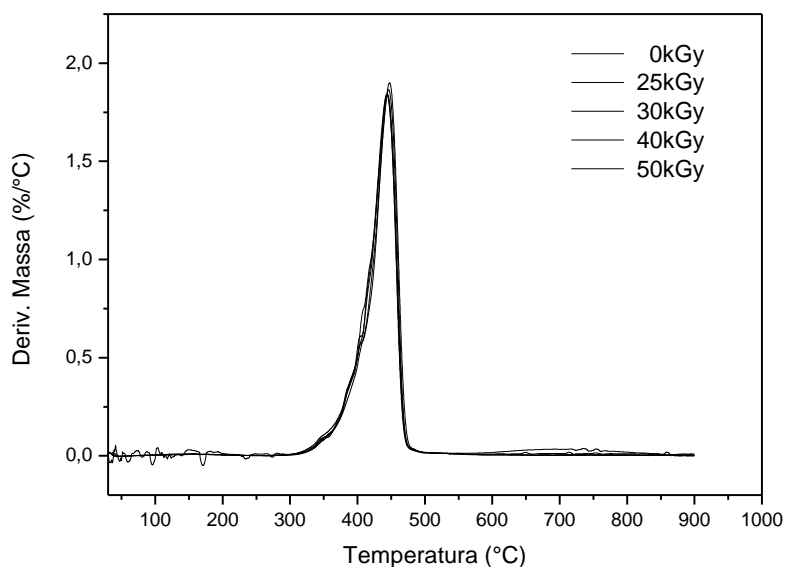


Figura 1. Análise termogravimétrica (TG) do polímero formulado com piperidina após varias doses de irradiação como indicado na figura.

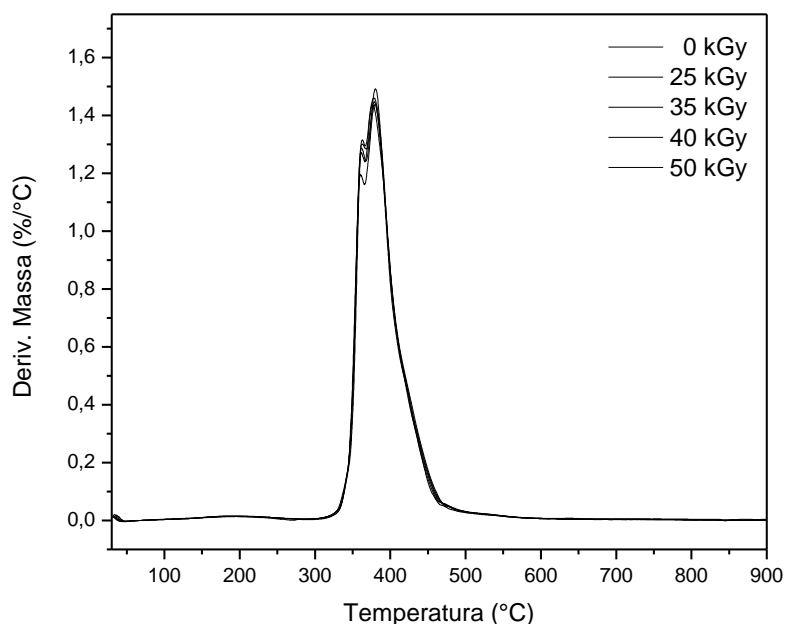


Figura 2. Análise termogravimétrica (TG) do polímero formulado com dietilenotriamina após varias doses de irradiação como indicado na figura.

Tabela 2 Temperaturas de transição vítrea (Tg) dos polímeros obtidas por análises DSC

Polímeros epoxídicos	Tg (°C) Sem tratamento	Tg (°C) após 25kGy	Tg (°C) após 35kGy	Tg (°C) após 40kGy	Tg (°C) após 50kGy
DGEBA/PIP	83	82	82	82	82
DGEBA/DETA	108	104	103	103	103

A “Tabela 2” apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (Tg) dos polímeros obtida por análises DSC. Pode ser observado que os valores mudam ligeiramente quando comparados ao polímero sem irradiação para o sistema com DETA e que o aumento da dose de irradiação não afeta significativamente os valores de Tg.

Para o sistema com piperidina os valores são todos similares considerando a precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. Este resultado confirma que o material com DETA é menos estável à degradação induzida por raios gama. Por outro lado, estes resultados reforçam a conclusão que as doses de irradiação de raios gama utilizadas neste trabalho não provocam uma degradação significativa nos polímeros estudados.

4. CONCLUSÕES

A irradiação com raios gama para os polímeros estudados formulados, com o éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), com piperidina (Pip) e com dietilenotriamina (DETA) como sistemas independentes, levou a ligeiras mudanças no módulo elástico e nas propriedades térmicas. A faixa de valores de dose de irradiação de raios gama utilizada neste trabalho não influenciou as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros. Estes resultados são relevantes considerando a esterilização dos materiais epoxídicos usando a dose mínima utilizada neste estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento FAPEMIG (Processo No. APQ-01736-11) e CNPq (Processo No. 304586/2011-0) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Dumitriu S. (2001), *“Polymeric Biomaterials”*, 2^o ed., Marcel Dekker: New York.
- González Garcia, F., Leyva, M.E.; de Queiroz, A.A.A.; Higa, O.Z. (2009). “Epoxy networks for medicine applications: Mechanical properties and in vitro biological properties”, *Journal of Applied Polymer Science*. 112, 1215-1225.
- Kowalski, J.B. and Morrissey, R.F. (1996), *“Sterilization of Implants”*. In: Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen, F.J.; Lemons, J.E. editors. *“Biomaterials Science. An introduction to materials in medicine”*. San Diego, CA: Academic Press, p. 415–20.
- Vignoud, L.; David, L.; Sixou, B., Vigier, G. and Stevenson I. (2001), “Effect of electron irradiation on the mechanical properties of DGEBA/DDM epoxy resins”, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*. 185, 336-340.
- Vignoud, L.; David, L.; Sixou, B. and Vigier, G. (2001). “Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins”, *Polymer*. 42, 4657-4665.
- Benard, F., Campistron, I., Laguerre, A. and Laval, F. (2006). “Influence of silica fillers during the electron irradiation of DGEBA/TETA epoxy resins, part I: Study of the chemical modification on model compounds”, *Polymer Degradation and Stability* 91, 2110-2118.
- Devanne, T., Bry, A., Audouin, L. and Verdu, J. (2005). “Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part I: Change of physical properties”, *Polymer* 42, 229-236.

- González Garcia, F., Miguez, E., e Soares, B.G. (2005), “Caracterização do sistema éter diglicídico do Bisfenol A/Poliaminas alifáticas”, *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 5, 261-267.
- González Garcia, F., Silva, P.M., Soares, B.G. and Rieumont, J. (2007), “Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners”, *Polymer Testing*. 26, 95-101.
- Gonzalez Garcia, F.; Soares, B.G.; Pita, V.J.R.R.; Sánchez, R.; Rieumont J. (2007), “Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines”, *Journal of Applied Polymer Science*. 106, 2047-2055.
- Atri, R.R., Ravichandran, K.S. and Jha, S.K. (1999), “Elastic properties of in-situ processed Ti-TiB composites measured by impulse excitation of vibration”. *Materials Science and Engineering A*. 271, 150-159.
- 12 Tognana, S., Salgueiro, W. and Somoza, A. (2010), “Measurement of the Young’s modulus in particle epoxy composites using the impulse excitation technique”. *Materials Science and Engineering A*. 527, 4619-4623.
- 13 Standard test method for dynamic Young’s modulus, shear modulus and Poisson’s ratio by impulse excitation of vibration. ASTM-E1876-97.
- 14 González Garcia, F., Leyva, Maria E. e de Queiroz, Alvaro A.A. (2011), “Influência da estrutura química do co-monômero nas propriedades termomecânicas e durabilidade de uniões adesivas submetidas à ação da água”, *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*., 21, 253-258.

EFFECT OF GAMMA IRRADIATION ON MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS FOR MEDICAL APPLICATIONS

Marcio W. Duarte Mendes¹, Juliana C. Neves², Filiberto González Garcia³, Ana H. Bressiani¹, José C. Bressiani¹, Glaura G. Silva²

¹Institute of Research Energetic and Nuclear, University of São Paulo, São Paulo (SP), Brazil

²Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo-Horizonte, (MG), Brasil

³Department of Physical and Chemistry, Federal University of Itajubá, Itajubá, (MG), Brasil

E-mail: fili@unifei.edu.br

Abstract. The effect of irradiation with different dose of gamma rays for two epoxy polymers based to diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) curing with diethylenetriamine (DETA) and piperidine (Pip) were monitored by changes in the mechanical and thermal properties. The mechanical properties were determined by elastic modulus measurements using the method of dynamic excitation pulse. The thermal properties evaluated by DSC and TG analysis in order to find change in the glass transition temperature and the temperature at which occurs the start of degradation and the temperature where the maximum rate of decomposition of the material. The effect of irradiation over the polymers showed that with increasing irradiation dose slight changes occur in both the value of elastic modulus, as in the thermal properties of materials. These results are important given the step of sterilization of a biomaterial and the use of epoxy material in the medical field.

Keywords: Epoxy polymers, Gamma rays, Degradation