

DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO À RADIAÇÃO GAMA DO POLICARBONATO

Elmo Silvano de Araújo¹

Selma Matheus Loureiro Guedes²

¹DEN-UFPE, Av. Prof. Luiz Freire, 1000, 50740-540, Recife/PE

²IPEN-CNEN/SP, Travessa R, 400, 05508-900, São Paulo/SP

RESUMO

O policarbonato (PC) DUROLON, é um polímero amorfo utilizado na fabricação de artefatos médicos esterilizáveis por radiação gama. O PC quando irradiado sofre cisões na cadeia principal levando a degradação molecular e amarelamento no material. Neste trabalho, é apresentado alguns aspectos da degradação e estabilização radiolítica do PC.

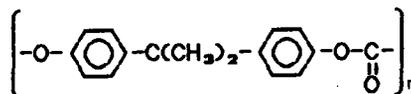
INTRODUÇÃO

Os policarbonatos (PC) aromáticos amorfos são geralmente sintetizados por reações de policondesações entre bisfenol-A e fosgênio através do método interfacial [1]. Esses termoplásticos de engenharia são utilizados em vários segmentos industriais, devido as suas excelentes propriedades mecânicas e óticas, tais como: alta resistência à tração e ao impacto, alta transparência (90%). Na área médica, o PC é utilizado na fabricação de artefatos médicos, como: sistema de diálise, pulmão artificial, seringas, etc., que são esterilizáveis por radiação ionizante. Quando o PC é exposto à radiação gama, na faixa de dose de esterilização (20 a 40 kGy), sofre cisões na cadeia principal levando à degradação polimérica que se manifesta, principalmente, pela coloração (amarelamento) do material [2]. Entretanto, as propriedades mecânicas não se modificam significativamente [2]. Análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) demonstrou que as cisões ocorrem nos grupos carbonilas, enquanto que as análises de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) apresentaram a formação de radicais poliméricos tipo fenóxi e fenil produzidos na radiólise do PC. Os radicais fenil decaem rapidamente, a temperatura ambiente, enquanto os radicais fenóxi permanecem estáveis na matriz polimérica absorvendo luz na região visível causando o amarelamento observado.

A estabilização radiolítica do PC é alcançada quando se adiciona uma composição química, bem definida, de dois aditivos comerciais utilizados, originalmente, na estabilização foto e termo-oxidativa de polímeros convencionais. A nova composição atua na molécula através de mecanismos de desativação de estados excitados (*quencher*) e de captura de radicais (*radical scavenger*). Esta mistura apresentou efeitos de sinergismo. Através de métodos viscosimétricos foi possível determinar o grau de degradação molecular, valor $G(\text{cisões}/100\text{eV})$, provocada pela radiação gama na matriz, e o grau de proteção conferido pela mistura radioestabilizante ao sistema polimérico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Polímero. O policarbonato estudado é o DUROLON (nome comercial) série IR-2200 ($M_v \cong 17000$ g/mol), usado em aplicações médicas, fabricado pela indústria "Policarbonatos do Brasil S.A. (Camaçari/BA)", apresenta a seguinte estrutura molecular:



Amostras. Filmes de 0,2 mm de espessura foram preparados a partir de soluções de 60 g/L em cloreto de metileno, pelo método de derrame em placa de petri (15x0,5 cm). A solução foi levada a uma estufa à vácuo nas condições de 40°C e 110 mmHg.

Irradiação. As amostras foram irradiadas a temperatura ambiente com raios gama de uma fonte de ⁶⁰Co, tipo panorâmica, taxa de dose igual a 2,5 kGy/h, localizada no IPEN-CNEN/SP.

Espectroscopia. Os espectros FT-IR foram registrados em um FT-IR Bomem, MB-102, no intervalo de 4000-400 cm⁻¹, usando a técnica de KBr. Os espectros RPE foram registrados, a temperatura ambiente, por um equipamento JES-ME ESR, nas condições: campo magnético = 3345x10⁻⁴ T com varredura $\pm 100 \times 10^{-4}$ T, microondas 9,3 GHz, potência 0,1 mW, ganho 2,5x100, resposta 0,3s, e modo de largura 0,5x10⁻⁴ T. As análises de transmitância luminosa das amostras foram realizadas usando um espectrofotômetro HITACH modelo 100-40, em $\lambda = 555$ nm.

Viscosimetria. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ dos filmes foi obtida usando uma solução de 6 g/L em cloreto de metileno a 20°C em um viscosímetro Ubbelohde. A massa molecular viscosimétrica média, M_v , foi determinada a partir da relação de Mark-Houwink $[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} M_v^{0,85}$ [3].

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Degradação. O principal efeito da interação da radiação gama no PC é ocorrência de cisões na cadeia principal, levando a formação de radicais poliméricos e ao amarelamento do material. Os espectros FT-IR (Figura 1) do PC irradiado demonstra que as cisões ocorrem nos grupos carbonilas, confirmando sugestões de outros pesquisadores que aplicaram outros métodos [3]. A Figura 2 mostra com nitidez o decréscimo nos grupos carbonilas proporcional a dose absorvida pelo polímero.

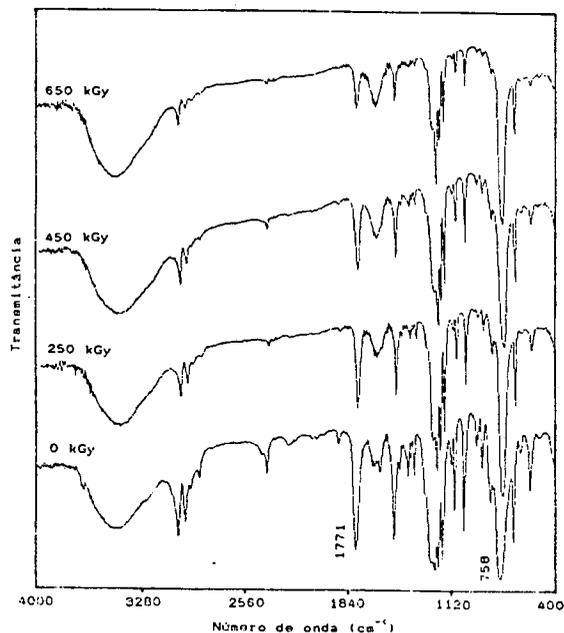


Figura 1. Espectros FT-IR do PC irradiado com várias doses.

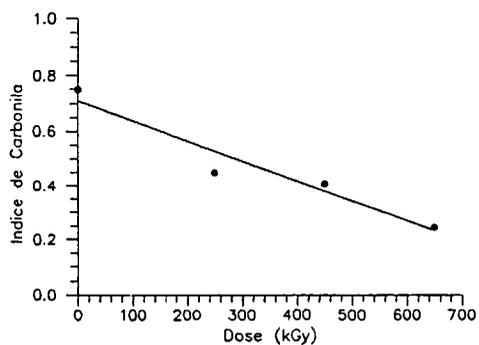


Figura 2. Índice de Carbonila em função da dose absorvida pelo PC.

O índice de carbonila (Figura 2) foi determinado através da razão A_{1771}/A_{1758} , onde A_{1758} é a absorvância das deformações angulares das ligações C-H dos anéis aromáticos, proporcional a quantidade de amostra do polímero, e que não se altera quando irradiada devido aos fenômenos de ressonância eletrônica existente dentro dos anéis. A_{1771} é a absorvância característica dos grupos carbonilas, que corresponde as deformações axiais das ligações C=O.

A Figura 3 apresenta o espectro RPE do PC irradiado com uma dose de 100 kGy, no ar a temperatura ambiente. As espécies paramagnéticas foram identificadas como radicais poliméricos tipo fenóxi e fenil cujos singletes apresentaram os respectivos fatores g igual a 2,0029 e 2,004. Esses fatores foram calculados em relação ao padrão manganês ($g_1 = 1,981$), usando a equação [4]:

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

ΔH é a distância em Tesla entre o quarto pico do padrão manganês e o pico em estudo.

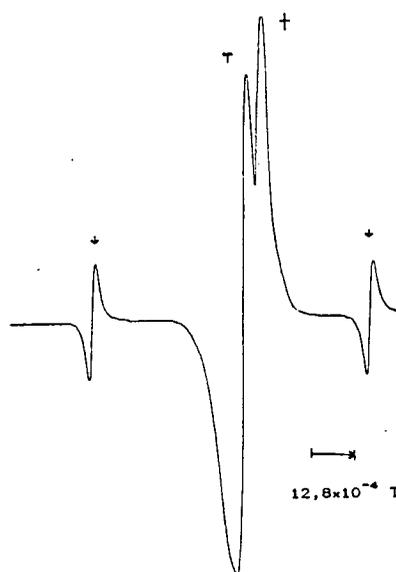


Figura 3. Espectro RPE do DUROLON irradiado com 100 kGy no ar a temperatura ambiente. \times radical fenóxi, Δ radical fenil, $+$ padrão Mn^{++} .

O decaimento relativo dos radicais formados na radiólise do PC em função do tempo é apresentado na Figura 4. A Tabela 1 mostra as velocidades dos decaimentos, em duas regiões.

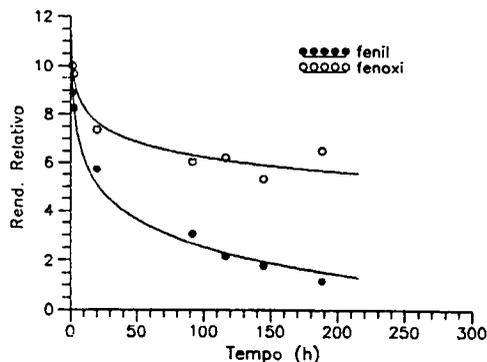


Figura 4. Rendimento Relativo vs Tempo.

Tabela 1. Velocidade de decaimento (Vd) dos radicais.

Radical	Vd	Região (horas)
Fenil	-0,15	0 - 20
Fenóxi	-0,14	
Fenil	-0,019	100 - 200
Fenóxi	-0,003	

Nas duas regiões de decaimento existem competições entre aditivos (estabilizantes de processo)-radicais e recombinação geminada fenóxi-fenil. Os valores aproximados das velocidades dos decaimentos dos radicais, instantes após o término da irradiação (0 a 20 horas), demonstra a predominância de recombinação geminada fenóxi-fenil nesta região. Após 20 horas, 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, os estabilizantes de processamento influenciam no decaimento dos radicais formados na radiólise do PC.

As amostras utilizadas nos ensaios de transmitância e de RPE foram irradiadas simultaneamente, nas mesmas condições de irradiação (100 kGy, temperatura ambiente, na presença de ar) com a finalidade de estudar a participação dos radicais no amarelamento do PC.

A Figura 5 mostra a transmitância em função do tempo, instantes após o término da irradiação. Observa-se o aumento da transmitância com o tempo, evidenciando a absorção de luz na região visível de espécies paramagnéticas formadas na radiólise do PC e que ao decaírem formam compostos que não absorvem luz. Entretanto, apenas os radicais fenil decaem por completo algumas horas depois da irradiação (Figura 4). Sugerindo que os radicais fenóxi são provavelmente o maior causador do amarelamento observado na PC irradiado, uma vez que esses radicais permanecem estáveis na matriz após um ligeiro decréscimo na sua população.

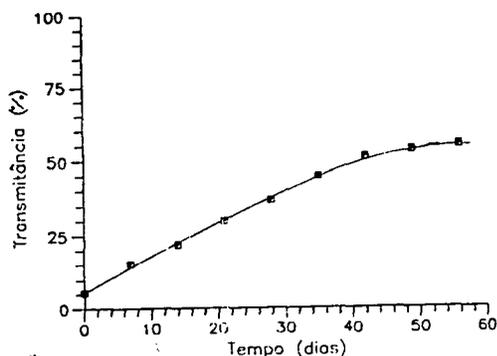


Figura 5. Transmitância vs Tempo. DUROLON irradiado com 100 kGy.

Em polímeros irradiados, cujo efeito predominante é a cisão na cadeia principal, o número de cisões aleatórias na cadeia principal é proporcional à dose de radiação absorvida [6]. O grau de degradação molecular, provocada pelas cisões, pode ser determinado através do valor G (número de cisões na cadeia principal por 100 eV de energia absorvida). Na radiólise do PC as cisões ocorrem preferencialmente nos grupos

carbonilas, essas cisões reduzem a massa molecular inicial \bar{M}_v' para \bar{M}_v pela absorção de uma dose R (em kGy) obedecendo a relação linear deduzida por Araújo [7]:

$$10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}_v' + 0,054 G R \quad (2)$$

A declividade da reta fornece facilmente o grau de degradação molecular, valor G.

Estabilização. Foram preparados filmes com vários estabilizantes foto e termo-oxidativos comerciais. Entretanto, apenas dois aditivos, A e B, de ação protetora diferente, mostraram eficiência a proteção radiolítica do PC. Determinou-se a concentração ótima, 1% de peso total, dos aditivos que confere a máxima proteção à radiação gama ao PC. Os aditivos A e B protegem a molécula através, respectivamente, da absorção de energia de excitação que provoca a quebra na molécula, e da captura de radicais formados pela radiólise do PC. Esses aditivos foram estudados isoladamente no PC e misturados, com o objetivo de observar possíveis efeitos sinérgicos.

A Figura 6 apresenta a variação do recíproco da massa molecular em função da dose de radiação, para o DUROLON na ausência (Controle) e na presença dos aditivos A, B e AB, na concentração ótima de 1% do peso total.

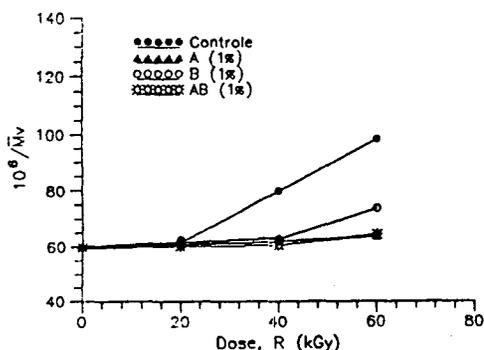


Figura 6. Peso molecular vs Dose absorvida.

A partir das declividades das retas na região de dose 0 a 40 kGy, que engloba a dose de esterilização (25 kGy), calcula-se os valores G para os filmes controle e aditivados e, conseqüentemente, os fatores de proteção, P, captura de energia, CE, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Efeito dos aditivos na degradação do PC. Aditivos a 1% de peso total.

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 fator de proteção P representa a redução de cisões na cadeia promovida pelo aditivo radioprotetor presente no sistema polimérico,

$$P = (G_c - G_a)/G_c \quad (3)$$

G_c e G_a são respectivamente os valores G do PC controle e com aditivos.

A proporção de energia capturada pelo aditivo dividida pela concentração é representada pelo fator CE,

$$CE = (1 - (1 - P) \times (1 - [Ad])) / [A] \quad (4)$$

[Ad] representa a concentração do aditivo.

Comparando os valores dos graus de proteção da mistura AB (P = 98%) com a proteção estabelecida pelo aditivo A (P = 92%), Tabela 2, verifica-se a ocorrência de efeito sinérgico na mistura AB.

A Figura 7 apresenta a variação da transmitância em função da dose de radiação, para o DUROLON controle e AB.

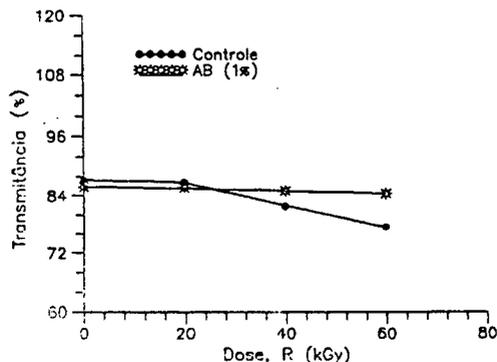


Figura 7. Transmitância em função da dose de radiação gama. PC controle e AB.

Até 20 kGy o DUROLON não sofre alteração significativa na transmitância. Acima desta dose ocorre decréscimo na transmitância do DUROLON controle. Entretanto, o DUROLON com a mistura AB demonstra uma ótima estabilidade à radiação gama, uma vez que a transmitância é praticamente constante na região de dose de esterilização. Em analogia ao grau de degradação molecular calculada a partir da declividade da reta (equação 2 e Figura 5), determinou-se o grau de proteção ótica de 92% para o DUROLON AB (Figura 7).

CONCLUSÕES

Quando o PC DUROLON é irradiado com raios gama na faixa de dose de esterilização, sofre cisões na cadeia principal, nos grupos carbonilas, levando a degradação molecular do sistema polimérica. O amarelamento observado é atribuído aos radicais fenóxi formados na radiólise do PC que permanecem estáveis na matriz.

A estabilização do DUROLON é alcançada quando se adiciona uma mistura sinérgica de dois aditivos de ação protetora diferente, em uma concentração bem definida de 1% do peso total. O fator de proteção à radiação gama é de 98%, correspondente a uma redução no valor G(cisões/100 eV) de 16,7 para apenas 0,4.

REFERÊNCIAS

[1] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, 2^a ed., New York, 1988, Vol. 11, p. 648-718.

[2] ARAÚJO, E.S. Estudo dos Efeitos da Radiação Gama nas Propriedades Mecânicas e Óticas dos Policarbonatos, Dissertação de Mestrado, DEN-UFPE, Recife/PE, 1991, 67 p.

[3] SCHNELL, H. *Angewandte Chemie*, 68:633-40, 1962.

[4] HAMA, Y; SHINOHARA, X J. *Polym. Sci.*, A-1, 8:651-63, 1970.

[5] JEOL ESR (catálogo) *ESR spectra - JEOL JES-PE-3X* JEOL Inc., USA, 1970.

[6] CHARLESBY, A. *Atomic Radiation and Polymer*, Pergamon Press, Oxford, 1960, 684 p.

[7] ARAÚJO, E.S. *Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato*, Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP, USP, São Paulo/SP, 1993, 124 p.

ABSTRACT

Polycarbonate (PC), DUROLON, its amorphous polymer useful in fabrication of medical supplies sterilized by gamma radiation. In the irradiation of PC scissions in main chain occur, in carbonyl groups, producing molecular degradation and yellowness. The radiolytic stabilization is obtained through of a mixture of additive incorporated in polymer.