

ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DE DIFERENTES TIPOS DE POLICARBONATO NACIONAL

Mauro C. Terence¹, Elmo S. Araújo² e Selma M. L. Guedes¹

¹IPEN-CNEN/SP, Cx. P. 11049, 05499-970, São Paulo/SP

²DEN-LIFPE, Av. Prof. Luiz Freire, 1000, 50740, Recife/PE

RESUMO

Os policarbonatos estudados apresentam o mesmo mecanismo de degradação radiolítica, estudado por RMN ¹H. Entretanto foi observado por RPE o radical isopropil apenas na série nova, e os radicais fenil fenóxi em ambas as séries.

INTRODUÇÃO

Artefatos médicos produzidos com policarbonatos (PC) são, em diversos países, esterilizados por radiação ionizante. No Brasil esses artefatos são esterilizados com óxido de etileno ou com calor, métodos estes que apresentam várias desvantagens comparado com a radiação ionizante.

Quando estes artefatos são irradiados o polímero sofre cisão na cadeia principal com a formação de pelo menos dois tipos diferentes de radicais, e tornam-se amarelos. Porém não é encontrada alteração significativa em suas propriedades mecânicas na dose de esterilização (25 kGy) [1].

Neste trabalho a formação de radicais foi estudada por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e o mecanismo de recombinação dos radicais por ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H).

METODOLOGIA

Os policarbonatos estudados

pertencem a duas séries diferentes, a antiga, que já foi estabilizada [2], e a nova que é fabricada com uma concentração menor de aditivo devido a mudanças no processamento. Mudanças estas que envolvem a purificação dos reagentes utilizados, garantindo desta forma, uma alta estabilidade radiolítica ao polímero.

Esses policarbonatos, ambos de fabricação nacional, de massa molecular 22000 g/mol, foram irradiados com raios gama provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co, tipo panorâmica, na presença de ar e a temperatura ambiente. As doses foram de 0 a 250 kGy.

Os ensaios de RPE foram realizados em um equipamento JES-ME ESR. As amostras na forma de pó foram colocadas em tubos ESR de suprasil. Os espectros das amostras foram obtidos à temperatura ambiente na presença de ar. Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em um equipamento de alta frequência (200 MHz). As amostras foram preparadas dissolvendo-se aproximadamente 45 mg do material polimérico em 4 mL de clorofórmio deuterado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser observado na Figura 1, podemos identificar duas espécies paramagnéticas, provenientes da cisão da cadeia principal do PC da série antiga. O alargamento na meia-altura é associado aos dois radicais poliméricos fenóxi e fenil formados durante a irradiação [3].

são encontradas três espécies paramagnéticas diferentes. Do mesmo modo que na Figura 1, o alargamento na meia-altura do sinal de maior intensidade está relacionado com os radicais fenóxi e fenil.

As linhas com constante de separação hiperfina de $1,2558 \times 10^{-3}$ T, corresponde ao seguinte radical isopropil:

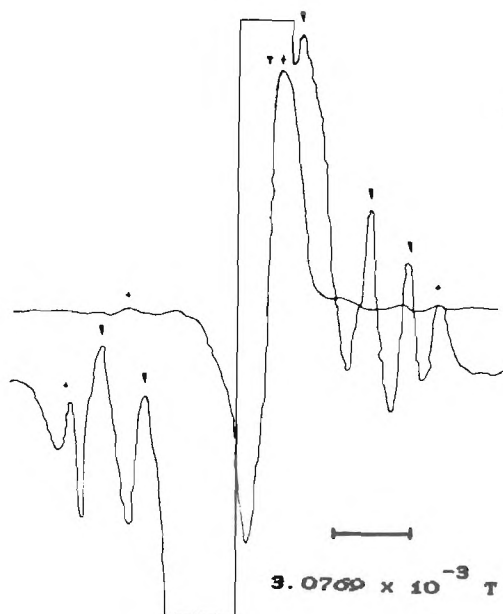
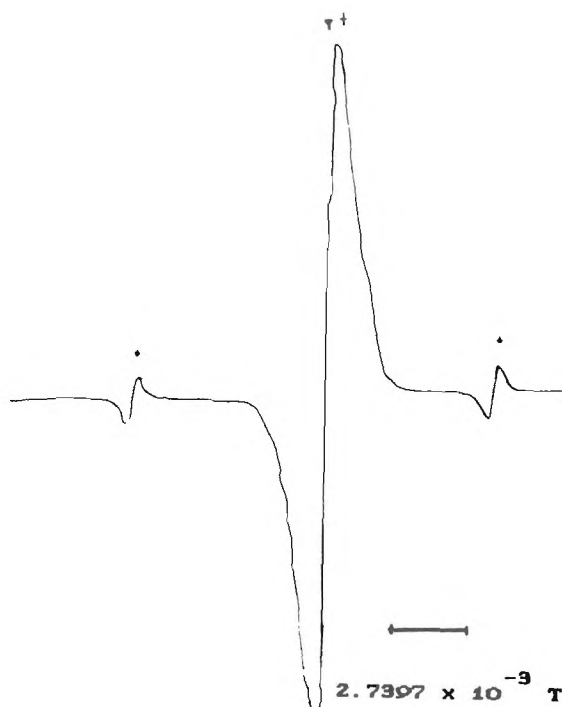
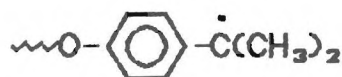


Figura 1. Espectro RPE do PC da antiga série, 100 kGy. + radical fenóxi e v radical fenil, ↓ padrão Mn^{2+} .

Figura 2. Espectro RPE do PC, nova série, 100 kGy + radical fenóxi, v radical fenil e ↓ radical isopropil, ↓ padrão Mn^{2+} .

A Figura 2 mostra o espectro RPE do PC da nova série, fabricada com concentração menor de aditivos onde

A Figura 3 mostra os espectros de RMN ^1H do PC da série nova e antiga, irradiado e não irradiado. Observar-se que, para ambas as séries, não há alteração no espectro do PC irradiado e não irradiado, sugerindo que a recombinação dos radicais nas duas séries é basicamente a mesma. Ocorre entre os radicais fenóxi-fenil e não entre os radicais fenóxi-fenóxi [4].

Os espectros de RMN ^1H mostram um pico em aproximadamente 7,15 ppm referente aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos, e outro pico em 1,63 ppm grupos metila. O desdobramento de linha observado no primeiro pico é atribuído aos prótons dos anéis aromáticos que possuem vizinhanças químicas diferentes.

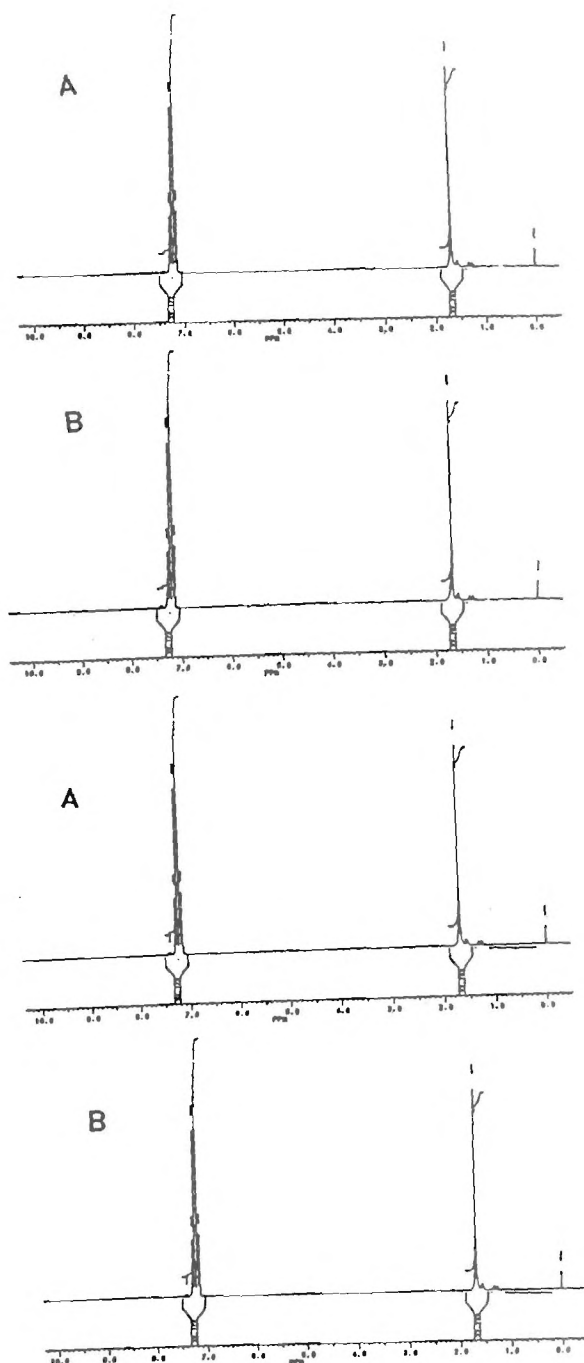
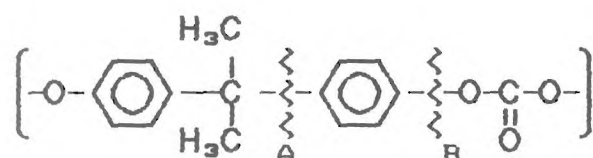


Figura 3. Espectro de RMN ^1H do PC, séries nova e antiga. a) 250 kGy, b) não irradiado.

CONCLUSÕES

A nova série cinde radioliticamente em duas posições diferentes da cadeia principal uma entre o propileno e o anel aromático (posição A) e a outra entre o carbonato e o anel aromático (posição B).



AGRADECIMENTOS

Ao M.Sc. Sérgio C. de Araújo, pela obtenção dos espectros de RMN da nova série de PC.

A Polícarbonatos do Brasil S.A., pelo fornecimento das amostras.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS

[1] HELEN J. KHOURY, ELMO S. ARAÚJO, SUELDO V. DA SILVEIRA, Estudo dos efeitos da radiação gama em polícarbonatos. Anais do 3^o CBEN, V.1, P. 56-64. 1990.

[2] ELMO S. ARAÚJO, MAURO C. TERENCE E SELMA M. L. GUEDES, Estabilidade Radiolítica do Polícarbonato: Aditivos Comerciais. Anais do 2^o CBPOL, V.1, P. 318-322. 1993.

[3] HAMA, Y. & SHINHARA, K., Electron Spin Resonance Studies of Polycarbonate Irradiated by γ -Rays and Ultraviolet Light. J. Polymer Sci., A-1, 8, p. 651-63, 1970.

[4] ELMO S. ARAÚJO E SELMA M. L. GUEDES, Degradação do Polícarbonato Induzida por Radiação Gama. Anais do 10^o CBECIMAT, V.2, P. 931-934.

SUMMARY

Polycarbonates (PC) of new and old series of molecular weight 22000 g/mol is used in medical supplies and may be sterilized by gamma radiation. The main chain scission to generate phenoxy and phenyl polymeric radicals in both series and isopropyl radical is observed in new series, observed by Electronic Spin Resonance (ESR). The mechanism of polymeric degradation to PC observed by NMR ¹H spectra, is a recombination of phenoxy and phenyl radicals in both series.