

RADICAIS FORMADOS NO N,N-DIMETILAMINOETIL METACRILATO GAMA-IRRADIADO

Luz Consuelo G. A. Panzarini e Selma M. L. Guedes

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Monômeros hidrofílicos, como o N,N-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA), podem ser enxertados radioliticamente em matrizes poliméricas hidrofóbicas como o PVC, visando a melhoria das propriedades biocompatíveis destes materiais. Amostras de DMAEMA foram irradiadas com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co a 77K, em tubos de suprasil, selados na presença de ar. Os espectros dos radicais formados, estudados por ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos a 77K, após as amostras terem sido submetidas a tempos diferentes e crescentes a 293K. O radical iniciador das reações de homopolimerização no DMAEMA forma-se como consequência da reação de adição de hidrogênio às moléculas do monômero. A técnica de subtração de espectros permitiu observar-se a formação de pares de radicais e a presença de elétrons aprisionados que desaparecem com o aquecimento.

Keywords: radicals, N,N-dimethylaminoethylmethacrylate, electron spin resonance, radiation, grafting,

I. INTRODUÇÃO

Este trabalho faz parte de um estudo que vem sendo desenvolvido sobre a obtenção de biomateriais poliméricos a partir da modificação superficial de poli(cloreto de vinila), PVC, por meio da enxertia do monômero hidrofílico N,N-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA).

A modificação de materiais poliméricos, para aplicações biomédicas, vem sendo cada vez mais estudada, pois os sistemas poliméricos vêm substituindo com vantagens outros materiais, devido às suas propriedades físicas e mecânicas associadas a características como disponibilidade e variedade de composições e formas [1,2].

Biomateriais poliméricos, com propriedades superficiais hemocompatíveis foram sintetizados com sucesso por enxertia de monômeros hidrofílicos sobre polímeros comerciais por meio da radiação ionizante [3,4].

As modificações em superfícies poliméricas podem ser físicas, químicas ou biológicas. A introdução de grupos funcionais específicos como $-\text{SO}_3$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, etc., levam a modificações físicas e químicas [5].

As radiações ionizantes, provenientes de ^{60}Co , acelerador de elétrons e processos fotoquímicos são as principais fontes de energia usadas para promover modificações químicas [1,5]. A técnica de enxertia induzida pela radiação ionizante é um método alternativo para a modificação de materiais poliméricos. O produto obtido pelo processo de enxertia é chamado de copolímero de enxerto [6]. Teoricamente qualquer substrato polimérico pode ser enxertado por meio da radiação. Entretanto a eficiência no processo de enxertia depende da natureza da

matriz polimérica e do monômero utilizado [5]. O método da irradiação simultânea tem se mostrado bastante efetivo na obtenção de copolímeros de enxerto.

Quando um material polimérico é submetido à radiação ionizante ocorrem dois efeitos principais: a) cisão da cadeia principal e b) reticulação

Na cisão ocorre uma quebra aleatória das ligações C-C da cadeia principal, a qual reduz a massa molar do polímero, promove a formação de gases e insaturação, com perda de suas propriedades mecânicas [7]. Pode ocorrer a recombinação de radicais.

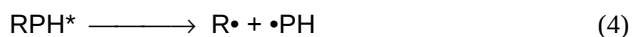
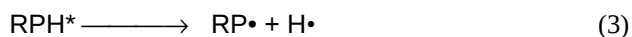
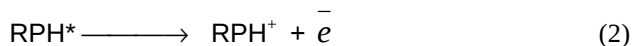
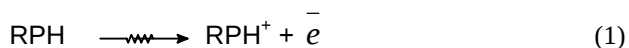
O número de cisões é diretamente proporcional à dose. Para uma dose de X kGy o número de cisões é de $6,24 \times 10^6 \text{ G X}$, onde G = número de cisões da cadeia por 100eV de energia absorvida.

O processo de reticulação consiste na união de duas cadeias poliméricas por meio de ligações covalentes C-C resultando em aumento da massa molar média do polímero, devido à formação de redes tridimensionais, denominadas freqüentemente de cadeias reticuladas.

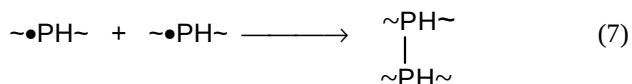
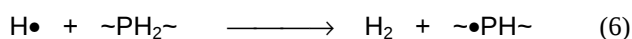
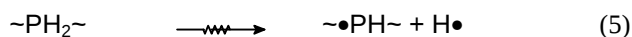
As reações de reticulação, induzidas pela radiação ionizante, ocorrem por meio dos radicais livres, formados durante a transferência de energia da radiação para o sistema eletrônico do átomo ou molécula [7,8].

Os radicais poliméricos, responsáveis pela reticulação, são formados como consequência direta ou indireta da interação da radiação ionizante com os polímeros. Quando a interação é direta, a reação primária, decorrente desta interação da radiação com as moléculas poliméricas, forma íons (Equação 1), ou moléculas excitadas (Equação 2), que podem sofrer uma cisão

homolítica de ligações C-H (Equação 3), e de ligações C-C (Equação 4) [8].



Os radicais poliméricos também podem ser formados pela ação indireta da radiação, quando radicais $\text{R}\cdot$ e $\text{H}\cdot$, com alta energia cinética, colidem com as moléculas poliméricas e arrancam outros $\text{H}\cdot$ (Equações 3 e 4).

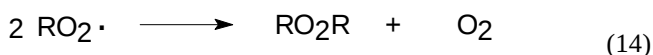
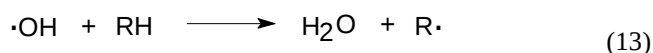
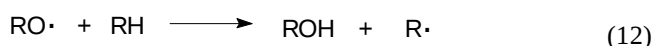
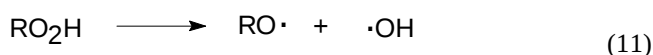
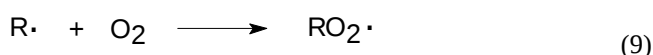


As Equações 5 a 7 exemplificam como ocorre a reticulação, onde P representa uma cadeia polimérica qualquer [8].

A reticulação geralmente resulta em aumento da resistência à tração ao passo que a resistência ao impacto decai, e o polímero torna-se quebradiço quando ocorre um alto grau de reticulação.

A irradiação de polímeros na presença de ar pode provocar a degradação do material. As propriedades do material resultante podem ser bem diferentes daquelas obtidas na ausência de oxigênio.

O oxigênio reage com os radicais livres, gerados pela irradiação do material, e as reações de degradação são parecidas com aquelas que ocorrem por outros meios como temperatura elevada, luz ultravioleta, tensão mecânica, iniciação química envolvendo radicais, etc. (Equações 8-14).



Devido à sua alta mobilidade de difusão e a sua afinidade por radicais, o oxigênio funciona como um capturador de radicais (Equação 9), impedindo que as reações ocorram por meio dos processos mencionados na ausência de ar e canalizando o curso das reações para caminhos predominantemente oxidativos [9].

A técnica de espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), é muito utilizada para a identificação e estudo de radicais.

Os espectros RPE de radicais peroxila, formados pela irradiação de polímeros na presença de ar, apresentam um singlete simétrico e largo.

Com o objetivo de identificar as espécies radiolíticas, formadas durante a irradiação do DMAEMA, com raios gama, foram realizados ensaios RPE de amostras irradiadas e medidas a 77K, para posteriormente estudar-se os mecanismos de enxertia deste monômero com o poli(cloreto de vinila).

II. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se o monômero N,N-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) da FLUKA, sem tratamento prévio. As amostras de DMAEMA foram acondicionadas em tubos de suprasil e seladas no ar.

A irradiação das amostras foi realizada em uma fonte de ^{60}Co , com dose de 8,1 kGy e taxa de dose de 6,7 kGy/h.

Para identificar os radicais formados, durante a irradiação do DMAEMA, foram realizados ensaios de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), em espectrômetro EMX-EPR, computadorizado, da BRÜKER. Todos os ensaios foram realizados a 77K e o decaimento dos radicais foi acompanhado, em função do tempo (segundos) cronometrado, acumulado ($T_1=0\text{s}$, $T_2=20\text{s}$, $T_3=40\text{s}$ e $T_4=60\text{s}$), de exposição da amostra à temperatura ambiente.

III. RESULTADOS

Na Figura 1, observa-se a presença de um singlete na região mais baixa do espectro ($\sim 3120\text{G}$), característico dos radicais $\text{H}\cdot$, que se formam a partir da cisão homolítica de ligações C-H na cadeia monomérica, equação 3. Observa-se ainda, um espectro de 7 linhas, com baixa resolução e alargamento das linhas espectrais. Este espectro apresenta a sobreposição de linhas, devidas a espécies radiolíticas diferentes, que podem ser atribuídas a pares radicalares, decorrentes da reação do $\text{H}\cdot$ com a cadeia monomérica. A adição ao carbono beta promove a formação de um radical terciário mais estável ($\text{R}\cdot$) [10].

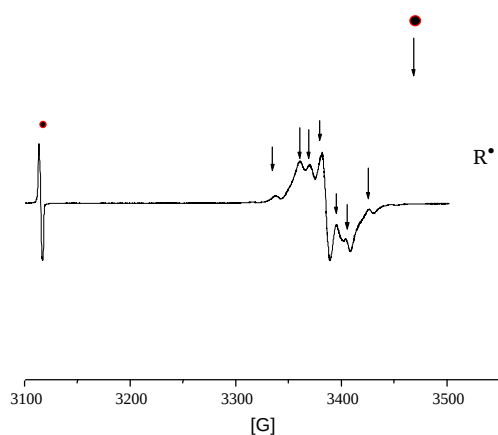


Figura 1 – Espectro RPE do DMAEMA, Irradiado e Medido a 77K ($T_1=0s$).

O estudo realizado por Ramby et Rabeck [10] para o comportamento radiolítico, do ácido metacrílico e do polimetacrilato, irradiados a 77K na ausência e na presença de ar, mostrou que após o aquecimento das amostras ocorre o desaparecimento de um singleto na região central do espectro. Este fato foi atribuído ao decaimento dos elétrons armadilhados (e_{arm}).

Um comportamento semelhante foi observado para o DMAEMA, onde após 20 segundos de exposição da amostra à temperatura ambiente, observou-se o desaparecimento total do singleto correspondente aos radicais $H^\bullet$ além da modificação do espectro referente aos radicais alquila, que passaram a apresentar um conjunto de 5 linhas, Figura 2.

Na Figura 2 ($T_2 = 20s$), observa-se um espectro de cinco linhas muito diferente daquele observado logo após a irradiação ($T_1 = 0s$). Este espectro é muito semelhante ao observado para o polimetacrilato [10], ao qual atribuiu-se a modificação observada ao desaparecimento de um singleto na região central, característico de elétrons armadilhados (e_{arm}), equação 1.

A ausência de um singleto simétrico e largo indica a ausência de radicais peroxila, que poderiam ser previstos devido à irradiação na presença de ar. Este fato sugere que o curso da reação não deve ocorrer por caminhos predominantemente oxidativos, em amostras irradiadas em ampolas seladas, mesmo que na presença de ar [8,10,11].

O decaimento cinético dos radicais, permite que se observe uma melhora na resolução do espectro gerado, após um período de exposição da amostra de 40 segundos (T_3), à temperatura ambiente, Figura 3.

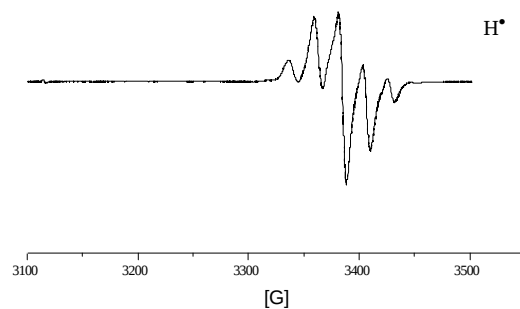


Figura 2 – Espectro RPE do DMAEMA, Irradiado e Medido a 77K ($T_2 = 20s$).

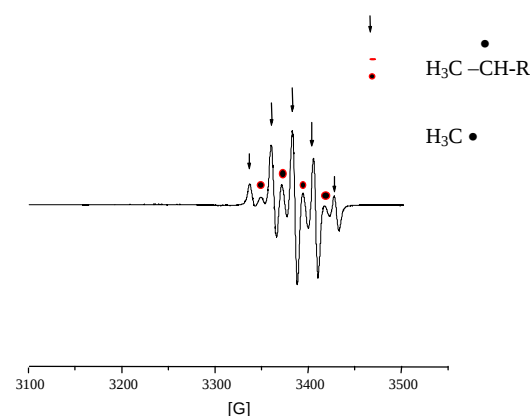
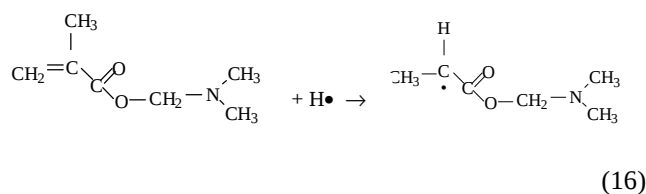
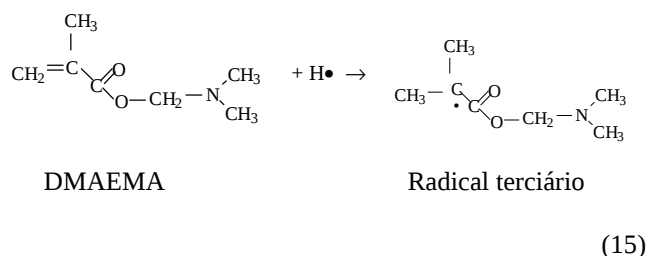


Figura 3 – Espectro RPE do DMAEMA Irradiado e Medido a 77K ($T_3 = 40s$).

Pela Figura 3 evidencia-se a presença de duas espécies radiolíticas distintas, sendo um quinteto com esplitamento de 22G, que pode ser atribuído ao radical terciário, proveniente da adição de hidrogênio à insaturação (Equação 15) e um quarteto, com esplitamento de 23G, que pode ser atribuído ao radical metila, formado pela cisão homolítica da ligação C-C da cadeia lateral no carbono α , decorrente da adição de hidrogênio à cadeia monomérica, Equação 16.



É importante salientar a modificação nos espectros RPE, observadas em função do aquecimento da amostra, pela exposição das mesmas à temperatura ambiente em intervalos de tempo diferentes.

A Figura 4 mostra a sobreposição dos espectros em T_2 (20s) e T_3 (40s).

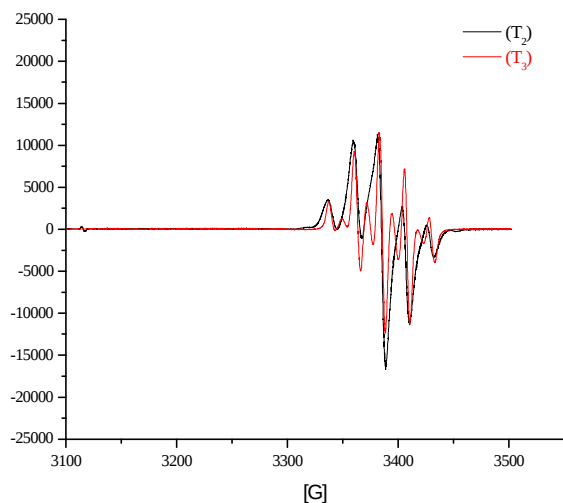


Figura 4 – Sobreposição dos Espectros RPE, Irradiados e Medidos a 77K, em T_2 e T_3 .

Pode-se observar claramente, que o decaimento das espécies radiolíticas presentes ocorre com velocidades cinéticas diferentes, o que explica o fato destas espécies radiolíticas serem melhor observadas após um período de exposição à temperatura ambiente de 40 segundos. Após 60 segundos de exposição à temperatura ambiente, não foi possível observar nenhuma das espécies formadas, sugerindo a recombinação destas espécies para formar o poli(N,N-dimetilaminoetil metacrilato).

III. CONCLUSÕES

A irradiação do DMAEMA com raios gama em ampola selada, mas na presença de ar, apresentou um comportamento similar ao de amostras com estruturas semelhantes na ausência de ar, já que não se observou o aparecimento do singlete simétrico, característico de espécies peroxidadas.

A homopolimerização do DMAEMA, irradiado com raios gama, parece ocorrer preferencialmente por meio da recombinação dos radicais alquila, provenientes da cisão homolítica das ligações C-C entre o grupo metila e o carbono α .

REFERÊNCIAS

- [1] BATISTON, M. **Modificação superficial de polietileno de baixa densidade através de enxertia química e fotoquímica para fins biomédicos**. São Paulo: 1995. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química-UNICAMP/SP.
- [2] CHIELLINI, E. AND GIUSTI, P. **Polymers in medicine - Biomedical and pharmacological applications**. In: Polymer science and technology, v. 23, Plenum Press, New York and London, 1983.
- [3] HOFFMAN, A. S.; GILLILAND, E. R.; MERRIL, E. W.; STOCKMAYER, W. H. **Irradiation grafting of styrene to high pressure and low pressure polyethylene films**. J. Polym Sci., v. 34, p.461-80, 1959.
- [4] WITCHERLE, O.; LIM, D. **Hydrophilic gels for biological use**. Nature. v. 9, p. 117, 1960.
- [5] QUEIROZ, A. A. A.: **Obtenção de copolímeros de enxerto via radiação ionizante, caracterização e estudo de suas propriedades hemocompatíveis**. São Paulo: 1993. Tese (Doutorado) - IPEN-CNEN/SP.
- [6] SKIENS, W. E., Radiat. Phys. Chem. v. 15, p. 47-57, 1980.
- [7] MUSICO FILHO, W. **Efeito da radiação ionizante no polipropileno nacional**. São Paulo 1995 . Dissertação (Mestrado) – IPEN-CNEN/SP.
- [8] SPINKS, J. W.T.; WOODS, R. J **An Introduction to radiation chemistry**. John Wiley & Sons, 1964.
- [9] BILLMEYER Jr., F.W., **Textbook of polymer science**, 3th ed., John Willey & Sons, New York, 1984, APUD IN. PANZARINI, L. C. G. A. **Efeito da radiação ionizante no poli(cloreto de vinila) nacional**. São Paulo: 1996. Dissertação (Mestrado) - IPEN-CNEN/SP.
- [10] RÄMBI, B; RABECK, J. F., **ESR Spectroscopy in polymer research**. Springer-Verlag-Berlin-heidelberg, New York, 1997.
- [11] PANZARINI, L.C.G.A. **Efeito da radiação ionizante no poli(cloreto de vinila) nacional**. São Paulo: 1996. Dissertação (Mestrado) – IPEN-CNEN/SP.

ABSTRACT

Hydrophilic monomers as N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) could be radiolytic grafted into hydrophobic polymeric matrix as PVC, due theirs best biocompatibles properties. Samples of DMAEMA were been irradiated with gamma rays from a

^{60}Co source, at 77K, in suprasil tubes sealed in air presence. The formed radicals were studied with electron spin resonance (ESR) at 77K, after samples exposure at different and increasing time at 293K. The former radicals of DMAEMA were formed as a consequence of the addition reaction radical $\text{H}^\bullet$ with de monomeryc molecules. The subtraction spectra method could show us the presence of the radical pairs and the scavenger electrons that disappears with heat.