

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE DIMETILSILOXANO E ÓXIDO DE ETILENO (SEO) NA TENSÃO DE RUPTURA (T_b), NA PORCENTAGEM DE GEL E DE INTUMESCIMENTO DE FILMES DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) (PVP) RETICULADOS POR FEIXES DE ELÉTRONS

Souza, A* ; Miranda, A* ; Hutzler, B* ; Andrade e Silva, L.G* ; Nunes, S.P.**

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05499-970, São Paulo, Brasil

** Universidade de Campinas - IQ-UNICAMP/SP
Caixa Postal: 6164
13083-970, Campinas, Brasil

RESUMO

Quando géis de Poli(N-Vinil-2-Pirrolidona) (PVP) são irradiados com feixes de elétrons há formação de filmes auto-sustentáveis devido ao processo de reticulação. Tal processo consiste na recombinação dos macrorradicais produzidos durante a interação direta e indireta da radiação ionizante formando redes tridimensionais. O objetivo deste trabalho é melhorar a tensão de ruptura (T_b) dos filmes sem comprometer suas características biomédicas. Desta forma foram escolhidos como coadjuvantes os copolímeros de Dimetilsiloxano e Óxido de Etileno (SEO), os quais apresentam excelentes características hidrofílicas e vêm sendo utilizados para fins médicos. Observa-se que filmes constituídos por 6% de PVP na presença de 0,4% de ágar apresentam T_b máxima da ordem de 0,05MPa. Entretanto, a adição de 2,5% de SEO em tais filmes aumenta a T_b máxima para 0,08MPa, ou seja, uma elevação de 60%. Verifica-se também que o aumento da concentração de SEO promove um aumento da porcentagem de gel e a diminuição da porcentagem de intumescimento. Desta forma, conclui-se que a presença do SEO favorece o aumento do grau de reticulação onde 2,5% dos copolímeros em filmes constituídos por 6% de PVP e 0,4% de ágar são suficientes para aumentar a T_b em 60%.

I. INTRODUÇÃO

Os hidrogéis são polímeros que apresentam alta expansão em água com capacidade de reter uma fração significativa de água em sua estrutura [1,2,3]. Apresentam excelentes características biomédicas, tais como: permeabilidade [4]; inércia química, ausência de efeitos adversos em tecidos adjacentes, resistência mecânica, resistência à esterilização, fácil fabricação, baixos custos, etc.[5].

Na formação de um artefato é necessário reticular o hidrogel. Em casos onde o hidrogel é constituído por uma mistura de polímeros, a reticulação pode dar origem a uma *rede interpenetrante (IPN)* ou mesmo a um copolímero "graft".

A reticulação pode ser realizada por processos químicos ou por irradiação. No caso dos processos químicos, utiliza-se iniciadores, em geral, superóxidos altamente tóxicos que reagem somente à temperatura de

aproximadamente 70°C. O aquecimento proporciona redução das propriedades mecânicas e os iniciadores aumentam a citotoxicidade do material, o que é um obstáculo nas aplicações médicas [6,7,8].

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e diminuir a citotoxicidade dos artefatos de hidrogéis poliméricos, já foi desenvolvido o processo de reticulação induzida por radiação ionizante (raios gama e feixes de elétrons). Este processo consiste em reticular as cadeias poliméricas por meio da interação da radiação ionizante, na ausência de aditivos tóxicos e à temperatura ambiente.

Atualmente, hidrogéis de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), reticulados e esterilizados por radiação ionizante vêm sendo comercializados como filmes em dispositivos médicos para cura de ferimentos da pele, protegendo do contato com bactérias e ao mesmo tempo permitindo a passagem de oxigênio. Devido ao fato destes hidrogéis serem basicamente constituídos por 90% de água,

apresentam baixa resistência mecânica, restringindo assim a sua utilização.

A adição dos copolímeros de SEO pode tornar os filmes de PVP mecanicamente mais resistentes por meio do aumento do grau de reticulação. A presença do grupo óxido de etileno confere ao SEO alta hidrofiliabilidade e a cadeia dimetilsiloxana confere ao copolímero propriedades biomédicas, resistência térmica e boas propriedades mecânicas [9].

O ensaio de T_b é muito sensível quando parâmetros de reticulação são alterados [10] e os ensaios de gel e intumescimento estão diretamente relacionados com o grau de reticulação. Desta forma, neste trabalho estão sendo apresentadas curvas de T_b , gel e intumescimento em função da concentração de SEO em filmes constituídos por PVP e ágar.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados foram o PVP K-90, proveniente da GAF Corporation, com massa molar $1,2 \times 10^6$ g/mol; o copolímero SEO L7604 foi doado pela Osi Specialties, com massa molar 4×10^3 g/mol e o Ágar Técnico nº 03, sob o código L.13, proveniente da Oxoid, livre de nutrientes para o crescimento de colônias de microorganismos.

As soluções aquosas de PVP, SEO e ágar foram preparadas separadamente. Em seguida, foram misturadas a uma temperatura da ordem de 60°C e colocadas em placas de petri descartáveis devidamente niveladas para a obtenção de filmes com no máximo 2mm de espessura. Após a gelificação, as placas foram cobertas com filmes de PVC e irradiadas com uma dose de 25kGy no acelerador de elétrons DYNAMITRON ($E = 1,5\text{MeV}$ e taxa de dose = $22,4\text{kGy/s}$). Os ensaios de T_b foram realizados em um dinamômetro INSTRON, modelo 5567. Os corpos de prova foram cortados com uma faca de corte tipo IV da norma ABNT.NBR 6241/80. Cada valor de T_b foi obtido por meio da média de 10 ensaios.

Para os ensaios de intumescimento e de gel foi fixada a concentração de PVP em 6% e a de ágar em 0,4% e variou-se a concentração de SEO em: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,5; 4,5%. Após o preparo dos filmes as amostras foram submetidas à radiação no acelerador de elétrons do IPEN com uma dose fixa de 25kGy e uma taxa de dose de $22,4\text{kGy/s}$.

Ao término das irradiações, as amostras ficaram em repouso por 24 horas para atingir o equilíbrio. Em seguida, os filmes foram embrulhados com papel de filtro quantitativo e colocados em um extrator soxlet. O solvente utilizado foi água destilada. Cada filme foi submetido a uma extração por aproximadamente 30 horas (8 horas por dia).

Após a extração os filmes foram submetidos a secagem, em uma estufa da FANEN, por 30 horas à 70°C . Em seguida, foram pesados em uma balança analítica. Para cada concentração de SEO foram preparados 4 filmes.

Para as análises de intumescimento foram utilizados os géis obtidos no procedimento acima citado. Para cada

concentração de SEO foram selecionados 4 pedaços de gel (de massas diferentes). Em seguida foram imersos em água e retirados a cada 15 minutos, secos com um papel de filtro para remover o excesso de água na superfície e pesados em uma balança analítica.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A T_b é uma propriedade mecânica muito sensível quando parâmetros de reticulação são alterados, tais como: taxa de dose, dose, concentração de reagentes, etc.[10]. Em geral, o aumento da T_b depende da eficiência do grau de reticulação [5, 11]. A Figura 1 mostra o comportamento da T_b em função da variação de concentração de PVP na presença de 0,4% de ágar e na ausência de SEO.

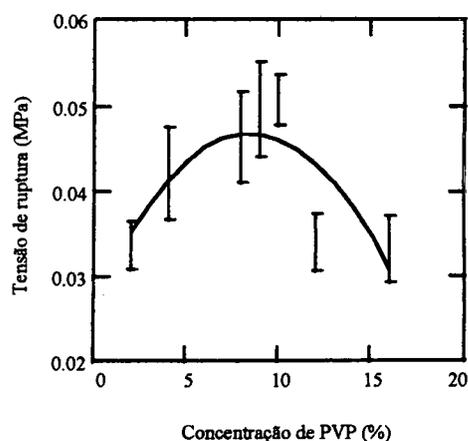


Figura 1. Comportamento da T_b de filmes constituídos por 0,4% de ágar, na ausência de SEO, em função da variação de concentração de PVP.

Observa-se que a T_b aumenta com a concentração de PVP, atinge um patamar e diminui. Provavelmente no intervalo de concentração de 2 - 6% de PVP haja aumento do grau de reticulação. No intervalo de 6 - 10% de PVP o grau de reticulação é satisfatório para uma T_b máxima de 0,05MPa. Acima de 10% de PVP a T_b diminui devido ao excesso de reticulação [5].

O excesso de reticulação é função da alta concentração de macrorradicais poliméricos produzidos durante o processo de irradiação. Este fato contribui para a formação de filmes de PVP saturados de redes tridimensionais dificultando assim os processos de relaxações moleculares [11][12]. Portanto, quando submetidos a uma força externa de baixa intensidade sofrem ruptura. Cabe salientar que em função do alto grau de reticulação, as moléculas de H_2 , formadas por meio da recombinação de radicais $\text{H}\cdot$, ficam aprisionadas. Desta forma, os filmes resultantes apresentam muitas bolhas desfavorecendo assim o aumento da T_b [5].

A Figura 2 apresenta o comportamento da T_b em função da variação de concentração de SEO na presença de 6% de PVP. Como visto na Figura 1, 6% de PVP são suficientes para formar filmes com T_b máxima.

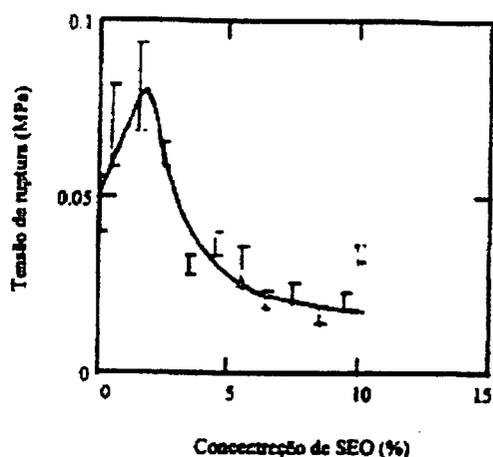


Figura 2. Comportamento da T_b de filmes constituídos por 0,4% de ágar e 6% de PVP em função da variação de concentração de SEO.

Observa-se que a T_b aumenta com o aumento da concentração de SEO e atinge um valor máximo correspondente à 2,5% de SEO, aproximadamente. Acima desta concentração a T_b diminui. Verifica-se, portanto, que a presença de cerca de 2,5% de SEO aumenta a T_b máxima para 0,08MPa, ou seja, promove uma elevação de 60%. Isto deve-se ao fato do SEO favorecer o aumento do grau de reticulação.

A Figura 3 mostra o comportamento da porcentagem de gel em função da variação de concentração de SEO de filmes constituídos por 6% de PVP e 0,4% de ágar quando irradiados com feixes de elétrons.

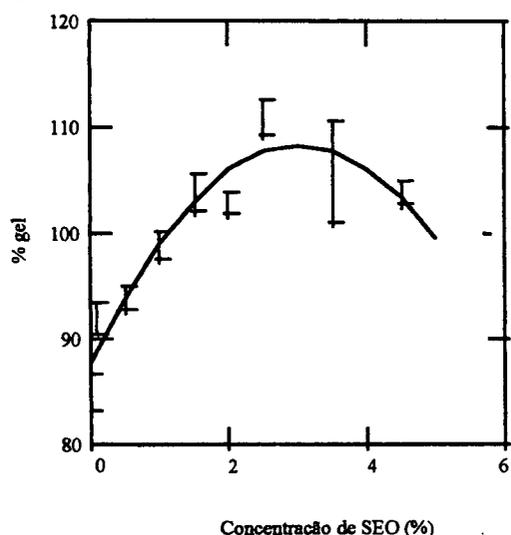


Figura 3. Comportamento da % de gel de filmes constituídos por 6% PVP/0,4% ágar com variação da concentração de SEO e irradiados com feixes de elétrons (25kGy).

A porcentagem de gel também é uma medida bastante eficiente para avaliar o grau de reticulação de um material. O gel trata-se de uma fração que não se dissolve quando o material, o qual provém, for imerso em um solvente que é solúvel [13]. Observa-se que a porcentagem de gel aumenta com o aumento da concentração de SEO. Este fato indica que o SEO favorece o processo de reticulação. No intervalo de concentração de 2,5-3,0% de SEO a porcentagem de gel atinge um máximo e acima de 3,0% de SEO decresce. Possivelmente, o excesso de SEO impede a recombinação entre os macrorradicais desfavorecendo a reticulação.

A porcentagem de intumescimento é também um parâmetro relacionado com o grau de reticulação. Quanto maior o grau de reticulação maior a dificuldade de penetração do solvente na rede.

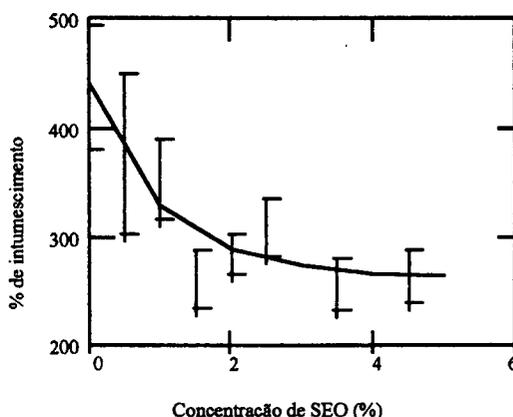


Figura 4. Comportamento da % de intumescimento de géis obtidos a partir da extração/secagem de membranas constituídas por 6% de PVP e 0,4% de ágar com variação da concentração de SEO e irradiados com feixes de elétrons (25kGy).

A Figura 4 apresenta o comportamento da porcentagem de intumescimento dos géis após terem sido imersos, em água destilada, por 15 minutos. Verifica-se que a porcentagem de intumescimento diminui à medida que aumenta a concentração de SEO. Isto significa que há mais obstáculos para a penetração da água, ou seja, o sistema está mais reticulado.

IV. CONCLUSÃO

Os ensaios de T_b mostram que a concentração mínima de PVP necessária para o alcance da T_b máxima é de 6%. Conclui-se também que a presença de cerca de 2,5% de SEO promove um aumento de 60% na T_b máxima dos filmes. Os ensaios de gel e intumescimento mostram que a presença do SEO favorece o aumento do grau de reticulação.

AGRADECIMENTOS

A Osi Specialties pela doação do SEO.

Ao grupo de polímeros do Depto. TE/IPEN pelas contribuições na realização deste trabalho.

Ao grupo da Físico-Química do IQ-UNICAMP pelo fornecimento dos soxlet.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa.

REFERÊNCIAS

[1] ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. **HYDROGELS**. Vol.7 p. 783-806

[2] ANDERSON, J.M, ed., **Biomaterials 84, Transactions, Second World Congress of Biomaterials, 10th Annual Meeting, 27/04-01/05, Society for Biomaterials, Washington, D.C., Vol. VII, p.20. 1984** *apud* ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. **HYDROGELS**. Vol.7 p. 783-806

[3] JANACEK, J.; STOY, A.; STOY, V.; J. **Polymer. Science.**, 53, p.299. 1975 *apud* ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. **HYDROGELS**. Vol.7 p. 783-806

[4] ANDRADE, J.D. ed., **Hydrogels for Medical and Related Applications. ACS Symposium, 31, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976** *apud* ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. **HYDROGELS**. Vol.7 p. 783-806

[5] ROSIAK, J.M & OLEJNICZAK, J. **Medical Application of Radiation Formed Hydrogels. Radiat. Phys. Chem.** 42(4-6): p.903-6, 1993.

[6] BRIT. PAT. 1,022,945 (Mar. 16, 1966), E.V.Hort & F.Grosser.

[7] U.S. PAT. 3,350,364 (Oct. 31, 1967), A. Merijan & Co-Workers.

[8] HENGLEIN, A. J. **Phys. Chem.** 63, 1052. 1959 *apud* ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. **POLYVINYLPIRROLIDONE** - V.17- p.199-257

[9] **SILWET SURFACTANTS, Osi Specialties.** p.1-20. 1994

[10] SOUZA, A. **Comportamento do An-B/KOH/HPt-B na Vulcanização do Látex de Borracha Natural Induzida com Raios Gama, São Paulo: Dissertação (Mestrado) - IPEN, USP, 1994.**

[11] ELIAS, H.G **Macromolecules.1-Structure and Properties.** 2° Ed., Plenum Press. New York, Vol.I. Cap. II. p.448-50 (1984).

[12] MANO; E.B. **Polímeros como materiais de engenharia.** 1° Ed. São Paulo, p. 8-10. (1991)

[13] ELIAS, H.G **Macromolecules.1-Constitution.** 2° Ed., Plenum Press, New York, Vol.I. Cap.2. p.19-56 (1984).

ABSTRACT

When PVP gels are irradiated a self-supported film formation occur because of a crosslinking process. Such process consists of the recombination of the macroradicals during the direct or indirect interaction of ionizing radiation producing tridimensional networks. The aim of this work is to improve the tensile break (T_b) of the film without any harm to its biomedic characteristics. Thus, the SEO copolymers were chosen like coadjuvants, which show excellent hydrophilic characteristic and have been used for medical purposes. It is observed that films constituted by 6% PVP in the presence of the agar show a maximum T_b equal to 0,05MPa. The adding of 2,5% of the SEO in such films increase the maximum T_b to 0,08MPa, i.e, the elevation was of 60%. It is noticed also that the increase of SEO concentration promotes an increase in the gels percentage and a decrease of the swelling percentage. So, we conclude that the presence of the SEO favors the increase of crosslinking degree where 2,5% of the copolymers in films constituted by 6% of PVP and 0,4% of agar are enough to increase the T_b by 60%.