

MODIFICAÇÃO DE BORRACHA DE SILICONE PELA TÉCNICA DE  
ENXERTIA UTILIZANDO O MÉTODO DA PRÉ-IRRADIAÇÃO EM  
FONTE DE  $^{60}\text{Co}$

CARLOS ALBERTO JULIO\*

OLGA ZAZUCO HIGA

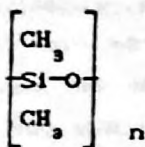
COORDENADORIA DE BIOENGENHARIA-IPEN/CNEN-SXO PAULO

RESUMO

A modificação de substratos poliméricos pode ser obtida pela utilização de técnicas de enxertia pela radiopolimerização, envolvendo o método da irradiação simultânea e da pré-irradiação. O trabalho consiste na pré-irradiação em fonte Co-60 de tubos de borracha de silicone e a enxertia de acrilamida. A presença de ions cobre favorecem o incremento da enxertia. Foram estudados o tempo de irradiação, a temperatura e o tempo de reação, a concentração do monômero e do cobre no meio.

INTRODUÇÃO

Materiais formados por borracha de silicone são constituídos por polímeros de alto peso molecular cuja estrutura apresenta átomos de silício e oxigênio alternados e grupos orgânicos ligados ao átomo de silício.



A grande utilização de borracha de silicone se deve às suas várias propriedades: resistência às variações extremas de temperatura; resistência à ação atmosférica; à ozona e a luz solar; resistência aos meios ácidos e básicos; boas propriedades elétricas e outras mais. Por ser quimicamente inerte e atóxico, as borrachas de silicone têm sido bastante usadas como biomaterial, que na forma tubular inclui os cateteres, drenos e conexões (1).

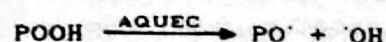
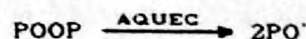
Através de técnicas de enxertia pode-se melhorar as propriedades biocompatíveis de um material, e alguns trabalhos têm descrito a enxertia da acrilamida sobre substratos poliméricos com a utilização de radiação ionizante (2,3).

Este trabalho tem como objetivo o estudo de todos os parâmetros de enxertia da acrilamida sobre tubos de borracha de silicone pelo método da peroxidação. O método consiste na irradiação do substrato polimérico, criando radicais livres tanto sobre sua superfície como na sua matriz. Estes ao reagirem com o oxigênio atmosférico, formarão díperóxidos e hidroperóxidos (4).

mida sobre tubos de borracha de silicone pelo método da peroxidação. O método consiste na irradiação do substrato polimérico, criando radicais livres tanto sobre sua superfície como na sua matriz. Estes ao reagirem com o oxigênio atmosférico, formarão díperóxidos e hidroperóxidos (4).

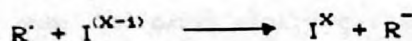


Os grupos peróxidos formados podem ser decompostos na presença de monômeros vinílicos, sob ação da temperatura, iniciando o processo de enxertia. Por outro lado, o radical hidroxila formado na decomposição do hidroperóxido inicia o processo de homopolimerização (4,5).





Como a acrilamida possui uma alta velocidade de homopolimerização, com a utilização de certos ions metálicos pode-se controlar a homopolimerização, com o favorecimento da enxertia. Sabe-se que alguns cations metálicos podem ser oxidados ou reduzidos por radicais livres orgânicos (5).



## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Utilizou-se tubos de borracha de silicone com 3 mm de diâmetro interno, 5 mm de diâmetro externo e comprimento de 4 cm, e acrilamida da Bethesda Research Laboratories

### Lavagem

A lavagem dos tubos ocorreu com ultrassom em mistura água e detergente neutro por 5 min. em mistura água/etanol (1:1) por 2 min, e em acetona por 5 min. O excesso de solvente foi retirado com papel de filtro e cotonete, e em seguida foram secos sob vácuo até atingirem peso constante.

### Irradiação

Os tubos secos e pesados foram colocados em ampolas e irradiados em fonte de  $^{60}\text{Co}$  na presença de ar, utilizando uma taxa de dose de 0,66 à 1,5 kGy.

### Enxertia

Os tubos irradiados foram colocados em contacto com solução aquosa de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e acrilamida, e aquecidos em temperaturas que variaram de 37 à 80 °C. As concentrações de cobre e acrilamida variaram, respectivamente, de 0,05 à 0,5 M e

de 1 à 30%. Após a enxertia os tubos foram deixados em água destilada por 5 dias e lavados em água fervente por 24 hs. O grau de enxertia foi obtido pela equação:

$$\text{Grau de enxertia (\%)} = \frac{P_f - P_i}{P_i}$$

Onde:  $P_f$  é o peso do tubo enxertado.

$P_i$  é o peso do tubo não enxertado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grau de enxertia aumentou com o tempo de irradiação, sendo que após 144 horas de irradiação do substrato foi atingido o nível de saturação na taxa de dose estudada (Fig.1). Isto demonstra que a enxertia é dependente da concentração de radicais formados na etapa da pré-irradiação. Há um aumento gradativo de radicais peróxido atingindo-se um valor limite.

Na irradiação em taxas de dose diferentes observou-se que com o aumento da taxa de dose ocorreu um aumento do grau de enxertia (Fig.2), provavelmente pela maior formação de radicais peróxido em taxas de doses mais elevadas.

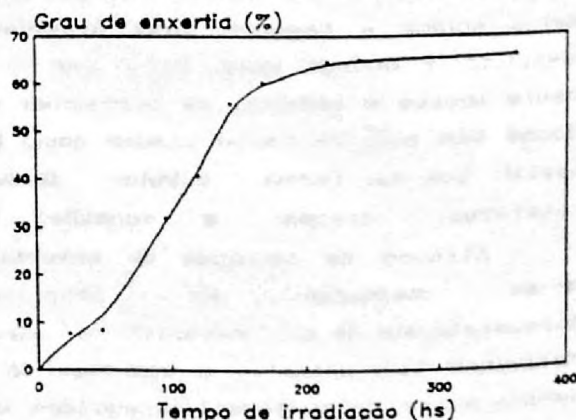


Fig.1- Efeito do tempo de irradiação na enxertia da acrilamida sobre borracha de silicone. Taxa de dose: 0,66 kGy/h, concentração de acrilamida: 30 %, concentração de cobre: 0,05 M, temperatura de reação: 70 °C, tempo de reação: 24 horas.

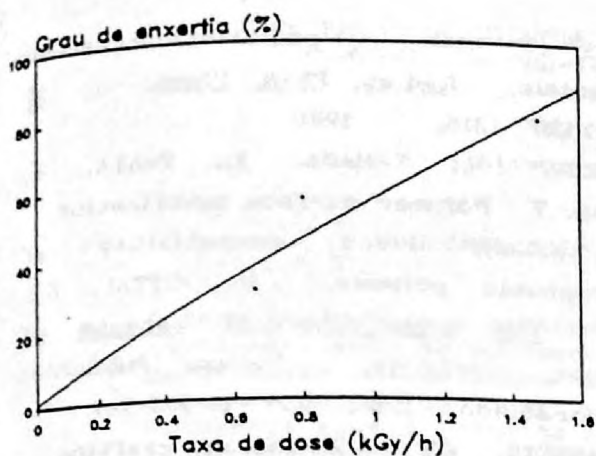


Fig.2- Efeito da taxa de dose na enxertia da acrilamida sobre tubos de borracha de silicone. Dose de irradiação: 140 kGy, concentração de acrilamida: 30%, concentração de cobre: 0,05 M, temperatura de reação: 70 °C, tempo de reação: 24 horas.

Como a enxertia também pode ser controlada pela concentração do monômero, ocorreu um aumento do grau de enxertia ao se elevar a concentração da acrilamida (Fig.3). Neste caso, houve uma maior difusão do monômero pela matriz em concentrações mais altas.

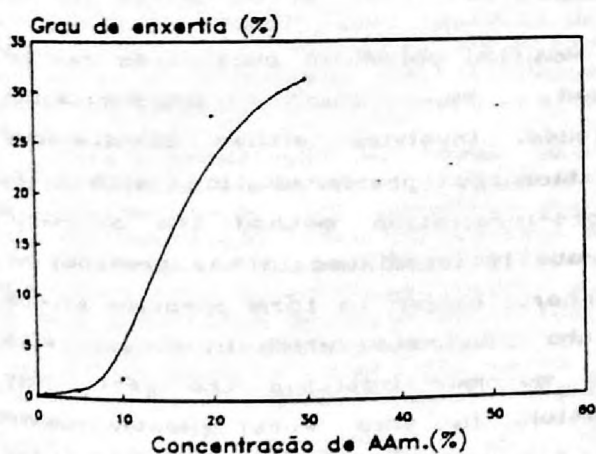


Fig.3- Efeito da concentração de acrilamida na enxertia sobre tubos de borracha de silicone. Dose de irradiação: 64 kGy, taxa de dose: 0,66 kGy/h, concentração de cobre: 0,05 M, temperatura de reação: 70 °C, tempo de reação: 24 horas.

Com a adição de certa quantidade de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  pode-se controlar tanto a homopolimerização como a enxertia. A Fig.4 demonstra a influência deste inibidor sobre o processo. Em baixas concentrações

(0,05 à 0,1 M) foi possível atingir uma maior enxertia, enquanto que em concentrações mais altas a enxertia é retardada e inibida. Com isto é demonstrado que inicialmente ocorre uma inibição preferencial da homopolimerização, sendo que ao se aumentar a concentração de cobre, tanto a homopolimerização como a enxertia são influenciadas. Isto se explica pelo fato dos íons cobre possuírem uma camada d incompleta podendo receber um elétron da cadeia de poli(acrilamida) em propagação, e promover a terminação da cadeia (5).

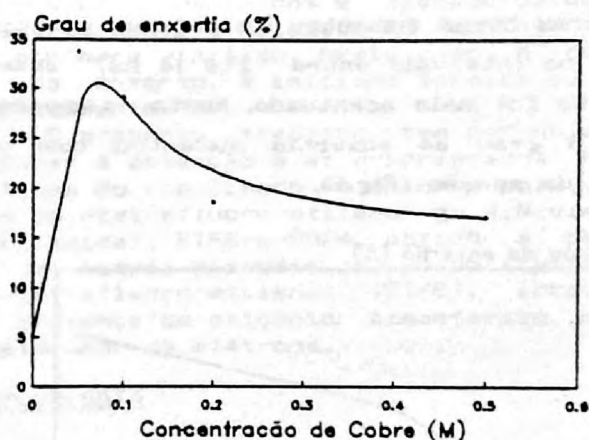
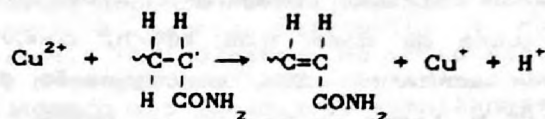


Fig.4- Efeito da concentração de cobre na enxertia da acrilamida sobre tubos de borracha de silicone. Dose de irradiação: 80 kGy, taxa de dose: 0,66 kGy/h, concentração de acrilamida: 30%, temperatura de reação: 70 °C, tempo de reação: 24 horas.

A comparação dos resultados de enxertia obtidos nos intervalos de temperatura entre 37 e 80 °C durante 24 hs. (Fig.5), demonstra um aumento no grau de enxertia em relação ao aumento da temperatura de reação. A 50 °C ou abaixo, praticamente não ocorreu enxertia, indicando que a degradação dos grupos peróxido formados nos tubos de borracha de silicone, na presença de acrilamida, ocorreu em temperaturas superiores a 50 °C.

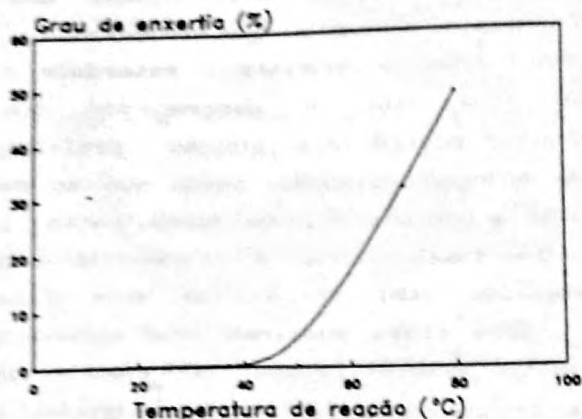


Fig.5- Efeito da temperatura de reação na a enxertia da acrilamida sobre tubos de borracha de silicone. Dose de irradiação: 80 kGy, taxa de dose: 0,66 kGy/h, concentração de acrilamida: 30%, concentração de cobre: 0,05 M, tempo de reação: 24 horas.

A 70°C, a velocidade de enxertia nas primeiras horas aumentou em pequena proporção e no intervalo entre 2 e 16 hs, este aumento foi mais acentuado. Nesta temperatura o grau de enxertia aumentou com o tempo de reação (Fig.6).

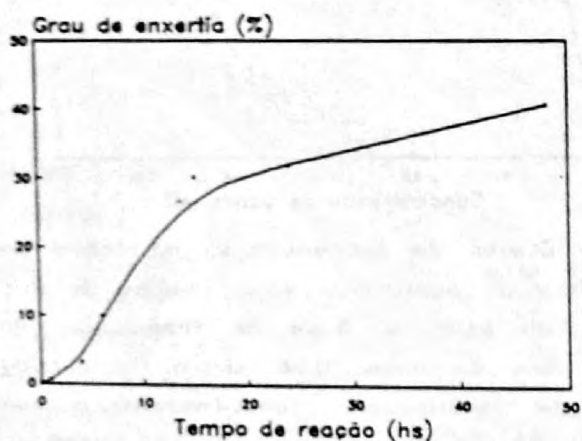


Fig.6- Efeito do tempo de reação sobre a enxertia da acrilamida sobre tubos de borracha de silicone. Dose de irradiação: 64 kGy, taxa de dose: 0,66 kGy/h, concentração de acrilamida: 30%, concentração de cobre: 0,05 M, temperatura: 70 °C.

#### REFERENCIAS

- 1) SNELL, F.D. & ETTRE, L.S. Encyclopedia of industrial chemical analysis. London, Interscience Publishers, 1972. v.18, p.126.
- 2) IKADA, Y.; SUZUKI, M.; TANIGUCHI, M.; IWATA, H.; TAKI, W.; MIYAKE, H.; YONEKAWA, Y.; HANDA, H. Interaction of

blood with radiation-grafted materials. Radiat. Phys. Chem., **18** (5/6):1207-1216, 1981.

- 3) SUZUKI, M.; TAMADA, Y.; IWATA, H.; IKADA, Y. Polymer surface modification to attain blood compatibility of hydrophobic polymer. In: MITTAL, K.L. ed. The physicochemical aspects of polymer surfaces. Plenum Publishing Corporation, 1983. v.2, p. 923-941.
- 4) STANNETT, V.T. Radiation grafting - State-of-the-art. Radiat. Phys. Chem., **35**(1/3):82-87, 1990.
- 5) GARGAN, K.; KRONFLI, E.; LOVELL, K.V. Pre-irradiation grafting of hydrophilic monomers onto polyethylene - I. The influence of homopolymerisation inhibitors. Radiat. Phys. Chem., **36**(6): 757-761, 1990.
- 6) COLLINSON, K.; DAINTON, F.S.; TRUDEL, G.J.; TAZURE, S. The oxidation and reduction of free radicals by metal ions in aqueous solution. Disc. Far. Soc., **29**:188-204, 1960.

#### SUMMARY

Modified polymeric substrates can be attained by graft polymerization techniques, involving either simultaneous irradiation or pre-irradiation method. In the pre-irradiation method the polymeric substrate is irradiated in the presence of atmospheric oxygen to form peroxide groups onto the substrate, which in contact with vinyllic monomer initiates the graft polymerization. In this work silastic tubes were irradiated in  $^{60}\text{Co}$  source. The acrylamide monomer has hydrophilic properties and rapidly homopolymerizes. Certain concentration of cupric ions inhibits homopolymerization and permits the graft polymerization to occur. It was studied the irradiation time that varied from 24 to 360 h at the dose rate of 0,66 kGy/h; the reaction time up to 48 h; the reaction temperature from 37 to 80 °C; the acrylamide concentration from 1 to 50% and the copper concentration in the range of 0.01 to 0.5 molar.