

3º Congresso Brasileiro de Polímeros,
30 de outubro - 2 de novembro, 1995.
v. 1, p. 333-336

COLEÇÃO PTC

DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

REATIVIDADE DOS RADICAIS FORMADOS NA RADIÓLISE DO PVC

Luz C. G. A. Panzarini & Selma M. L. Guedes
IPEN-CNEN/SP, cX. postal 11049, 05499-970, São Paulo/SP
E-mail SMGUEDES@NET.IPEN.BR

ABSTRACT

Pure PVC in powder form was irradiated by gamma rays in the presence and the absence of air at room temperature. The reactivity of radicals was investigated by electron spin resonance spectroscopy at room temperature. The polyene radicals was observed in the absence of air. The peroxy radicals and unknow singlet were observed in the presence of air. The polyene radicals react with O_2 and peroxy radicals are formed. These three radicals are instable in the presence of air.

INTRODUÇÃO

O PVC é um polímero termoplástico, amorfo, obtido a partir do cloreto de vinila na presença de um iniciador. Entre os iniciadores mais utilizados estão os peróxidos [1,2]. É amplamente utilizado na fabricação de suprimentos médicos, tais como bolsa de sangue, tubo cirúrgico e equipamentos para diálise [3].

A radioesterilização de suprimentos médicos tem sido utilizada como alternativa para o processo de esterilização com óxido de etileno, a qual é feita na presença de ar. Tanto a radiação ionizante como o O_2 são fortes agentes oxidantes que podem degradar o polímero esterilizado conforme é o tipo e a quantidade de aditivos. Em geral o PVC comercial contém cerca de 20% de plastificante além dos aditivos adequados para o processamento. Tanto os aditivos como o plastificante podem interferir na radiólise do PVC. Por isso, nesse trabalho se estudou a reatividade dos radicais formados no PVC puro com o ar, com o objetivo de posteriormente, estudar os radicais formados no PVC comercial. Os radicais foram investigados por espectroscopia paramagnética eletrônica (RPE).

PARTE EXPERIMENTAL

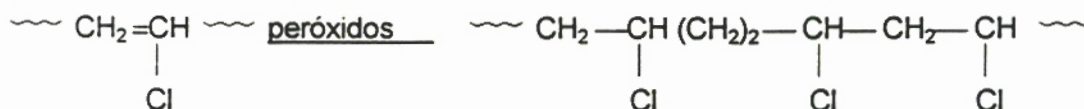
Duas amostras de PVC puro, em pó, foram acondicionadas em tubos de suprasil. Uma das amostras foi selada com uma pressão de 10^{-3} mmHg. Foram irradiadas à temperatura ambiente, com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , cuja taxa de dose foi de 1,0 kGy/h. A amostra irradiada no vácuo recebeu uma dose de 62 kGy e a irradiada na presença de ar a dose foi de 155 kGy. Os espectros RPE das amostras foram obtidos em um espectrômetro JES-ME ESR, à temperatura ambiente, simultaneamente com o padrão Mn^{2+} . Os rendimentos relativos normalizados foram obtidos a partir da relação entre as alturas dos singletes e as alturas dos picos do padrão Mn^{2+} . Após 170 horas do término da irradiação o tubo contendo a amostra de PVC puro, selada no vácuo, foi cortado obtendo-se os espectros de

IPEN / CNEN - SP
BIBLIOTECA
Produção Científica

IPEN-DOC-2776

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de fabricação do PVC puro envolve a polimerização por adição de radicais formados na dupla ligação do alceno, como consequência da cisão dos peróxidos [2]:



A irradiação do PVC puro com raios gama também produz radicais que são formados pela cisão homolítica das ligações e participam de reações de reticulação, além de liberar HCl [4]. A irradiação, com doses maiores que 50 kGy produz um amarelamento que se transforma em marrom escuro em doses superiores a 100 kGy. Esse aparecimento de cor indica a presença de radicais e/ou de grupos cromóforos como dienos conjugados [5].

A Figura 1 mostra a presença de radicais diferentes nas três situações estudadas para o PVC puro irradiado. Na ausência de ar observa-se um singlete assimétrico com largura de linha à meia-altura de 36 G, em campo magnético mais elevado, que é associado ao radical polienil: $\sim \text{CClH}-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{Cl}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CClH} \sim$

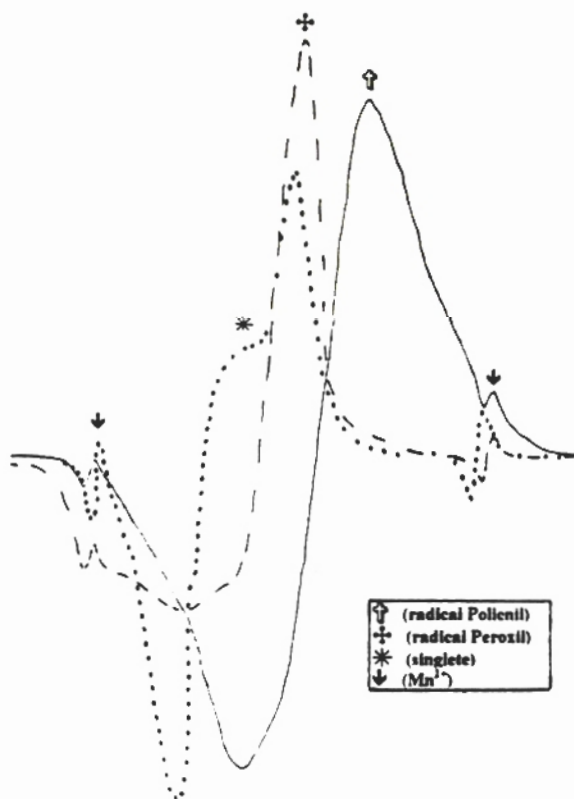


Figura 1 -Especros de RPE do PVC puro irradiado: a) irradiado e medido no vácuo (—); (b) irradiado no vácuo e medido no ar (- - -); c) irradiado e medido no ar (...).

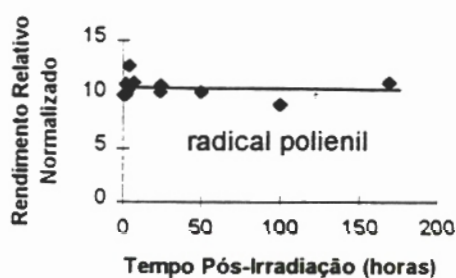
É interessante notar que a espécie observada a 77 K é um radical alil que pode ser:



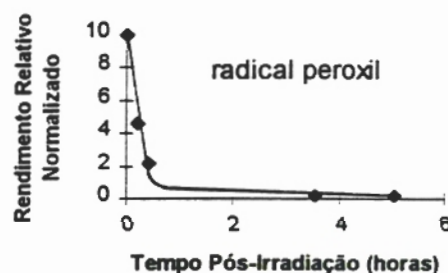
o qual produz de 6 a 8 linhas no espectro RPE, com constante de acoplamento de 18 G [6]. Esses radicais alil são formados pela desidrocloração dos radicais alquil. Quando se aquece a amostra ou se irradia à temperatura ambiente se acentua a desidrocloração com a participação dos H• com excesso de energia cinética, formando então os radicais polienil.

Quando a amostra irradiada no vácuo é exposta ao ar observa-se um singlete com uma assimetria bem acentuada, em campo magnético mais baixo que o do radical polienil, com largura de linha a meia altura menor, 20 G, associado a um radical peroxil [7]. Simultaneamente desaparecem por completo os radicais polienil. O oxigênio do ar reage com os radicais polienil transformados em radicais peroxil.

A Figura 2 mostra o decaimento pós-irradiação no vácuo do radical polienil (a) e, no ar do radical peroxil (b). Os radicais polienil são estáveis à temperatura ambiente na ausência de ar, mas reagem rapidamente com o O₂ do ar, produzindo radicais peroxil que desaparecem após 5 horas. Poderia esperar-se a seguinte reação $\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$. No entanto não se observa nenhum radical alquil que deveria produzir uma estrutura hiperfina no espectro RPE.



(a)



(b)

Figura 2 - Decaimento dos radicais no PVC puro. a) Irradiado e medido no vácuo; b) Irradiado no vácuo e medido no ar.

A Figura 3 mostra o decaimento do radical peroxil e o singlete não identificado formado na radiólise do PVC puro, em. Observa-se que essas espécies apresentam velocidades de decaimento semelhantes. Entretanto, ambos os radicais são mais estáveis que os radicais alil e peroxil na presença do ar.

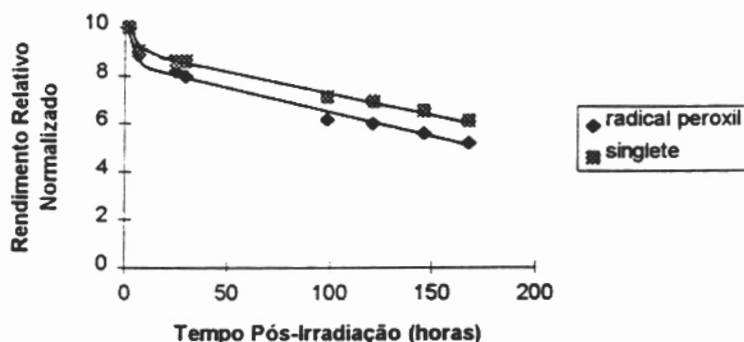


Figura 3 - Decaimento dos radicais do PVC puro irradiado e medido no ar.

Isto sugere que os radicais peroxil formados na radiólise do PVC puro, na ausência de ar, são diferentes daqueles formados na presença de ar. Este fato merece uma posterior investigação para identificá-los e para se propor reações radiolíticas.

CONCLUSÕES

Na radiólise do PVC puro foram observados os radicais polienil, à temperatura ambiente e na ausência de ar, e os radicais peroxil e um singlete não identificado na presença do ar. Todos os três radicais reagem com o oxigênio do ar.

REFERÊNCIAS

- [1] MORRISON, R. T., BOYD, R. N., *Química Orgânica*; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 8 ed. p. 538 e 539, 1985.
- [2] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley - Interscience, 2 ed. - New York, v.4, p. 664-665.
- [3] CHARLESBY, A., *Plastics*, 18: 142, 1953.
- [4] MILLER, A. A., *J. Phys. Chem.*, 63: 1755-1759, 1959.
- [5] SALOVEY, R. Poly (vinyl chloride). In: *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, ed. by Malcolm Dole, Department of Chemistry, Baylor University, Academic Press - New York and London (1973). vol. II. pg. 37 - 45.
- [6] HAY, J. N., *J. Polym. Sci. A1*, 8: 1201, 1970.
- [7] OHNISHI, S.; SUGIMOTO, S.; NITTA, I. *J. Polym. Sci. A1*, 1: 605, 1963.