

Beatriz W. Hutzler, Adelina Miranda, Luci D.B. Machado, Leonardo G.A. e Silva, Ademar Lugão
IPEN/CNEN-SP - Travessa R, 400 - Cidade Universitária. CEP 05508-900 São Paulo

RESUMO

Diferentes formulações de PVC, variando concentrações de plastificantes (ftalato de dioctila, óleo de soja epoxidado), estabilizantes (à base de zinco e cálcio) e alvejante, foram submetidas à irradiação na faixa de 0 a 50kGy e a testes mecânicos, de viscosidade e óticos capazes de identificar melhorias no produto. A estabilização do PVC, referente à cor, foi conseguida sem prejudicar as suas propriedades mecânicas.

Palavras-chaves:

PVC, radiação, estabilização, cor.

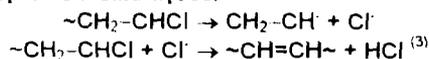
INTRODUÇÃO

O PVC é muito utilizado na indústria médico-cirúrgica, principalmente como tubos flexíveis esterilizados por radiação gama. Porém, quando submetido à radiação gama, o PVC apresenta certo grau de amarelamento, característica não desejada para esta classe de produtos. Neste caso a problemática é estética, pois o amarelamento não compromete o uso do produto.

A irradiação do PVC resulta na eliminação de átomos de cloro que, por sua vez, retiram átomos de hidrogênio para formar HCl⁽¹⁾.

Ao processo de liberação de HCl está associada a formação de estruturas com duplas ligações conjugadas, polienos, que são importantes centros cromóforos^(1,2).

A dehidrocloração acontece com a quebra das ligações C-Cl e C-H, com conseqüente liberação de HCl e formação de insaturações.



2. ESTABILIZAÇÃO DO PVC

2.1. Plastificantes

Como plastificante primário pode ser utilizado um ftalato, cuja composição inclui anel aromático, atuando como um "quencher". Os grupos aromáticos absorvem a energia de excitação e podem funcionar como armadilhas localizadas, convertendo esta energia em outras formas não indutoras de reações químicas.

ABSTRACT

Different formulations of PVC, varying the concentration of plasticizers (Diocetyl Phtalate Epoxy Soyabean Oil), zinc and calcium stabilizers and blue tint were submitted to irradiation in the dose range of 0 to 50 kGy and to mechanical, optical and viscosity tests, capable to identify improvements. The PVC stabilization related to discoloration, was achieved without damaging its mechanical properties.

Key-words:

PVC, radiation, stabilization, colour.

Dentro desta classe de plastificantes, foi utilizado o ftalato de dioctila (DOP), que é muito comum nas formulações de PVC, apresenta um custo razoável e é sancionado pela Food and Drug Administration (FDA) em relação à toxicidade para uso em embalagens de alimentos e equipamentos médicos^(4,5).

Como plastificante secundário, foi utilizado plastificante epoxi devido menos às suas propriedades como plastificante do que pelo seu efeito na estabilização do PVC, agindo sinergicamente com estabilizantes metálicos⁽⁴⁾.

2.2. Estabilizantes^(4,6)

A ação de aditivos visa a interceptar o produto inicial da irradiação formando um composto intermediário mais estável. Se o aditivo intercepta a eliminação de pequenas moléculas, como HCl, é chamado estabilizante.

Os estabilizantes utilizados são à base de metal: Cd, Ba, Zn e Ca que são capazes de capturar rapidamente o HCl emergente. Porém, a limitação é em relação à toxicidade, sendo que os estabilizantes sancionados pelo FDA são aqueles à base de Zn e Ca, sendo recomendados para utilização com esterilização por radiação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

As amostras de PVC foram fornecidas pela indústria Kompox, variando as concentrações de plastificantes DOP (Diocetyl Phtalate), ESO (Epoxy Soyabean Oil), Estabilizantes à base de Ca/Zn e

Além disso, a amostra N (comercial) foi ensaiada na forma de tubos já extrusados. As Amostras A, B e C foram preparadas na forma de filmes, com espessuras de 0,6mm, 1mm e 1mm respectivamente. A amostra E (submetida apenas aos ensaios óticos, devido ao seu bom desempenho) também foi preparada na forma de filme com 1mm de espessura.

As amostras foram irradiadas em fonte de ^{60}Co pela Embrarad, com taxa de dose de aproximadamente 3 kGy/h na faixa de dose de 0 a 100 kGy .

Os testes mecânicos do tipo tensão X deformação foram realizados no IPEN, em dinamômetro da Instron modelo 5567, conforme norma NBR 6421, dos quais resultaram os ensaios de tensão de ruptura e alongamento. Os testes óticos do tipo transmitância foram realizados em espectrofotômetro da Pharmacia modelo Novaspecll, baseados na norma ASTM D-1746-92, do qual resultou o ensaio de variação de transmitância em função do aumento da dose de radiação; os testes óticos de cor foram realizados na indústria Fairway em um fotocolorímetro da Datacolor modelo Spectraflash 500, dos quais resultou a comparação da mudança de cor em função da dose para as diferentes formulações. Os testes de viscosidade foram realizados em viscosímetro Ubbelohde, nº1, conforme norma ASTM D-1243-79, do qual resultou a tabela de variação de tempo de escoamento em função da dose para as diferentes formulações. Cada ponto obtido, para os diferentes ensaios realizados, é uma média de cinco pontos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Testes mecânicos: As Figuras 1 e 2 mostram os resultados de alongamento e tensão de ruptura:

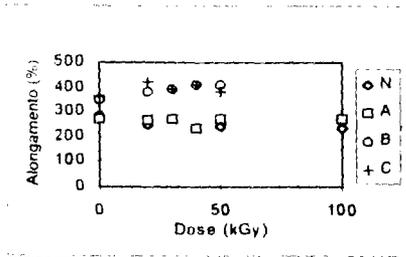


Figura 1. Dose X alongamento, diferentes formulações

Na Figura 1 observa-se a variação no alongamento das amostras conforme se aumenta a dose de radiação. As diferenças de valores absolutos entre as amostras se devem às diferenças de espessura (0,6mm e 1mm) e à diferença de forma (filme e tubular). As amostras mais espessas apresentam um alongamento maior, porém, observa-se que o comportamento de cada amostra em relação ao aumento da dose é similar. Considerando o desvio pertinente ao próprio tipo de ensaio, conclui-se que não há variação significativa para a faixa de dose estudada, não comprometendo o uso do material.

Da Figura 2 desprende-se a variação da tensão de ruptura com o aumento da dose de radiação. Os

valores são normalizados (Força/Área) e podem ser comparados diretamente. Observa-se um comportamento similar para as diferentes formulações - formatos com pequena variação nesta faixa de dose

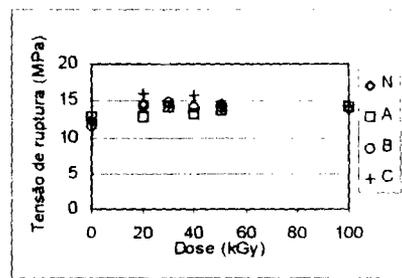


Figura 2. Tensão de ruptura X dose

Um aumento na tensão de ruptura indica a ocorrência de reticulação, porém a variação observada está dentro do limite de erro para esse tipo de ensaio e não é significativa para tal afirmação. Além disso, como será visto mais adiante, ao se realizarem os testes de viscosidade, as amostras foram totalmente dissolvidas em Ciclohexanona, o que confirma a não ocorrência de reticulação de maneira significativa, pois não houve formação de gel.

De um modo geral, conclui-se que as propriedades mecânicas não sofrem alterações significativas com as diferentes formulações na faixa de dose estudada, não comprometendo o uso do material.

4.2 Testes de viscosidade

Medir a viscosidade de um determinado polímero significa medir, indiretamente, a sua massa molecular. Um polímero de maior massa molecular forma uma solução mais viscosa que um polímero de menor massa molecular. Uma vez que a radiação provoca efeitos como cisão da cadeia e reticulação associados respectivamente à diminuição e ao aumento da massa molecular, o teste de viscosidade mede indiretamente, a degradação do polímero provocada pela radiação. O PVC estudado contém grande quantidade de aditivos, como plastificantes, que afetam a sua viscosidade; portanto não será realizado o cálculo da massa molecular, pois o tempo de escoamento não é relativo somente ao PVC. Por outro lado, caso haja degradação significativa do polímero, o tempo de escoamento sofre grande variação, mesmo na presença dos aditivos. A Tabela 1 contém os resultados de tempo de escoamento:

Tabela 1: Tempo de escoamento

dose	N	A	C
0	193,7(8)s	199,6 (21)s	191,1(23)s
20	191,8 (9)s	196,1 (22)s	192,0 (25)s
40	191,4 (15)s	197,2 (22)s	190,9 (12)s
50		199,3 (20)s	191,1 (9)s

Obs.: tempo de escoamento para o solvente puro (ciclohexanona). 158,1(7)s, T=30±0,5°C

A análise dos tempos de escoamento considera duas hipóteses, a primeira em que se calcula a média dos tempos para as diferentes doses (me_1), e a segunda em que se ajusta uma reta (R_i), com determinada inclinação (que tem relação com o coeficiente de degradação) para as diferentes doses. Foi aplicado o teste Qui-quadrado com 5% de significância para aceitar ou rejeitar cada hipótese (χ^2). Esta análise foi feita com o software Mathcad 6.0.

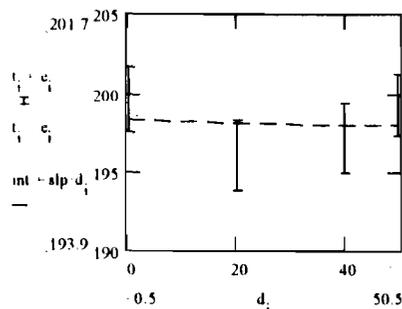


Figura 3. Formulação A, doseXtempo de escoamento, t (tempo), e, (erro), d_i (dose), int+slp.d_i (reta ajustada).

$\chi^2(me_1)=1,87$ $\chi^2(R_i)=1,862$
Obs.: $me_1=198,05s$ e $\alpha=-0,007$ (formulação A)

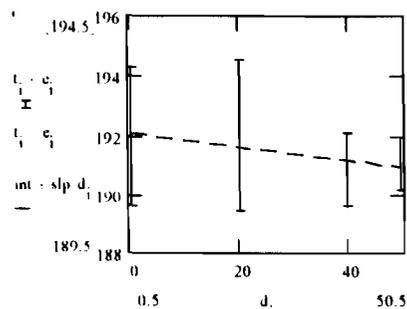


Figura 4. Formulação C, doseXtempo de escoamento, t (tempo), e, (erro), d_i (dose), int+slp.d_i (reta ajustada).

$\chi^2(me_1)=0,535$ $\chi^2(R_i)=0,105$
Obs.: $me_1=191,5s$ e $\alpha=-0,023$ (formulação C)

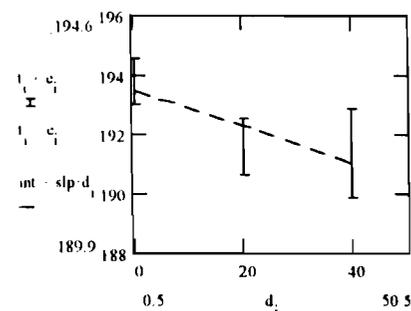


Figura 5. Formulação N, doseXtempo de escoamento, t (tempo), e, (erro), d_i (dose), int+slp.d_i (reta ajustada).

$\chi^2(me_1)=4,556$ $\chi^2(R_i)=0,772$
Obs.: $me_1=192,3s$ e $\alpha=-0,06$ (formulação N)

Tabela 2.: Limites do teste χ^2

graus liberdade	0,05	0,95
1	0,004	3,841
2	0,103	5,991
3	0,352	7,815

Pode-se observar que as duas hipóteses foram aceitas para as diferentes formulações. Conclui-se que a) se há degradação (no sentido de cisão da cadeia principal), esta não é significativa nesta faixa de dose o que está de acordo com a não diminuição da tensão de ruptura;

b) o coeficiente de inclinação da reta (α), observado na Tabela 3, é proporcional à "intensidade" da degradação. O sinal negativo refere-se à redução do tempo de escoamento conforme aumenta a dose, mas a comparação é em módulo.

Tabela 3: coeficientes de inclinação das retas.

Form.	N	A	C
α	0,060	0,007	-0,023

Apesar de não serem números que representem uma degradação significativa, observa-se uma variação no coeficiente entre as diferentes formulações (N-comercial, A e C estabilizadas) coerente com os resultados dos ensaios óticos, como será visto adiante.

4.3. Testes óticos

Quando um feixe de luz branca atravessa uma amostra, a radiação emergente será menos intensa que a incidente. Em grande parte, isto é devido à absorção da energia radiante pela amostra. Essa absorção pode se dar de maneira uniforme ou ser seletiva, isto é, mais intensa para determinados comprimentos de onda. A cor aparente é o complemento da cor absorvida. A Tabela 4 fornece os valores aproximados dos intervalos de comprimento de onda relativos a algumas cores e seus complementos:

Tabela 4: Espectro de cores

λ (nm)	Cor	Complemento
400-465	Violeta	Verde-amarelo
465-482	Azul	Amarelo
482-487	Azul-esverdeado	Alaranjado

A absorção seletiva em compostos orgânicos está relacionada com uma deficiência de elétrons na molécula (compostos saturados não apresentam absorção seletiva). As duplas ligações conjugadas produzem absorção a maiores comprimentos de onda. Quanto mais intenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda onde se observa a absorção⁽⁷⁾.

No caso do PVC, a formação dos políenos (longas cadeias com duplas ligações conjugadas) como

efeito da radiação é responsável pela absorção de cor, tornando-o amarelado. É o seu centro cromóforo.

Todas as amostras apresentam um grau de amarelamento após a irradiação, observável a olho nu. Sendo assim, este é o principal efeito ocorrido no PVC irradiado nesta faixa de dose.

Tabela 5.: Aparência das diferentes amostras

Amostra	não irradiada	após a irradiação
N	transparente	transparente e bastante amarelada
A	transparente e azulada	transparente e levemente amarelada, conserva parte do azul
C	transparente e azulada	transparente e amarelada, conserva parte do azul
E	transparente	transparente e levemente amarelada

A Tabela 6 e a Figura 6 mostram os resultados de variação de transmitância ($\lambda=440\text{nm}$)

Tabela 6.: Porcentagem de transmitância (440nm)

dose	A	C	E	N
kGy	%T	%T	%T	%T
0	100	100	100	100
20	98,6	97,2	102	89,9
50	95,3	88,0	99,8	86,5

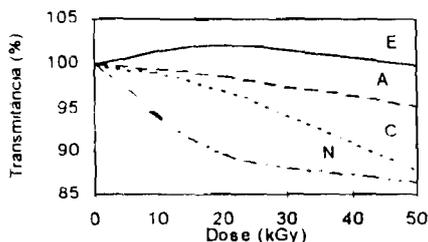


Figura 6. Dose X porcentagem de transmitância.

Alguns cuidados devem ser tomados para interpretação dos resultados deste teste, pois o caminho ótico das amostras sólidas não é totalmente regular, podendo afetar os resultados. Porém, o comportamento comparativo das diferentes formulações é válido e coerente com o que se observa a olho nu. A diminuição da transmitância significa o mesmo que o aumento da absorbância medido neste comprimento de onda, o que confere a cor amarelada ao material. Fica evidenciada a melhoria das amostras estabilizadas (principalmente A e E) em relação à comercial (N).

A Tabela 7 mostra os resultados do teste de cor em relação às amostras não irradiadas:

dose	A		C		E		N	
	Δb	ΔL						
20	+2.2	+0.2	+6.5	+0.3	+2.8	+1.2	+8.5	+2.1
50	+4.7	-0.7	+9.5	-1.1	+4.3	+1.4	+12	+4.3

Tabela 7.: +b→amarelo; -b→azul; +L→claro; -L→escuro.

O valor de Δb positivo indica aumento do amarelado. Da Tabela 7, observa-se o melhor desempenho das amostras A e E em relação a C e N até 50kGy. A principal diferença entre A e E é a presença de alvejante em A (sua característica azulada inicial), o que confere um valor final de b mais adequado, apesar de ambas sofrerem praticamente a mesma variação de Δb à irradiação.

5. CONCLUSÕES

Na faixa de dose estudada (0 a 50kGy), definida em função da dose de esterilização comumente aplicada (20 a 25kGy) para este tipo de produto, o principal efeito provocado pela irradiação é a dehidrocloração, que, por sua vez, é responsável pela formação de cadeias com ligações duplas conjugadas dando a coloração amarelada ao produto. Tanto a degradação (cisão) como a reticulação não são efeitos de grande significado nesta faixa de dose, observados num período de tempo curto após a irradiação.

A estabilização do material foi conseguida empregando-se maior quantidade de plastificantes em relação à formulação comercial e utilizando-se plastificantes epoxi (secundários), juntamente com estabilizantes a base de zinco e cálcio, o que é coerente com vários estudos já realizados. Estabilizantes à base de zinco são mais eficientes que aqueles à base de cálcio, devendo estar presentes em maior proporção na formulação^(1,3-6).

A utilização de alvejante (presente em A e C e ausente em E) não tem efeito de estabilização quanto à irradiação, porém se mostra útil para mascarar o amarelado, mesmo que já reduzido nas formulações estabilizadas.

Estima-se que o aumento da quantidade de plastificantes, desde que não comprometa o processamento em escala, ajude na melhoria das propriedades mecânicas do PVC a longo prazo.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Clough, R.L.; Gillen, K.T.; Dole, M., In: Irradiation Resistance of Polymers and Composites, Chapter 1 (Clegg, D.W. and Collyer, A.A., ed.), 1991.
- (2) Dole, M. - The Radiation Chemistry of Macromolecules, Vol II,
- (3) Halls, N.A., In: Irradiation Resistance of Polymers and Composites, Chapter 6, (Clegg, D.W. and Collyer, A.A., ed.), 1991.
- (4) Wickson, E.J. - Handbook of PVC Formulating, 1991.
- (5) Kojima, K., Kumafuji, H., Ueno, K. - Discoloration of Plasticized PVC by Irradiation, *Radiat. Phys. Chem.* 18, No 5-6, pp 859-863, 1981.
- (6) Saxena, A., Kalliyankrishnan, V., Pal, N. - Study on the Effects of Gamma Irradiation on Nontoxic PVC Formulations, *J.App.Pol.Sci.*, Vol 34, 1727-1738, 1987.
- (7) Ewing, G.W. - Métodos Instrumentais de Análise Química, Cap 3, Vol 1, Editora Edgar Blücher, 1972.