

## EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO PVC NACIONAL

Luz C. G. A. Panzarini & Selma M. L. Guedes  
IPEN-CNEN/SP - Cx. P.11049 - Cep 05499-970-São Paulo/SP

### Resumo

O PVC, puro e composto, foi irradiado com raios  $\gamma$ , em doses de 0-100 kGy. Observou-se amarelamento visível a partir de 50 kGy. Os valores de Tg, obtidos por DSC, mostraram a influência do plastificante no polímero e na oxidação radiolítica. Por IV observou-se a presença de C=O no PVC puro não irradiado, proveniente do processo de polimerização.

## INTRODUÇÃO

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisas que tem como objetivo difundir no Brasil a radioesterilização de suprimentos médicos fabricados com polímeros, pois desenvolve a metodologia de radioproteção de polímeros nacionais. Os polímeros mais empregados na fabricação de suprimentos médicos são: PC, PP e PVC [1,2].

O PVC é um polímero amplamente utilizado na fabricação de suprimentos médicos tais como: bolsas de sangue, tubos cirúrgicos, e equipamentos para diálise [1].

A radioesterilização de é um processo alternativo para substituir óxido de etileno (ETO), que é tóxico, carcinogênico e produz efeitos mutagênicos em organismos vivos. A radioesterilização oferece maior segurança operacional, facilidade de controle do processo, não deixa resíduos ou radioatividade nos artefatos e a esterilização ocorre após a embalagem do material. Outro processo de esterilização comercial é através de calor, entretanto esse método é pouco empregado quando se trata de materiais poliméricos devido à sua baixa estabilidade térmica [3,4].

A irradiação do PVC provoca tanto a cisão das cadeias

poliméricas quanto a reticulação das moléculas, com liberação de HCl e, oxidação degradativa na presença de ar, gerando o aparecimento de cor e alterações nas propriedades mecânicas do material.

Neste trabalho estão sendo apresentados os dois efeitos radiolíticos no PVC nacional. Alterações da cristalinidade e modificações estruturais, foram investigadas, através da temperatura de transição vítrea (Tg), por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), respectivamente. Outros efeitos radiolíticos serão estudados posteriormente.

## METODOLOGIA

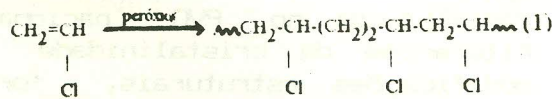
O PVC é um polímero termoplástico, amorfo, obtido a partir do cloreto de vinila na presença de um iniciador químico. Entre os iniciadores mais utilizados estão os peróxidos [5,6].

O PVC utilizado para estes ensaios foi fornecido pela Solvay do Brasil S/A. Amostras de PVC puro (PVC-P), na forma de pó, e de PVC composto (PVC-C) em raspas foram lavadas, secas, irradiadas e submetidas a ensaios de DSC (Du

Pont - Modelo 100 e IV (Perkin Elmer - Modelo 783). As irradiações com raios gama, provenientes de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , tipo panorâmica, taxa de dose 1,77 kGy/h, foram realizadas na presença de ar e à temperatura ambiente. As doses foram de 0-100 kGy.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de fabricação do PVC-C envolve a polimerização por adição dos radicais formados, pela cisão dos peróxido, às moléculas do alceno (reação 1) [6].



Durante o processamento são adicionados plastificantes e antioxidantes, necessários na fabricação de artefatos flexíveis [7]. Todos esses compostos participam na radiólise do PVC, protegendo o polímero ou auxiliando na degradação radiolítica. Por isso será avaliado o efeito da radiação do PVC-C comparativamente ao PVC-P.

A irradiação do PVC provoca tanto a cisão das cadeias poliméricas quanto a reticulação das moléculas, com liberação de HCl e oxidação degradativa na presença de ar [8]. A energia necessária para romper a ligação C-Cl é 20 kcal/mol menor que a energia necessária para romper a ligação C-H (80 kcal/mol), por isso, a sua cisão é preferencial.

Tanto as amostras de PVC-P como as de PVC-C, quando irradiadas, tornam-se visivelmente amareladas, a partir de 50 kGy, chegando a marrom escuro em doses

superiores a 100 kGy. Esse amarelamento pode ser atribuído à formação de HCl e à presença de espécies radiolíticas que absorvem na região do visível.

A presença de uma pequena região cristalina do PVC, levou a um estudo da Tg a fim de se observar os efeitos do plastificante e da dose no PVC-C em comparação ao PVC-P.

A Figura 1, mostra a variação da Tg como função da dose para o PVC-P (a) e para o PVC-C (b).

Observou-se uma queda de aproximadamente 15°C na Tg do PVC-C em 0 kGy, devido à presença do plastificante que aumenta a mobilidade em torno das ligações C-C.

Entretanto, os valores de Tg permanecem constantes até 100 kGy. O PVC-P apresenta uma diminuição na Tg de aproximadamente 7°C quando irradiado a 50 kGy, mantendo-se constante até 100 kGy.

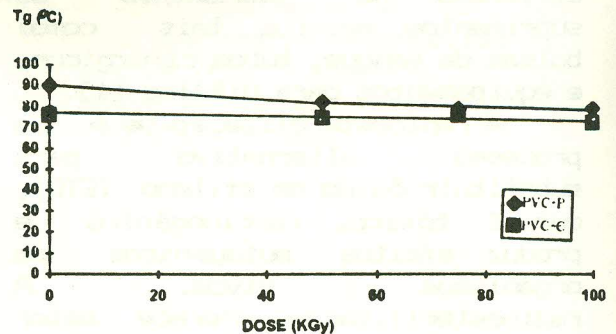
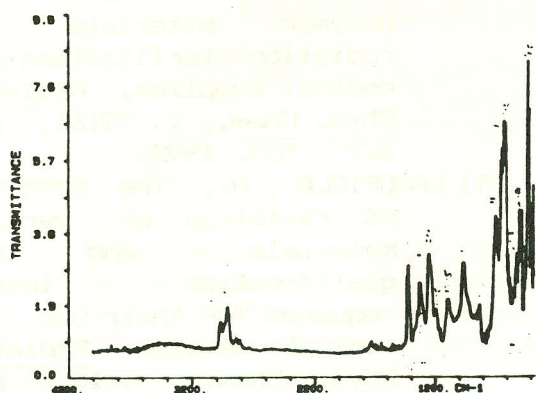
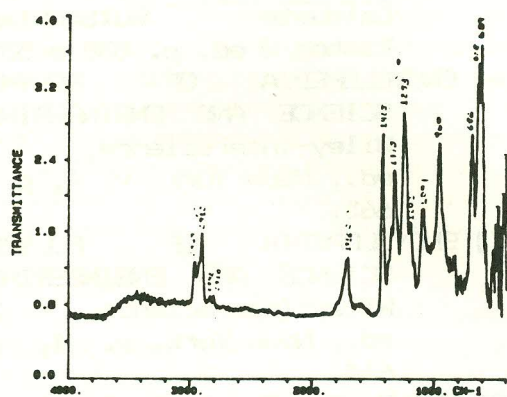


Fig.1-Variação da Tg em função da dose de irradiação.

As doses de radiação não interferem nos valores de Tg para o PVC-C, que permanecem constantes de 0 a 100 kGy, sugerindo a boa proteção dos aditivos no polímero.



(a) amostra não irradiada



(b) amostra irradiada a 100 kGy.

Fig.2-Espectros de IV do PVC-P.

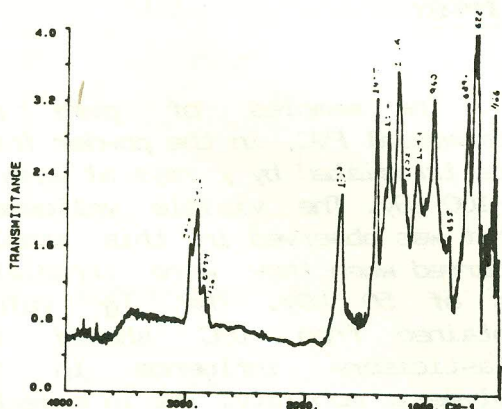


Fig.3-PVC-C, em raspas, irradiado a 100 kGy.

A Figura 2 mostra os espectros de FTIR para o PVC-P, em pó, não irradiado e irradiado a 100 kGy. A amostra não irradiada de PVC-P (a) apresenta bandas na região de absorção próxima a  $3000\text{ cm}^{-1}$  provenientes da deformação axial C-H e C-H<sub>2</sub>. Próximo à região de absorção de  $1740\text{ cm}^{-1}$  parece uma C=O que se pode atribuir a grupos cetoalil, formados na oxidação durante a polimerização [8]. As bandas correspondentes às ligações C-Cl aparecem na região de  $650$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Na amostra irradiada a 100 kGy (b), observa-se aumentos de grupos carbonila decorrentes da irradiação na presença de ar. A oxidação forma grupos cetoalil facilitando a saída de HCl da molécula polimérica, dando origem a polienos conjugados [9].

A intensidade da banda na região de  $690\text{ cm}^{-1}$  referente às ligações C-Cl não sofre modificação visível, indicando que a cisão nesse ponto da cadeia não é preferencial, como sugerido anteriormente.

Os espectros de IV mostram que as ligações C-Cl do PVC-P não foram significativamente alteradas até doses de 100 kGy.

A Figura 3 mostra o espectro de IV para uma amostra de PVC-C, irradiada a 100 kGy. Pode-se observar as mesmas bandas presentes no espectro IV de PVC-P indicando que não houve alteração de grupos funcionais.

Quando o PVC-C é irradiado observa-se um aumento da banda carbonila, indicando que além da influência do O<sub>2</sub> do ar, há também a influência dos plastificantes.

Os plastificantes mais utilizados são ésteres [5], que absorvem em  $1770\text{ cm}^{-1}$ , por isso atribui-se o aumento da banda

carbonila do PVC-C à presença do plastificante.

Também não foi observada nenhuma alteração visível da banda em  $690\text{ cm}^{-1}$ , proveniente de ligações C-Cl.

## CONCLUSÕES

A irradiação do PVC no ar provoca o amarelamento e a oxidação do polímero.

A adição de plastificantes aumenta a mobilidade das moléculas favorecendo a oxidação radiolítica do polímero.

O PVC-P contém grupos carbonila provenientes do processo de polimerização.

Esses fatos mostram a necessidade de proteger radioliticamente o PVC comercial, empregado na fabricação de artefatos médicos que se deseje esterilizar com radiação ionizante.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Solvay do Brasil S/A pelo fornecimento das amostras de PVC-P e PVC-C, aos Mestres Sérgio C. Araujo e Valdir Canavel pela colaboração na realização dos ensaios necessários, e à Capes pelo fornecimento da bolsa de estudos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHARLESBY, A., *Plastics*, v.18, p.142, 1953.
- [2] STOKES, S. and CARENGA, M.; *J. Appl Polym. Sci.*, v.16, p. 2485, 1972.
- [3] ISHIGAKI, I & YOSHII, F.;

*Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization of medical supplies. Radiat. Phys. Chem.*, v. 39(6), p. 527 - 533, 1992.

- [4] LANDFIELD, H., The effects of radiation on various materials and the qualification tests required for their use in medical devices. *Radiat. Phys. Chem.*, v.15, p. 34-45, 1980.
- [5] MORRISON, R.T., BOYD, R. N., *Química Orgânica; Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa 8 ed. p. 538 e 539.
- [6] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Wiley-Interscience, 2<sup>a</sup> ed., New York, v. 4, p. 665.
- [7] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Wiley-Interscience, 2<sup>a</sup> ed., New York, v. 4, p. 664.
- [8] KLAUS, K.; *Chemical Reactions in Plastics Processing*; p. 194.

## SUMMARY

The samples of pure and commercial PVC, in the powder form, was irradiated by  $\gamma$  rays at dose of 0-100 kGy. The visible yellowness that was observed in this samples occurred when they were irradiated as of 50 kGy. The Tg values obtained from DSC showed the plasticisers influence in the polymeric mobility. The IR spectra showed the presence of C=O in the no irradiated pure PVC, originated by the polymerization process. The addition of plasticisers favors the radiolytic oxydation.