



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-graduação em Química

Tese de Doutorado

**ESTABILIDADE À RADIAÇÃO GAMA DO POLI(CLORETO
DE VINILA) ADITIVADO E DO POLI(CLORETO DE
VINILA) QUIMICAMENTE MODIFICADO**

Glória Maria Vinhas

Recife-PE Brasil

Janeiro-2004

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Departamento de Engenharia Química da UFPE
(Co-orientadora)

Prof. Dr. Benício de Barros Neto
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof. Dr. Lothar Wilhelm Bieber
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo
Departamento de Energia Nuclear da UFPE

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG

***"Estabilidade à Radiação Gama do Poli(Clóreto de Vinila)
Aditivado e do Poli(Clóreto de Vinila) Quimicamente
Modificado"***

por

GLÓRIA MARIA VINHAS

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
22 de Janeiro de 2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTABILIDADE À RADIAÇÃO GAMA
DO POLI(CLORETO DE VINILA)
ADITIVADO E DO POLI(CLORETO DE
VINILA) QUIMICAMENTE
MODIFICADO**

GLÓRIA MARIA VINHAS

RECIFE/PE

Janeiro/2004

**ESTABILIDADE À RADIAÇÃO GAMA DO POLI(CLORETO DE VINILA)
ADITIVADO E DO POLI(CLORETO DE VINILA) QUIMICAMENTE
MODIFICADO**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, COMO REQUISITO
À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR.

ORIENTADORAS: Profa. Rosa Maria Souto-Maior
Profa. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

RECIFE/PE
Janeiro/2004

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	5
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE ESQUEMAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	10
RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 1.....	18
1.1. POLI(CLORETO DE VINILA).....	18
1.2. Aditivação do PVC.....	23
1.3. Plastificação.....	23
1.4. Degradação de Polímero.....	30
1.5. Estabilização do PVC.....	46
CAPÍTULO 2.....	54
2.1 Modificação Química no PVC.....	54
2.2. Reatividade do PVC.....	56
2.2. PVC modificado e suas Propriedades.....	60
CAPÍTULO 3.....	67
ETAPA EXPERIMENTAL.....	67
3.1 Materiais.....	67
3.2. Avaliação da Técnica de Obtenção das Amostras.....	67
3.3. Preparação dos filmes aditivados.....	68
3.4. Reações de Modificação no PVC.....	69
3.5. Exposição dos filmes.....	71
3.6. Análise Viscosimétrica.....	72
3.7. Ensaios mecânicos.....	74
3.8. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	74
3.9. Espectroscopia no ultravioleta-visível.....	74
3.10. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	75
3.11. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	75
CAPÍTULO 4.....	76
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1. Avaliação Estatística da Preparação dos Filmes.....	76
4.2. Análise da viscosidade.....	79
4.3. Ensaios Mecânicos e Espectroscopia no Ultravioleta-Visível.....	86
4.4. Análise dos Componentes Principais.....	86
4.5. Grau de degradação (G) e Proteção.....	95
4.6. Espectroscopia no Infravermelho do PVC.....	98
4.7 PVC Quimicamente Modificado.....	100
CAPÍTULO 5.....	135
5.1. Conclusões e Perspectivas.....	135
CAPÍTULO 6.....	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
CAPÍTULO 7.....	156
ANEXOS.....	156
ANEXO 1.....	156
ANEXO 2.....	157

ANEXO 3.....	158
ANEXO 4.....	159
ANEXO 5.....	160
ANEXO 6.....	161
ANEXO 7.....	162
ANEXO 8.....	163
ANEXO 9.....	164
ANEXO 10.....	165

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial à Deus, pela Ajuda Infinita.

Aos meus queridos pais pelo amor e incentivo constante, aos quais tenho muito respeito e admiração.

Ao meu marido Guilherme que sempre me apoiou e incentivou, especialmente nos momentos mais difíceis.

Ao meu querido filho Hugo, pela sua existência e pelos momentos de ausência em sua vida na dedicação deste trabalho .

A todos os meus irmãos, os quais amo muito, em especial agradeço e parablenizo ao meu irmão Sócrates por ter lutado pela vida e superado momentos tão delicados.

Às minhas orientadoras Professora Rosa Maria Souto-Maior e Professora Yêda Medeiros Bastos de Almeida pela orientação, amizade e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química Fundamental pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Ao Professor Benício Barros Neto pela colaboração enriquecedora na avaliação estatísticas dos resultados.

Ao Professor Lothar Wihelm Bieber pela colaboração na etapa de modificação do polímero.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental pela ajuda, contribuição e amizade para a realização deste trabalho.

A todos os alunos e funcionários do Departamento de Química Fundamental pela ajuda e amizade.

À Professora Selma Matheus Loureiro Guedes junto ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela irradiação das amostras.

Ao Professor Elmo Silvano de Araújo do Departamento de Energia Nuclear, DEN-UFPE, ao ceder as instalações do seu laboratório para a realização de análises viscosimétricas.

A Marta Maria do Laboratório de Termoquímica e Materiais da Universidade Federal de João Pessoa pela realização das análises de DSC.

À THERPHANE Ltda. pela realização dos ensaios mecânicos das amostras.

À Tiletron pelo fornecimento do polímero (PVC)

À Ciba-Geigy que forneceu os aditivos utilizados neste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ACP- Análise de Componentes Principais

c- concentração do plastificante

α - número de cisão por cadeia

D- dose de radiação

DEGHE- di(etileno glicol)hexil éter

DEGEE- di(etileno glicol) etil éter

DIBP- di-iso-butil ftalato

DMSO- dimetilsufonamida

DOP-(di-2-etilhexil ftalato)

DOA-dioctil adipato

DO400nm – densidade óptica à 400nm

DSC- Calorimetria exploratória diferencial

FDA- Food and Drug Administration

G- número de cisão da cadeia por 100eV

IV- espectroscopia no infravermelho

K_{SB} - constante de Schulz-Blaschke

%L = percentual de alongamento

η_{rel} - viscosidade relativa

η_{esp} - viscosidade específica

η_{red} - viscosidade reduzida

$[\eta]$ - viscosidade intrínseca

M_v - massa molecular viscosimétrica média

M_{vi} - massa molecular viscosimétrica média dos filmes irradiados

P- fator de proteção

PE- polietileno

PP- polipropileno

PS- poliestireno

PVC- poli(cloreto de vinila)

s_c^2 = variância conjunta

s_{efeito}^2 = variância de cada efeito

s= desvio padrão

RMN- ressonância magnética nuclear

T- temperatura de dissolução

T_g - temperatura de transição vítrea

THF- tetrahidrofurano

TOTM-(trioctil trimelitato)

TS = resistência à tração na ruptura

v_m = n-1 graus de liberdade

δ - parâmetro de solubilidade

UV- absorbância à 400nm no espectro de ultravioleta-visível;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Produção percentual dos principais plásticos no Brasil (RETRO, 1998).	14
Figura 1.1- Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC.	27
Figura 1.2- Efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante tipo ftalato em meio às cadeias poliméricas.	27
Figura 2.1- Configurações do PVC.	56
Figura 2.2- Configurações da microestrutura do PVC.	57
Figura 2.3- Espectro de RMN ^{13}C do PVC (GUARROTXENA <i>et al.</i> , 1996).	58
Figura 2.4- Estrutura do 4-tiocresol.	62
Figura 2.5- Tg em função do grau de substituição (●) álcool 4-mercaptobenzil; (!) 4-tiocresol (HIDALGO & MIJANGOS, 1995).	62
Figura 2.6-: Temperatura de transição vítrea, Tg, em função do grau de substituição (x) (REINECKE & MIJANGOS, 1996).	63
Figura 2.7- Compostos tióis bifuncionais (REINECKE & MIJANGOS, 1996).	65
Figura 4.1- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75%/viernol 25% em peso nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.	80
Figura 4.2- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75% / TOTM 25% em peso nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.	81
Figura 4.3- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75% / DOP 25% em peso nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.	82
Figura 4.4- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75%/DIBP 25% em peso nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.	83
Figura 4.5- Peso (“Loadings”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais para a ACP das amostras de PVC plastificadas. TS = Resistência à tração na ruptura; M_v = massa molecular viscosimétrica média; a = número de cisão por cadeia; %L = percentual de alongamento; UV = absorção à 400nm no UV-visível.	91
Figura 4.6- Escores (“Scores”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais para a ACP das amostras de PVC plastificadas. TS = Resistência à tração na ruptura; M_v = massa molecular viscosimétrica média; a = número de cisão por cadeia; %L = percentual de alongamento; UV = absorção à 400nm no UV-visível.	92
Figura 4.7 - Peso (“Loadings”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais para a ACP das amostras de PVC/DOP/Tinuvin P. TS = Resistência à tração na ruptura; M_v = massa molecular viscosimétrica média; a = número de cisão por cadeia; %L = percentual de alongamento; UV = absorção à 400nm no UV-visível.	93
Figura 4.8- Escore (“Score”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais, para a ACP das amostras de PVC/DOP/Tinuvin P. TS = Resistência à tração na ruptura; M_v = massa molecular viscosimétrica média; a = número de cisão por cadeia; %L = percentual de alongamento; UV = absorção à 400nm no UV-visível.	94
Figura 4.9- Espectro de infravermelho do PVC.	99
Figura 4.10 - Espectro de Infravermelho do filme de PVC puro e irradiado na dose de 60 kGy.	100
Figura 4.11- Espectro de RMN ^1H do PVC.	103
Figura 4.12- Espectro de RMN ^1H do PVC- C_3H_7	104
Figura 4.13- Espectro de RMN ^1H do PVC- C_6H_{13}	105
Figura 4.14- Espectro de RMN ^1H do PVC- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	106
Figura 4.15- Espectro de RMN ^1H do PVC- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	107
Figura 4. 16 - Espectros de Infravermelho do PVC modificado com os grupos $\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ no intervalo de $1430\text{-}1329\text{ cm}^{-1}$	108
Figura 4.17 - Espectro de Infravermelho do PVC modificado com o grupo $\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, na região de $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$	109
Figura 4.18 - Espectro de Infravermelho do PVC modificado com o grupo $\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	110
Figura 4.19- Espectro de RMN ^1H PVC -DEGEE.	111
Figura 4.20- Espectro de RMN ^1H PVC -DEGHE.	112
Figura 4.21- RMN ^1H do PVC modificado pela reação de Barbier.	114
Figura 4.22- Espectro de infravermelho do PVC modificado quimicamente pela reação de Barbier.	115
Figura 4.23- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.	117
Figura 4.24- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para sistema PVC- C_3H_7 nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.	118

Figura 4.25- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para sistema PVC-C ₆ H ₁₃ nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.....	119
Figura 4.26- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para sistema PVC-C ₁₆ H ₃₃ nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.....	120
Figura 4.27- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para sistema PVC-CH ₂ -C ₆ H ₅ nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL. ..	121
Figura 4.28- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC modificado pela reação de Barbier nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.....	122
Figura 4.29- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC modificado com DEGHE nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.....	123
Figura 4.30- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC modificado com DEGEE em diferentes doses de radiação nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.....	124
Figura 4.31- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC modificado pela reação de redução com o Zn, nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.....	125
Figura 4.32- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-C ₃ H ₇ modificado pela reação de Grignard.....	129
Figura 4.33- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-C ₆ H ₁₃ modificado pela reação de Grignard.....	129
Figura 4.34- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-C ₁₆ H ₃₃ modificado pela reação de Grignard.....	130
Figura 4.35- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-CH ₂ -C ₆ H ₅ modificado pela reação de Grignard.....	130
Figura 4.36- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-DEGHE modificado pela reação com di(etilenoglicol) hexil éter.....	131
Figura 4.37- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-DEGHE modificado pela reação com di(etilenoglicol)etil éter.	131
Figura 4.38- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC modificado pela reação de Barbier.....	132
Figura 4.39- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC modificado pela redução com o Zn.....	132

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.1.....	20
Esquema 1.2.....	20
Esquema 1.3.....	21
Esquema 1.4.....	21
Esquema 1.5.....	22
Esquema 1.6.....	31
Esquema 1.7.....	31
Esquema 1.8.....	32
Esquema 1.9.....	34
Esquema 1.10.....	35
Esquema 1.11.....	35
Esquema 1.12.....	36
Esquema 1.13.....	36
Esquema 1.14.....	37
Esquema 1.15.....	38
Esquema 1.16.....	38
Esquema 1.17.....	39
Esquema 1.18.....	39
Esquema 1.19.....	40
Esquema 1.20.....	40
Esquema 1.21.....	40
Esquema 1.22.....	41
Esquema 1.23.....	41
Esquema 1.24.....	41
Esquema 1.25.....	47
Esquema 1.26.....	50
Esquema 1.27.....	52
Esquema 2.1.....	55
Esquema 2.2.....	55
Esquema 2.3.....	59
Esquema 2.4.....	60
Esquema 2.5.....	61
Esquema 4.1.....	97
Esquema 4.2.....	101
Esquema 4.3.....	110
Esquema 4.4.....	113
Esquema 4.5.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1- Estrutura geral dos plastificantes.....	29
Tabela 2.1- Deslocamento químico do espectro de RMN- ¹³ C do PVC e a sequência da distribuição de Bernoulli para os respectivos sinais (GUARROTXENA <i>et al.</i> , 1996).	58
Tabela 2.2- Diferentes condições reacionais para a reação de substituição no PVC (REINECKE & MIJANGOS, 1996).....	64
Tabela 3.1- Fatores e níveis utilizados para a análise da técnica empregada para obtenção dos filmes poliméricos.	68
Tabela 3.2- Principais equações de viscosimetria (LIMA, 1996; CHEREMISINOFF, 1997; AQUINO, 2000; ZHANG <i>et al.</i> , 2002).....	73
Tabela 4.1- Resultados de um planejamento fatorial 2 ³	76
Tabela 4.2- Coeficiente de contraste para um planejamento fatorial 2 ³	77
Tabela 4.3- Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³	78
Tabela 4.4- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/Viornol na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.	80
Tabela 4.5- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/TOTM na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.	81
Tabela 4.6- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.	82
Tabela 4.7- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de sistema PVC/DIBP na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.	83
Tabela 4.8- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP/Tinuvin P (0,5%) na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.....	84
Tabela 4.9- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP/Tinuvin P (1%) na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.....	85
Tabela 4.10- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP/Tinuvin P (1,5%) na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.....	85
Tabela 4.11- Valores de G e da proteção (P %) conferida ao PVC/DOP pelo aditivo Tinuvin P.	96
Tabela 4.12- Principais bandas do PVC no espectro do infravermelho (BELTRÁN <i>et al.</i> , 1997b; BELTRÁN <i>et al.</i> , 1997c).....	98
Tabela 4.13- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC na concentração de 0,2g/dL em diferentes doses de radiação.	118
Tabela 4.14- Resultado do tempo de escoamento, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-C ₃ H ₇ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.	119
Tabela 4.15- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-C ₆ H ₁₃ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.	120
Tabela 4.16- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-C ₁₆ H ₃₃ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.....	121
Tabela 4.17- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-CH ₂ -C ₆ H ₅ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.	122
Tabela 4.18- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC na concentração de 0,3g/dL modificado pela reação de Barbier em diferentes doses de radiação.	123
Tabela 4.19- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC modificado pela reação com DEGHE, na concentração de 0,2g/dL em diferentes doses de radiação.	124
Tabela 4.20- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC modificado pela reação com DEGEE, na concentração de 0,2g/dl em diferentes doses de radiação.	125
Tabela 4.21- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC modificado pela reação de redução com o Zn, na concentração de 0,2g/dL, em diferentes doses de radiação.	126
Tabela 4.22- Valores da Tg do PVC e PVC modificado.....	134

RESUMO

O Poli(cloreto de vinila)-PVC é um termoplástico de natureza polar, compatível com uma grande variedade de aditivos, sendo por isso utilizado na confecção de produtos de natureza muito diversificada. Dentre as aplicações do PVC estão produtos médico-hospitalares, os quais necessitam passar por processos de esterilização por radiação gama.

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a estabilidade, frente à radiação gama, do PVC aditivado e também sobre a flexibilidade e estabilidade do PVC modificado quimicamente. O PVC foi modificado quimicamente pela substituição de átomos de cloro por grupos alquila e benzila através de reações com reagentes de Grignard; pelo grupo hidroxibenzila através da reação de Barbier em meio aquoso; e por mono éteres de dietileno glicol, através da reação com os reagentes organolítico. O polímero também foi modificado por reação de redução com zinco.

Amostras de filmes do PVC aditivado foram expostas à radiação gama e seus parâmetros viscosimétricos, propriedades mecânicas e espectros na região do ultravioleta-visível foram analisados para avaliar o efeito da radiação no polímero.

Os sistemas poliméricos analisados foram o PVC/plastificante, em que os plastificantes utilizados foram: DOP-(di-2-etilhexil ftalato); DIBP-(di-iso-butil ftalato); TOTM-(trioctil trimelitato); Viernol-(plastificante polimérico), e o sistema PVC/DOP estabilizado com o tinuvin P.

Observou-se que a exposição dos filmes PVC/plastificante à radiação gama provoca a degradação do polímero por cisão de cadeia, a diminuição das suas propriedades mecânicas (resistência à tração e percentual de alongamento) e o aumento da absorção a 400nm que caracteriza a degradação evidenciada pelo amarelamento do filme. Dos sistemas PVC/plastificante estudados o PVC/DOP foi o que apresentou maior degradação por cisão de cadeia.

A adição do estabilizante tinuvin P ao sistema PVC/DOP diminuiu a degradação por cisão de cadeia, bem como minimizou a redução dos valores das propriedades mecânicas dos filmes submetidos à radiação gama.

Os PVCs modificados quimicamente apresentaram, de uma forma geral, maior estabilidade à radiação gama que o PVC puro, com exceção dos PVCs modificados com os mono éteres de dietileno glicol. Os PVCs modificados com a substituição do anel aromático

na cadeia do polímero foram os que apresentaram maior estabilidade frente a todas as doses de radiação aplicadas.

Os PVCs modificados quimicamente apresentaram temperaturas de transição vítrea mais baixas que o PVC. Desta forma, a substituição de grupos diversos na cadeia do PVC aumentou a sua flexibilidade.

ABSTRACT

Poly (vinyl chloride)-PVC is a polar thermoplastic polymer compatible with a wide array of additives, which is used in several practical applications. Among the products made of PVC there are medical devices which need to be sterilized through gamma irradiation.

In this work a study was made to evaluate the stability to gamma radiation of PVC additivated, as well as the stability and flexibility of chemically modified PVCs. PVC was chemically modified by the substitution of chlorine atoms by alkyl and benzyl groups through Grignard reagents, by the hydroxibenzyl group through the Barbier reaction in aqueous media, and by diethylene glycol monoethers, through reaction with the respective organolithium reagents. The polymer was also modified through the reduction reaction with zinc.

Samples of aditivated PVC films were exposed to gamma radiation and their viscosity parameters, mechanical properties and spectroscopic properties in the ultra-violet region were analyzed to evaluate the impact of irradiation in the polymer.

The polymeric systems analyzed were PVC/plasticizer, in which the plasticizers were: DEHP(DOP) di(2-ethylhexyl)phthalate), DIBP (diisobutyl phthalate), TOTM (tris(2-ethylhexyl)trimellitate), Viernol (polymeric plasticizer) PVC/DOP, and the PVC/DOP system stabilized by tinuvin P.

It was found that upon irradiation the PVC/plasticizer films degrade by chain scission which results in lower tensile and percent elongation, as well as increased absorbance at 400nm due to yellowing of the film.

The addition of tinuvin P to the PVC/DOP system hindered degradation and minimized the effects of radiation on the mechanical properties of the films.

The chemically modified PVCs displayed an increased stability to gamma radiation, except for those modified with diethyleneglicol monoethers. The PVC with the aromatic ring side group presented the highest stability towards gamma irradiation at all dosages.

Chemically modified PVCs presented lower glass transition temperatures than the non substituted PVC. So the substitution of distinct side groups on the PVC chain leads to increased flexibility.

INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila)-PVC é um termoplástico utilizado na confecção de inúmeros produtos de natureza tão diversa quanto canos rígidos usados na construção civil e filmes flexíveis para a embalagem de alimentos. O PVC se destaca por seu baixo preço e grande facilidade de processamento e, no Brasil, ocupa o terceiro lugar em importância industrial, dentre diversos outros polímeros, como ilustra a Figura 1 (RETRO, 1998).

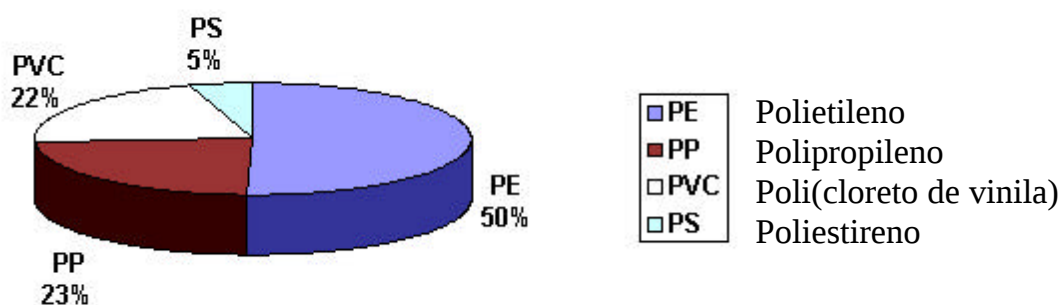


Figura 1- Produção percentual dos principais plásticos no Brasil (RETRO, 1998).

A variedade de aplicações do PVC se deve à sua capacidade de associação com diversas substâncias, que atuam como plastificantes, estabilizantes, lubrificantes e antioxidantes (GÖKÇEL *et al.*, 1999; YANG & HLAVACEK, 1999).

Apesar de seu baixo custo e variedade de aplicações, diversas questões têm sido levantadas sobre o impacto negativo para o meio ambiente e para a saúde humana associado à fabricação, utilização e descarte do PVC (RETRO, 1998; LEADBITTER, 2002).

Em aplicações médicas, materiais à base de PVC têm a aprovação de órgãos governamentais dos países com as mais rigorosas legislações, como Alemanha, Estados

Unidos e Grã-Bretanha. (COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS, 2000; INSTITUTO DE PVC, 2001; ROCKVILLE, 2003).

Na área médico-hospitalar são utilizados inúmeros os artefatos à base de PVC tais como bolsas de sangue, tubos para transfusão, hemodiálise e circulação sanguínea extracorpórea, tubos endotraqueais, catéteres cardiovasculares entre outros (ARBIN *et al.*, 1986; AIGNASSE *et al.*, 1999; ROCKVILLE, 2003; LAMBA, *et al.*, 2000). A aplicação do PVC na área médica iniciou-se na década de 40 com a fabricação de seringas e desde então tem evoluído, sendo que a partir da década de 90 já estavam avançados os estudos para o desenvolvimento do coração artificial total, onde o sistema de conexões e o revestimento das câmaras eram fabricadas em PVC (INSTITUTO DE PVC, 2003).

Os produtos médico-hospitalares, confeccionados com PVC, necessitam ser submetidos ao processo de esterilização para garantir a ausência de formas microbiológicas de vida. A esterilização destrói todas as formas de vida microbiana (vírus, bactérias, esporos, fungos, protozoários e helmintos) por um processo que utiliza agentes químicos ou físicos. O tratamento visa inibir a reprodução de todos os organismos presentes no material, causando a morte microbiana até que a probabilidade de sobrevivência do agente contaminante seja menor que 1:1.000.000, quando o objeto pode então ser considerado estéril (COSTA *et al.*, 1990). Os principais tipos de esterilização são: meios físicos (vapor de água saturado sob pressão, calor seco, radiação ionizante, radiação não ionizante); meios químicos (formaldeído, glutaraldeído, óxido de etileno, peróxido de hidrogênio) (COSTA *et al.*, 1990).

A esterilização utilizando vapor de água a alta pressão realizada em autoclaves nas condições de 120°C por 15 minutos, bem como, a esterilização a gás, especialmente por óxido de etileno são mais conhecidas.

A esterilização por radiação ionizante vem sendo utilizada em muitos materiais plásticos, cosméticos, drogas, etc, sendo esta considerada a mais eficiente e prática, e

atualmente é tida como padrão internacional (RATNER *et al.*, 1996; ROMANO, 1997; CHUAQUI-OFFERNANNS, 1989).

A exposição do PVC à radiação gama, pode provocar alterações relevantes em sua estrutura molecular, principalmente cisões e reticulações de cadeias (ZAHARAN *et al.*, 1986). Essas alterações geram mudanças consideráveis nas suas propriedades físicas e químicas, diminuindo sua estabilidade. Para suprimir ou minimizar alterações causadas pela radiação gama no PVC, são utilizados aditivos estabilizantes. A avaliação dos efeitos degradativos da radiação gama sobre materiais à base de PVC, e o entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos degradativos, são fatores de grande importância para a elaboração de formulações adequadas deste polímero para aplicações específicas a fim de melhorar o desempenho e a confiabilidade destes materiais.

Um outro processo degradativo de materiais à base de PVC que tem causado preocupação em particular nas aplicações médicas, é a migração de aditivos plastificante. A migração do plastificante nas formulações de PVC ocasiona alterações na propriedade do produto e contaminação do meio em contato com o polímero (ULSAKER & HOEM, 1978; SHARON, 1991; GOULAS *et al.*, 1995; GOULAS *et al.*, 1996).

Estudos mais recentes estão relacionados à modificação química do PVC. Essas modificações na estrutura química do PVC podem gerar estruturas mais estáveis pela substituição de cloro lábil por outro grupo funcional, alterando as propriedades térmicas, físicas, químicas e mecânicas do polímero (HIDALGO & MIJANGOS, 1995; HIDALGO *et al.*, 1999).

Este trabalho tem como objetivos gerais:

1. Avaliar a degradação radiolítica de sistemas PVC/plastificantes.
2. Estudar o efeito de estabilização do Tinuvin P (absorvedor de luz) sobre o sistema PVC/DOP submetido à radiação gama.

3. Modificar quimicamente o PVC a partir das seguintes reações:
 - a) reações com reagentes de Grignard;
 - b) reações com mono éteres de etileno glicol;
 - c) reação de Barbier em meio aquoso;
 - d) reação de redução com o Zn.
4. Caracterizar o PVC modificado por ^1H -RMN, infravermelho(IV) e análise térmica.
5. Avaliar o efeito da radiação gama nos filmes de PVC modificado.

CAPÍTULO 1

1.1. POLI(CLORETO DE VINILA)

O PVC é um polímero rígido, mecanicamente resistente, amorfo, apresenta predominância pela sindiotaticidade, sendo classificado como um termoplástico, pois quando aquecido, funde e pode ser moldado de diversas formas (BILLMEYER, 1984).

A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais o retardamento à chama é um item desejado (fios e cabos elétricos, eletrodos, forros/ revestimentos residenciais, etc.). Além disso o teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maior que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação (RODOLFO Jr. *et al.*, 2002; LI, 2003; YANG & HLAVACEK, 1999).

A solubilidade do PVC é uma propriedade de grande interesse, pois através de soluções poliméricas diluídas pode-se determinar, por exemplo, a massa molecular e o tamanho das cadeias poliméricas. Estudos das propriedades reológicas, síntese ou modificação química no polímero, métodos de extração, etc. são realizados com eficiência a partir do conhecimento da solubilidade do polímero.

A solubilização para polímeros amorfos pode ser estimada empiricamente a partir da diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente, definida pela equação abaixo:

$$|\delta_1 - \delta_2| \leq 1,7 (\text{ cal/cm}^3)^{1/2} \quad \text{Equação 1.1}$$

onde

δ_1 e δ_2 são os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente, respectivamente (SANDLER *et al.*, 1998; RABELLO, 2000).

O Poli(cloreto de vinila) apresenta o parâmetro de solubilidade de $9,6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Desta forma, os solventes mais indicados para solubilizá-lo são o tetrahidrofurano, $\delta = 9,52 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ e o clorobenzeno, $\delta = 9,57 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Pois, quanto menor for a diferença entre os parâmetros de solubilidade, maior será a afinidade química entre o polímero e o solvente, e consequentemente o polímero será mais facilmente dissolvido pelo solvente.

No que diz respeito as suas propriedades térmicas, o PVC apresenta uma temperatura de transição vítrea, temperatura acima da qual o polímero adquire mobilidade, em torno de 85°C , e a temperatura de fluidez em torno de 270°C (SPERLING, 1986; YARAHMADI *et al.*, 2003).

Devido às suas propriedades, o PVC pode substituir materiais como o vidro, metal e papel nas mais diversas áreas como: produtos médico-hospitalares; revestimentos de paredes e pisos; brinquedos e artigos inflamáveis como bolas, bóias, colchões e barcos; artigos escolares; embalagens para acondicionar alimentos; garrafas para água mineral; estruturas de computadores; revestimento de interiores de veículos; tubos e conexões utilizados na canalização de água e esgotos; mangueiras; laminados; móveis.

1.1.1. Síntese do Poli(cloreto de vinila)

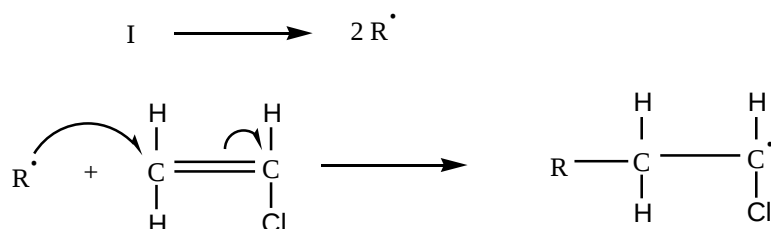
O PVC é obtido pela polimerização do monômero cloreto de vinila, onde o monômero, por sua vez, é obtido pelas reações do etileno ou acetileno (CROSATO-ARNALDI *et al.*, 1969; MICHAELI *et al.*, 1992; COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS, 2000; RODOLFO Jr. *et al.*, 2002).

Os processos de polimerização do PVC geralmente ocorrem por polimerização do monômero em suspensão (80%), polimerização em emulsão (10%). O Polímero, também,

pode obtido por outras técnicas como polimerização em massa e polimerização em solução. A reação de polimerização do cloreto de vinila ocorre via mecanismo radicalar e segue três etapas importantes e distintas para a formação do polímero (ODIAN, 1991; MICHAELI *et al.*, 1992; XIE *et al.*, 1991a; XIE *et al.*, 1991b; ZHAO *et al.*, 1991; ENDO, 2002; SAEKI & EMURA, 2002; COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS, 2000).

1) Iniciação

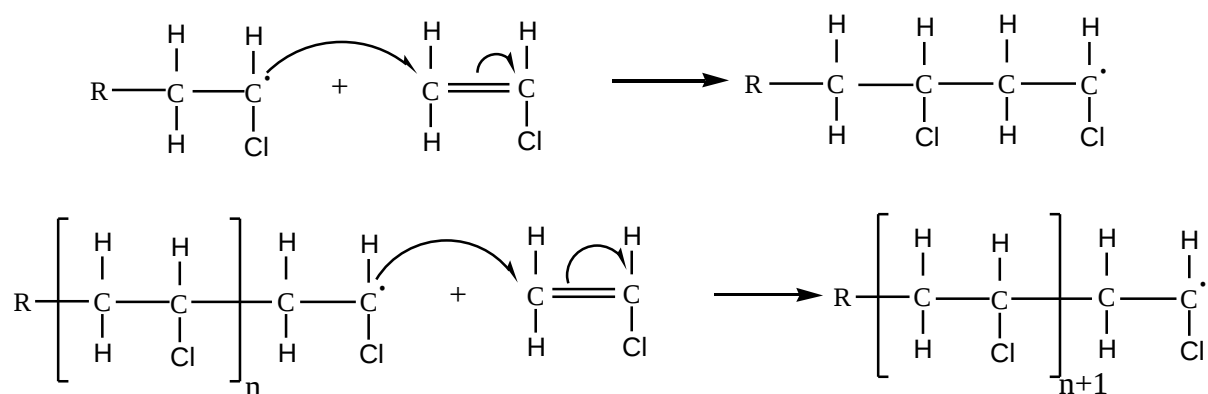
Esta etapa consiste na obtenção de espécies altamente energéticas, capazes de interagir com a dupla ligação presente no monômero. Geralmente os iniciadores são os peróxidos de diacila, peroxidicarbonatos e ésteres peróxidos (Esquema 1.1).



Esquema 1.1

2) Propagação

Neste estágio da reação de polimerização o radical monomérico formado na etapa de iniciação, transfere o radical para outra molécula de monômero, e assim sucessivamente, formando macrorradicais (Esquema 1.2).

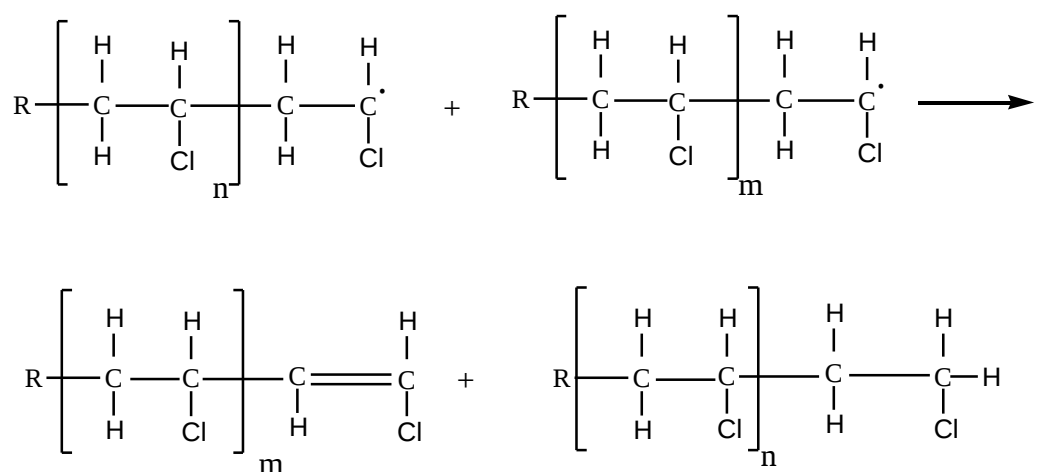


Esquema 1.2

3) Terminação

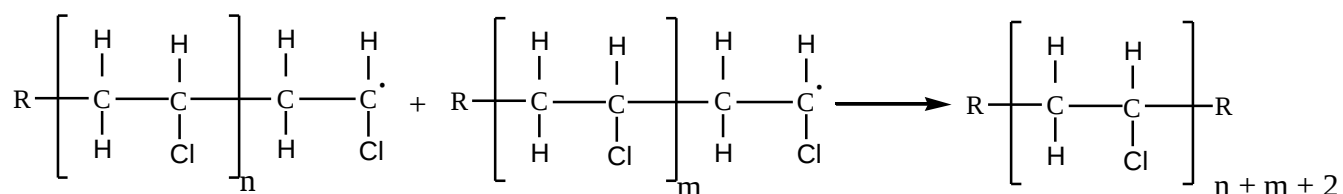
O terceiro estágio consiste na estabilização da transferência do macroradical. Essa etapa pode proceder por processo de desproporcionamento ou combinação. No processo de desproporcionamento ocorre a formação de duas macromoléculas a partir de dois macroradicaís, enquanto no processo de combinação é formada somente uma macromolécula (Esquema 1.3 e 1.4).

Desproporção:



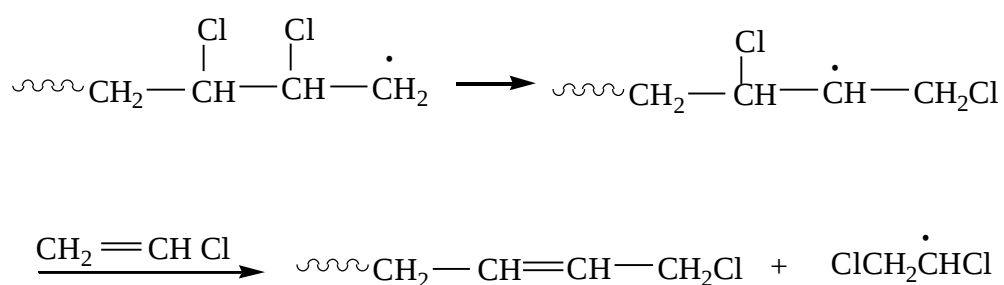
Esquema 1.3

Combinação:



Esquema 1.4

Nem sempre ocorre a propagação pela a adição cabeça-cauda como foi mostrado no esquema 1.2 (ODIAN, 1991). A adição cabeça-cabeça favorece a migração intermolecular do átomo de cloro formando um radical secundário, resultando na formação da dupla ligação na cadeia polimérica e de um radical que continuará o processo de propagação (Esquema 1.5). Esta estrutura obtida apresenta o átomo de cloro alílico, estrutura bastante reativa, responsável pela instabilidade do PVC.



Esquema 1.5

Outra estrutura irregular obtida durante a polimerização neste polímero é o átomo de cloro ligado ao carbono terciário, que promove a formação da ramificação e diminui a estabilidade do polímero. Além dessas estruturas irregulares, outro fator importante a ser considerado durante a síntese é a presença de resíduo de catalisador resultante da polimerização. Os catalisadores que são utilizados durante o processo de polimerização, nem sempre são recuperados no final do processo com eficiência. Assim o polímero obtido pode apresentar resíduo de catalisador, o qual pode se ligar ao polímero e posteriormente comprometer a sua estabilidade.

A síntese dos polímeros é uma etapa muito importante podendo acelerar ou não os processos degradativos. Dependendo da tecnologia empregada para a obtenção do polímero, pode ocorrer durante a síntese a formação de sítios reativos dentro da cadeia polimérica, que contribuem para a sua deterioração (BASTOS DE OLIVEIRA, 1991; NAQVI, 1989; LEADBITTER, 2002).

1.2. Aditivação do PVC

Os aditivos são substâncias que quando incorporadas ao polímero em proporções adequadas conferem-lhe características específicas, tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, ou ainda, resistência à exposição ao calor, radiação, umidade, etc. Os principais aditivos incorporados às resinas de PVC são: agentes de expansão; antibloqueios; antiestáticos; tensoativos; biocidas; cargas; deslizantes; desmoldantes; espessantes; estabilizantes; lubrificantes; pigmentos; plastificantes; retardantes de chama, etc. (KORNBAUM, 1986; WEHNER *et al.*, 1996; NERI, 1999; KUHN & WEHNER, 2000; RABELLO, 2000; PETER *et al.*, 2000; LOCKLEDGE & ROMAN, 2000; VAN HAVEREN *et al.*, 2001; WANG & NAGY, 2002; STEVENSON & NGUYEN, 2002; DETTERMAN *et al.*, 2003).

Dentre os aditivos citados, os que merecem mais atenção no contexto deste trabalho são os aditivos plastificantes e os estabilizantes. O PVC é naturalmente rígido e a associação do plastificante a esse polímero resulta na flexibilidade do mesmo. Os estabilizantes apresentam capacidade de retardar ou impedir reações responsáveis pela degradação do polímero quando o mesmo é exposto a qualquer fonte degradativa como o calor, agentes oxidantes, intemperismo, radiações, etc. (GÄCHTER & MÜLLER, 1984; DOTSON *et al.*, 1996, RABELLO, 2000).

1.3. Plastificação

1.3.1. Histórico

O enorme desenvolvimento do uso dos materiais plásticos foi possível devido à tecnologia de plastificação. Este desenvolvimento tem raízes bem antigas e progrediu acompanhando a comercialização das resinas plastificáveis. Kirkpatrick (1940) relata o início

das aplicações desses aditivos ao nitrato de celulose, em 1846, o que permitiu o surgimento de uma tecnologia para a produção de resinas que fossem capazes de sofrer o processo de plastificação. A resina a base de celulose foi plastificada pela primeira vez por Alexander Parker, que produziu a parkesina, precursora da celulóide. Para plastificar o nitrato de celulose, Parker estudou a utilização de óleos, borrachas, parafinas, estearinas e alcatrão. Através desses estudos, pôde chegar a seguinte teoria: "Um plastificante deve ser um bom "solvente" de alto ponto de ebulição, porém não deve ser volátil a ponto de se desprender e causar alterações dimensionais".

Em 1910, a "Celluloid Company", patenteou o uso do Trifenil Fosfato, que pela sua baixa inflamabilidade superava a Cânfora, mantendo a plastificação do acetato de celulose, sem os riscos associados ao polímero de nitrato de celulose plastificado com Cânfora.

Em 1930, Kyrides requereu a patente para o di-2-etilhexilftalato (DOP ou DEHP). Desde então este plastificante se tornou o de maior volume comercial até nossos dias, sendo mundialmente utilizado em todos os seguimentos industriais. No uso médico-hospitalar é bem aceito estando presente na maioria dos artigos, acessórios, bolsas de soro, urina ou sangue. ("Food and Drug Administration)/USA (COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS, 2003). As farmacopéias Americana, Européia e Italiana têm imposto limites máximos de DOP tanto na formulação, quanto na quantidade exsudada durante o tempo de validade dos produtos médicos. (KIRKPATRICK, 1940; GORNI, 2000; ROCKVILLE, 2003).

Durante a década de 20, os polímeros termoplásticos sintéticos passaram a ser produzidos industrialmente. O poli(acetato de vinila) em 1925 e o poli(acetato de celulose) em 1927. Em 1931 foi lançado o poli(cloreto de vinila). Este último parecia ser a resina menos promissora de todas as resinas sintéticas: não era solúvel em solventes comuns, não podia ser moldada sem decomposição térmica e quando aquecido, desprendia vapores sufocantes de

ácido clorídrico, além disso ficava negro após alguns dias de exposição ao sol. Em contrapartida esta resina apresentava uma resistência mecânica até então jamais observada.

Quando Baldo Seno mostrou em 1933 que esta resina se dissolvia em solventes como ftalato de di-butila e no resfriamento da solução formava uma composição semelhante à borracha pôde-se antever o grande sucesso que faria, conforme descrito em seu pedido de patente (GORNI, 2000).

Em nossos dias, a demanda intensa por plastificantes de baixo custo, forçou a saída do mercado de muitos plastificantes então desenvolvidos. O padrão de custo/desempenho passou a ser o DOP, pelas suas características, principalmente a compatibilidade com extensores, chamados de plastificantes secundários. Os plastificantes secundários são geralmente materiais não compatíveis com a resina em si, mas que se tornam compatíveis através do plastificante primário. São usados para reduzir o custo e melhorar propriedades como flexibilidade em baixas temperaturas, onde o mais comum é o óleo de soja epoxidado.

A produção de materiais poliméricos com determinadas propriedades não envolve apenas a síntese do polímero com diferente constituição química, mas também a criação de sua estrutura conformacional, e um dos importantes métodos neste tipo de modificação estrutural do polímero é a plastificação. A plastificação, consiste na adição de um líquido de alto ponto de ebulição ao polímero para promover a sua flexibilidade e a mobilidade de suas estruturas moleculares. Desta forma, o aditivo plastificante é adicionado ao polímero para alterar suas propriedades físicas e mecânicas como a resistência mecânica, elasticidade, fragilidade, temperatura de transição vítrea, etc. (TAGER, 1978; RABELLO, 2000) .

1.3.2 Teoria da Plastificação

O estudo da teoria da plastificação divide-se em três grandes teorias, a teoria da lubrificação, a teoria do gel e a teoria do volume livre, capazes de explicar como resinas rígidas, podem ser flexibilizadas (TITOW, 1984).

A teoria da lubrificação explica a resistência de um polímero à deformação, considerando o plastificante como um lubrificante à fricção intermolecular. O plastificante age como um lubrificante facilitando o movimento das macromoléculas umas sobre as outras, e facilitando a deformação devido à redução do atrito intermolecular (VERCEZE, 1996; RABELLO, 2000).

A teoria do gel propõe que a rigidez e a resistência à flexão por parte dos polímeros é causada pela formação de um gel ou estrutura interna tridimensional, decorrente dos emaranhamentos entre as cadeias, ou seja, pontos de contatos entre as cadeias do polímero (TITOW, 1984; VERCEZE, 1996; RABELLO, 2000).

Por fim a teoria do volume livre, inicialmente desenvolvida para explicar o escoamento de fluidos, foi apresentada para a plastificação. Baseia-se em fundamentos matemáticos e termodinâmicos, como apresentados por Titow (1984), onde o aparecimento ou adição de pequenas moléculas proporciona o aumento do volume livre em torno das macromoléculas, possibilitando seu movimento e favorecendo, deste modo, a plastificação do polímero. Primeiramente, um plastificante afeta as regiões amorfas de uma cadeia polimérica, entre os pontos de ocorrência de cristais, em resinas parcialmente cristalinas, ou onde há imperfeições do cristal.

O PVC apresenta muitos pontos de interação dipolar ao longo das cadeias (Figura 1.1). A introdução de um plastificante separa as macromoléculas, provocando um afastamento que quebra as interações responsáveis pela atração intermolecular, produzindo um efeito muito semelhante ao que existe em um polímero com menos pontos de interação (Figura 1.2). Desta

forma, a adição do plastificante favorece a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, resultando então na flexibilidade (RABELLO, 2000).

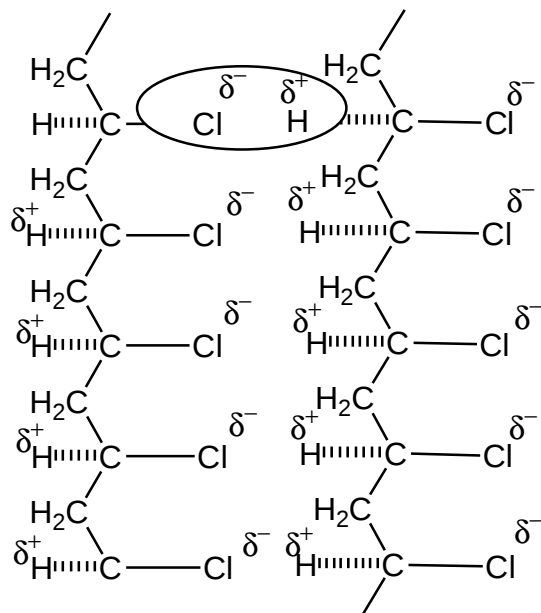


Figura 1.1- Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC.

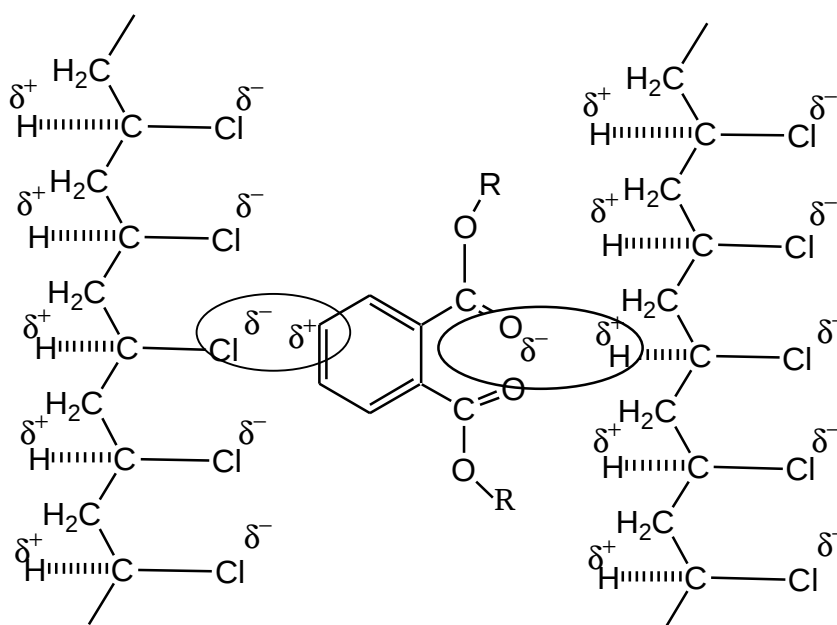


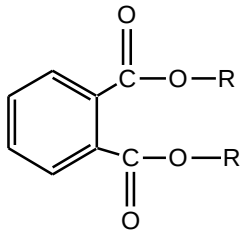
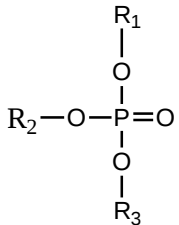
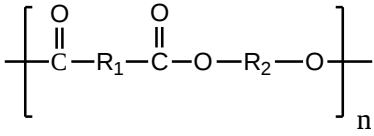
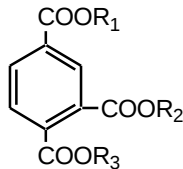
Figura 1.2- Efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante tipo ftalato em meio às cadeias poliméricas.

1.3.3 Tipos de plastificantes

Quando associado ao polímero, o plastificante deve apresentar, uma boa compatibilidade, miscibilidade, baixa volatilidade, baixa toxicidade, resistência à migração e extração, e provocar também uma diminuição na viscosidade, na temperatura de transição vítrea (T_g) e no módulo de elasticidade do polímero (GÄCHTER & MÜLLER, 1984; BASTOS DE OLIVEIRA, 1991, TITOW, 1984).

Dentre os plastificantes que podem ser usados nas formulações do PVC destacam-se: ésteres ftálicos, ésteres de fosfatos; trimelitados; diésteres alifáticos (lineares); benzoatos; citratos; óleos epoxidados; parafinas cloradas; poliésteres (plastificante polimérico); hidrocarbonetos; ésteres sulfônicos e sulfonamidas. A estrutura geral de alguns plastificantes estão apresentados na Tabela 1.1 (GÄCHTER & MÜLLER, 1984; DEMERTZIS *et al.*, 1990; GAN *et al.*, 1994; WANG, 1995; GIBBONS & KUSY, 1997; RABELLO, 2000; JIMENEZ *et al.*, 2001a; LANG & STANHOPE, 2001; KOMBIA *et al.*, 2001; EARLS *et al.*, 2003).

Tabela 1.1- Estrutura geral dos plastificantes

<i>Tipos de plastificantes</i>	<i>Estrutura geral</i>	<i>Exemplos</i>
Ftalatos		DOP-di-2-etilhexilftalato DIBP- (diisobutilftalato)
Fosfatados		Tri-2-etil-hexil fosfato; 2-etil-difenil fosfato
Diésteres alifáticos	$R-O-C(=O)-(CH_2)_n-C(=O)-O-R$	DOA- (di-2-hexiletil adipato); DINIP-(di-iso-nonil adipato)
Polimérico		poliéster
Trimelitados		Trioctil trimelitato

Dos plastificantes citados os ftalatos são os mais utilizados nas formulações do PVC, pois esses apresentam boa afinidade química, ou seja compatibilidade com o polímero, além de conferir mudanças desejáveis nas suas propriedades (GÄCHTER & MÜLLER, 1983).

Os trimelitados possuem características similares aos ftalatos, porém apresentam ainda a vantagem da baixa volatilidade e menor extração em água (RABELLO, 2000).

Os plastificantes poliméricos são utilizados em aplicações em que a perda de plastificante por extração ou exsudação deve ser mínima, pois o tamanho da cadeia do plastificante minimiza sua migração. A maior parte desses plastificantes poliméricos são poliésteres saturados resultantes da reação do glicol e ácido dicarboxílico (DEMERTZIS *et al.*, 1990).

1.4. Degradação de Polímero

A degradação pode ser definida como qualquer mudança indesejável que ocorra na estrutura do polímero, como consequência de alguma reação química, resultando na alteração de suas propriedades. Essas reações geralmente provocam: reticulação, cisão da cadeia principal, formação de diferentes grupos na cadeia do polímero, ou ainda degradação ou eliminação dos aditivos presentes nas suas formulações (FECHINE, 2001).

Os processos degradativos podem ser classificados como fotodegradação ou fotoxidação; fotólise; oxidação e degradação fototérmica; degradação termo-oxidativa e termo-mecânica; fotohidrólise e hidrólise; degradação radioativa e biodegradação. Dentre os processos degradativos citados podemos destacar alguns deles (STEVENS, 1999):

i) Degradação química (oxidativa)

Este tipo de degradação é limitada às reações que causam a quebra na cadeia do polímero, sendo as reações de oxidação as mais observadas nos polímeros. Os polímeros saturados são

degradados mais lentamente na presença do oxigênio e as reações são autocatalíticas, podendo ser aceleradas dependendo da exposição ao calor, luz ou presença de certas impurezas que catalisam os processos oxidativos, sendo o carbono terciário na estrutura do polímero o mais susceptível ao ataque.

ii) Degradação térmica

São provocadas quando o polímero é aquecido, ocasionando mudanças químicas e físicas devido à formação de produtos gasosos e/ou líquidos ou mudança de cor, proveniente da formação de grupos cromóforos.

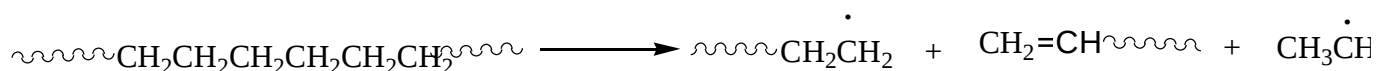
Existem três mecanismos de degradação térmica relatado por Stevens (1999):

- (1) cisão fora da cadeia principal: ocorre a perda de grupos que estão ligados a cadeia principal, conforme apresentado no esquema a seguir:



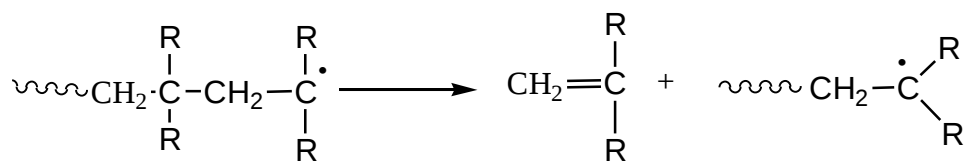
Esquema 1.6

- (2) cisão aleatória na cadeia principal do polímero: envolve a quebra de ligação na cadeia do polímero (Esquema 1.7)



Esquema 1.7

- (3) depropagação ou despolimerização: ocorre no final da cadeia do polímero ou em sítios aleatórios ao longo de sua estrutura:

**Esquema 1.8**

- iii) Degradação por radiação de alta energia (raios gama, raios-X e elétrons de alta energia)

O grau da degradação por esse tipo de radiação dependerá de vários fatores: quantidade de energia, intensidade da radiação, condições da exposição e estrutura do polímero. Geralmente esse tipo de degradação provoca cisão ou reticulação na cadeia polimérica.

1.4.1. Degradação do PVC

O poli(cloreto de vinila) apesar de apresentar uma boa compatibilidade com outros produtos como os aditivos, possui uma baixa estabilidade frente a altas temperaturas e radiação gama em altas doses (JELLINEK, 1989; SIMON, 1990; SIMON, 1992; JELIAZKOWA *et al.*, 1996; NAIMIAN, 1999; GARCÍA-QUESADA *et al.*, 2001). Em geral, a fonte degradativa térmica pode comprometer o material durante o processamento, esterilização e em alguns casos na sua utilização, enquanto a degradação por radiação gama, ocorre principalmente durante o processo de esterilização (JIMÉNEZ *et al.*, 2001b; NAIMIAN, 1999).

Muitos estudos com o PVC estão direcionados para atenuar a degradação térmica ou por radiação gama de produtos médico-hospitalares, embalagem de alimentos ou cosméticos, produtos infantis etc., como também avaliar os riscos causados pela migração dos aditivos plastificantes nas formulações desses produtos (LERKE *et al.*, 1983a; VARSHNEY *et al.*, 1996; BATAILLE *et al.*, 1995; BUCHALLA *et al.*, 1999; GOULAS *et al.*, 2002).

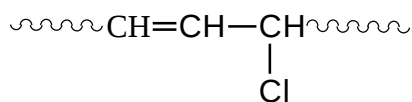
1.4.2. Degradação térmica do PVC

A instabilidade térmica do PVC é conhecida e se inicia a 100°C, e até 200°C, a principal substância eliminada é o ácido clorídrico que apresenta um efeito catalítico na eliminação do cloro da estrutura polimérica, seja em atmosfera inerte ou na presença de oxigênio (BASTOS DE OLIVEIRA, 1991). Devido a essa instabilidade do PVC em temperaturas elevadas, vários estudos vêm sendo desenvolvidos com a utilização de estabilizantes térmicos em PVC (GENOVA-DIMITROVA, 1991; MANZOOR *et al.*, 1996; MOHAMED *et al.*, 2000; VAN DER VEM *et al.*, 2000; GARCÍA-QUESADA *et al.*, 2001; SHASHOUA, 2003).

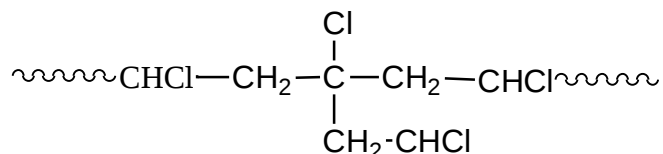
Naqvi (1989) entre outros pesquisadores propõe que a degradação térmica do PVC se inicia em estruturas irregulares presentes na cadeia do polímero, apresentando ligações C-Cl com o átomo de cloro instável, e devido à presença de impurezas com grupos químicos potencialmente ativos.

Os sítios irregulares presentes no polímero são geralmente gerados durante sua síntese por reações secundárias. As principais estruturas irregulares presentes no polímero responsáveis pelos sítios ativos são (FRYE & RAYMOND, 1960; GACHTER & MÜLLER, 1984; MOHAMED & AL-AFALEQ, 1999):

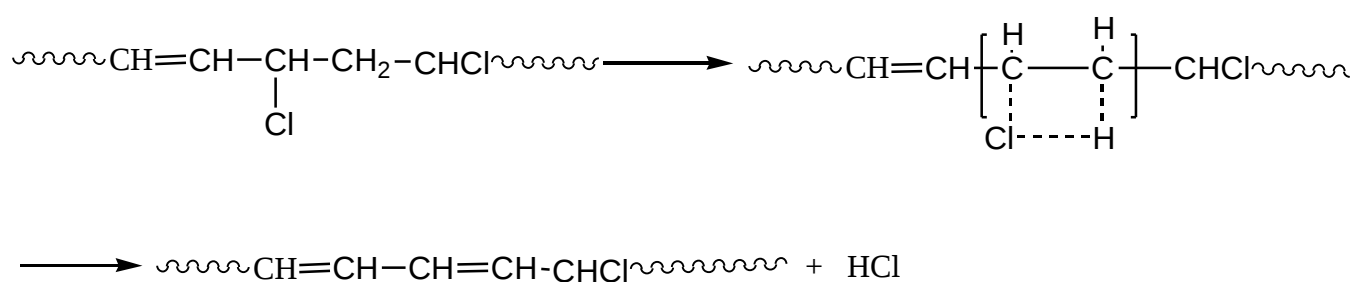
- átomos de cloro ligado ao carbono adjacente a uma dupla ligação, o cloro alílico



- átomos de cloro ligados a carbono terciário



Um efeito degradativo que vem sendo estudado no PVC é o efeito “zipper” (Esquema 1.9), em que a degradação se inicia com um mecanismo de eliminação monomolecular, formando um estado de transição cíclico, seguido da perda do ácido clorídrico. A perda da molécula de HCl faz surgir uma nova estrutura do tipo cloro alílico. Então o processo de desidrocloração se propaga rapidamente formando seqüências poliênicas responsáveis pelo amarelamento do polímero (GACHTER & MÜLLER, 1984; GÖKÇEL *et al.*, 1999).



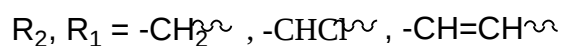
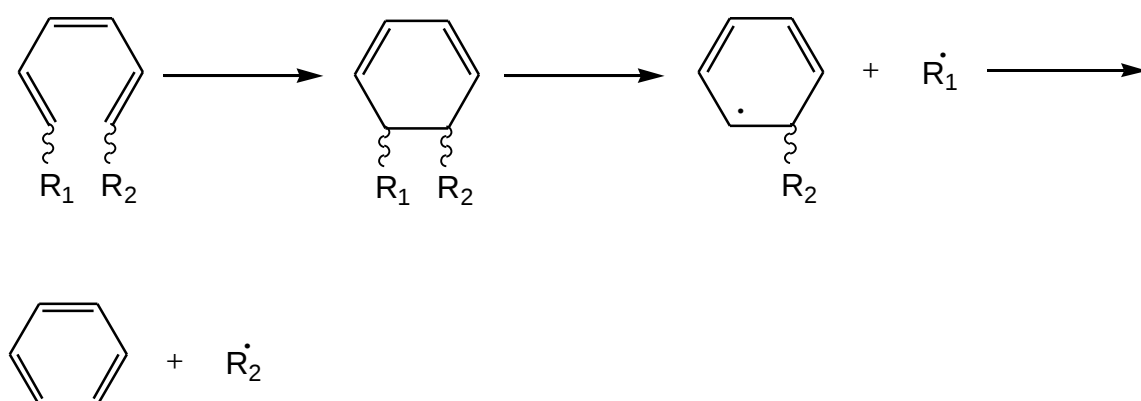
Esquema 1.9

Starnes Jr. (2002) avaliou alguns aspectos estruturais e mecanísticos da degradação térmica do PVC e descreveu os principais mecanismos da degradação.

i) Mecanismo via radical livre:

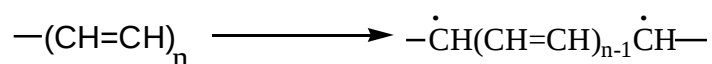
A degradação via radicalar pode ocorrer de várias maneiras no PVC. Os radicais podem ser gerados através dos resíduos de iniciadores da polimerização ou grupos peróxidos resultantes da oxidação.

Starnes & Edelson (1979) mostraram uma outra possibilidade na produção de radicais quando ocorre a ciclização térmica das seqüências de duplas ligações conjugadas resultando na formação do benzeno. Os autores afirmam ser o benzeno o principal produto volátil na combustão do PVC e sugerem o mecanismo de ciclização intermolecular de Diels-Alder para a formação do benzeno (Esquema 1.10).



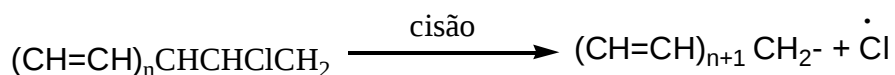
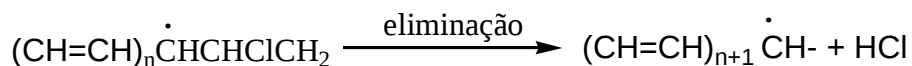
Esquema 1.10

Entretanto, pode ocorrer na degradação térmica do PVC a excitação térmica das seqüências poliênicas conjugadas formando uma estrutura diradicalar. (Esquema 1.11).



Esquema 1.11

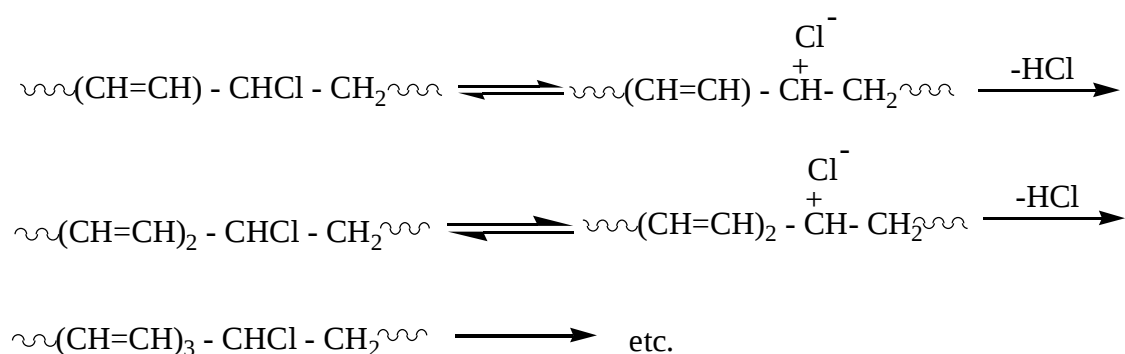
A degradação pode ocorrer pela perda do ácido clorídrico ou pela quebra da ligação formando o cloro radicalar, onde ambos resultam no aumento das seqüências poliênicas na cadeia do polímero (Esquema 1.12)



Esquema 1.12

ii) Mecanismo iônico

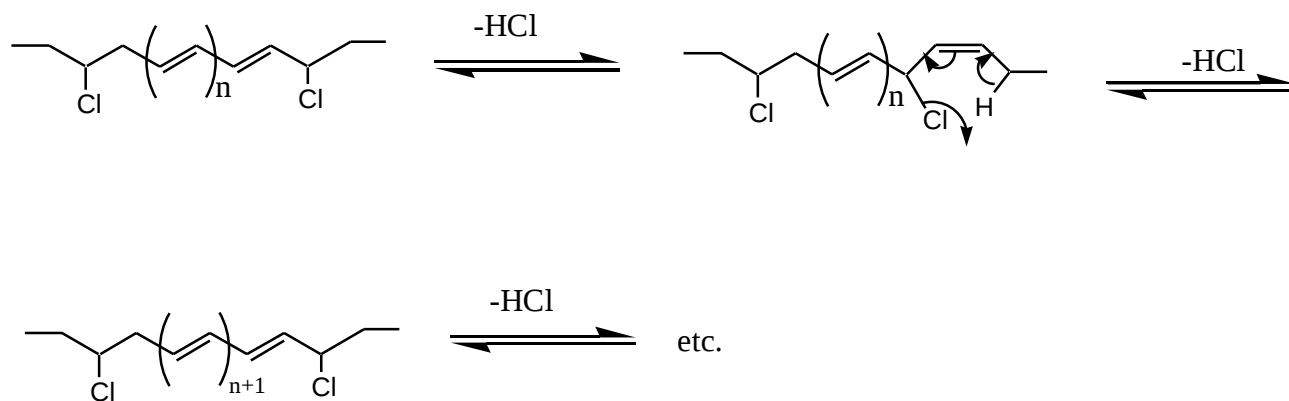
A desidrocloração do PVC (Esquema 1.13) pode ocorrer por mecanismo que envolve pares iônicos resultando também na formação de seqüências poliênicas (STARNES Jr., 2002).



Esquema 1.13

iii) Mecanismo concertado

Esse mecanismo envolve o deslocamento da ligação com conseqüente eliminação do ácido clorídrico (STARNES *et al.*, 1997) (Esquema 1.14).



Esquema 1.14

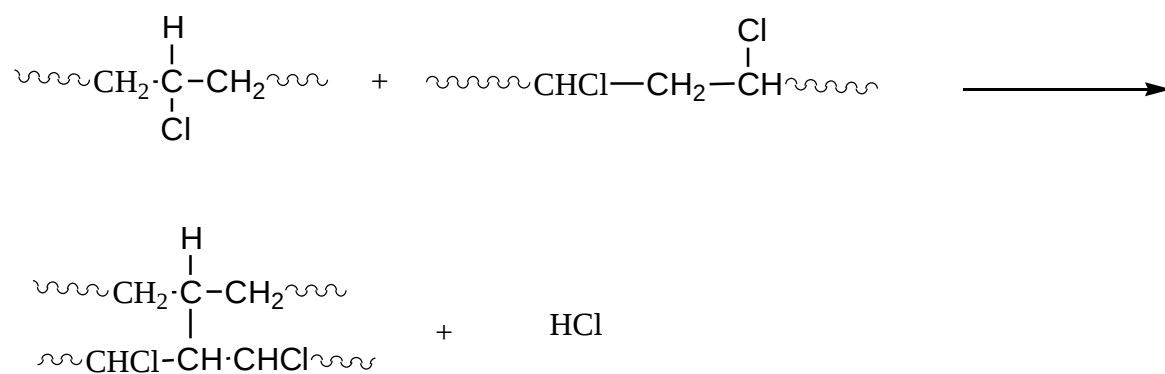
1.4.3. Degradação por radiação gama no PVC

Apesar da radiação gama ser eficiente na esterilização dos produtos confeccionados com PVC (FROHNSDORFF, 1981; FROHNSDORFF, 1983; CHENGYUN *et al.*, 1993), existem estudos paralelos que investigam as principais mudanças nas propriedades do PVC quando esse polímero passa por este processo de esterilização (HEGAZY, *et al.*, 1981; CLOUGH & GILLEN, 1983; ADEM, 1992; BUCHALLA *et al.*, 1993; BUCHALLA *et al.*, 1999; VARSHNEY *et al.*, 1996; EL-ZAHER & OSIRIS, 1997; FRIESE & TANNERT, 1999; HUTZLER *et al.*, 2000).

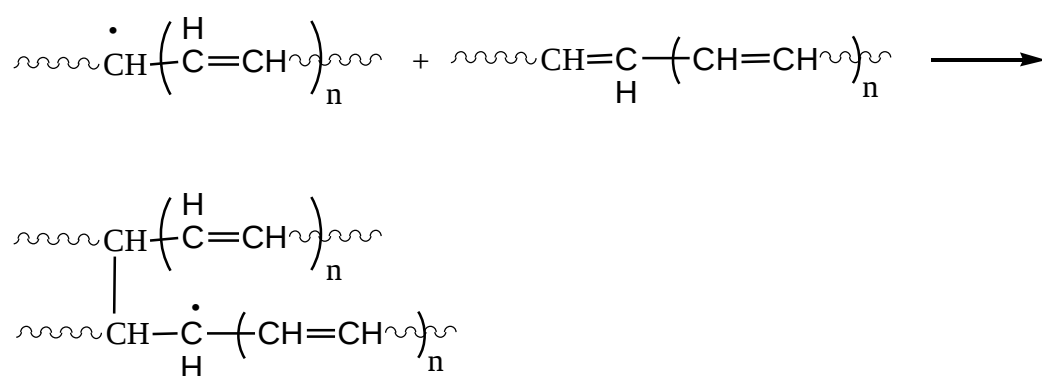
A exposição do PVC à radiação gama pode gerar alguns problemas tais como a cisão, reticulação e amarelamento do polímero e como consequência as principais propriedades do polímero podem sofrer alterações prejudicando diretamente suas aplicações.

Segundo Zahran e colaboradores (1986) a radiação gama pode provocar a cisão ou reticulação da cadeia de acordo os seguintes mecanismos:

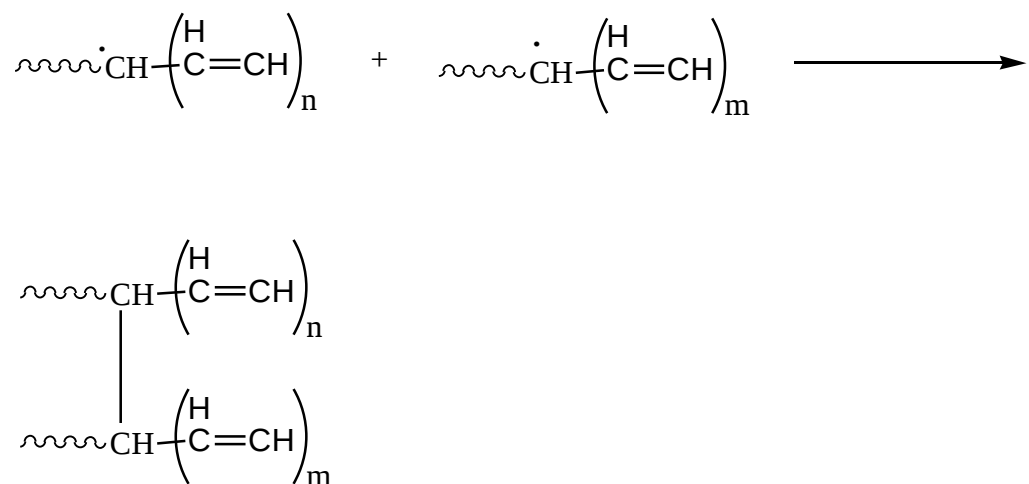
□ Desidrocloração intermolecular

**Esquema 1.15**

□ Transferência de um elétron desemparelhado do radical polienil para uma dupla ligação

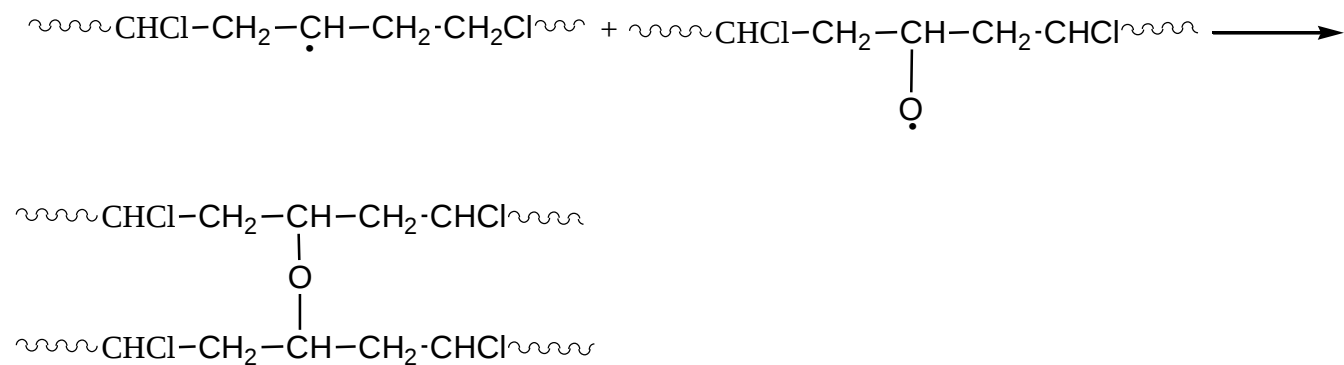
**Esquema 1.16**

□ Combinação de dois radicais poliênicos



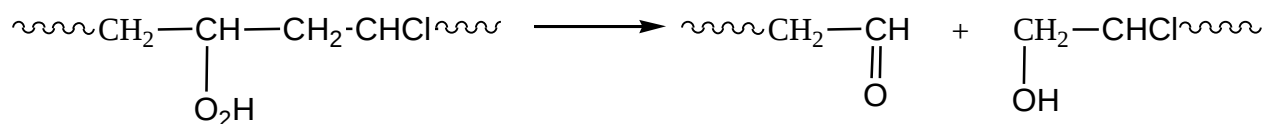
Esquema 1.17

□ Formação de radical peróxido com o oxigênio participando da reticulação

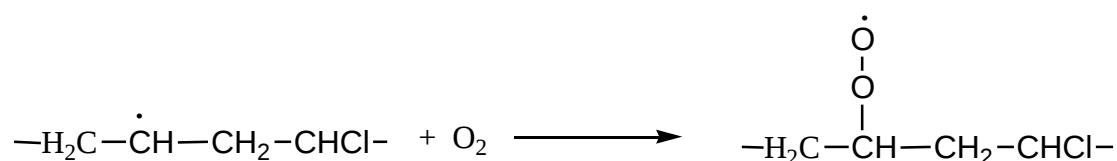


Esquema 1.18

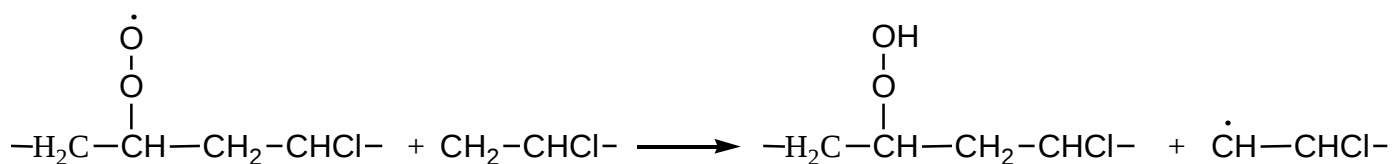
□ Decomposição de hidroperóxido para formar aldeído e álcool provocando a cisão da cadeia principal:

**Esquema 1.19**

Zahran *et al.* (1984) propõem o mecanismo de cisão da cadeia do PVC irradiado a 0,3 MGy, quando a cadeia polimérica reage com o oxigênio para formar um radical alcoxil, de acordo com as seguintes reações:

**Esquema 1.20**

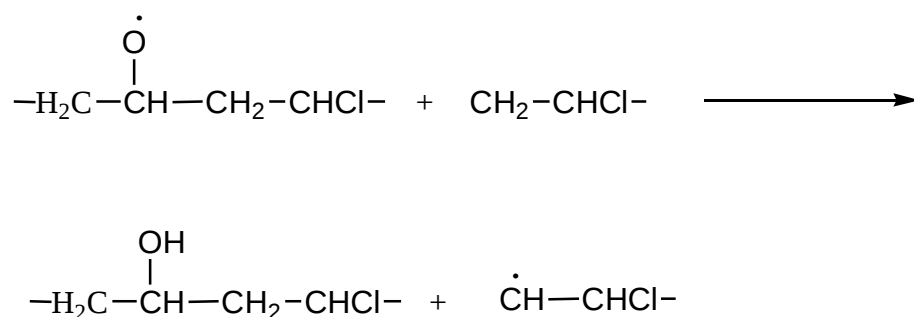
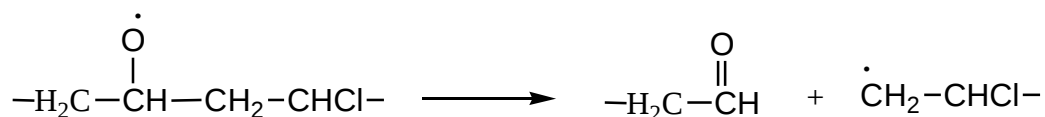
Os grupos peróxidos podem ser formados pela retirada do hidrogênio da molécula vizinha:

**Esquema 1.21**

A radiação de alta energia como a radiação gama pode facilmente quebrar a ligação do hidroperóxido:

**Esquema 1.22**

O radical oxil é muito reativo, podendo capturar o hidrogênio da macromolécula vizinha, ou dissociar, ou seja, quebrar a cadeia polimérica, de acordo com a seguinte reação:

**Esquema 1.23****Esquema 1.24**

Os raios gama podem interagir com a matéria principalmente por efeito fotoelétrico, efeito compton e efeito de produção de pares. A interação dos raios gama do Cobalto-60 (^{60}Co) com as moléculas do polímero dá-se preferencialmente, por efeito compton, onde o elétron compton quando interage com as moléculas poliméricas perde sua

energia produzindo íons, elétrons secundários e moléculas excitadas. O elétron secundário tem energia suficiente para ionizar e excitar várias moléculas poliméricas, até alcançar a energia térmica (elétrons termolizados) do meio e sendo assim absorvido por uma molécula neutra ou um cátion. Ao absorver o elétron termolizado, a molécula polimérica pode se tornar um ânion ou uma molécula excitada, as quais podem se dissociar em radicais ou íons, (CHAPIRO, 1962).

O PVC apresenta grande sensibilidade à radiação gama (γ), e uma das observações relatada por Bastos de Oliveira (1991) é que para polímeros, em geral, o alongamento à ruptura é uma das propriedades mais sensíveis à radiação γ , onde a massa molecular influencia fortemente essa propriedade.

Hegazy *et al.* (1994) ao investigar o efeito da radiação gama sobre o módulo de elasticidade, verificou uma diminuição no seu valor em função da dose de radiação em amostras de PVC puro, e observou que esta diminuição está diretamente relacionada com a mudança na estrutura do PVC devido a quebra de ligações covalentes. Afirmam ainda que a exposição do PVC à radiação gama nas condições estudadas não provocou o interligamento das cadeias poliméricas. Outras propriedades investigadas pelos autores foram a resistência à compressão e a dureza do polímero, e ambas diminuíram com o aumento da dose de radiação gama.

Naimian *et al.* (1994) estudaram as propriedades do PVC plastificado com DOP após a esterilização por radiação gama. As amostras foram preparadas pelo método de mistura seca, no qual o polímero e o plastificante são misturados e aquecidos sem a adição de solvente. Os autores provaram a alteração da estrutura química do polímero devido à desidrocloração e à formação de duplas ligações conjugadas. Observaram também a presença de grupos carbonila e hidroxila na estrutura polimérica após um período de estocagem de 6 meses das amostras irradiadas. Eles concluíram que a degradação do sistema polimérico das

amostras esterilizadas pode ocorrer após um período de estocagem e não necessariamente durante a esterilização.

A presença de diferentes grupos funcionais foi constatada no PVC após a sua exposição à radiação gama em diferentes doses (ESPOSTI *et al.*, 1999). Os principais grupos funcionais encontrados pela oxidação induzida pela radiação foram: -CHCl-**CO**-CHCl-; -CH-**CO**-CH-; -CH-**COCl**; -CH-**COOH**; -CHCl-**HCOOH**-CHCl; -CH₂-Cl**COOH**-CH₂-.

O mecanismo da degradação do PVC causada pela exposição à radiação gama envolve uma série de reações químicas que podem favorecer a interligação ou a cisão da macromolécula, sendo que a ocorrência desses dois processos dependerá de fatores tais como: dose de radiação; presença ou não de plastificantes; presença de outros aditivos; concentração dos aditivos nas formulações, etc. (ZAHARAN *et al.*, 1986; NETHSINGHE & GILBERT, 1988; PLESSIS & BADENHORST, 1988; COTA *et al.*, 1994; MENDIZABAL *et al.*, 1996; RATNAM *et al.*, 2001).

1.4.4. Degradação por migração dos plastificantes

A migração dos plastificantes nas formulações do PVC pode ser considerada um tipo de processo degradativo nos produtos de PVC flexível. A eliminação dos plastificantes altera as propriedades do produto e leva a contaminação do meio em contato com o polímero (ULSAKER & HOEM, 1978; ARBIN *et al.*, 1986; SHARON, 1991; MURASE *et al.*, 1994; GOULAS *et al.*, 1995; GOULAS *et al.*, 1996; GOULAS *et al.*, 2000; HILL *et al.*, 2001; JIMÉNEZ *et al.*, 2001b)

A migração dos plastificantes pode ser atribuída aos seguintes fatores (PAPASPYRIDES, 1986):

- i) alta concentração destes nas formulações de PVC flexíveis;

- ii) a fraca interação dos plastificantes com o PVC através de forças intermoleculares, como mostrado anteriormente (Figura 1.2)
- iii) incompatibilidade entre o PVC e o plastificante.

Atualmente os produtos de PVC flexível são constituídos principalmente pelo sistema PVC/DOP. Vários estudos vêm sendo feitos para avaliar os possíveis danos à saúde humana que esse aditivo possa causar. Gotardo *et al.* (2001) analisaram, através do método de cromatografia gasosa, a presença de DOP em diferentes recipientes de soluções parenterais de largo volume (LVPS) fabricadas no Brasil. Eles detectaram a presença de quantidade considerável desse aditivo nas soluções.

Bhujle *et al.* (1984) realizaram um estudo em quatro tipos diferentes de bolsas comerciais para o armazenamento de sangue. As bolsas foram estocadas por um período de 21 dias, à temperatura de 4°C. Após esse período foi detectado no conteúdo das bolsas uma concentração considerável do plastificante variando de 21 a 95,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

O di-2-etilhexilftalato (DOP) sofre hidrólise no fígado, no intestino e no plasma, transformando-se em mono-2-etilhexilftalato. Considerando que todos os diésteres sofrem hidrólise formando seu monoéster no organismo humano, a quantidade aceitável de 0,03mg de mono-2-etilhexilftalato por quilograma do peso corpóreo origina-se de 0,043mg de di-2-etilhexilftalato por quilograma de peso do corpo (ABRANTE & DUARTE, 1992). Para as bolsas de sangue estudadas pelo mesmo autor, para uma transfusão de 15 litros de sangue o paciente receberia uma “dose” de 0,017mg de mono-2-etilhexilftalato por kg de peso corpóreo, a qual está abaixo do limite máximo aceitável.

Abrante & Duarte (1992) relatam que estudos realizados em animais têm mostrado que o DOP pode provocar câncer e várias anormalidades nos tecidos. E já foi encontrado uma concentração de 5 a 7mg desse éster por 100mL de sangue humano, que havia sido estocado em bolsas de PVC por 21 dias. Análises em amostras colhidas de tecidos

de pacientes que receberam transfusão de sangue registraram quantidades de 0,069 a 0,270 mg de DOP /g de peso corpóreo.

Dickerson (1997) investigou amostras de tecidos humanos de pacientes que haviam recebido, ou não, transfusão de sangue antes do óbito. Foi detectado DOP apenas nas amostras de pacientes que receberam transfusão de sangue, comprovando a ocorrência da migração deste plastificante.

Os produtos confeccionados com PVC aditivado com o plastificante DOP para usos farmacológico ou médico-hospitalares apresentam uma grande variação na migração desses aditivos. Esta degradação por migração dos plastificantes pode comprometer consideravelmente a saúde daqueles que precisam se expor a qualquer material formulado com esse aditivo, como bolsas para armazenamento de sangue, tubos de catéteres, tubos para hemodiálise, entre outros.

O aumento na produção do PVC aditivados com outros tipos de plastificantes para as mais diversas aplicações, especialmente para uso em embalagens alimentícias e produtos médico-hospitalares motiva estudos de muitos pesquisadores da área que tentam avaliar os riscos e benefícios que esses produtos podem ocasionar na sociedade (KICHEVA *et al.*, 1995; KOMBIA *et al.*, 2001; EARLS *et al.*, 2003).

O interesse de Goulas & Kontominas (1996) foi investigar o efeito da radiação gama na migração do plastificante dioctil adipato (DOA) em filmes de PVC utilizados para embalar carne de frango. Os resultados mostram que nas amostras irradiadas (4 e 9 kGy) e não irradiadas foram detectadas migrações na temperatura de 4-5°C quando estocadas por 300 horas. Apesar dos autores detectarem a migração do plastificante quando as amostras foram estocadas por 300 horas, não foi encontrada nenhuma diferença estatisticamente significativa da migração do DOA nas amostras irradiadas quando comparada com as amostras não irradiadas.

A migração de plastificantes depende de vários fatores, entre eles do tipo de plastificante. O DOP merece atenção especial por ser o plastificante mais utilizado nas formulações de PVC flexível, como nas aplicações hospitalares por apresentar efeitos benéficos para a sobrevivência de eritrócitos (hemácias ou glóbulos vermelhos) armazenados em bolsas de PVC, sendo o único material autorizado pelo FDA (“Food and Drug Administration”)/USA para ser usado na anatomia humana (ROCKVILLE, 2003; INSTITUTO DO PVC, 2003). O autor descreve as concentrações seguras de DOP em vários produtos médicos utilizados por adultos e recém-nascidos. A estimativa da concentração de DOP nesses produtos depende do tipo de tratamento médico ao qual o paciente está sendo submetido (hemodiálise, transfusão de sangue, nutrição enteral, transplante, etc.).

Diante da importância desse aditivo, tornasse necessário a contribuição de pesquisas para obtenção de formulações de PVC plastificado que apresentem boa confiabilidade do produto final, especialmente os produtos com aplicação nas áreas médico-hospitalares e alimentícias que vão sofrer o processo de esterilização.

1.5. Estabilização do PVC

A estabilidade do PVC é um tema de muitos estudos e existem vários pesquisadores tentando entender o mecanismo e propondo aditivos estabilizantes que diminuam a degradação neste polímero (JIRACKOVÁ-AUDOUIM & VERDU, 1985; BACALOGU & FISH, 1994; KARIMOV *et al.*, 1996; GUMARGALIEVE *et al.*, 1996; GÖKÇEL *et al.*, 1999; NAIMIAN, 1999; MOHAMED *et al.*, 2000).

Os estabilizantes apresentam funções específicas e podem atuar na substituição de sítios ativos com cloro instáveis por grupos mais estáveis, na interrupção das seqüências poliênicas

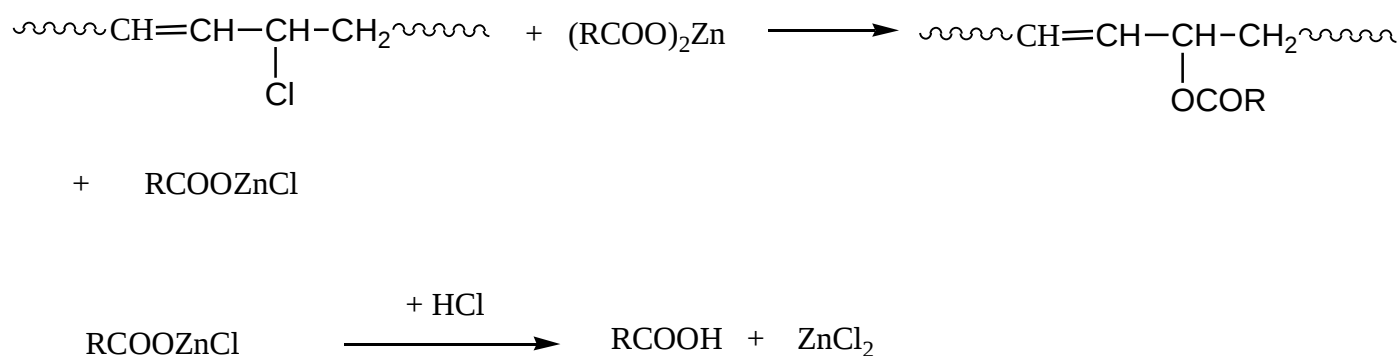
na cadeia do polímero, na reação com o oxigênio para formar produtos inertes à degradação, etc.

Os estabilizantes podem ser classificados em função de sua composição como (GÄCHTER & MÜLLER, 1984) :

1. sais ou sabão de chumbo;
2. sais ou sabões de outros metais;
3. derivados orgânicos de estanho;
4. estabilizantes orgânicos;
5. mistura de estabilizantes (sinérgicas).

Como exemplo de estabilizantes e sistemas de estabilização podemos citar: estearato de chumbo, silicato de chumbo, estearato de cálcio, sais e sabões de bário, compostos de zinco, combinações de bário/cádmio, magnésio/cálcio/zinco/cádmio/bário, cálcio/zinco, etc...

As reações de estabilização do PVC na presença do estabilizante à base de carboxilato de zinco (Esquema 1. 25) mostram que a estabilização ocorre pela substituição do cloro alílico pelo grupo carboxilato (MANZOOR, 1996).

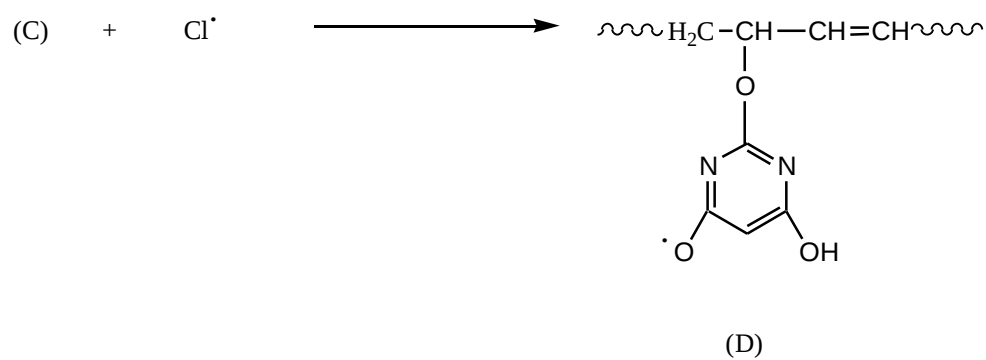
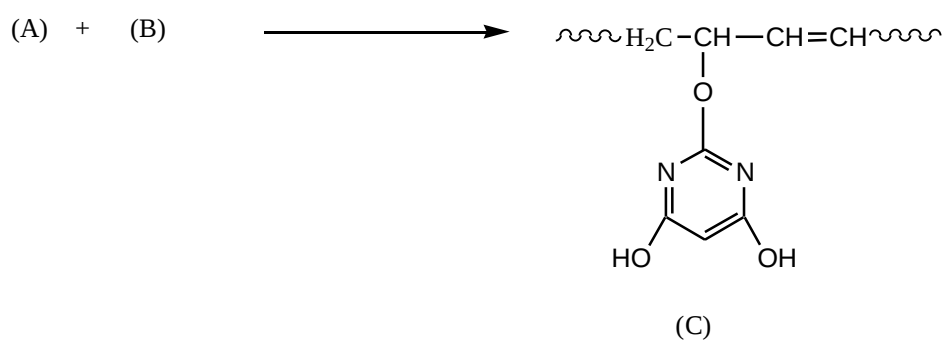
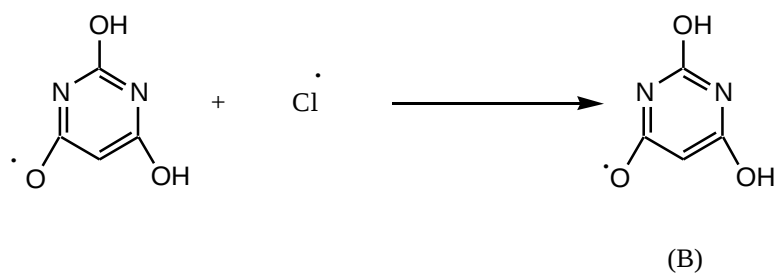
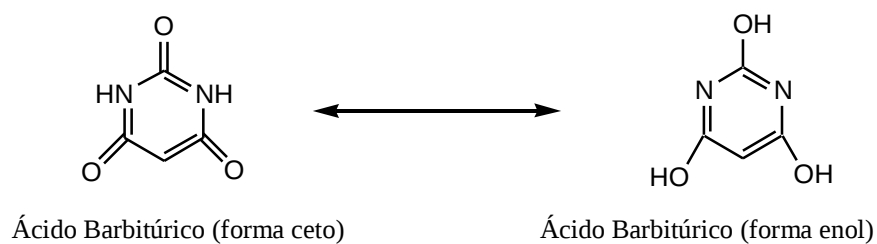
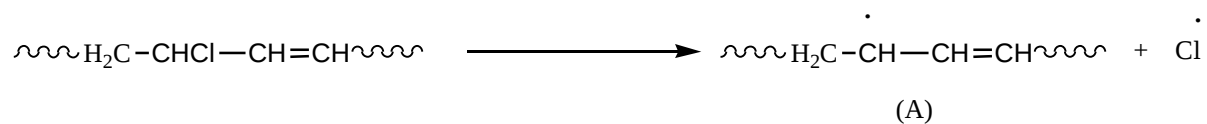


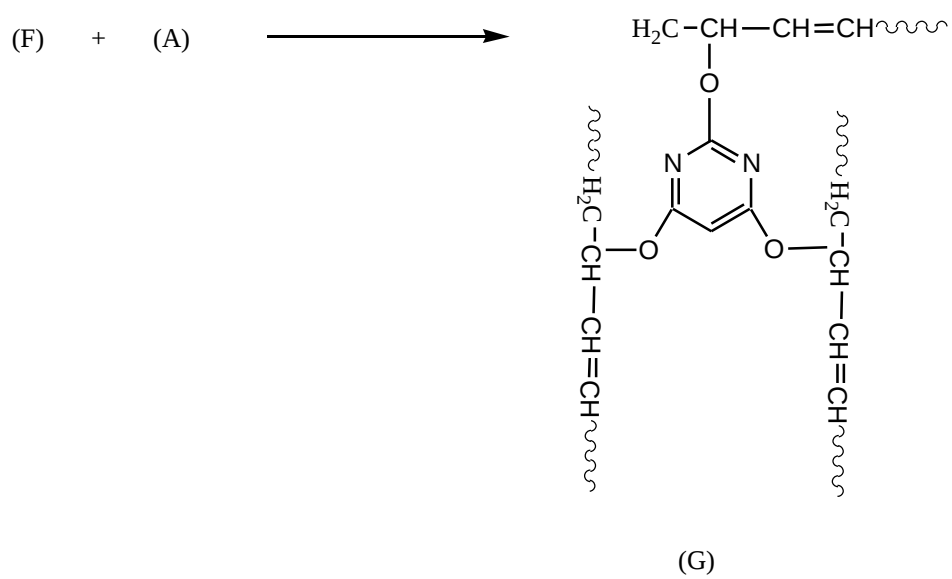
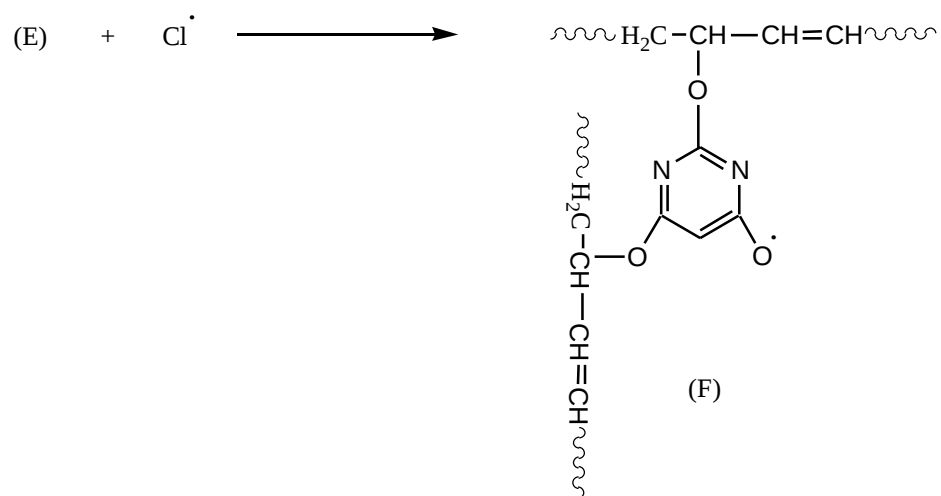
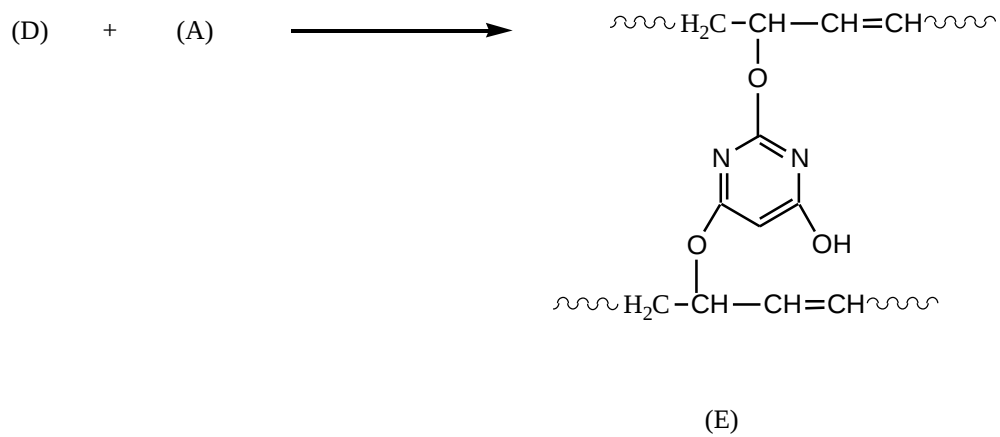
Esquema 1.25

Dentre as classes de estabilizantes citadas podemos ressaltar os estabilizantes orgânicos que são muito eficientes na proteção à degradação térmica do PVC. A sua

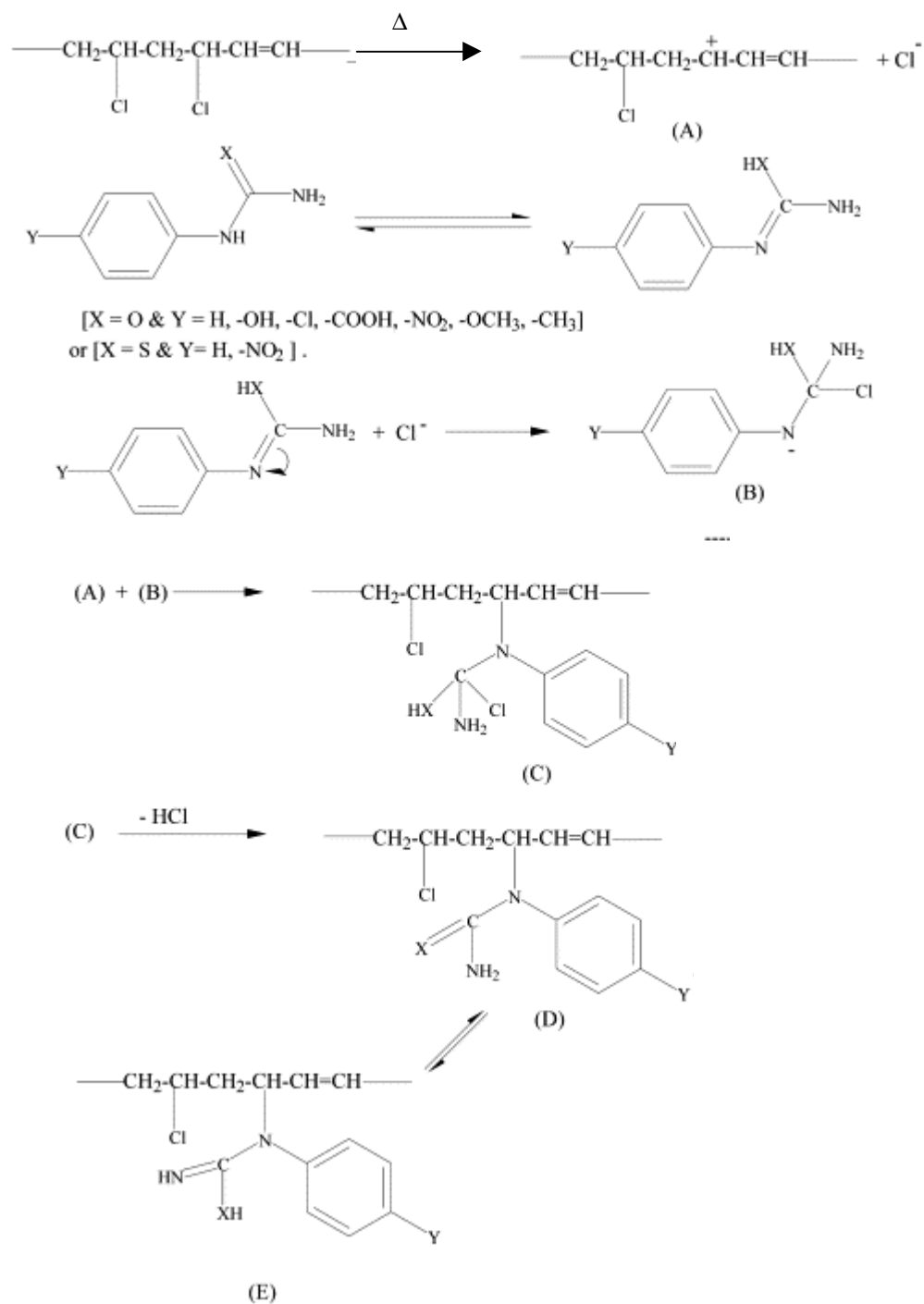
importância também é atribuída à ausência de resíduos tóxicos durante o processo de degradação, resíduos esses que muito provavelmente aparecem quando são usados os estabilizantes de metais pesados, classificados como tóxicos, nocivos, perigosos para o ambiente (ecotóxicos) e apresentam perigos de efeito acumulativo (TUROTI *et al.*, 1999; OKIEMEN & EROMONSELE, 2000. COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS, 2000; MOHAMED *et al.*, 2003a; MOHAMED *et al.*, 2003b; SABAA *et al.*, 2003a; SABAA *et al.*, 2003b; SABAA *et al.*, 2003c).

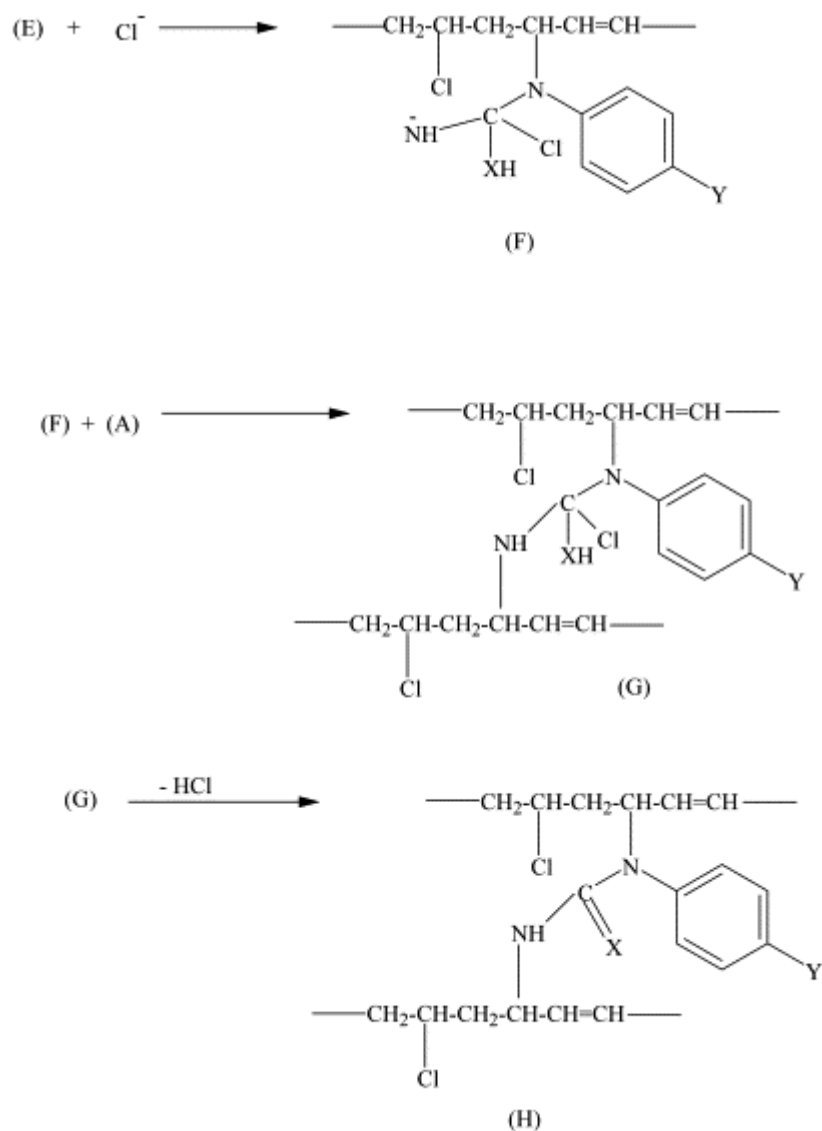
Mohamed & Al-afaleq (1999) e Mohamed *et al.* (2000) vêm estudando o uso de compostos aromáticos como os derivados de 1,2,3-oxadiazol e ácidos barbitúrico e tiobarbitúricos como estabilizantes térmicos do PVC. Eles propõem, para a estabilização, um mecanismo radicalar, onde ocorre inicialmente a cisão homolítica do cloro alílico na cadeia do polímero. O cloro radical gerado reage com o ácido barbitúrico na forma enólica e este por último reage com o macroradical, esse mecanismo procede até a completa ligação do ácido barbitúrico nas cadeias do PVC como pode ser visto no esquema a seguir:



**Esquema 1.26**

Sabaa *et al.* (2003a) avaliaram o efeito dos derivados de feniltiouréia e feniluréia como estabilizantes térmicos do PVC na temperatura de 180°C. Os resultados revelaram uma boa atuação desses compostos na estabilização do PVC. Os autores sugerem um mecanismo iônico para o processo de estabilização, e o cloro alílico é substituído na cadeia polimérica pelos derivados de feniltiouréia ou feniluréia conforme o mecanismo a seguir:



**Esquema 1.27**

Os compostos N-(fenil)itaconimidas substituídos apresentaram, também, boa atuação como estabilizante térmico do PVC plastificado. Foi observado uma redução considerável na taxa de desidrocloração, e conseqüentemente a diminuição na coloração do polímero (MOHAMED & AL-MAGRIBI, 2002).

A esterilização por radiação gama pode comprometer, também a estabilidade do PVC (LERKE *et al.*, 1983; LERKE & SZYMANSKI, 1983a; LERKE & SZYMANSKI, 1983b; COTA *et al.*, 1994). Investigação sobre a estabilização do PVC submetido à radiação gama na dose de esterilização foi feita com a utilização de três diferentes tipos de estabilizantes:

estearato de cálcio, estearato de zinco e óleo de soja epoxidado. A mudança na estrutura química do polímero foi avaliada por um período de dois anos. No sistema polimérico contendo a presença dos três tipos de estabilizantes foi observado que as unidades instáveis de cloro alílico foram convertidas para estruturas alílicas estáveis, retardando o processo de formação de seqüências poliênicas no polímero (NAIMIAN, 1999).

As reações químicas no PVC resultantes da radiação ionizante podem gerar radicais peróxidos levando à interligação ou cisão no polímero. LERKE & SZYMANSKI (1983b) analisaram a estabilização do PVC quando exposto à radiação gama, utilizando os seguintes estabilizantes: diglicidil éter de 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 1,2-epoxi etil benzeno; óleo de rícino epoxidado; óleo de soja epoxidado. Apenas os estabilizantes contendo o grupo aromático (1,2-epoxi etil benzeno) apresentaram estabilidade, agindo como agente de transferência de energia, protegendo a matriz polimérica (NAIMIAN *et al.*, 1994).

CAPÍTULO 2

2.1 Modificação Química no PVC

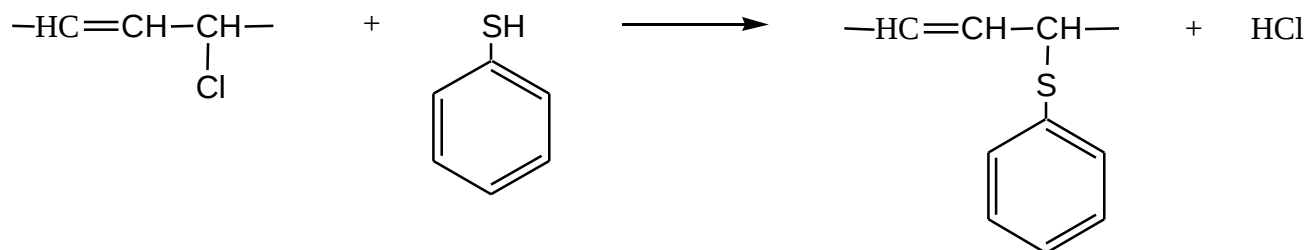
O estudo da modificação química no PVC é uma área de pesquisa de interesse comercial e acadêmico, cujo principal objetivo é alterar as propriedades químicas, físicas e mecânicas do polímero diversificando suas aplicações. A investigação da estrutura química do PVC quanto à natureza e quantificação de cloros lábeis (NAQVI, 1988), a substituição de cloro lábil por diferentes grupos funcionais, e o efeito da substituição nas propriedades do polímero são questões de interesse no estudo de modificações químicas no PVC.

As modificações químicas que têm sido efetuadas no PVC são principalmente desidrocloração, desalogenação, reticulação e substituição do cloro por outro grupo funcional (NAQVI,1988).

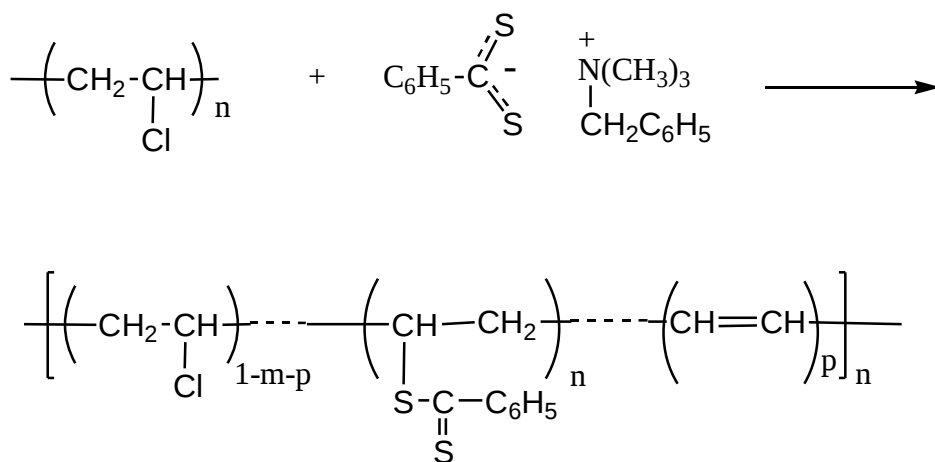
Caraculacu e colaboradores (1970) relatam um método quantitativo para a determinação de cloro lábil na estrutura do PVC, baseado na substituição do cloro lábil por fenol. Espectros de infravermelho (IV) e ultravioleta (UV) foram feitos no PVC para determinar a quantidade do grupo fenol incorporado na estrutura do polímero. Os resultados mostraram uma variação de 0,5- 2,0 de cloro lábil por 1000 unidades monoméricas (u.m). Usando tiofenol ao invés de fenol, Michel *et al.* (1979) encontraram uma reação seletiva, onde apenas os cloros alílicos são substituídos por tiofenóis e a variação de cloro alílico encontrado foi de 1,53-2,54 de cloro alílico por 1000 u.m (Esquema 2.1). Esses limites encontrados de cloro alílico no PVC geraram muita controvérsia, pois muitos pesquisadores (NAQVI,1988) discordavam desses altos valores de cloro alílico inicialmente encontrados por Michel *et al.* (1979).

Bonnans (Apud Naqvi, 1988) fez um estudo da modificação química do PVC através da substituição do cloro por grupos ditiocarbonilfenil. O ditiobenzoato de benziltrimetilamônio

substitui o cloro no PVC sem a eliminação do HCl na temperatura de 20-30°C. O percentual de cloro lábil determinado foi de 0,3-0,4% em mol do total de cloro na cadeia do polímero (Esquema 2.2).



Esquema 2.1



Esquema 2.2

2.2. Reatividade do PVC

Além do átomo de cloro alílico e do cloro ligado a eventuais carbonos terciários, acredita-se que o átomo de cloro ligado ao carbono secundário é lábil quando faz parte de determinadas estereosequências da cadeia. A Figura 2.1 ilustra possíveis estereosequências ou configurações do PVC.

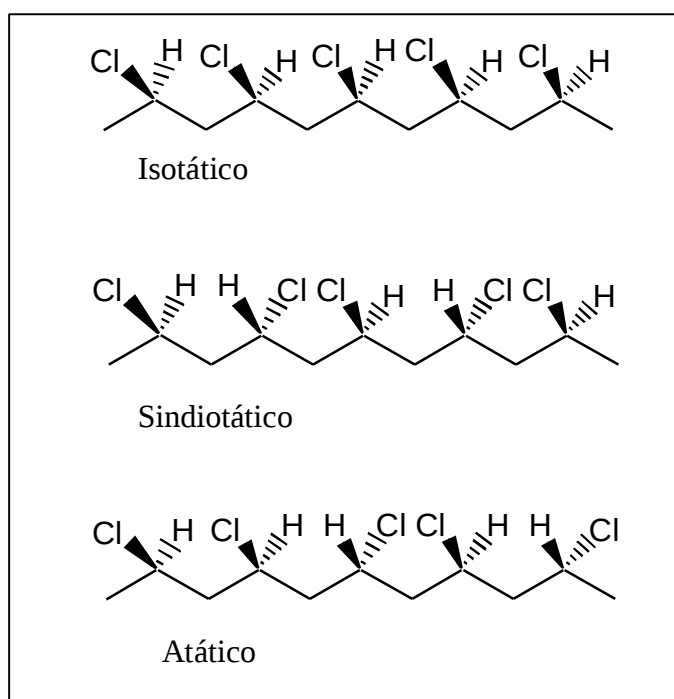


Figura 2.1- Configurações do PVC.

Alguns estudos sobre a modificação química no PVC foram feitos para verificar a relação entre a reatividade do PVC nas reações de substituição e sua conformação preferencial para que o cloro ligado ao carbono secundário seja considerado um cloro lábil. Para melhor compreensão é preciso descrever alguns conceitos sobre a regularidade estereoquímica.

A taticidade da microestrutura do PVC, geralmente se refere a dois, três, quatro ou cinco unidades monoméricas. Além disso, a díade (duas unidades constitucionais) é designada racêmica(r) se as duas unidades repetidas tem configurações opostas, ou meso(m) se a

configuração for a mesma. A Figura 2.2 mostra exemplos e nomenclatura das configurações das díade e tríade (RADIOTIS & BROWN, 1995).

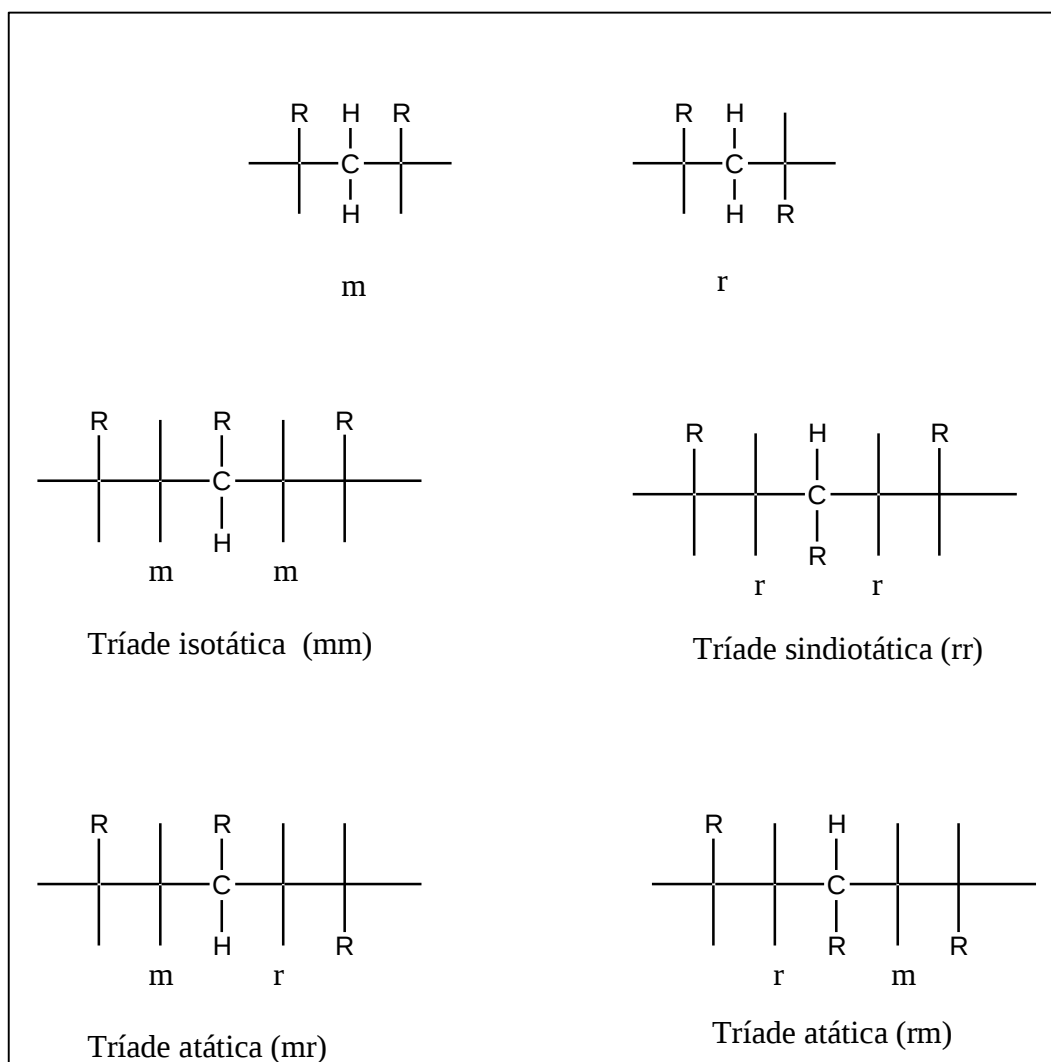


Figura 2.2- Configurações da microestrutura do PVC

Os estudos sobre a microestrutura do polímero são feitos através de espectro de RMN ^{13}C com base na distribuição de probabilidade de Bernoulli como pode ser visualizado na Figura 2.3, que mostra o espectro de RMN ^{13}C do PVC e na Tabela 2.1 que indica as respectivas conformações da cadeia do polímero em função do deslocamento químico (RADIOTIS & BROWN, 1995; GUARROTXENA *et al.*, 1996; GUARROTXENA *et al.*, 1998; GUARROTXENA *et al.*, 1999).

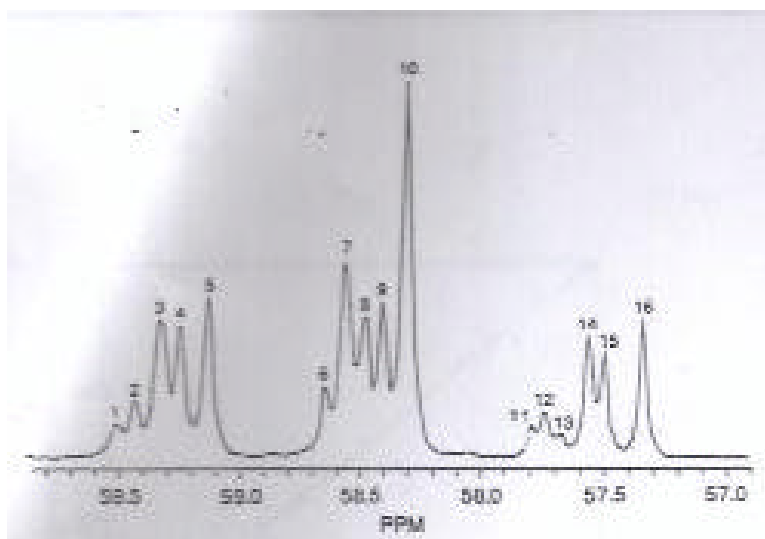


Figura 2.3- Espectro de RMN ^{13}C do PVC (GUARROTXENA *et al.*,1996).

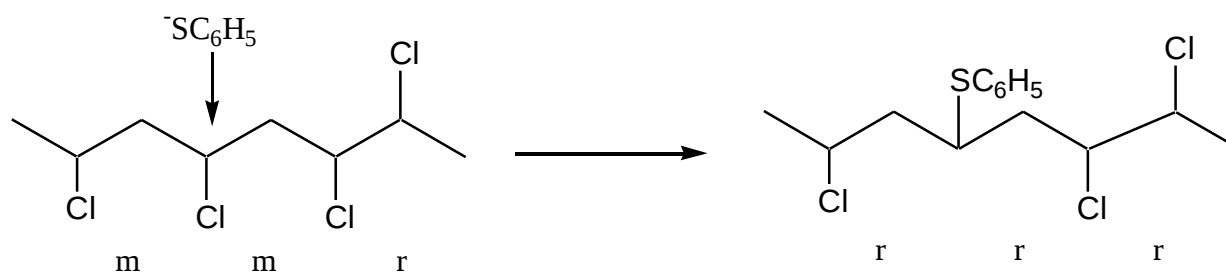
Tabela 2.1- Deslocamento químico do espectro de RMN- ^{13}C do PVC e a sequência da distribuição de Bernoulli para os respectivos sinais (GUARROTXENA *et al.* ,1996).

Sinal	Deslocamento Químico (ppm)	Sequência Conformacional	Distribuição da Sequência
1	59,52	rmrrmr	0,020
2	59,54	rmrrmm	0,030
3	59,33	mmrrmm	0,095
4	59,25	mrrrrmm	0,069
		mrrmr	
5	59,14	rrrr	0,092
6	58,65	mmmmrrmm	0,046
		mmmmr	
7	58,56	mmrrmm	0,110
		mmrrmr	
		mrrrrmm	
		mrrrrmr	
8	58,48	rrrrmr	0,069
		rrrrmm	
9	58,41	mmrr	0,122
10	58,31	rmrr	0,150
11	57,79	mmmmmr	0,012
12	57,74	mmmmmr	0,020
13	57,68	mmmmmm	0,003
14	57,57	rrmmrr	0,055
		rrmmrrm	
15	57,51	mmmmrr	0,046
		mmmmrrm	
16	57,35	rmrr	0,061

Jelinski e colaboradores. (Apud TAVARES & MONTEIRO, 1995) determinaram o valor da probabilidade de Bernoulli para as estruturas meso e racêmica no PVC, cujos valores encontrados foram: probabilidade para as estruturas meso (P_m) = 0,41 e a probabilidade para as estruturas racêmicas (P_r) = 0,59, observando-se que o PVC de uma forma geral apresenta predominância pela configuração sindiotática.

Estudos sobre a estereoquímica da microestrutura do PVC foram feitos para investigar a configuração e a conformação preferencial para as reações de substituição ou redução no PVC (MILLÁN & MARTINEZ, 1991; GUARROTXENA *et al.* 1999).

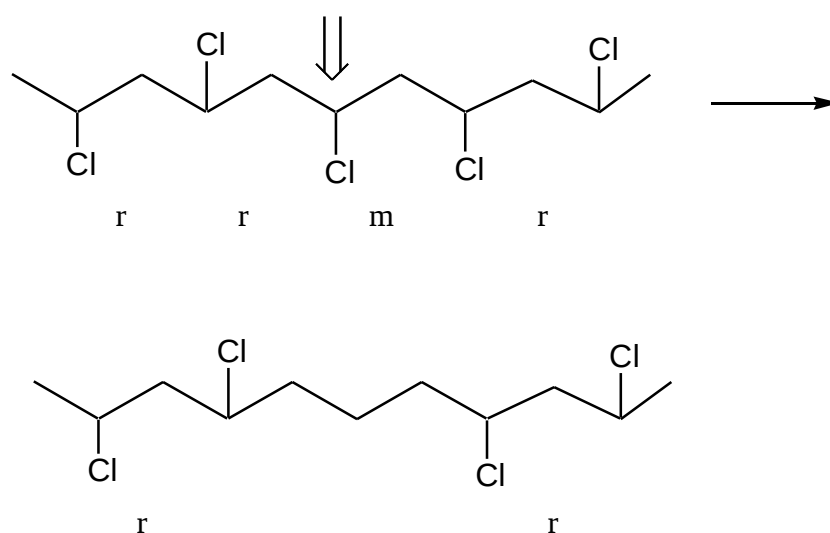
Guarrotxena *et al.* (1996) mostram a reatividade de alguns sítios na microestrutura do PVC para a reação de substituição nucleofílica com o benzenotiolato de sódio. O mecanismo ocorre com inversão da configuração, onde observa-se que só são reativos os cloros centrais das tríades isotáticas pertencentes a uma tétrade mmr (Esquema 2.3), ou os cloros centrais das tríades heterotáticas das pênades rmrr.



Esquema 2.3

Millan & Martinez (1991) estudaram a influência do tamanho da cadeia do polímero em diferentes conformações, e descobriram que a reação de substituição procede preferencialmente pela tríade(mm) de uma tétrade, pênade ou héptade. Porém a reatividade cresce com o aumento da sequência isotática com a terminação mmr.

Contreras *et al.* (2001) fizeram reações de redução no PVC utilizando os seguintes reagentes redutores: hidreto de lítio alumínio; hidreto de tri-butil estanho e borohidreto de trietil alumínio. Os resultados revelaram que o átomo de cloro central da tríade isotática na tétrade mmr e da tríade heterotática na pêntade rmmr apresenta maior reatividade. Essa reação resulta na formação de seqüência de três grupos metilenos, ocasionando a perda da taticidade nesta parte da cadeia do polímero (Esquema 2.4).



Esquema 2.4

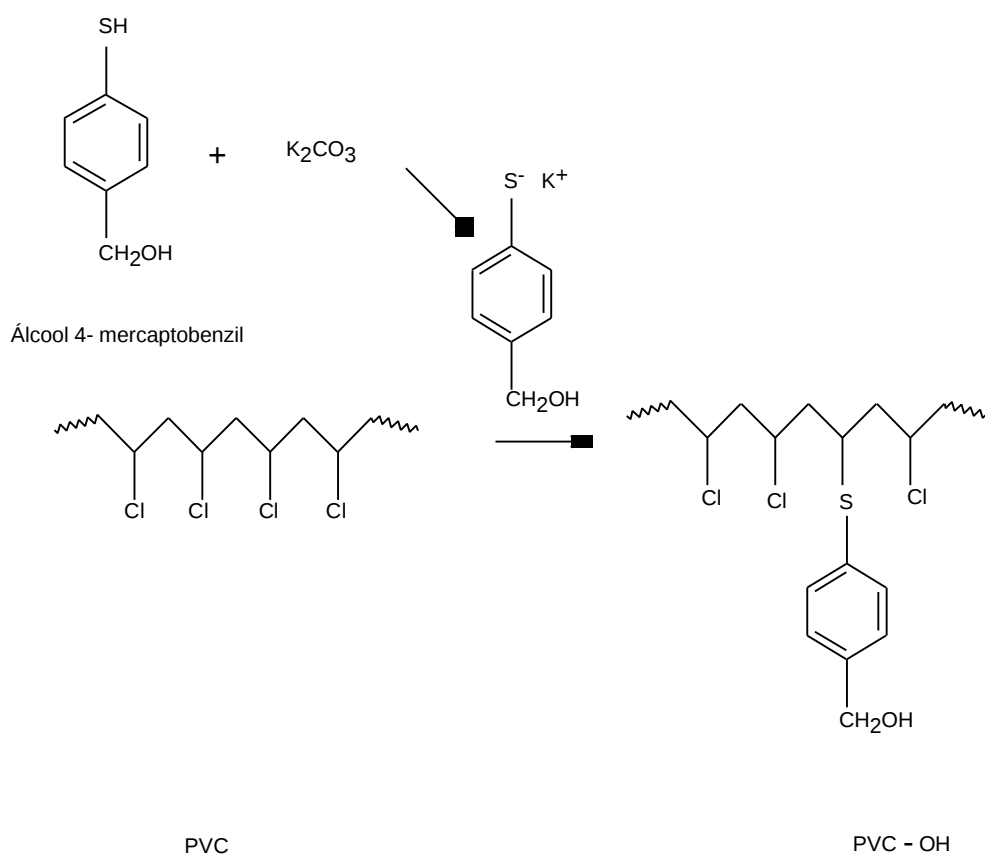
2.2. PVC modificado e suas Propriedades

Os estudos da reatividade do PVC, seja devido à presença de cloro alílico, cloro ligado a carbono terciário ou devido à conformação mais reativa no carbono secundário no polímero, mostram que as reações de modificações no PVC são possíveis de serem realizadas (MOITRA & BISWAS, 1989; HIDALGO & MIJANGOS, 1995; REINECKE & MIJANGOS, 1996; HIDALGO *et al.*, 1999; BICAK *et al.*, 2001).

A introdução de diferentes grupos na cadeia do PVC pode causar grande variação nas propriedades desse polímero. Desta forma, o PVC pode ser modificado quimicamente para

aumentar sua estabilidade, alterar sua temperatura de transição vítrea, melhorar sua resistência mecânica, se tornar mais transparente, reduzir sua taticidade, etc.

A reação do PVC com o álcool 4-mercaptobenzil (Esquema 2.5) resulta num PVC modificado com a introdução de uma hidroxila. A presença da hidroxila favorecerá a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias do polímero. Nesse tipo de reação foi observado que à medida que se aumenta o grau de substituição no polímero, a massa molecular aumenta, provocando um aumento na temperatura de transição vítrea, e também uma diminuição no seu alongamento à ruptura (HIDALGO *et al.*, 1999).



Esquema 2.5

Quando essa reação é feita com o 4-tiocresol (Figura 2.4) ao contrário do álcool 4-mercaptobenzil, a temperatura de transição vítrea diminui (Figura 2.5) e o percentual de alongamento à ruptura aumenta. A diminuição na temperatura de transição vítrea foi atribuída à substituição do cloro pelo 4-tiocresol, ocasionando a diminuição das interações entre as cadeias do polímero. (HIDALGO & MIJANGOS, 1995).

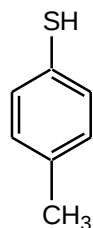


Figura 2.4- Estrutura do 4-tiocresol

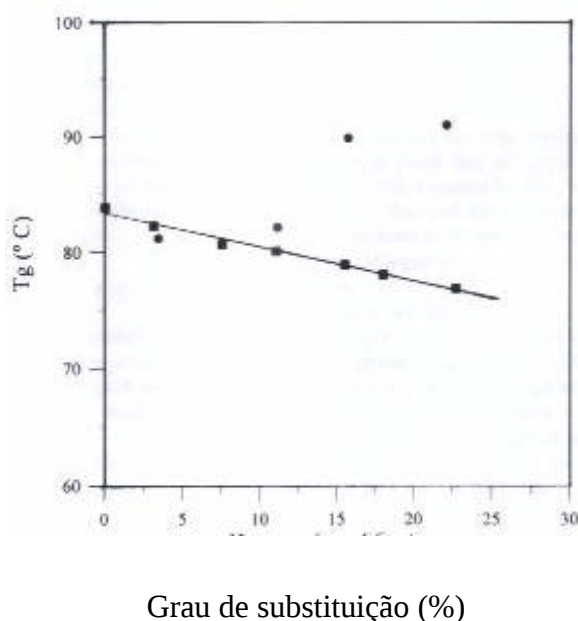


Figura 2.5- T_g em função do grau de substituição (●)álcool 4-mercaptobenzil; (!) 4-tiocresol (HIDALGO & MIJANGOS, 1995).

A reação do PVC com o p-aminotiofenol resultou na modificação química do PVC pela introdução do grupo amino. O aumento da temperatura de transição vítrea está diretamente relacionado com o percentual de substituição na cadeia do polímero (Figura-2.6).

Desta forma, à medida que aumenta o percentual de substituição no polímero, ocorre um aumento na temperatura de transição vítrea do mesmo, aumentando a rigidez do polímero (REINECKE & MIJANGOS, 1996).

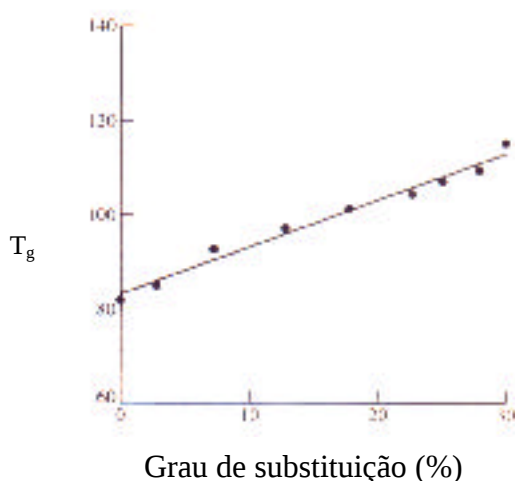


Figura 2.6-: Temperatura de transição vítrea, T_g , em função do grau de substituição (x) (REINECKE & MIJANGOS, 1996).

A coloração do PVC é uma das principais preocupações que se tem com esse polímero, principalmente quando é utilizado como material para embalagens. A formação de duplas ligações no polímero pode ocorrer durante as reações de modificações, devido a eliminação do ácido clorídrico e consequentemente resultar na coloração do polímero.

A modificação química na estrutura do PVC com compostos tióis bifuncionais foi feito por Reinecke & Mijangos (1996). Compostos alifáticos e aromáticos foram testados em diferentes meios reacionais (Tabela 2.2 e Figura 2.7).

Tabela 2.2- Diferentes condições reacionais para a reação de substituição no PVC (REINECKE & MIJANGOS, 1996)

Compostos	Solvente	Base	T (°C)	Tempo
R ₁ -CH ₂ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	24h
R ₁ -CH ₂ -SH	DMSO	K ₂ CO ₃	45	24h
R ₂ -CH ₂ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	24h
R ₂ -CH ₂ -SH	DMSO	K ₂ CO ₃	45	24h
R ₃ -CH ₂ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	18h
R ₃ -CH ₂ -SH	DMSO	K ₂ CO ₃	45	1h
R ₄ -CH ₂ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	12h
R ₄ -CH ₂ -SNa	DMSO	-	60	2mim
R ₅ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	24h
R ₅ -SH	DMSO	K ₂ CO ₃	45	12h
R ₆ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	48h
R ₆ -SH	DMSO	K ₂ CO ₃	60	48h
R ₆ -SNa	Ciclohexano	-	60	24h
R ₇ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	48h
R ₇ -SNa	Ciclohexano	-	60	48h
R ₇ -SNa	DMSO	-	20	48h
R ₈ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	48h
R ₈ -SH	Ciclohexano	-	60	48h
R ₉ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	48h
R ₉ -SH	DMSO	K ₂ CO ₃	45	24h
R ₉ -Sna	Ciclohexano	-	60	48h
R ₁₀ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	24h
R ₁₁ -SH	Ciclohexano	K ₂ CO ₃	60	48h

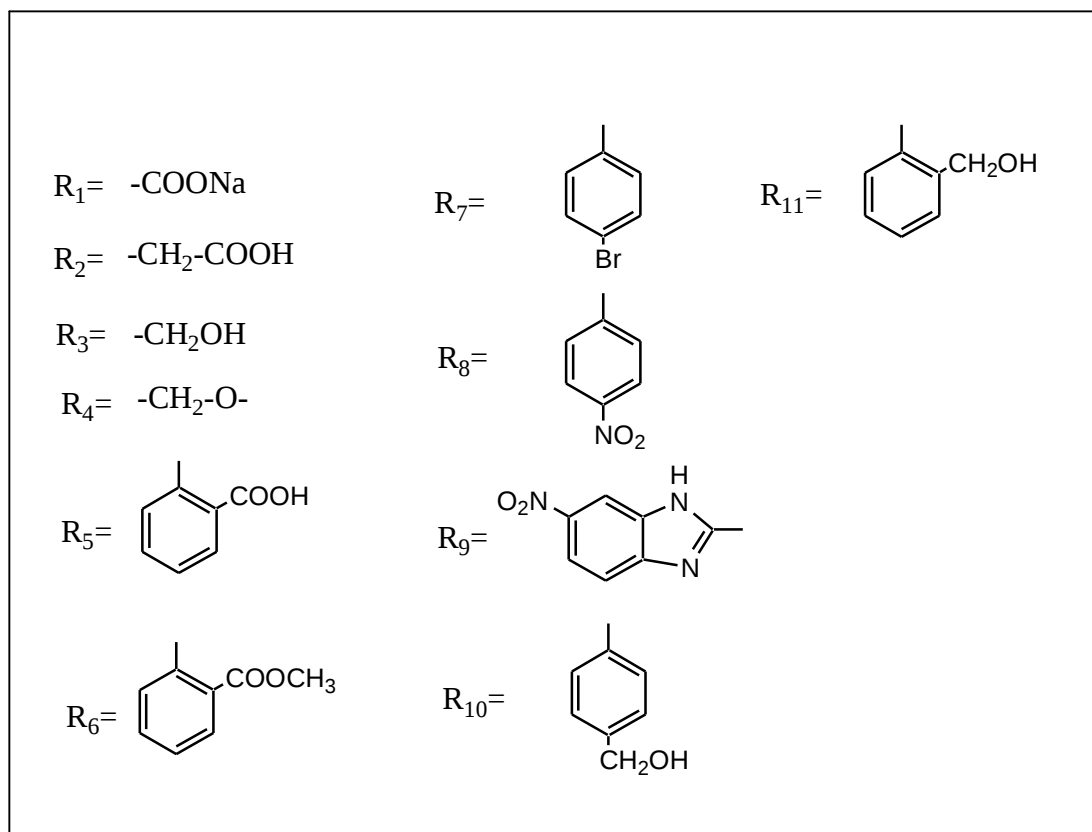


Figura 2.7- Compostos tióis bifuncionais (REINECKE & MIJANGOS, 1996).

A modificação química do PVC com esses compostos resultou em derivados com diferentes colorações como laranja, preto, amarelo e branco. A reação de substituição no PVC com os compostos aromáticos para-substituídos com o grau de conversão acima de 50% resultou num polímero sem nenhuma alteração da cor.

Moitra & Biswas (1989) realizaram reações de modificação química no PVC com o m-amino fenol (MAP), bisfenol (BIS-A) e fenoftaleína (PHEN). Inicialmente modificaram o PVC com os grupos acima citados, seguido de uma sulfonação com ácido sulfúrico concentrado, obtendo-se os seguintes polímeros: PVC-MAP-S; PVC-BIS-A-S e PVC-PHEN-S. O símbolo, S, representa a sulfonação da resina, mas sem a formação do grupo -SO₃H em sua estrutura, mas com a presença de grupos ácidos (COOH) e fenólicos. Seguindo uma outra rota sintética promoveram inicialmente a sulfonação do reagente (MAP, BIS-A e PHEN) para depois promover a sua reação com o PVC, obtendo os seguintes compostos: PVC-MAP-

SO₃H; PVC-BIS-A-SO₃H e PVC-PHEN-SO₃H. O PVC modificado por estas reações foi avaliado em função da estabilidade térmica. Assim, a faixa da temperatura inicial de decomposição segue a seguinte tendência:

PVC (200°C) > PVC-MAP (100°C) > PVC-MAP-S(55°C);

PVC (200°C) > PVC-BIS-A-SO₃H (115°C) > PVC-BIS-A (100°C) > PVC – BIS-S (60°C);

PVC (200°C) > PVC-PHEN-SO₃H (115°C) > PVC-PHEN (100°C) > PVC – PHEN-S (60°C).

Apesar da temperatura inicial de decomposição do PVC ser maior que as temperaturas dos PVCs modificados, sua temperatura de decomposição completa foi maior (MOITRA & BISWAS, 1989).

CAPÍTULO 3

ETAPA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

O PVC em pó foi fornecido pela Tiletron, os plastificantes DOP-(di-2-etilhexil ftalato); DIBP-(di-iso-butil ftalato); TOTM-(trioctil trimelitato); Viernol-(plastificante polimérico) pela Scandiflex do Brasil S.A. e o estabilizante Tinuvin P [2-(2'-hidroxi-5'-tert-octilfenil)benzotriazol] pela Ciba-Geigy. O solvente utilizado foi tetrahidrofurano (THF) da marca Vetec e tetrahidrofurano deuterado da Aldrich.

Os reagentes utilizados para a modificação química no PVC foram: bromopropano (C_3H_7Br); bromohexano ($C_6H_{13}Br$); bromohexadecano ($C_{16}H_{33}Br$); brometo de benzila ($C_6H_5CH_2Br$); di(etileno glicol)hexil éter- (DEGHE); di(etileno glicol) etil éter- (DEGEE); n-butil lítio e benzaldeído, todos da marca Aldrich. O Magnésio e o Zinco empregados foram da marca Vetec.

Alguns reagentes passaram por processo de purificação antes de serem utilizados nas reações. O di(etilenoglicol)hexil éter e o di(etileno glicol)etil éter foram secados com hidreto de cálcio; o benzaldeído foi destilado; o THF foi secado com sódio metálico, quando necessário e o magnésio (Mg) foi ativado por reação com ácido clorídrico.

3.2. Avaliação da Técnica de Obtenção das Amostras

As amostras de PVC foram utilizadas na forma de filmes. Os filmes foram obtidos através da técnica de evaporação do solvente de soluções do polímero e aditivo em THF.

Estudos preliminares foram feitos para avaliar a qualidade dos filmes (transparência, uniformidade, coloração, etc.) obtidos por esta técnica.

Aplicou-se um planejamento fatorial de dois níveis (NETO, 2001; GUERVENOU *et al.*, 2002) para determinar a influência dos seguintes fatores na obtenção dos filmes de PVC: concentração do plastificante (DOP), temperatura de dissolução e dose da radiação (Tabela 3.1).

Tabela 3.1- Fatores e níveis utilizados para a análise da técnica empregada para obtenção dos filmes poliméricos.

Fatores	Níveis		
	Inferior (-)	Ponto médio (0)	Superior (+)
Concentração de DOP (C)	20%	25%	30%
Temperatura de dissolução (T)	30 °C	65 °C	100 °C
Dose da radiação (D)	500Gy	750Gy	1000Gy

A escolha dos fatores está baseada na importância dos mesmos para obtenção dos filmes poliméricos. O plastificante DOP é um dos plastificantes mais utilizados na confecção de PVC flexível, a temperatura de dissolução favorece a solubilidade do sistema polimérico e a radiação gama é a radiação ionizante estudada neste trabalho.

3.3. Preparação dos filmes aditivados

O PVC e o plastificante foram dissolvidos em THF, e após completa dissolução, o sistema polimérico foi transferido para placa de Petri (diâmetro de 20cm) na temperatura ambiente, sem controle da umidade.

Os filmes de PVC plastificado foram confeccionados na proporção de 75% de PVC e 25% de plastificante, respectivamente. A massa total utilizada foi 2g (PVC +Plastificante) para 40 mL de THF.

A influência da adição do estabilizante Tinuvin P (0-1,5%) na degradação do PVC plastificado com 25% de DOP foi investigada.

Os filmes, em quadruplicata, foram expostos à radiação gama e em seguida submetidos às seguintes análises, antes e após a radiação: viscosimetria, ensaios mecânicos e espectroscopia no ultravioleta-visível.

A avaliação dos resultados dos filmes de PVC aditivados foi feita pela técnica estatística multivariada de Análise de Componentes Principais (ACP). Esta técnica se fundamenta em reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados com o mínimo de perda de informações, através de uma projeção em eixos ortogonais (NETO & MOITA, 1998; MASSART, 1997). Os cálculos foram feitos empregando os programas computacionais “Unscrambler 7.6” e “Statistica” .

3.4. Reações de Modificação no PVC

3.4.1. Modificação química no PVC com reagentes de Grignard

Neste trabalho, foram feitas modificações químicas no PVC pelas reações com compostos organomagnésio (reagente de Grignard). Foram utilizados os seguintes reagentes bromados: bromopropano (C_3H_7Br); bromohexano ($C_6H_{13}Br$); bromohexadecano ($C_{16}H_{33}Br$); brometo de benzila ($C_6H_5CH_2Br$). A reação foi realizada em duas etapas, a primeira consistiu na obtenção dos compostos organomagnésio e a segunda etapa foi a reação do PVC com o reagente de Grignard.

A obtenção do composto de Grignard foi feita pela adição do reagente bromado (10% em mol com base no peso do monômero) ao Mg ativado (0,5g) suspenso em THF seco (15mL), em atmosfera de nitrogênio. Num balão contendo o PVC (4g) dissolvido em THF seco (40mL), sob atmosfera de N₂ foi adicionado o reagente de Grignard à temperatura ambiente. A reação foi realizada sob refluxo por 24 horas. O produto da reação foi precipitado com metanol e purificado pela técnica de precipitação – dissolução, utilizando como agente precipitante, o metanol (ou etanol) e como agente de dissolução o THF. Esse procedimento para purificação foi realizado por três vezes consecutivas. Em seguida o PVC modificado foi seco sob vácuo e caracterizado por RMN ¹H e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e submetido a análise térmica (DSC) e viscosimétrica.

3.4.2. Modificação química no PVC pelas reações com derivados de etileno glicol

Num balão, contendo o derivado de etileno glicol (10% em mol com base no peso do monômero) foi adicionado lentamente, sob atmosfera de N₂, na temperatura de -77°C, o n-butil lítio. A reação foi mantida nesta temperatura por 10 minutos. Depois a reação permaneceu por mais 10 minutos em temperatura ambiente. Essa mistura reacional foi resfriada (T= -77°C) e adicionou-se o PVC dissolvido em THF seco. A reação permaneceu nessa temperatura por 5 minutos, procedendo por mais 15 minutos na temperatura ambiente.

O PVC modificado foi extraído do meio pela precipitação em etanol, seguida da purificação pela técnica de precipitação – dissolução, utilizando como agente precipitante, o etanol e como agente de dissolução o THF. Em seguida o PVC modificado foi seco sob vácuo e caracterizado por RMN e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, e submetido a análise térmica (DSC) e viscosimétrica.

3.4.3. Modificação química no PVC pela reação de Barbier em meio aquoso

O PVC (5g) foi dissolvido em solução aquosa de THF/ NH_4Cl (75mL) saturado, numa proporção em volume de 2:1. O benzaldeído (0,8mL) foi adicionado à mistura reacional sob agitação, em seguida adicionou-se o Zn em pó (0,3g). A reação procedeu por 1h à temperatura ambiente. A mistura reacional foi hidrolisada com solução de HCl 4N. Após a hidrólise, a mistura reacional foi filtrada e precipitada em etanol. A purificação foi feita por extração contínua em clorofórmio por 2 horas. O PVC modificado foi seco sob vácuo, caracterizado por RMN ^1H e espectroscopia de infravermelho, e submetido a análise térmica (DSC) e viscosimétrica.

3.4.4. Modificação química do PVC pela reação de redução com Zn

A reação de redução do PVC, seguiu o mesmo procedimento da reação de Barbier, mas, sem a adição de benzaldeído. O PVC modificado foi seco sob vácuo e caracterizado por RMN ^1H e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, e submetido a análise térmica (DSC) e viscosimétrica.

3.5. Exposição dos filmes

Os filmes de PVC aditivado, PVC puro e PVC modificado foram irradiados à temperatura ambiente nas doses de 10, 25 e 60 kGy. A irradiação foi realizada com os raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co em equipamento “Gammacell”, modelo GC 220, localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN). A taxa de dose

utilizada foi de 5,87 kGy/h para o sistema PVC/aditivo e 5,23 kGy/h para o PVC puro e PVCs quimicamente modificados.

3.6. Análise Viscosimétrica

Na determinação dos parâmetros viscosimétricos do sistema PVC/aditivo, PVC puro e PVC modificado preparou-se duas soluções dos polímeros em duplicata, respectivamente, nas concentrações de 0,1 e 0,8g/dL, em THF. Neste intervalo, as viscosidades relativas (η_{rel}) das soluções poliméricas satisfazem a condição de $1 < \eta_{rel} < 2$, na qual o modelo é conhecido como sendo linear.

Neste ensaio foi utilizado um viscosímetro modelo Ostwald-Fenske para a leitura dos tempos de efluxo das soluções e do solvente. Para se obter boa precisão de leitura foram cronometrados oito escoamentos em cada experimento, mantendo-se o viscosímetro em banho termostático na temperatura de 25⁰C. Baseando-se nos tempos médios de efluxo das soluções e do solvente, foram determinadas as viscosidades relativas, η_{rel} , do PVC aditivado, PVC puro e do PVC modificado (Equação 3.1).

As viscosidades específicas (η_{esp}) e reduzidas (η_{red}) do PVC aditivado, PVC puro e PVC modificado foram determinadas pelas Equações 3.2 e 3.3, respectivamente (Tabela 3.2) (LIMA, 1996).

As viscosidades intrínsecas, $[\eta]$, da solução polimérica podem ser determinadas pela equação de Schulz–Blaschke (Equação 3.4), que consiste de um método linear simples de determinação de $[\eta]$, onde o valor da constante, k_{SB} , é obtido pela declividade da reta do gráfico da viscosidade reduzida (η_{red}) em função da viscosidade específica (η_{esp}). Com o valor da viscosidade intrínseca, calculou-se a massa molecular viscosimétrica média (M_v) do

PVC aditivado, PVC puro e PVC modificado por meio da relação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 3.5) (LIMA, 1996).

Tabela 3.2- Principais equações de viscosimetria (LIMA, 1996; CHEREMISINOFF, 1997; AQUINO, 2000; ZHANG *et al.*, 2002).

	Nomenclatura	Equações
$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \cong t/t_0$	Viscosidade relativa	3.1
$\eta_{esp} = (t - t_0)/t_0$	Viscosidade específica	3.2
$h_{red} = h_{esp}/C$	Viscosidade reduzida	3.3
$\frac{h_{esp}}{C} = [h] + K_{SB}[h]h_{esp}$	Equação de Schulz–Blaschke	3.4
$[\eta] = KM_v^a$	Equação de Mark-Houwink-Sakurada	3.5

Onde:

η_0 e η são respectivamente a viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente

t = tempo de escoamento do solvente (THF);

t_0 = tempo de escoamento da solução polimérica;

c = concentração da solução polimérica (g/L);

K_{SB} = constante de Schulz–Blaschke;

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca

As constantes **a** e **K** obtidas da literatura dependem do sistema polimérico, solvente e temperatura e seus respectivos valores para o sistema PVC - THF, a 25°C citados na literatura, são 0,766 e 15×10^{-5} dL/g (BRANDRUP & IMMERGGUT, 1989).

O número de cisão na cadeia principal por molécula original, α , foi determinado a partir dos resultados da massa molar viscosimétrica média, pela aplicação da equação abaixo:

$$\alpha = (M_v/M_{vi}) - 1 \quad 3.6$$

onde M_v é a massa molar viscosimétrica do polímero não irradiado e M_{vi} é massa molar viscosimétrica do polímero irradiado (BATAILLE *et al.*, 1995).

3.7. Ensaios mecânicos

Essas análises foram feitas segundo a norma da ASTM D-882, em uma Máquina Universal de Ensaios Testometric Micro 350, nas seguintes condições:

Velocidade da garra = 100mm/min;

Distância inicial entre as garras = 30mm;

Largura do corpo de prova = 15,2mm

As propriedades estudadas foram alongamento e resistência a ruptura.

3.8. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier foi realizada através da técnica convencional de transmissão, no equipamento Bruker IFS66. As amostras foram preparadas utilizando-se pastilha de KBr na proporção de 0,7 mg da amostra para 100 mg de KBr.

3.9. Espectroscopia no ultravioleta-visível

As análises de espectroscopia foram feitas em equipamento Perkin Elmer, modelo-lambda 6 com as amostras em forma de filmes. As medidas foram realizadas no comprimento de onda de 400nm, utilizando como referência o ar.

3.10. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de RMN- ^1H foram feitas em amostras de PVC dissolvidas em THF deuterado. Os espectros foram registrados no aparelho Varian Unity Plus, em frequência de 300 Mhz.

3.11. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC e PVC modificado quimicamente foi realizada em equipamento DSC TA-50, na taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura de $20\text{-}100^\circ\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação Estatística da Preparação dos Filmes

Utilizou-se um planejamento fatorial de dois níveis em duplicata (NETO *et al.*, 2001) para análise da influência dos seguintes fatores nos filmes poliméricos: concentração do plastificante (DOP) (C), temperatura da dissolução (T) e dose da radiação (D). A Tabela para este planejamento foi apresentada no capítulo 3 (Tabela 3.1).

Os níveis inferiores e superiores para os fatores estudados foram: concentração do DOP: 20 e 30%; temperatura de dissolução (T): 30 e 100°C; dose de radiação(D): 500 e 1000 Gy. O planejamento utilizado corresponde a fazer todas as possíveis combinações desses níveis.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise espectroscópica na região do ultravioleta-visível à 400nm de filmes de PVC com diferentes composições. Essa análise fornece informações sobre o aparecimento de duplas ligações na cadeia do polímero caracterizado pelo amarelamento dos filmes ou aparecimento de opacidade ocasionada pela incompatibilidade dos componentes da mistura.

Tabela 4.1- Resultados de um planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	C	T	D	DO(400nm)		Média
1	-	-	-	0,0305	0,0351	0,0328
2	+	-	-	0,0335	0,0442	0,0389
3	-	+	-	0,0409	0,0422	0,0416
4	+	+	-	0,0521	0,0494	0,0508
5	-	-	+	0,0325	0,0327	0,0326
6	+	-	+	0,0325	0,0366	0,0346
7	-	+	+	0,0332	0,0382	0,0357
8	+	+	+	0,0282	0,0388	0,0335
9	0	0	0	0,0290	0,0370	0,0330

A Tabela 4.2 apresenta o coeficiente de contraste, ou seja, o comportamento de cada fator individual ou fatores em conjunto no sistema PVC/DOP.

Tabela 4.2- Coeficiente de contraste para um planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	C	T	D	CT	CD	TD	CTD	Média
1	-	-	-	+	+	+	-	0,0328
2	+	-	-	-	-	+	+	0,0389
3	-	+	-	-	+	-	+	0,0416
4	+	+	-	+	-	-	-	0,0508
5	-	-	+	+	+	-	+	0,0326
6	+	-	+	-	-	-	-	0,0346
7	-	+	+	-	+	+	-	0,0357
8	+	+	+	+	-	+	+	0,0335

Através da forma da estimativa conjunta da variância experimental (s_1^2 ; s_2^2 ... s_m^2) foi possível determinar a variância conjunta desses ensaios (s_c^2) (Equação 4.1):

$$s_c^2 = v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + v_3 s_3^2 + \dots + v_m s_m^2 / v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_m \quad \text{Equação 4.1}$$

$$s_c^2 = 2,78 \times 10^{-5},$$

onde

$$v_m = n-1 \text{ graus de liberdade}$$

A variância de cada efeito (s_{efeito}^2) pode ser determinado pela equação 4.2

$$s_{\text{efeito}}^2 = s_c^2 / 4 \quad \text{Equação 4.2}$$

Assim sendo, os valores encontrados para a variância (s_{efeito}^2), o desvio de cada efeito (s_{efeito}), bem como a estimativa da média global ($s_{\text{média}}$) foram respectivamente $s_{\text{efeito}}^2 = 6,94 \times 10^{-6}$, $s_{\text{efeito}} = 2,635 \times 10^{-6}$ e $s_{\text{média}} = 2,635 \times 10^{-6} / 2 = 1,47 \times 10^{-3}$

Tomando-se os resultados da Tabela 4.2, foram calculados os valores dos efeitos principais, bem como os efeitos de interações, e esses resultados foram confirmados com auxílio do programa STATISTICA 5.

Tabela 4.3- Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3

	Estimativa + erro global
Média global	$(0,037 \pm 1,47) \times 10^{-3}$
Efeitos principais	
C	$(2,69 \pm 2,63) \times 10^{-3}$
T	$(4,61 \pm 2,63) \times 10^{-3}$
D	$(-5,63 \pm 2,63) \times 10^{-3}$
Efeitos de interação	
CT	$(-1,32 \pm 2,63) \times 10^{-3}$
CD	$(-4,94 \pm 2,63) \times 10^{-3}$
TD	$(-5,71 \pm 2,63) \times 10^{-3}$
CTD	$(-2,89 \pm 2,63) \times 10^{-3}$

A Tabela 4.3 reúne os efeitos principais e de interação incluindo o valor médio global das absorções obtidas à 400nm. Para decidir se os efeitos calculados são significativamente diferentes de zero, empregou-se um teste t de student, no nível de 95% de confiança, o valor de t correspondente a 8 graus de liberdade é 2,306. Desta forma, só consideraremos estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceder $(0 + 2,306 \times 2,63 \times 10^{-3} = 6,08 \times 10^{-3})$. De acordo com os valores da Tabela 4.3, os resultados não são estatisticamente significativos (NETO *et al.*, 1995; NETO *et al.*, 2001).

Desta forma, a variação da concentração do plastificante, variação da temperatura e as diferentes dosagens de radiação não provocaram nenhuma alteração significativa quanto ao aparecimento da opacidade nos filmes (espessura de $76,2 \pm 0,7\mu\text{m}$) e nem mudança de coloração. As absorções no comprimento de onda à 400nm não caracterizaram a presença de alteração química, mais especificamente as causadas pela formação de duplas ligações devido a eliminação do ácido clorídrico da estrutura polimérica (MANZOOR *et al.*, 1996).

A técnica da evaporação do solvente para obtenção dos filmes de PVC mostra ser eficiente, uma vez que esta não altera a estrutura polimérica.

4.2. Análise da viscosidade

4.2.1. Análise viscosimétrica do sistema poli(cloreto de vinila) /plastificante

As Figuras 4.1 a 4.4 mostram a variação da viscosidade reduzida em função da viscosidade específica para os filmes PVC/plastificantes não irradiados a 25°C. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ e a constante de Schulz – Blaschke foram determinados para cada sistema PVC/plastificante, respectivamente (Equação 3.4). A massa molar viscosimétrica média dos filmes não irradiados de poli(cloreto de vinila)/plastificante foi então determinada (Equação 3.5).

Os desvios padrão correspondentes às medidas da massa molecular viscosimétrica média para todos os filmes estudados variam de no máximo 7% de seus valores médios, o que está dentro do erro aceitável.

A massa molecular viscosimétrica média dos sistemas irradiados foram determinadas a partir da viscosidade intrínseca, $[\eta]$ obtida através da equação de Shulz–Blaschke modificada (Equação 4.3), usando uma única concentração (Tabelas 4.4-4.7) (Lima,1996).

$$[\eta] = \frac{h_{red}}{1 + K_{SB}h_{esp}} \quad (\text{Equação 4.3}).$$

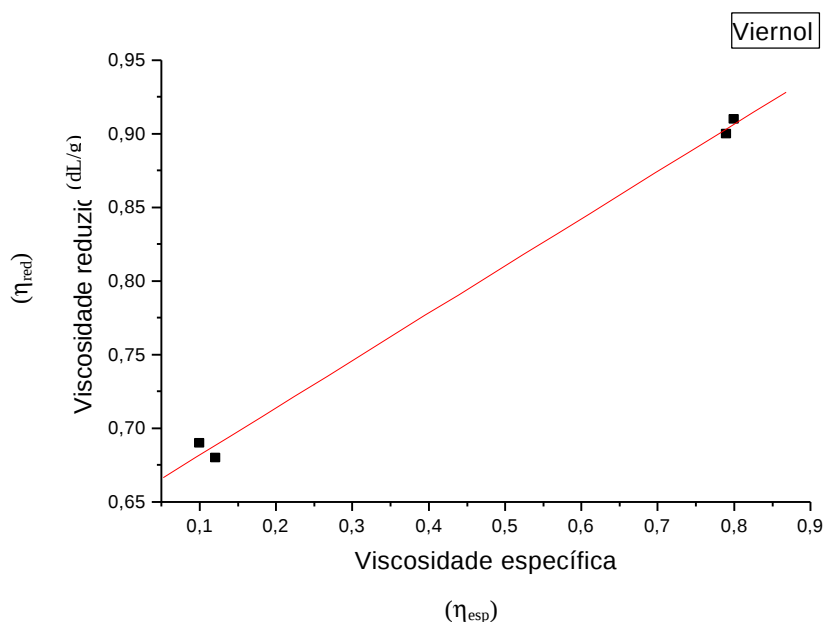


Figura 4.1- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75%/viernol 25% em peso nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros para o sistema PVC/viernol, determinados através da Figura 4.1, estão apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,6498$$

$$K_{SB}[\eta] = 0,3209$$

$$K_{SB} = 0,4938$$

$$r^2 = 0,9984$$

$$p = 0,0016 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.4- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/Viernol na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL/g)	$[\eta]$	M_v (g/mol)
0	61,65±0,01	1,1389	0,1389	0,6498	0,6498	55929
10	59,96±0,02	1,1022	0,1022	0,5108	0,4863	38307
25	60,54±0,04	1,1129	0,1129	0,5645	0,5346	43356
60	60,05±0,05	1,1039	0,1039	0,5194	0,4941	39111

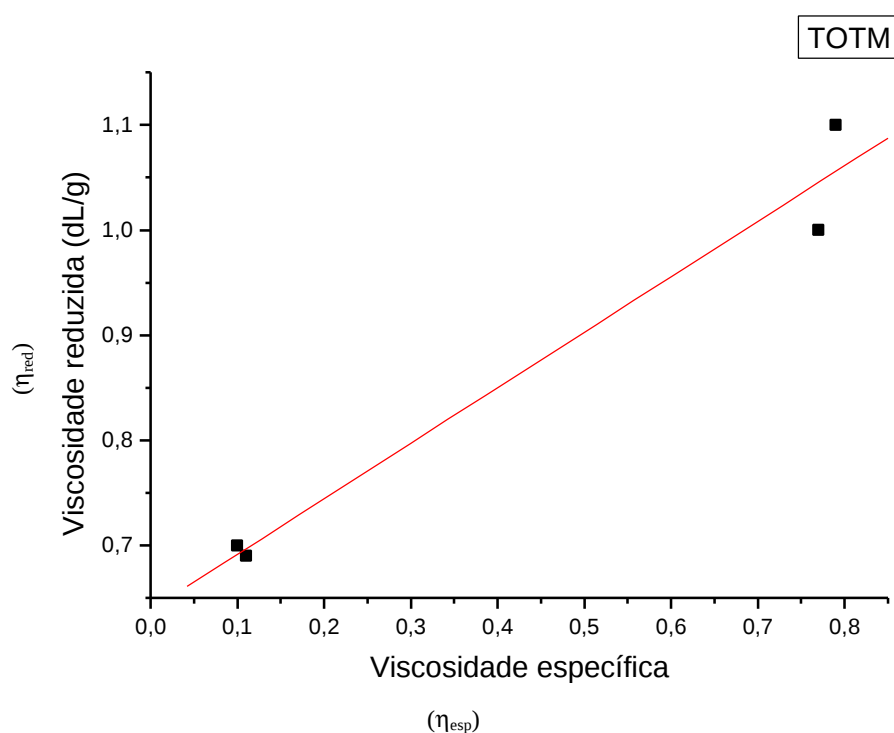


Figura 4.2- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75% / TOTM 25% em peso nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros para o sistema PVC/TOTM, determinados através da Figura 4.2, estão apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,6390$$

$$K_{SB}[\eta] = 0,5277$$

$$K_{SB} = 0,8259$$

$$r^2 = 0,9841$$

$$p = 0,0158 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.5- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/TOTM na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL/g)	$[\eta]$	M_v (g/mol)
0	62,17±0,02	1,1429	0,1429	0,7142	0,6390	54716
10	60,54±0,04	1,1130	0,1130	0,5648	0,5166	41452
25	60,47±0,03	1,1115	0,1115	0,5577	0,5107	40832
60	61,20±0,02	1,1250	0,1250	0,5666	0,5666	46765

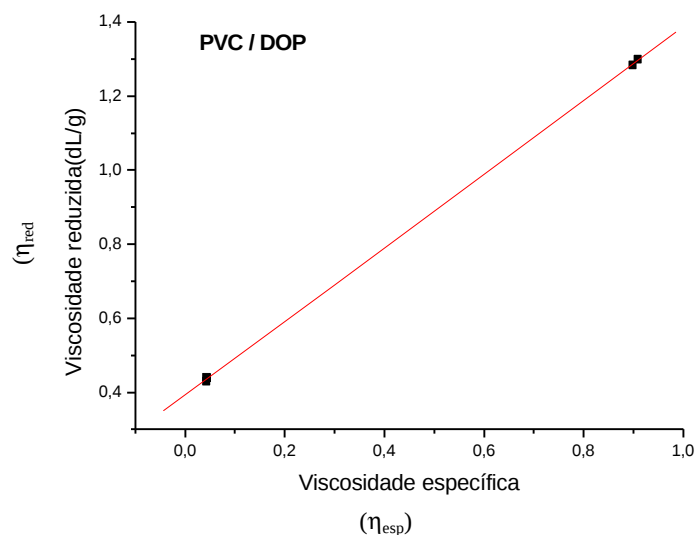


Figura 4.3- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75% / DOP 25% em peso na concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros para o sistema PVC/DOP, determinados através da Figura 4.3, estão apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,3917$$

$$[\eta] K_{SB} = 0,9954$$

$$K_{SB} = 2,5413$$

$$r^2 = 0,9999$$

$$p = 0,0001 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.6- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL/g)	$[\eta]$	M_v (g/mol)
0	59,72±0,003	1,0978	0,0978	0,4892	0,3917	28900
10	59,12 ±0,04	1,0868	0,0868	0,4338	0,3600	25400
25	57,07±0,02	1,0491	0,0491	0,2454	0,2200	13400
60	56,73 ±0,05	1,0428	0,0428	0,2141	0,1900	11500

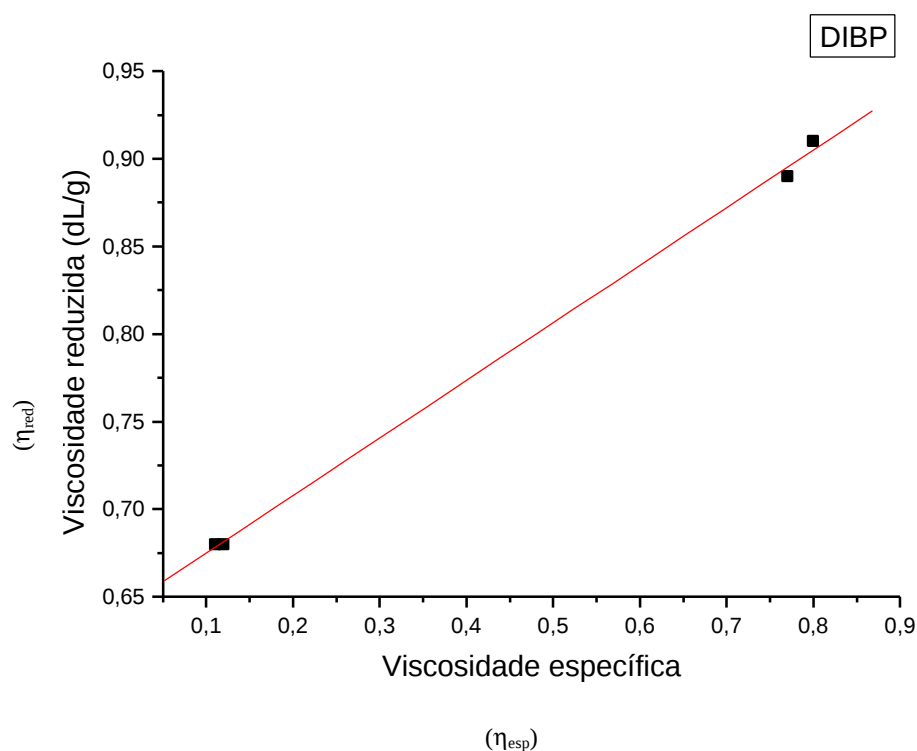


Figura 4.4- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o sistema PVC 75%/DIBP 25% em peso nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros para o sistema PVC/DIBP, determinados através da Figura 4.4, estão apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,6421$$

$$[\eta] K_{\text{SB}} = 0,3287$$

$$K_{\text{SB}} = 0,5119$$

$$r^2 = 0,9994$$

$$p = 0,0005 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.7- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de sistema PVC/DIBP na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL/g)	$[\eta]$	M_v (g/mol)
0	61,88±0,01	1,1375	0,1375	0,6873	0,6421	55065
10	63,99 ±0,02	1,1763	0,1763	0,8817	0,8087	74412
25	62,20 ±0,05	1,1433	0,1433	0,7168	0,6678	57963
60	63,39±0,06	1,1652	0,1652	0,8262	0,7618	68831

A viscosidade de cada sistema PVC/plastificante é uma propriedade física que descreve a resistência ao fluxo das soluções poliméricas diluídas. Desta forma, quando o PVC é associado ao plastificante ocorre alteração na natureza físico-química das soluções, visto que cada plastificante apresenta um comportamento característico com o polímero, devido as diferentes maneiras que esses aditivos interagem intermolecularmente com o PVC, como pode ser visto pelos resultados das análises viscosimétricas dos sistemas PVC/plastificantes (Figuras 4.1- 4.4).

O aumento da dose de radiação gama, de uma forma geral, provoca uma diminuição na viscosidade intrínseca desses sistemas poliméricos, caracterizando uma tendência na diminuição da massa molecular viscosimétrica média dos sistemas PVC/plastificantes, proveniente da cisão da cadeia do polímero (Tabelas 4.4-4.7).

4.2.2. Análise da viscosidade do sistema poli(cloreto de vinila)/DOP/ estabilizante

Para determinação da massa molecular viscosimétrica média dos filmes de PVC/DOP/tinuvin P, utilizou-se a constante de Schulz-Blaschke (K_{SB}) do sistema PVC/DOP, determinada anteriormente. As Tabelas 4.8 - 4.10 mostram os resultados dos tempos de efluxo, viscosidades e as massas molares viscosimétricas médias do sistema PVC/DOP/Tinuvin P em três diferentes concentrações do estabilizante para diferentes doses de radiação.

Tabela 4.8: Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP/Tinuvin P (0,5%) na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	64,54± 0,03	1,1865	0,1865	0,9322	0,6326	54000
10	62,18± 0,01	1,1431	0,1431	0,7153	0,5246	42300
25	62,38± 0,02	1,1466	0,1466	0,7330	0,5341	43300
60	61,52± 0,04	1,1309	0,1309	0,6545	0,4912	38800

Tabela 4.9- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP/Tinuvin P (1%) na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	65,25± 0,04	1,1995	0,1995	0,9975	0,6619	57300
10	68,16± 0,03	1,2529	0,2529	1,2647	0,7699	69800
25	62,16± 0,02	1,1427	0,1427	0,7136	0,5237	42200
60	61,43± 0,02	1,1291	0,1291	0,6457	0,4862	38300

Tabela 4.10- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/DOP/Tinuvin P (1,5%) na concentração de 0,2 g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	64,89± 0,01	1,1927	0,1927	0,9637	0,6469	55600
10	68,21± 0,02	1,2538	0,2256	1,2694	0,7716	70000
25	61,39± 0,03	1,1284	0,1284	0,6424	0,4843	38100
60	61,28± 0,01	1,1264	0,1264	0,6321	0,4784	37500

Os resultados obtidos com o sistema PVC/DOP/tinuvin P mostram que as massas moleculares viscosimétricas média tem seu valores alterados quando os filmes são expostos a radiação gama. Observa-se que na dose de 10kGy ocorre o aumento da massa molecular viscosimétrica média, caracterizando o interligamento entre as macromoléculas. Mas, quando os filmes são expostos às doses mais altas (25 e 60 kGy) o processo de cisão é predominante, o que é caracterizado pela diminuição das massas moleculares viscosimétricas médias dos sistemas poliméricos.

4.2.3. Número de Cisão por Cadeia (α) do Sistema PVC/aditivo

A degradação pelo número de cisão por cadeia, α , para cada sistema PVC aditivado (Anexos 1 e 2) foram analisados de forma conjunta pela Análise dos Componentes Principais (ACP).

4.3. Ensaios Mecânicos e Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

Da mesma forma que a degradação por cisão de cadeia, os resultados dos ensaios mecânicos (resistência à tração e percentual de alongamento na ruptura), e da espectroscopia do ultravioleta visível para o sistema PVC/aditivo foram analisados de forma conjunta pela ACP (Anexos 1 e 2).

4.4. Análise dos Componentes Principais

Os valores das análises viscosimétricas, ensaios mecânicos, espectroscopia no ultravioleta-visível dos filmes de PVC /plastificantes e PVC/DOP/tinuvin P, antes e após a radiação gama (Anexos 1 e 2) foram avaliados através da Análise de Componentes Principais-ACP. Essa análise nos fornece informações dos valores médios, desvios e correlações dos parâmetros analisados. Para isto, foram construídas duas matrizes de dados representando as 64 diferentes amostras no espaço de 5 dimensões definido pelos parâmetros analisados: Resistência à Tração na ruptura (TS), Percentual de alongamento (%L), número de cisões por cadeia (α), Massa molecular viscosimétrica média (M_v) e absorvância em 400nm no espectro de ultravioleta-visível (UV). Antes das análises propriamente ditas, os valores dos parâmetros foram autoescalados, isto é, transformados de modo a ficarem com média zero e variância unitária (NETO & MOITA, 1997).

Na primeira ACP realizada com os filmes de PVC/plastificante, as duas primeiras componentes, CP1 e CP2, explicam cerca de dois terços da informação original (46 e 23%, respectivamente), e são definidas pelas seguintes combinações lineares dos valores autoescalados:

$$CP1 = 0,49TS + 0,59\%L + 0,34M_v - 0,14\alpha - 0,53UV \quad \text{Equação 4.3}$$

$$CP2 = 0,07TS + 0,28\%L - 0,40 + 0,84\alpha - 0,23UV \quad \text{Equação 4.4}$$

Os coeficientes nesta expressão são chamados de pesos. Sua extensão reflete a importância do parâmetro correspondente na definição da componente principal.

A análise da Equação 4.3 mostra que o parâmetro mais importante na definição da CP1 é o percentual de alongamento dos filmes na ruptura (%L), com peso 0,59, seguido pela absorção a 400nm no espectro do ultravioleta-visível, com peso -0,53. Em seguida, temos a resistência à tração na ruptura dos filmes (0,49) e massa molecular viscosimétrica média (0,34). O menor peso é atribuído ao número de cisão na cadeia polimérica, α (-0,14). O fato destas variáveis estarem representadas na mesma componente principal mostra uma correlação positiva significativa entre a resistência à tração, percentual de alongamento e massa molecular viscosimétrica média, e uma correlação negativa para o número de cisão por cadeia no polímero e o espectro de ultravioleta-visível.

Na segunda componente principal (CP2) são explicados 23% da informação original. A análise dos pesos revela que a CP2 é determinada principalmente pela variável α (0,84).

A Figura 4.5 é uma representação gráfica dos pesos em CP1 e CP2 para os filmes de PVC/plastificante. Quando a informação contida nas componentes principais é projetada no espaço definido pelas amostras, obtemos os respectivos escores (Figura 4.6), cuja interpretação deve ser feita simultaneamente com a interpretação dos pesos. Assim, os filmes

localizados à direita no gráfico de escores (Figura 4.6) apresentaram maiores valores do %L, M_v e TS, pois, essas variáveis estão localizadas, também, à direita no gráfico dos pesos (Figura 4.5). Por outro lado, quanto mais os filmes estiverem posicionados para cima no gráfico de escores (Figura 4.6), maiores são os seus valores de α , e portanto esses filmes sofreram maior degradação (Figura 4.5).

A exposição do PVC à radiação gama pode favorecer uma série de reações químicas que promovem a degradação no polímero (HEGAZY *et al.*, 1981; CLOUGH & GILLEN, 1983; ZAHRAN *et al.*, 1985; ICHIKAWA *et al.*, 2002). Dentre as reações envolvidas podemos destacar: 1) presença de duplas ligações que são formadas pela perda do HCl da estrutura química do PVC, resultando no amarelamento de polímero; 2) cisão da cadeia que provoca a diminuição da massa molecular do polímero e o aumento da solubilidade; 3) reticulação da cadeia que promove o aumento da massa molecular e rigidez no polímero. A ACP para esse sistema PVC /plastificante mostra que o PVC/DOP foi o que apresentou maior degradação por cisão da cadeia, especialmente nas dosagens de 25 kGy (dose de esterilização) e 60 kGy. A única propriedade que se manteve praticamente inalterada para esse sistema, quando submetido às diferentes doses de radiação, foi a baixa absorção à 400nm no espectro de UV, revelando que esses filmes poliméricos apresentaram um discreto amarelamento. Já os demais sistemas PVC/DIBP, PVC/TOTM e PVC/Viernol quase não sofreram degradação por cisão na cadeia, mas, são filmes que apresentam altos valores de UV em função da dose de radiação. Esses aumentos da absorção à 400nm, no espectro de ultravioleta-visível, revela a formação de duplas ligações, ocasionado pelo processo degradativo “zippping-off, responsável pelo gradual amarelamento do filme com o aumento da dose de radiação (BASTOS DE ALMEIDA, 1991; KARIMOV *et al.*, 1996; GÖKÇEL *et al.*, 1999).

As propriedades mecânicas, resistência à tração e o percentual de alongamento dos filmes de PVC/plastificante, em geral, tendem a diminuir seus valores em função da dose de radiação (Figuras 4.6 e 4.7).

As propriedades mecânicas determinam as respostas dos materiais às influências mecânicas externas, e são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem a fraturas. Desta forma, a exposição dos sistemas PVC/plastificantes à radiação gama pode ter favorecido mudanças físicas e químicas em sua estrutura, e essas mudanças causaram alterações em suas propriedades mecânicas. A diminuição da resistência à tração e o percentual de alongamento dos filmes de PVC/plastificante é proveniente da queda dos valores da massa molecular viscosimétrica média em função da dose de radiação.

Uma outra análise dos componentes principais foi feita para o sistema PVC/DOP/tinuvin P para verificar o efeito do estabilizante tinuvin P ao sistema PVC/DOP.

Nesta análise está contida 63% da informação original na primeira componente principal e 23% na segunda componente principal e são definidas pelas seguintes combinações lineares dos valores autoescalados:

$$CP1 = 0,47TS + 0,42\%L + 0,50M_v - 0,54\alpha + 0,24UV \quad \text{Equação 4.5}$$

$$CP2 = -0,39TS - 0,21\%L + 0,31M_v + 0,15\alpha + 0,83UV \quad \text{Equação 4.6}$$

O parâmetro mais importante na definição de CP1 é o número de cisões por cadeia (α) com peso -0,54, seguido da massa molecular viscosimétrica média (M_v), com peso 0,50, resistência a tração (TS), com peso 0,47 e percentual de alongamento (%L), com peso 0,42. Enquanto o parâmetro mais importante na definição de CP2 é a absorção à 400nm, com peso 0,83.

A Figura 4.7 é uma representação gráfica dos pesos nas duas primeiras componentes principais para o sistema PVC/DOP/tinuvin P . O gráfico de escores (Figura 4.8) mostra que os filmes que estiverem localizados à direita apresentaram maiores valores de %L, TS, e M_v . Já os filmes que se posicionarem para a esquerda no gráfico de escores apresentaram maiores α .

Observa-se que os filmes aditivados com o estabilizante apresentaram uma diminuição na degradação por cisão de cadeia, especialmente na dosagem de 25 e 60 kGy. A adição do estabilizante ao sistema PVC/DOP provocou um aumento no TS e %L conferindo um melhoramento nas propriedades mecânicas para esse sistema nas dosagens de 25 e 60 kGy. Mas, pode ser detectado um aumento na absorção no comprimento de onda à 400nm, especialmente para os sistemas que apresentam maiores percentuais do estabilizante.

Apesar do sistema PVC/DOP apresentar maior número de cisão por cadeia como foi observado (Figura 4.5 e 4.6), a associação do estabilizante, Tinuvin P, não só impediu esse tipo de degradação como minimizou a queda das propriedades mecânicas do sistema em função da dose de radiação.

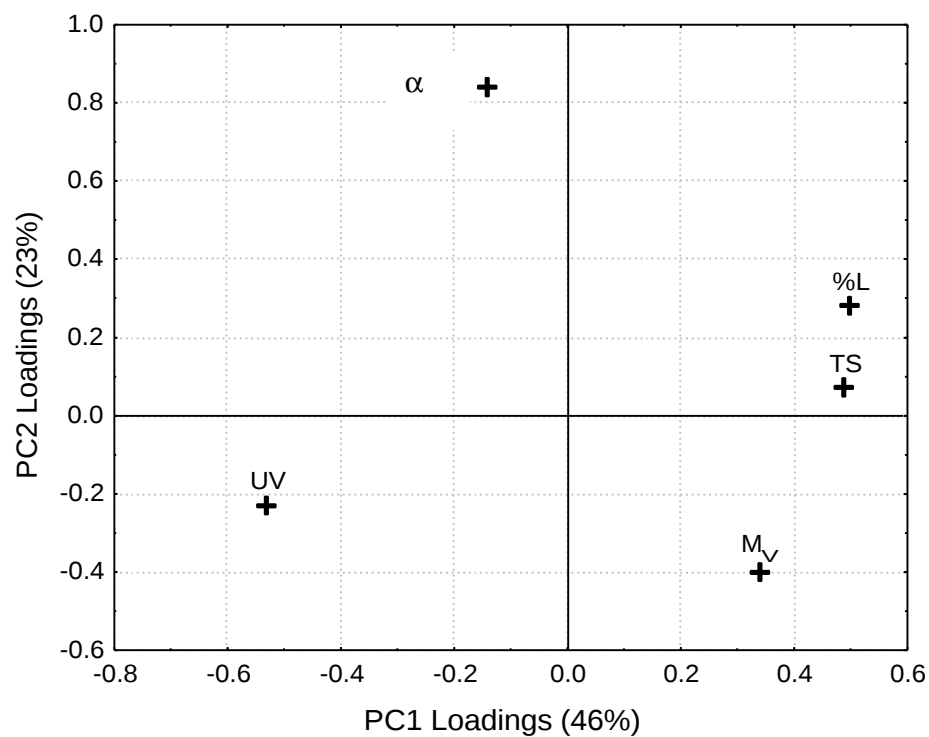


Figura 4.5- Peso (“Loadings”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais para a ACP das amostras de PVC plastificadas. **TS** = Resistência à tração na ruptura; **M_v** = massa molecular viscosimétrica média; **a** = número de cisão por cadeia; **%L** = percentual de alongamento; **UV** = absorção à 400nm no UV-visível.

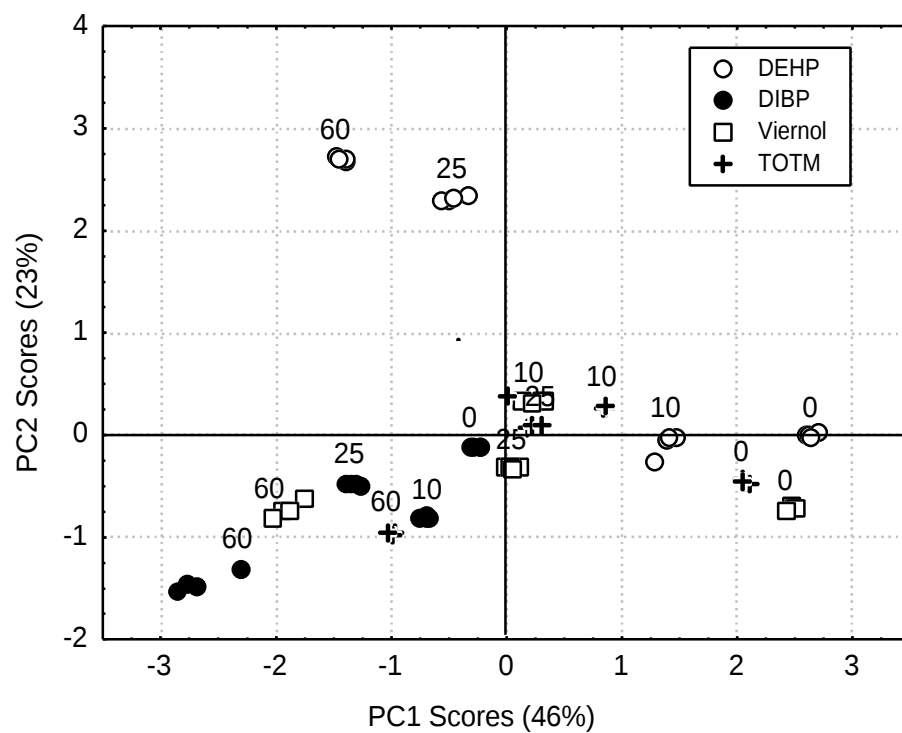


Figura 4.6– Escores (“Scores”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais para a ACP das amostras de PVC plastificadas. **TS** = Resistência à tração na ruptura; **M_v** = massa molecular viscosimétrica média; **a** = número de cisão por cadeia; **%L** = percentual de alongamento; **UV** = absorção à 400nm no UV-visível.

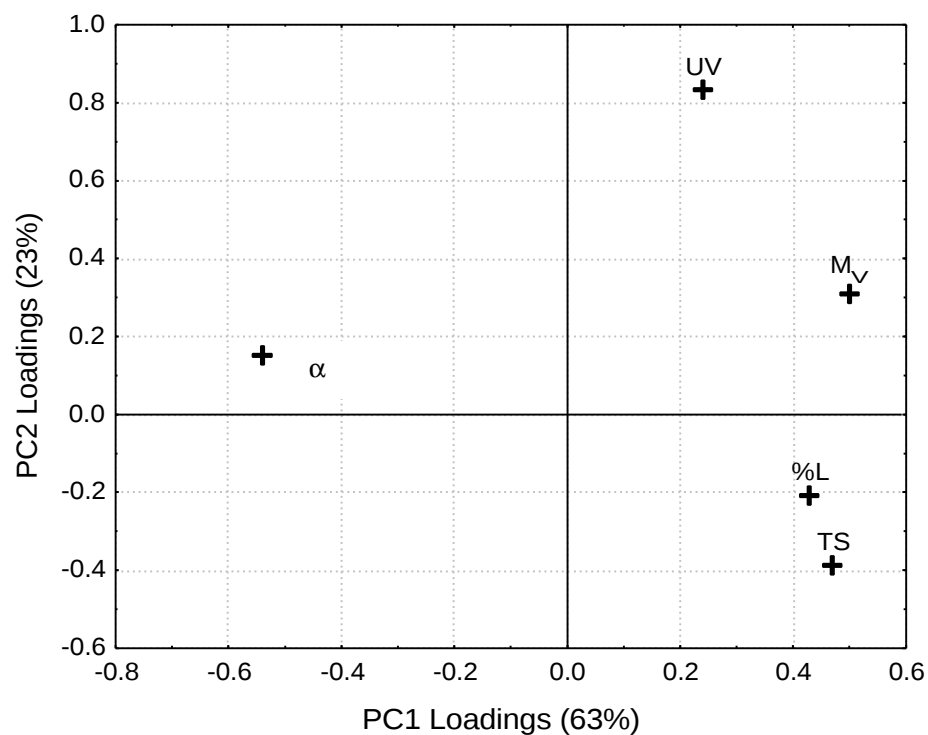


Figura 4.7 - Peso (“Loadings”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais para a ACP das amostras de PVC/DOP/Tinuvin P. **TS** = Resistência à tração na ruptura; **M_v** = massa molecular viscosimétrica média; **a** = número de cisão por cadeia; **%L** = percentual de alongamento; **UV** = absorção à 400nm no UV-vísivel

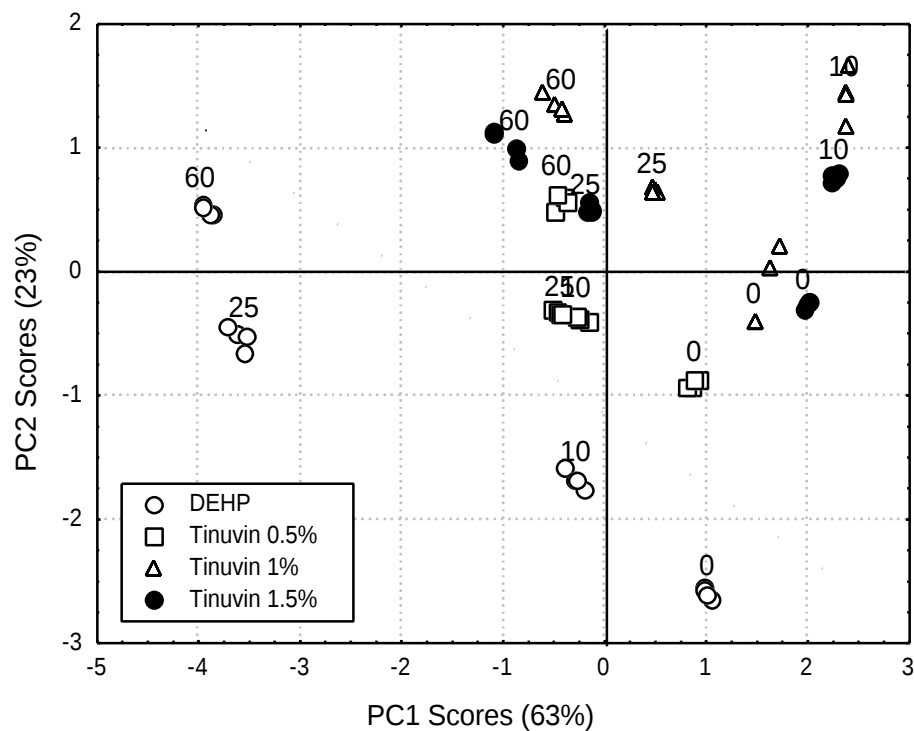


Figura 4.8- Escore (“Score”) das variáveis nas duas primeiras componentes principais, para a ACP das amostras de PVC/DOP/Tinuvin P. **TS** = Resistência à tração na ruptura; **M_v** = massa molecular viscosimétrica média; **a** = número de cisão por cadeia; **%L** = percentual de alongamento; **UV** = absorção à 400nm no UV-visível.

4.5. Grau de degradação (G) e Proteção

O grau de degradação, bem como a proteção do sistema PVC/DOP por parte do estabilizante tinuvin P foram obtidos através da Equação 4.7. Esta equação, inicialmente empregada para o poli(metacrilato de metila)-PMMA (ARAÚJO & GUEDES, 1993), foi adaptada para o PVC, tornando possível obter, por regressão linear, os valores dos coeficientes angulares das retas $10^6/M_v \times$ Dose de radiação (D), determinadas a partir dos valores de massa molecular viscosimétrica dos sistemas PVC/aditivo(s) (Anexo 2).

$$\frac{10^6}{M_{vi}} = \frac{10^6}{M_v} + \frac{0,104}{\{\Gamma(a+2)\}^{1/a}} GD \quad \text{Equação 4.7,}$$

onde M_v e M_{vi} são a massa molecular viscosimétrica do polímero não irradiado e irradiado, respectivamente, G é o parâmetro que mede o número de cisão da cadeia por 100eV, e é obtido pela declividade da reta, nesta relação linear, e Γ é a função gama (ARAÚJO *et al.*, 1998).

A obtenção do valor do segundo termo da equação 4.7 foi determinado utilizando a seguinte expressão:

$$\Gamma(a+2) = \Gamma(n+1) = n \Gamma(n) \quad \text{Equação 4.8}$$

Fazendo $n = a + 1$,

$$\Gamma[(a+1)+1] = n \Gamma(n) \quad \text{para } a = 0,77 \quad \text{Equação 4.9}$$

logo:

$$\Gamma(1,77+1) = 1,77 \Gamma(1,77)$$

Para $n = 1,77$ o valor de $\Gamma(n)$ é 0,92, assim,

$$0,104/[\Gamma(a+2)]^{1/a} = 0,104/(1,64)^{1/0,77} = 0,055$$

e a Equação 4.7, para o PVC pode ser expressa por:

$$10^6/M_{vi} = 10^6/M_v + 0,055G \times D \quad \text{Equação 4.10}$$

O fator de proteção (P), que representa a redução do número de cisões promovida pelo aditivo, pode ser determinado pela seguinte expressão (ARAÚJO & GUEDES, 1993):

$$P = (G_c - G_a) / G_c, \quad \text{Equação 4.11}$$

Onde, G_c e G_a são respectivamente os valores do grau de degradação dos filmes PVC/DOP sem estabilizante (controle) e com estabilizante (AQUINO, 2000).

A Tabela 4.11 mostra os valores de G e do percentual da proteção (P%) do tinuvin P nas doses analisadas (0, 10, 25 e 60 kGy), bem como os valores de G para o PVC sem estabilizante.

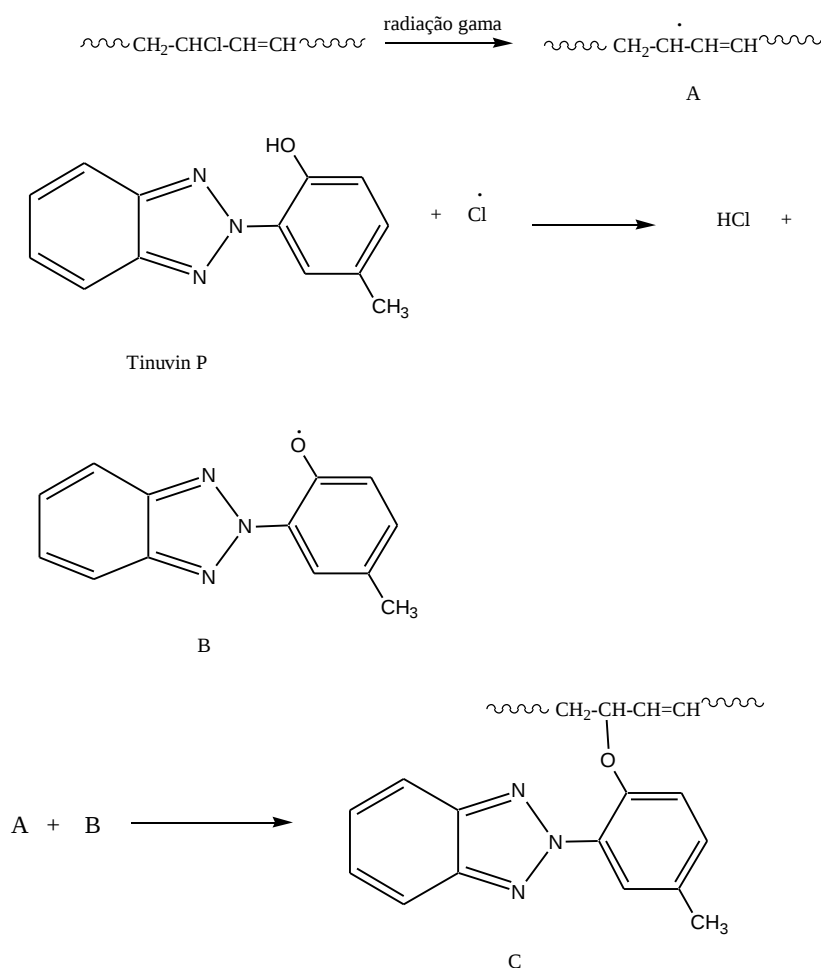
Analisando a Tabela 4.11, observa-se que a concentração de 0,5% de estabilizante confere a melhor proteção ao sistema PVC/DOP por parte desse aditivo, cujo coeficiente de proteção é de 89,8%.

Tabela 4.11- Valores de G e da proteção (P %) conferida ao PVC/DOP pelo aditivo Tinuvin P.

Tinuvin P (%)	Declividade (b)	R ²	G	P(%)
0,5	0,0018	0,90	0,033	89,8
1,0	0,0033	0,90	0,060	80,7
1,5	0,0034	0,80	0,062	80,1
0 ^(*)	0,0173	0,88	0,312	-
(*) controle				

Os filmes de PVC/DOP/tinuvin P após irradiados foram submetidos à extração contínua em clorofórmio. Após evaporação do extrato foi verificado por cromatografia comparativa de camada fina uma única mancha que correspondia ao DOP. Este resultado foi

confirmado pelo infravermelho. Desta forma, acredita-se que o estabilizante esteja ligado na cadeia do polímero evitando a cisão da macromolécula. A possibilidade na atuação do estabilizante parece seguir o mecanismo abaixo:



Esquema 4.1

Karimov *et al.* (1996) e Mohamed & Al-alfaleq (1999) ao avaliarem a estabilidade de sistema de PVC plastificados com ésteres utilizando estabilizantes orgânicos, contendo em sua estrutura o átomo de nitrogênio, observaram que o aditivo estabilizante protegia o polímero, e essa proteção também foi atribuída a ligação do estabilizante ao PVC.

4.6. Espectroscopia no Infravermelho do PVC

As modificações na estrutura química do polímero com a formação de grupos funcionais específicos podem ser qualificadas e quantificadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

O espectro de infravermelho do PVC apresenta algumas bandas características que podem ser visualizadas na Figura 4.9. As bandas mais importantes estão na região de 600-700 cm^{-1} , correspondente aos estiramentos vibracionais C-Cl. Essas bandas são de origens complexas e dependem da estrutura conformacional do polímero e da posição espacial dos átomos próximos as ligações C-Cl. As outras bandas do espectro, correspondem as diferentes vibrações C-C e C-H (BELTRÁN *et al.*, 1997a). A Tabela 4.12 mostra as principais bandas do PVC.

Tabela 4.12- Principais bandas do PVC no espectro do infravermelho (BELTRÁN *et al.*, 1997b; BELTRÁN *et al.*, 1997c)

Número de onda (cm^{-1})	Bandas
2970	Estiramento C-H do CHCl
2912	Estiramento C-H do CH_2
1435 e 1427	Deformação CH_2
1331 e 1255	Deformação C-H do CHCl
1099	Estiramento C-C
966	Rotação CH_2
692,637 e 616	Estiramento C-Cl

Podemos observar as principais alterações na estrutura do PVC, quando esse polímero é exposto à radiação gama (Figura 4.10).

i) Bandas entre $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$

Essas bandas no espectro correspondem à absorção de energia devido ao estiramento C-H de origens diferentes.

ii) Bandas entre $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

Nessa região temos bandas de diferentes origens. As bandas entre $1800\text{-}1650$ são devido ao estiramento de grupos C=O; $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ correspondem às ligações C=C e $1330\text{-}1255\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento C-H do grupo ClC-H (Figura 4.10).

De acordo com (BELTRÁN *et al.*, 1997b; BELTRÁN *et al.*, 1997c) uma pequena banda em 1700 cm^{-1} é observada em espectro de resina de PVC comercial. Esta banda é originada pela presença de estrutura oxigenada (C=O) introduzida na cadeia do polímero durante o processo de polimerização ou durante a remoção de monômeros residuais, ou por resíduo de iniciadores da reação.

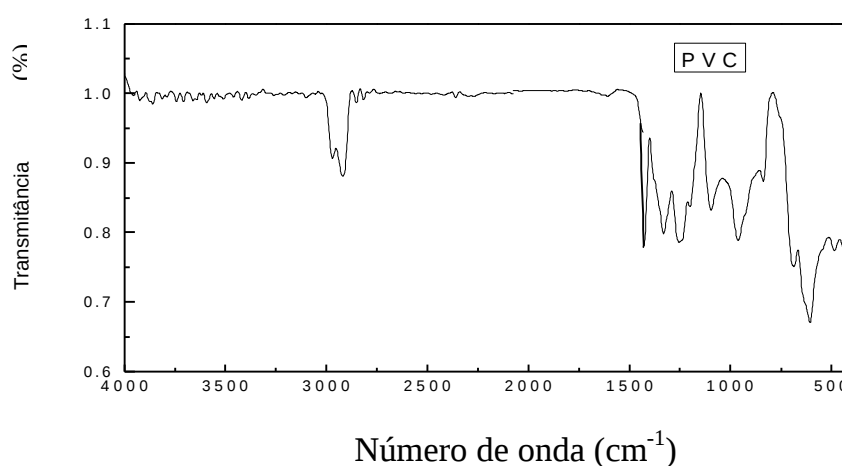


Figura 4.9- Espectro de infravermelho do PVC

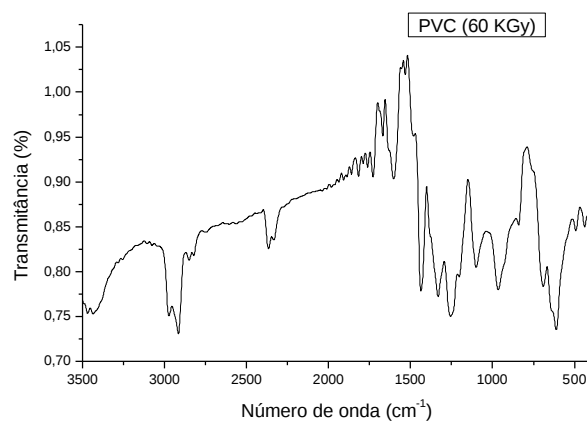


Figura 4.10 - Espectro de Infravermelho do filme de PVC puro e irradiado na dose de 60 kGy.

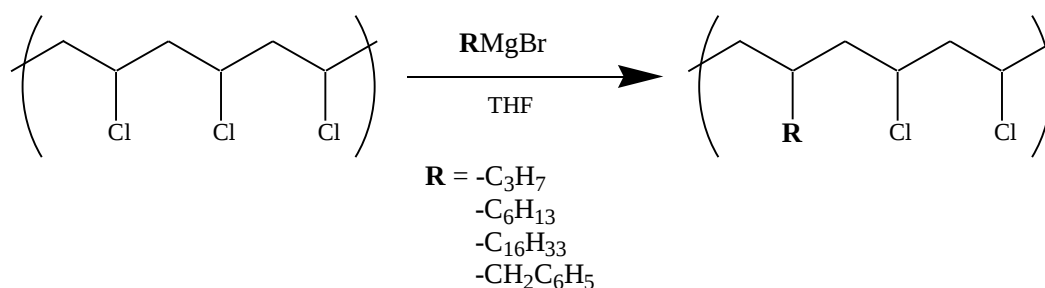
4.7 PVC Quimicamente Modificado

Modificações químicas foram feitas no PVC com o objetivo de se obter um polímero mais flexível e mais estável à degradação, e também para se avaliar a reatividade do polímero frente às metodologias de síntese utilizadas. Para se obter os polímeros modificados foram feitas reações do PVC com reagentes organometálicos, de magnésio e lítio, em meio orgânico anidro, e reações em meio aquoso de acordo com metodologia de Barbier. Os polímeros obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética de prótons e análise térmica para determinação de suas temperaturas de transição vítrea. Filmes dos derivados de PVC obtidos foram preparados e submetidos à

radiação gama. O efeito da radiação na massa molecular viscosimétrica média dos polímeros foi então avaliado.

4.7.1. Modificação do PVC com reagentes de Grignard

Reações do PVC com reagentes de Grignard foram realizadas obtendo-se derivados de PVC substituídos com grupos propila, hexila, hexadecila e benzila, respectivamente. As reações podem ser representadas pelo Esquema 4.2 a seguir:



Esquema 4.2

Em poucos casos reações de eliminação com a formação de duplas ligações foram observadas. O produto das reações foi principalmente o desejado, isto é, substituição do cloreto pelos grupos alquila ou benzila. Análises de espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de prótons evidenciaram a obtenção do produto desejado, conforme discutindo a seguir.

O espectro de RMN ^1H do PVC representado na Figura 4.11 consiste em um dubleto em 2,2 ppm proveniente dos prótons dos grupos $-\text{CH}_2-$, e um tripleto em 4,5 ppm devido aos prótons dos grupos $-\text{CClH}-$. A diferença no deslocamento químico dos diferentes prótons da cadeia se deve aos diferentes ambientes elétricos em suas vizinhanças. O hidrogênio metínico sofre a influência do átomo de cloro que atua diminuindo a densidade eletrônica em torno do

próton, assim o seu sinal aparece em frequência mais alta. Os sinais em 1,7 e 3,6 ppm se devem ao THF utilizado como solvente. O sinal em 2,5 ppm indica a presença de água na amostra.

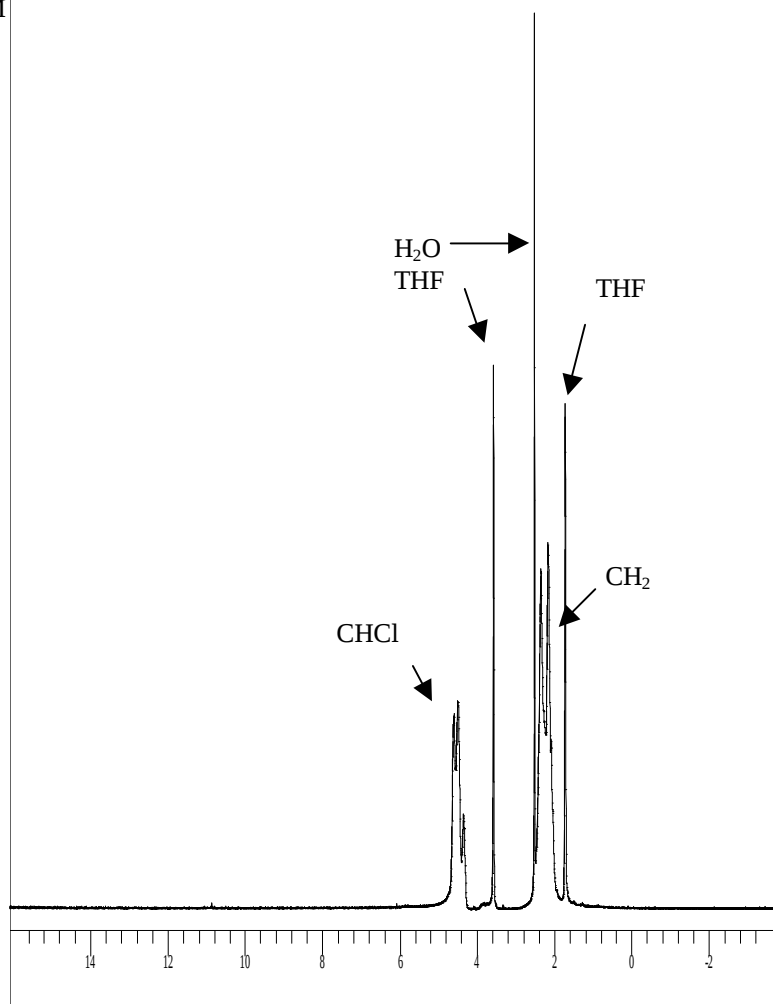


Figura 4.11- Espectro de RMN ^1H do PVC

O PVC substituído com grupos propila apresenta o espectro de RMN ^1H representado na Figura 4.12. Além dos sinais em 2,2 e 4,5 ppm descritos no parágrafo anterior, aparecem novos sinais do grupo propila substituinte da cadeia polimérica. Assim sendo, os sinais em 6,9 e 5,9 são observados e podem ser atribuídos a presença dos prótons vinílicos e a proporção desses prótons são de 0,01:1 de hidrogênio metínico (CHCl). Um sinal em 0,9 ppm caracterizando a presença da metila, bem como o aparecimento do sinal em 1,3 mostra a presença dos prótons metilênicos. Um sinal em 1,4 ppm pode ser devido a impureza proveniente do óleo utilizado no sistema de vácuo que possivelmente foi arrastado para o meio reacional.

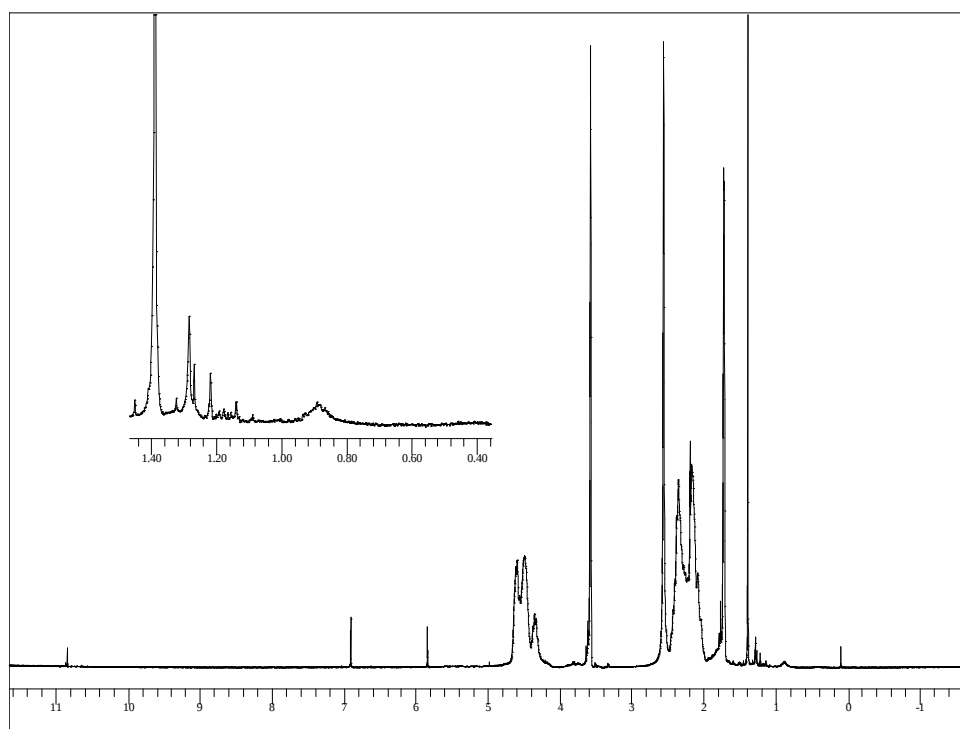


Figura 4.12- Espectro de RMN ^1H do PVC- C_3H_7 .

A substituição do PVC com o grupo hexila mostra os sinais adicionais com relação ao espectro de PVC não modificado. O sinal principal que podemos observar é um tripleto em 0,9 ppm caracterizando a presença da metila, além dos sinais que se assemelham com os encontrados no espectro do PVC substituído pelo grupo propila (Figura 4.13).

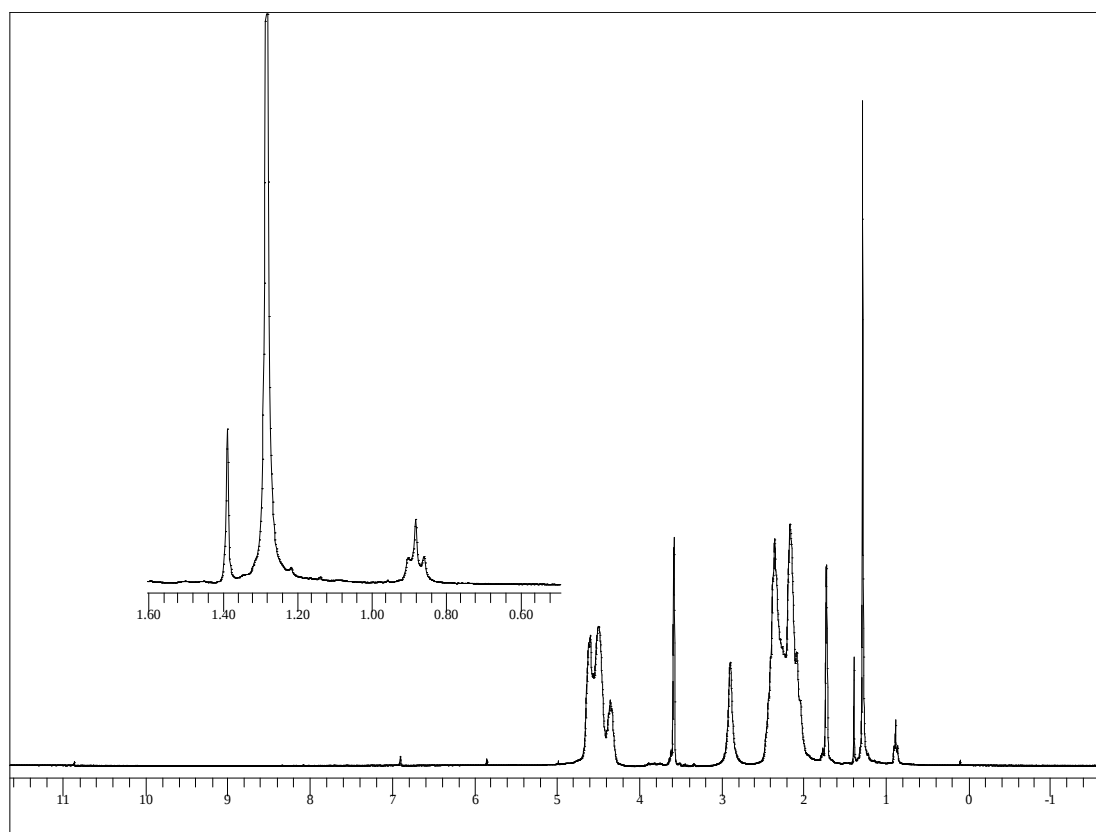


Figura 4.13- Espectro de RMN ^1H do PVC- C_6H_{13}

O espectro de RMN ^1H do PVC substituído com o grupo hexadecila apresentou sinais e deslocamentos químicos similares ao do PVC modificado com o hexila (Figura 4.14).

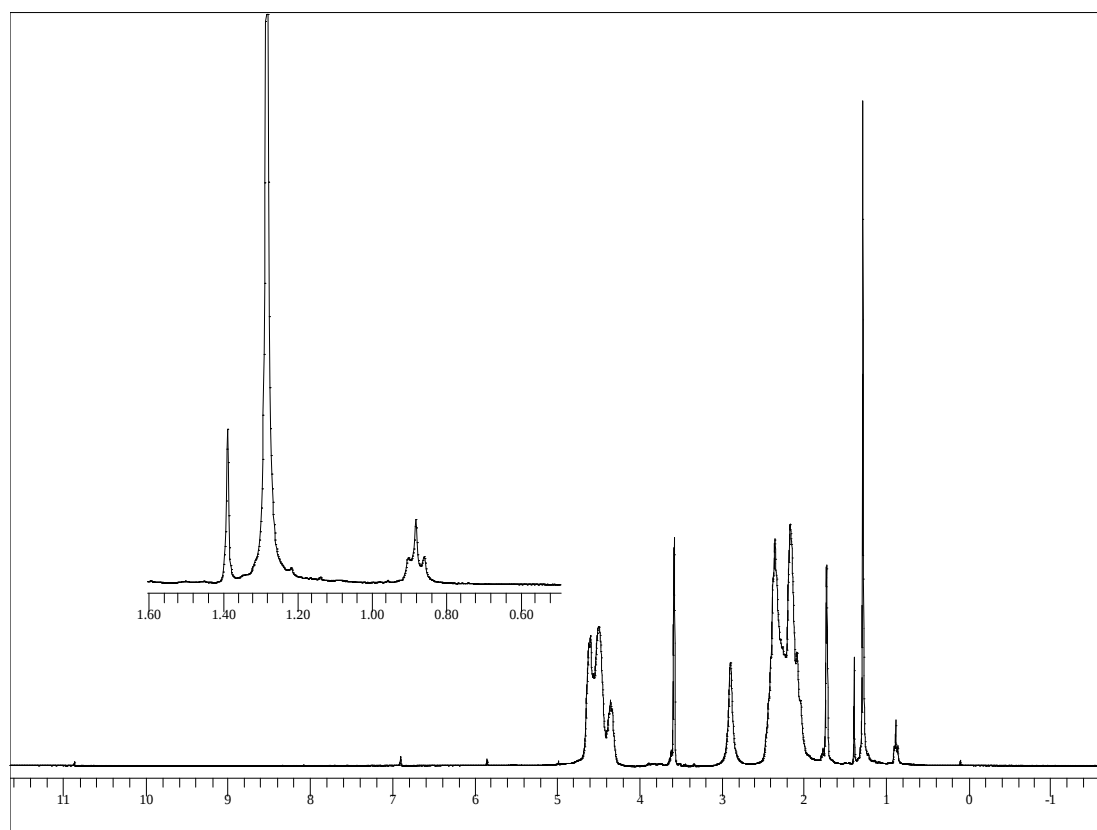


Figura 4.14- Espectro de RMN ^1H do PVC- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$.

A substituição com o grupo benzila apresenta o aparecimento dos prótons benzílicos em 7,1 ppm, além dos sinais referentes ao do PVC , solvente e do próton do CH_2 da benzila (2,9ppm). A relação em área de próton encontrada foi de 0,020 do grupo benzil para 1,00 do grupo CHCl do polímero (Figura 4.15).

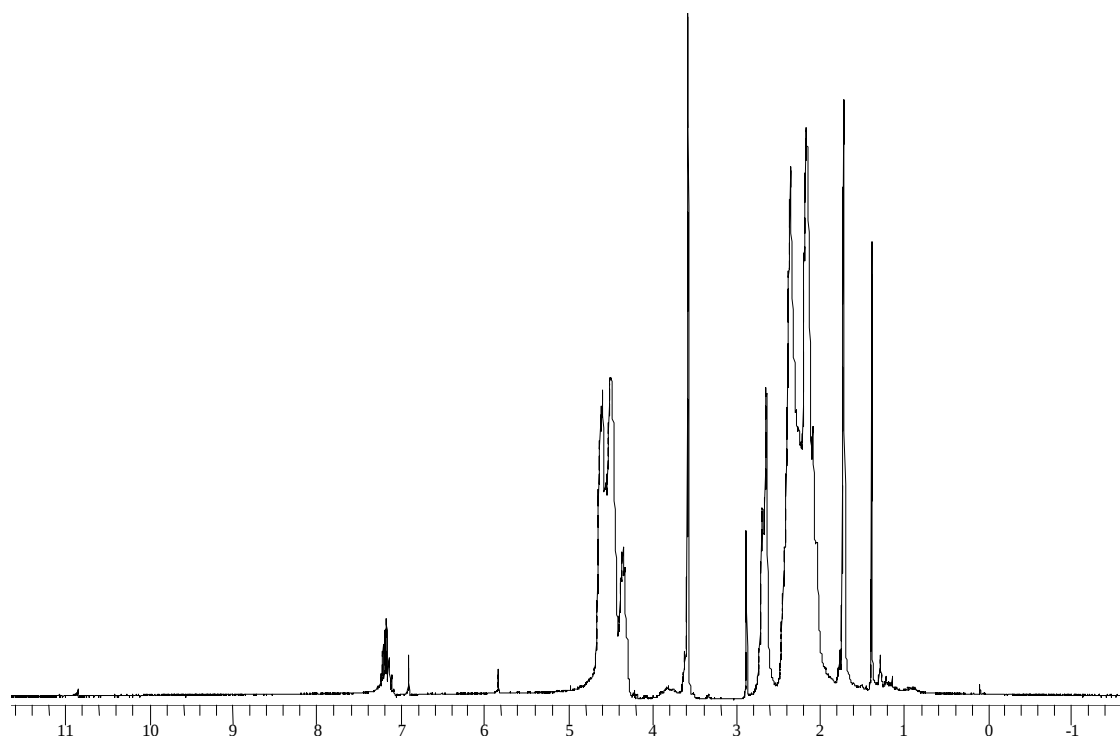


Figura 4.15- Espectro de RMN ^1H do PVC- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

A caracterização no infravermelho da modificação química do PVC pelas reações de Grignard é de difícil visualização, pois existe superposição das bandas vibracionais dos grupos, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ e $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ com as bandas vibracionais do PVC. Contudo, o PVC modificado foi analisado pelo espectro de infravermelho e foi encontrada uma banda adicional em 1380cm^{-1} . Essa banda é atribuída a deformação simétrica da ligação C-H do grupo metila proveniente dos grupos alquilas na cadeia do polímero (Figura 4.16). O PVC modificado com o grupo benzil apresentou uma banda em 3026cm^{-1} que é atribuída à ligação C-H do anel (Figura 4.17), e uma banda em 1603cm^{-1} devido às vibrações de deformação

axial C=C conjugada do anel (Figura 4.18) quando comparado ao espectro do PVC (Figura 4.9), já mostrado anteriormente.

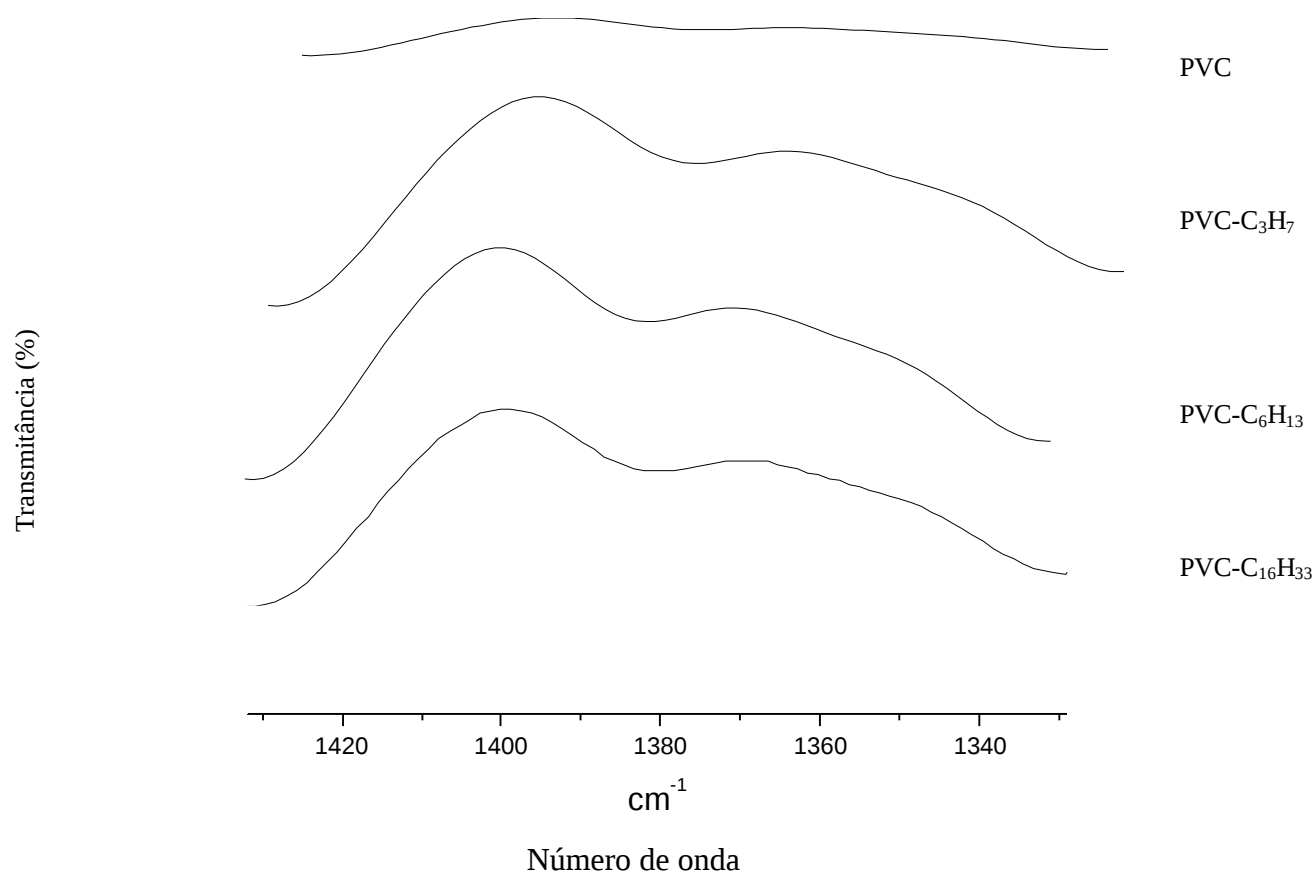


Figura 4. 16 - Espectros de Infravermelho do PVC modificado com os grupos -C₃H₇, -C₆H₁₃, -C₁₆H₃₃ no intervalo de 1430-1329 cm⁻¹.



Figura 4.17 - Espectro de Infravermelho do PVC modificado com o grupo $\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, na região de $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$

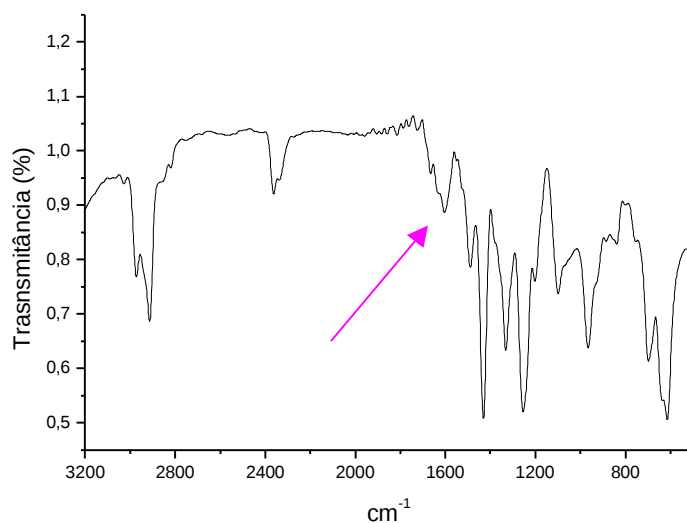
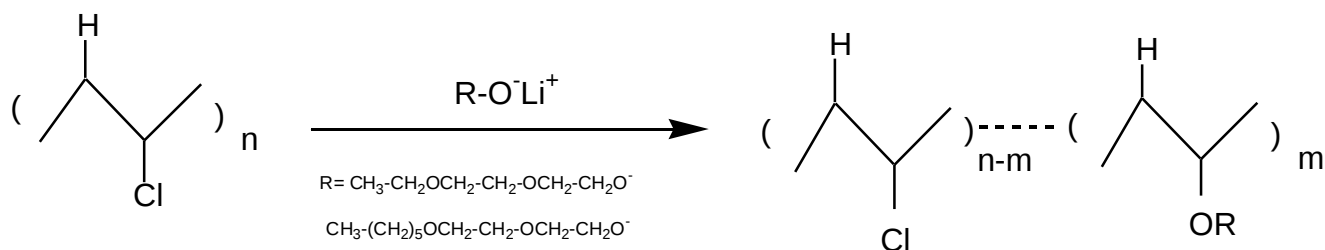


Figura 4.18 - Espectro de Infravermelho do PVC modificado com o grupo $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

4.7.2. Modificação química no PVC com mono éteres de dietileno glicol

Reações do PVC com mono éteres de dietileno glicol foram realizadas obtendo-se o PVC quimicamente modificado com a introdução desses grupos em sua cadeia. A reação pode ser representada pelo esquema abaixo:



Esquema 4.3

Os anexos 3 e 4 mostram as estimativas dos espectros de RMN ^1H do di(etilenoglicol) hexil éter (DEGHE) e do di(etilenoglicol) etil éter (DEGEE), os quais apresentam sinais cujos deslocamentos químicos encontram-se entre 3-4ppm (CH_2) e entre 1-2 ppm (CH_3) (CS

CHEMDRAW Ultra). Os espectros de RMN ^1H do PVC modificado mostram os sinais adicionais a 1,3ppm e a 3,2ppm com relação aos sinais do PVC (Figura 4.19 e 4.20), revelando a presença dos mono éteres de dietileno glicol na estrutura do polímero.

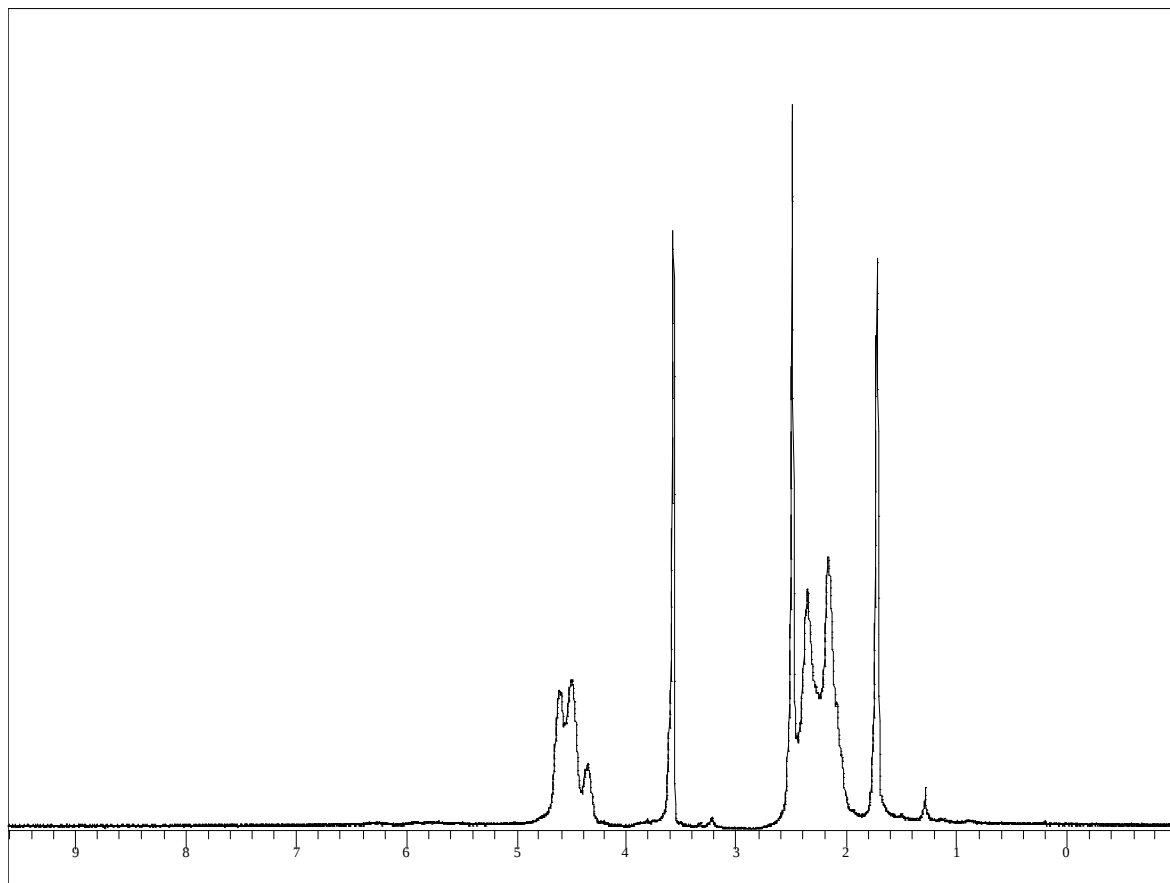


Figura 4.19- Espectro de RMN ^1H PVC -DEGEE

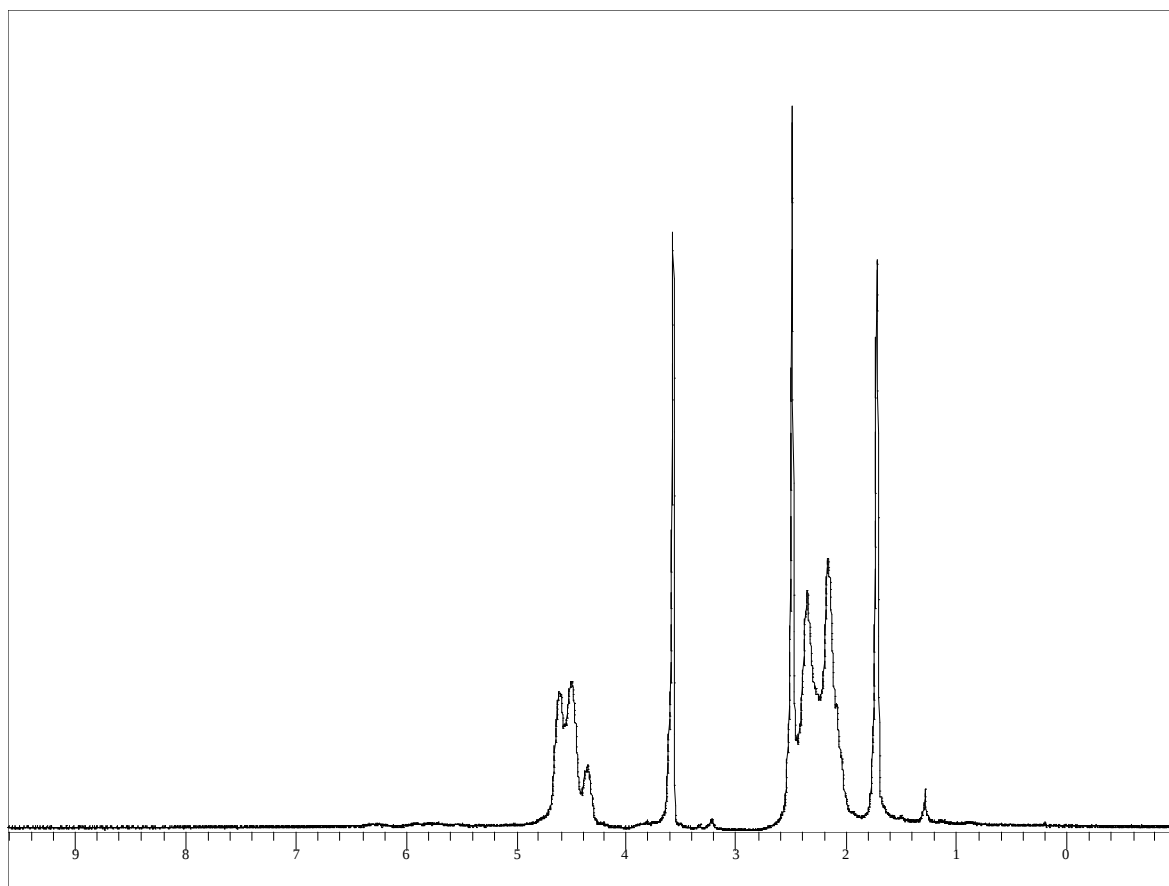


Figura 4.20- Espectro de RMN ^1H PVC -DEGHE

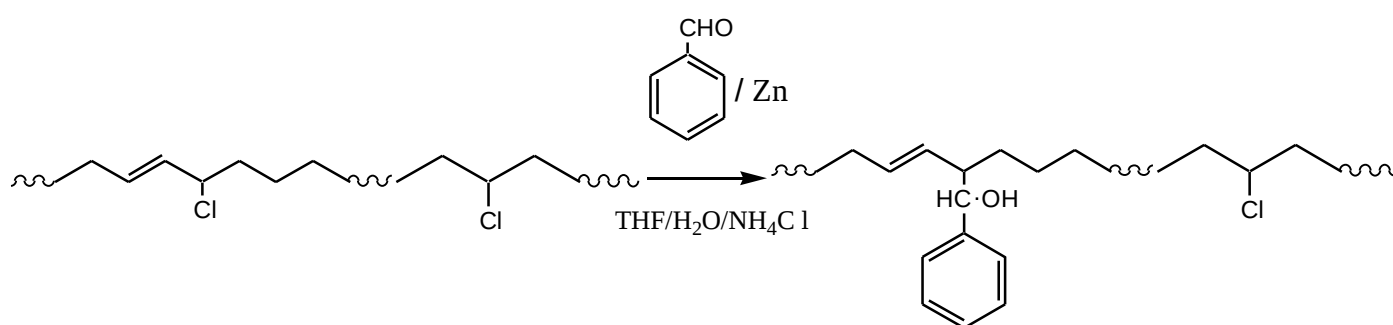
Uma caracterização mais detalhada do PVC modificado com o di(etilenoglicol) hexil éter (DEGHE) e do di(etilenoglicol) etil éter (DEGEE) pelo espectro de infravermelho torna-se difícil de ser avaliada, pois as bandas do grupo éter alifático ($1,070\text{-}1,150\text{ cm}^{-1}$) estão superpostas com as bandas do polímero.

4.7.3. Modificação química no PVC através da Reação de Barbier em meio aquoso

Esse tipo de reação vem sendo desenvolvido com muito sucesso na síntese orgânica, levando à formação da ligação carbono-carbono. O uso do meio aquoso para reações do tipo Barbier apresentou algumas vantagens consideráveis devido a diminuição do manuseio de

solventes inflamáveis, reduzindo consideravelmente o impacto ao meio ambiente pela redução de resíduos e eliminação do uso de reagentes anidros, onde o maior requisito é a estrita exclusão de umidade (BAUER & MOLLE, 1978; LI & ZHANG, 1998; CHAN *et al.*, 1994; LUBINEAU *et al.*, 1994; LI, 1996).

A reação do PVC através da reação de Barbier está representada no Esquema 4.4. O PVC foi modificado pela substituição do cloro alílico por um grupo benzil alílico, resultando na introdução de um anel aromático na estrutura do polímero.



Esquema 4.4

A Figura 4.21 mostra o espectro de RMN ¹H do PVC modificado com o aparecimento de um singleto alargado a 7,9ppm referente aos prótons do anel aromático. A relação entre a área dos prótons do grupo aromático e a área do grupo CHCl do polímero é de 0,022:1,00.

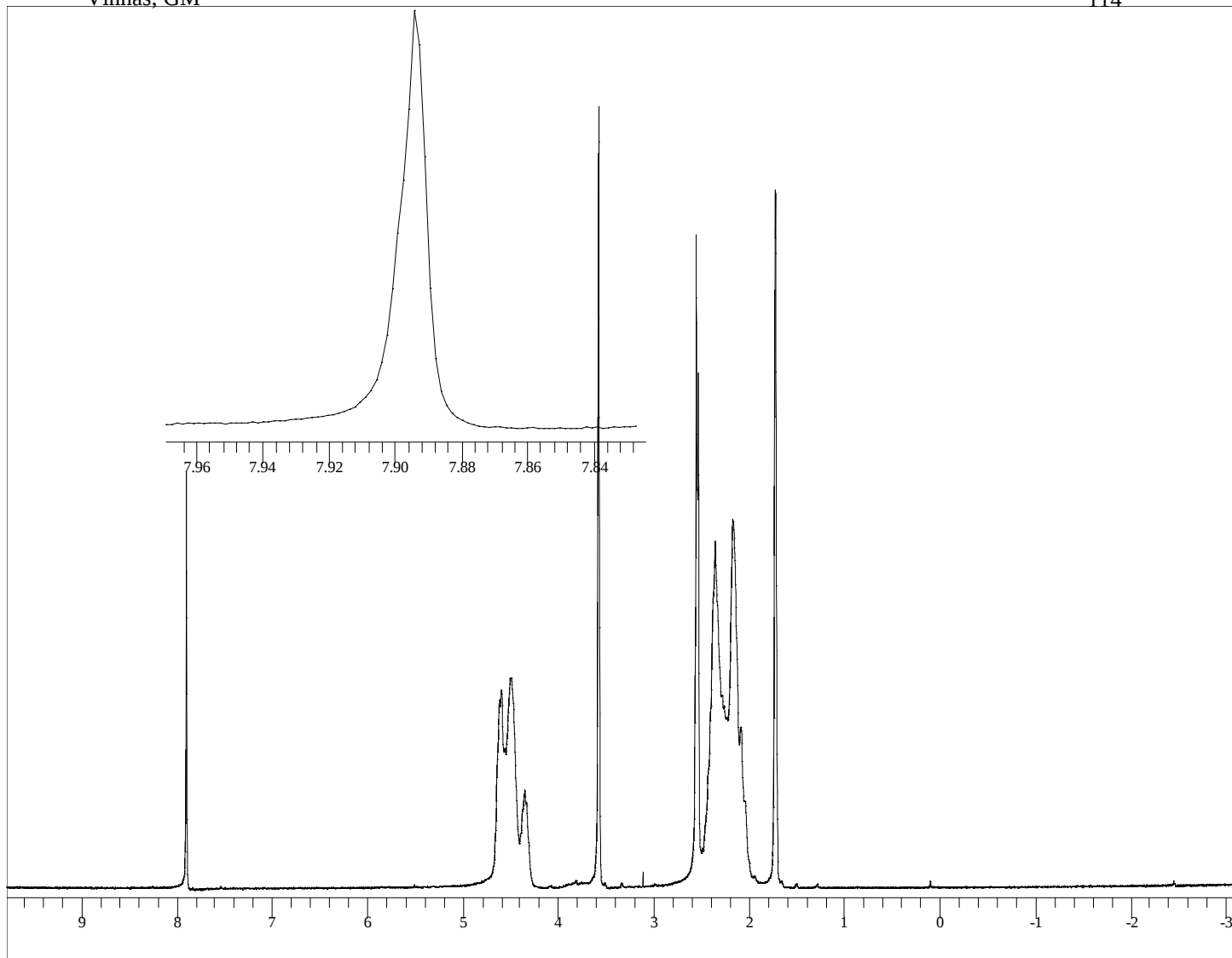


Figura 4.21- RMN ^1H do PVC modificado pela reação de Barbier.

Pode-se visualizar no espectro de infravermelho do PVC modificado pela reação de Barbier uma vibração em 1600cm^{-1} atribuída a presença do anel aromático na estrutura do PVC (Figura 4.22).

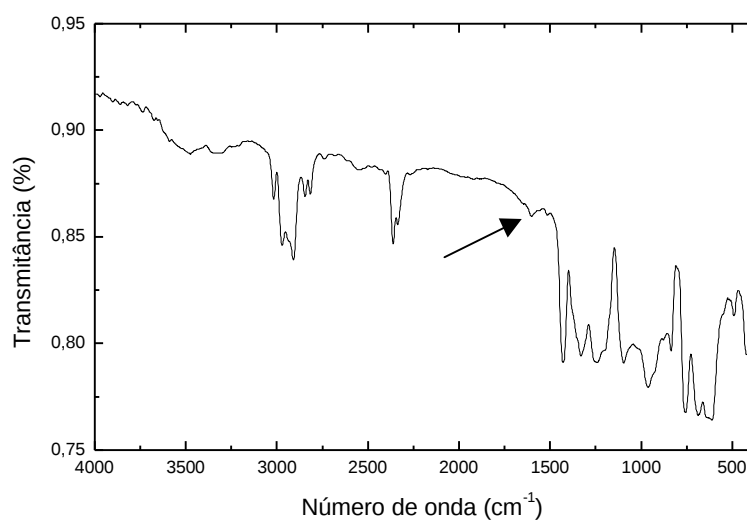
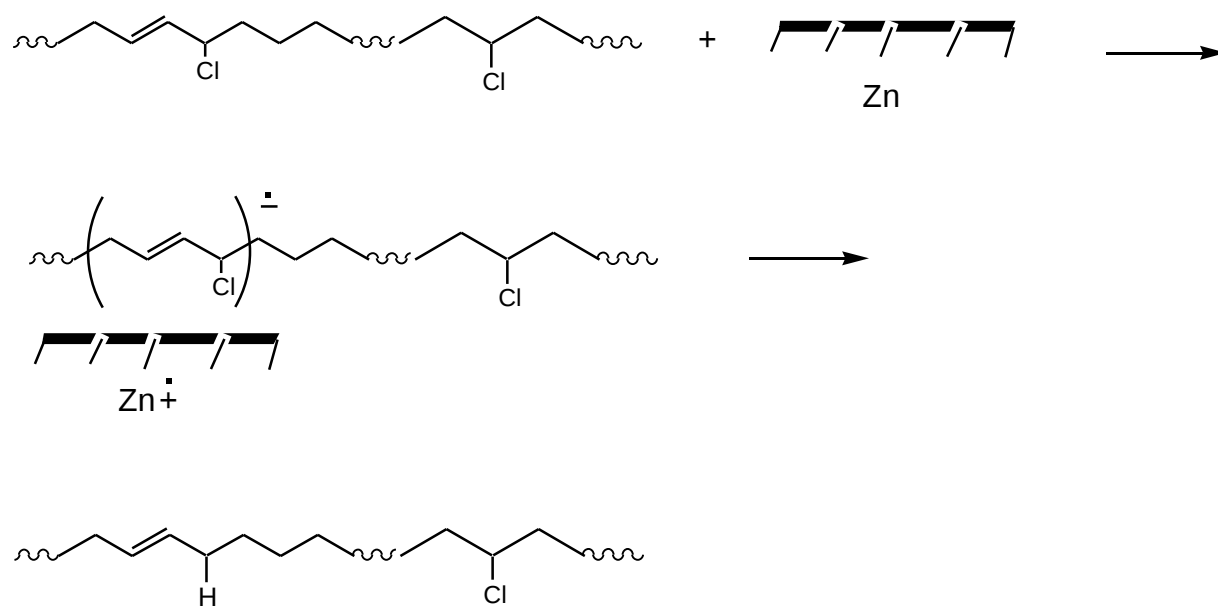


Figura 4.22- Espectro de infravermelho do PVC modificado quimicamente pela reação de Barbier.

4.7.4. Modificação química no PVC pela reação de redução com o Zn

Esse tipo de reação envolve um ânion radical que é coordenado na superfície metálica, e a transferência de elétrons ocorre do metal para o PVC favorecendo a redução do ânion com a água, mecanismo já conhecido em reações de redução de haletos (LI & ZHANG, 1998), conforme esquema apresentado a seguir:

**Esquema 4.5**

A substituição do cloro alílico pelo hidrogênio não promoveu mudança considerável na estrutura do PVC, possivelmente poucos cloros foram substituídos na estrutura do polímero tornando difícil caracterizar a presença do hidrogênio alílico pelo espectro de RMN ^1H e infravermelho. Contudo, apesar dessa pequena substituição o polímero resultante apresentou diferentes propriedades térmicas e alterações nos parâmetros viscosimétricos, bem como estabilidade frente a radiação gama, resultados que serão vistos nas seções seguintes.

4.7.5. Análise da viscosidade dos filmes de PVC não modificado (PVC) e PVC modificado

A determinação das viscosidades e as massas moleculares viscosimétricas médias dos filmes de PVC e PVC modificado, seguiu o mesmo procedimento utilizado para análise viscosimétrica dos filmes de PVC aditivados. Para cada PVC modificado determinou-se a constante de Schulz-Blaschke (K_{SB}), a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e então determinou-se a massa molecular viscosimétrica média antes da exposição à radiação gama (Figuras 4.23-4.31). Em seguida, obteve-se os valores das massas moleculares viscosimétricas médias dos filmes de PVC modificados em diferentes doses de radiação (Tabelas 4.13-4.21).

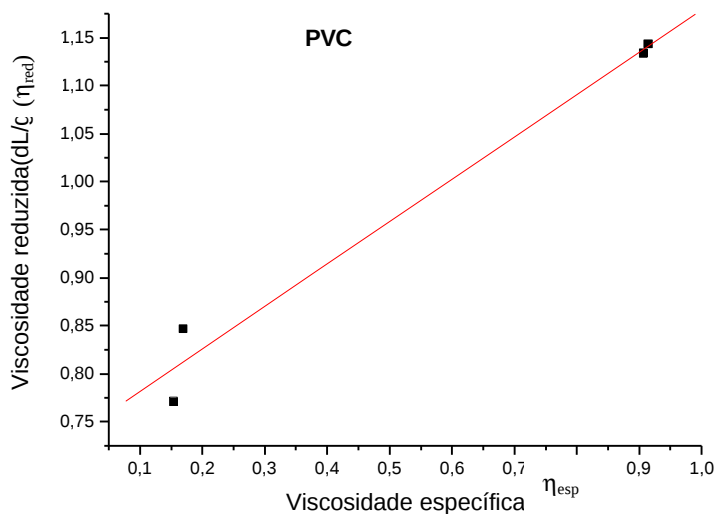


Figura 4.23- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros obtidos para o PVC não modificado (ou PVC) foram determinados através da Figura 4.23 como apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,7371$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,4412$$

$$K_{SB} = 0,5985$$

$$r^2 = 0,9787$$

$$P = 0,0107 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.13- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC na concentração de 0,2g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(\text{dL/g})$	$[\eta]$	$M_v(\text{g/mol})$
0	63,19±0,01	1,1616	0,1616	0,8081	0,7368	65900
10	60,58±0,02	1,1136	0,1136	0,5680	0,5300	43100
25	59,03±0,02	1,0851	0,0851	0,4256	0,4000	30200
60	57,67±0,03	1,0601	0,0601	0,3006	0,2900	19500

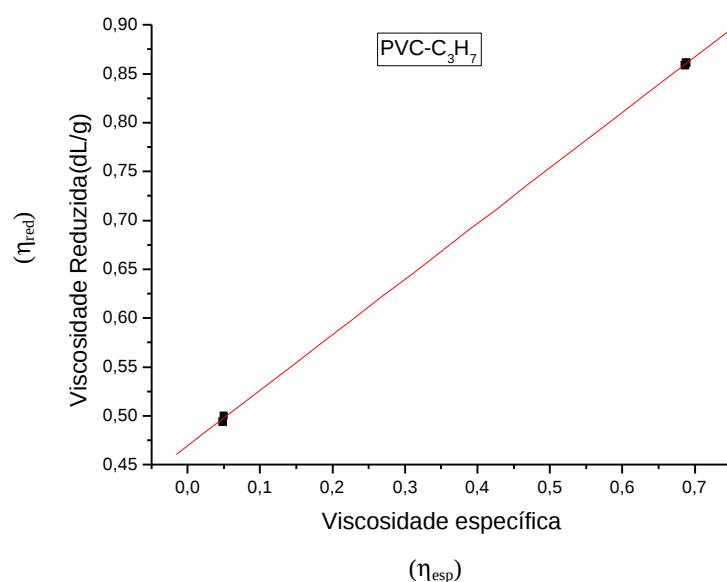


Figura 4.24- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para sistema PVC-C₃H₇ nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros obtidos para o sistema PVC-C₃H₇ foram determinados através da Figura 4.24 como apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,5683$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,4688$$

$$K_{SB} = 0,8251$$

$$r^2 = 0,9787$$

$$P < 0,0001 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.14- Resultado do tempo de escoamento, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-C₃H₇ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	61,55±001	1,1314	0,1314	0,4381	0,5055	36515
10	62,42±0,02	1,1704	0,1704	0,5680	0,5300	43100
25	60,74±0,01	1,1165	0,1165	0,3885	0,3546	25361
60	58,77±0,02	1,0802	0,0802	0,2675	0,2509	16149

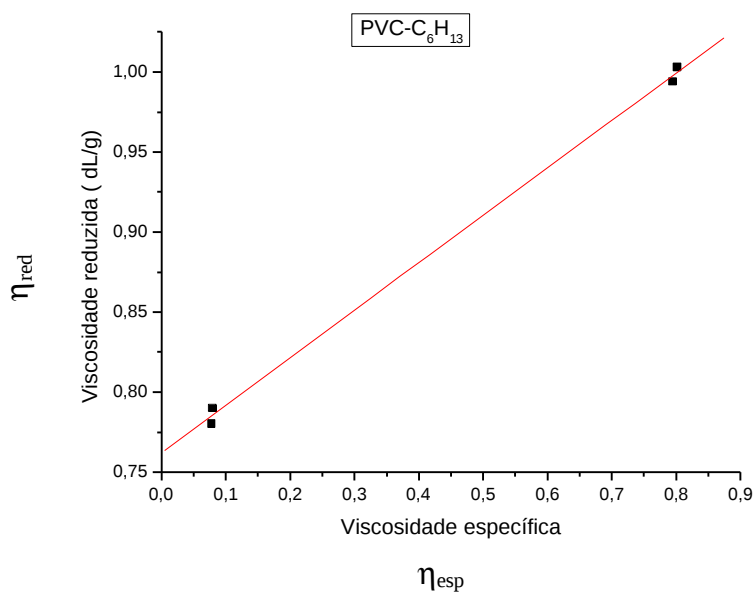


Figura 4.25- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para sistema PVC-C₆H₁₃ nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros para o PVC-C₆H₁₃ foram determinados através da Figura 4.25 como apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,7617$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,2964$$

$$K_{SB} = 0,3891$$

$$r^2 = 0,9992$$

$$P = 0,0007 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.15- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-C₆H₁₃ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	68,04±0,02	1,2508	0,2508	0,8360	0,7617	68822
10	63,54±0,02	1,1136	0,1136	0,5680	0,5300	43100
25	62,06 ±0,02	1,1408	0,1408	0,4694	0,4449	34117 ±
60	58,58 ±0,01	1,0768	0,0768	0,2559	0,2485	15946±

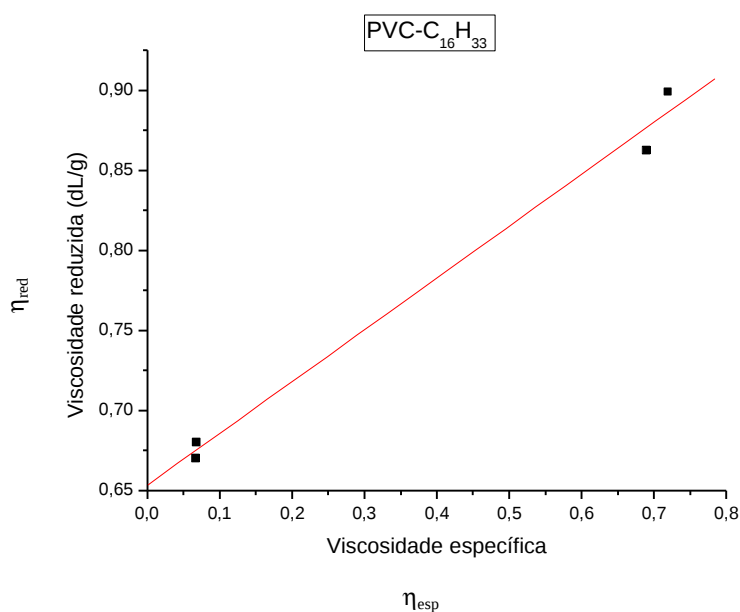


Figura 4.26- Gráfico $\eta_{red}(dL/g)$ X η_{esp} para sistema PVC-C₁₆H₃₃ nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros obtidos para o PVC-C₁₆H₃₃ foram determinados através da Figura 4.26 como apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,6528$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,3240$$

$$K_{SB} = 0,4930$$

$$r^2 = 0,9952$$

$$P = 0,0144 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.16- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-C₁₆H₃₃ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	64,70±0,02	1,1889	0,1889	0,6296	0,5760	47781
10	65,75±0,04	1,2086	0,2080	0,6954	0,6302	53738
25	64,73±0,05	1,1890	0,1890	0,6300	0,5759	47781
60	60,27±0,03	1,1079	0,1079	0,3597	0,3414	24140

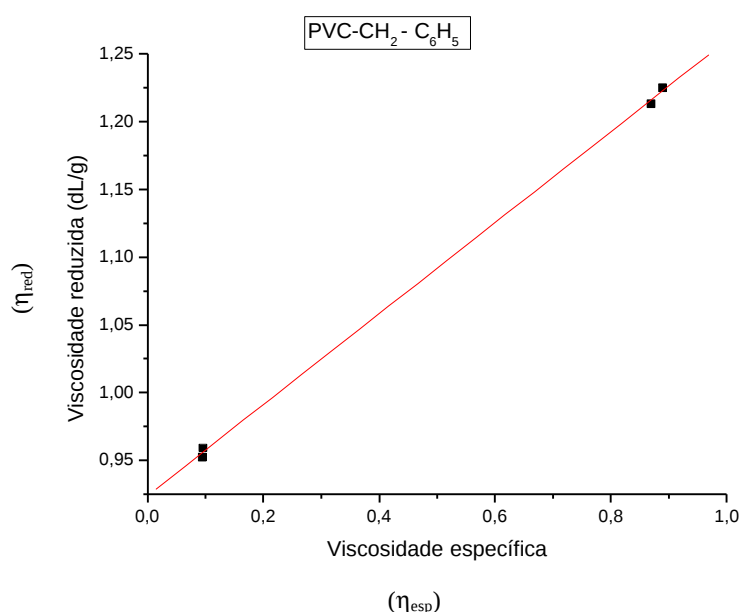


Figura 4.27- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para sistema PVC-CH₂-C₆H₅ nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros obtidos para o PVC-CH₂-C₆H₅ foram determinados através da Figura 4.27 como apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,9234$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,3360$$

$$K_{SB} = 0,3635$$

$$r^2 = 0,99974$$

$$P = 0,0003(\text{nível de significância})$$

Tabela 4.17- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC-CH₂-C₆H₅ na concentração de 0,3g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	72,24±0,02	1,3279	0,3279	1,0931	0,9234	71106
10	67,05 ± 0,04	1,2325	0,2325	0,7750	0,7145	63311
25	68,00 ± 0,04	1,2500	0,2500	0,8330	0,7636	69046
60	66,74± 0,03	1,2269	0,2269	0,7562	0,6986	61476

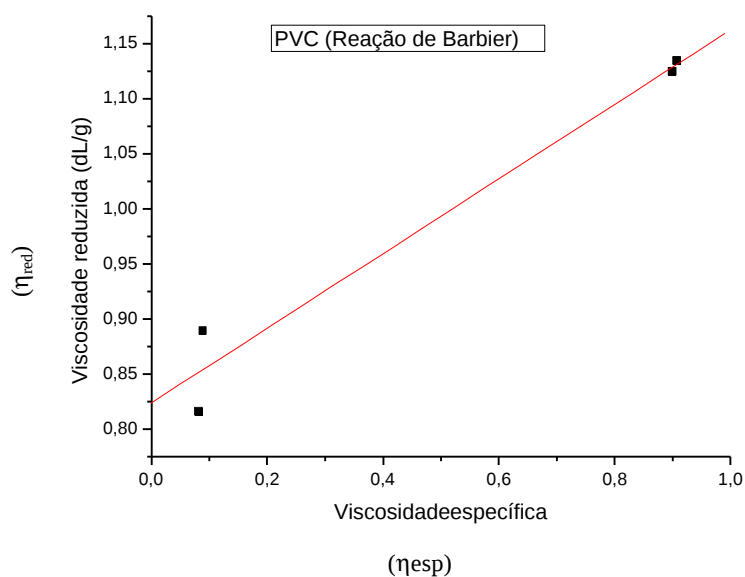


Figura 4.28- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{Esp} para o PVC modificado pela reação de Barbier nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros obtidos através da Figura 4.28 para o PVC modificado pela reação de Barbier são:

$$[\eta] = 0,8234$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,3390$$

$$K_{SB} = 0,4117$$

$$r^2 = 0,9997$$

$$P = 0,0003(\text{nível de significância})$$

Tabela 4.18- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC na concentração de 0,3g/dL modificado pela reação de Barbier em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	61,40±0,03	1,1301	0,1301	0,4336	0,4116	30815
10	63,64±0,02	1,1700	0,1700	0,5660	0,5260	43181
25	61,85±0,01	1,1370	0,1370	0,4560	0,4320	32786
60	64,42±0,01	1,1840	0,1840	0,6130	0,5690	47114

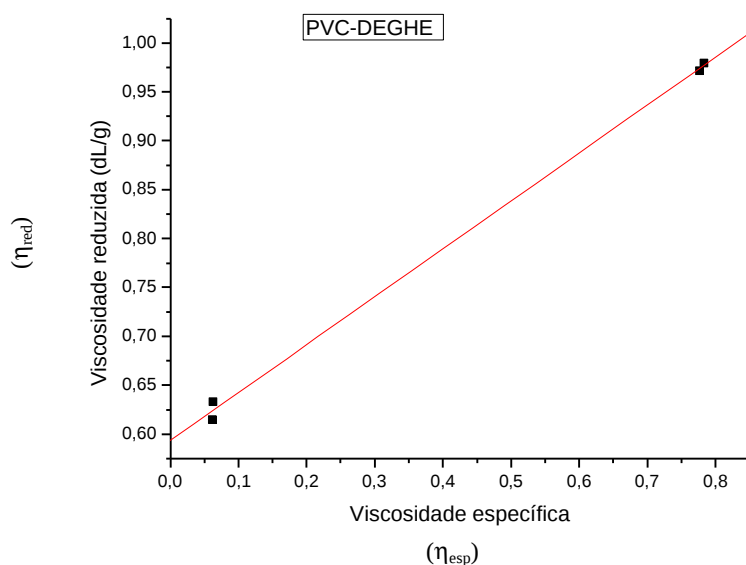


Figura 4.29- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC modificado com DEGHE nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros para o PVC-DEGHE, determinados através da Figura 4.29, estão apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,5986$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,4831$$

$$K_{SB} = 0,8071$$

$$r^2 = 0,9997$$

$$P = 0,0003 (\text{nível de significância})$$

Tabela 4.19- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC modificado pela reação com DEGHE, na concentração de 0,2g/dL em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
0	62,69±0,01	1,1525	0,1525	0,7627	0,6791	59243
10	58,78±0,02	1,0805	0,0805	0,4026	0,3779	27571
25	57,29±0,04	1,0531	0,0531	0,2656	0,2547	16468
60	57,01±0,01	1,0480	0,0480	0,2399	0,2309	14492

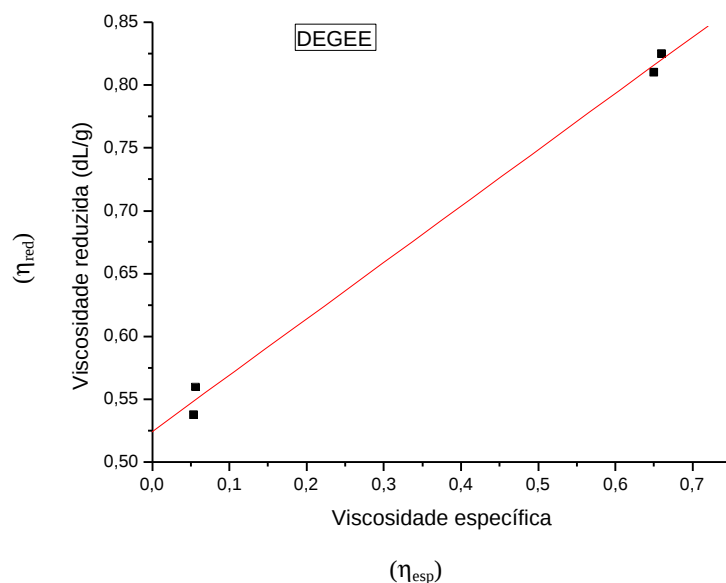


Figura 4.30- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC modificado com DEGEE em diferentes doses de radiação nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros obtidos para o PVC-DEGEE, determinados através da Figura 4.30 estão apresentados a seguir:

$$[\eta] = 0,5239$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,4483$$

$$K_{SB} = 0,8557$$

$$r^2 = 0,9997$$

$$P = 0,0003 (\text{nível de significância})$$

Tabela 4.20- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC modificado pela reação com DEGEE, na concentração de 0,2g/dl em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
	60,66±0,01	1,1151	0,1151	0,5755	0,5239	42222
10	57,94±0,02	1,0650	0,0650	0,3254	0,3082	21123
25	57,97±0,04	1,0656	0,0656	0,3281	0,3107	21342
60	57,02±0,02	1,0479	0,0479	0,2399	0,2304	14447

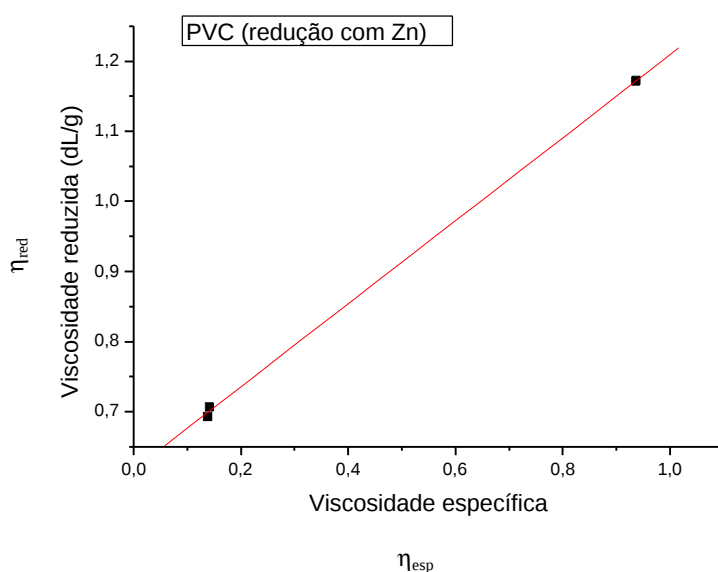


Figura 4.31- Gráfico η_{red} (dL/g) X η_{esp} para o PVC modificado pela reação de redução com o Zn, nas concentrações de 0,1 e 0,8 g/dL.

Os parâmetros obtidos através da Figura 4.31 para o PVC modificado pela redução com o Zn:

$$[\eta] = 0,6165$$

$$[\eta]K_{SB} = 0,5923$$

$$K_{SB} = 0,9608$$

$$r^2 = 0,9998$$

$$P = 0,0002 \text{ (nível de significância)}$$

Tabela 4.21- Resultado do tempo de efluxo, viscosidades e massa molecular viscosimétrica média das soluções de PVC modificado pela reação de redução com o Zn, na concentração de 0,2g/dL, em diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tempo de efluxo (s)	η_{rel}	η_{esp}	$\eta_{red}(dL/g)$	$[\eta]$	$M_v(g/mol)$
	62,00±0,01	1,1399	0,1399	0,6993	0,6165	52212
10	62,63±0,04	1,1513	0,1513	0,7565	0,6605	57132
25	60,70±0,02	1,1158	0,1158	0,5790	0,5210	41919
60	58,90±0,03	1,0827	0,0827	0,4136	0,3832	28064

As modificações na estrutura química do PVC alteraram os parâmetros viscosimétricos do polímero. Quando estes filmes são expostos à radiação gama predomina as reações químicas responsáveis pela cisão da cadeia principal do polímero, resultando na diminuição da massa molecular viscosimétrica média em função da dose de radiação.

4.8 - Determinação da Degradação por cisão da cadeia dos filmes de PVC modificado.

As Figuras 4.32- 4.35 mostram o número de cisão por cadeia, em função da dose de radiação, dos filmes de PVC modificado pela reação de Grignard e dos filmes de PVC (não modificado). Observa-se que os filmes de PVC-C₃H₇ apresentam maior estabilidade com relação ao PVC não modificado (Figura 4.32).

Os filmes de PVC e PVC-C₆H₁₃ apresentam comportamento semelhante na dose de 10 kGy. Enquanto na dose de 25kGy (dose de esterilização), o PVC-C₆H₁₃ mostrou uma pequena diminuição da degradação por cisão de cadeia em relação ao PVC não modificado. Contudo, na dose de 60kGy o PVC-C₆H₁₃ foi o que mais se degradou (Figura 4.33).

Os filmes de PVC-C₁₆H₃₃ não apresentaram degradação nas doses de 10 e 25kGy, ocorrendo degradação apenas na dose de 60kGy, cuja degradação é inferior ao do PVC nesta mesma dose (Figura 4.34).

De todas as modificações no PVC pela reação de Grignard, a única que favoreceu a estabilidade no polímero, em todas as doses de radiação, foi a modificação química no PVC pela introdução do grupo benzil em sua estrutura. (Figura 4.35). A estabilidade dos filmes de PVC-CH₂-C₆H₅ pode ser atribuída a introdução do anel aromático na estrutura do PVC, o qual deve atuar como capturador de energia pela deslocalização do radical livre, evitando a cisão da cadeia do polímero (NAIMIAN *et al.*, 1994).

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram o número de cisão por cadeia dos filmes de PVC e PVC modificados pela reação com os mono éteres de dietileno glicol. Os filmes de PVC-DEGHE apresentaram maior degradação pelo número de cisão por cadeia, em relação ao PVC, nas doses de radiação estudadas (Figura 4.36).

Os filmes de PVC-DEGEE sofreram degradação por cisão de cadeia em função da dose de radiação. Contudo, apenas na dose de 10kGy esses filmes se degradaram mais que os filmes de PVC (Figura 4.37).

Os filmes de PVC-DEGHE e PVC-DEGEE não apresentaram estabilidade quando expostos à radiação gama, especialmente o PVC-DEGHE que apresentou altos valores de α para todas as doses de radiação.

A Figura 4.38 mostra o número de cisão por cadeia dos filmes de PVC e PVC modificado pela reação de Barbier em meio aquoso. Esses filmes de PVC modificados apresentaram uma excelente estabilidade em função da dose de radiação. Mais uma vez, quando o PVC é modificado pela introdução de um grupo benzil, este aumenta a estabilidade do polímero frente à radiação gama.

A modificação química do PVC pela redução com o Zn mostra que esse polímero modificado apresenta melhor estabilidade que o PVC quando exposto à radiação gama. (Figura 4.39).

Diante dos resultados obtidos das reações de modificação química na estrutura do PVC, o PVC modificado poderá apresentar ou não estabilidade quando submetido a esterilização por radiação gama. A interação da radiação com os PVCs modificados pode gerar inúmeras alterações na estrutura química do polímero. De todas as reações de modificação química feitas no PVC, a modificação do PVC pela reação de Barbier e a modificação do PVC pela reação de Grignard, com a introdução do grupo benzil na estrutura do polímero, foram as que promoveram maior estabilidade no polímero. Contudo, com relação ao tipo de reação, a reação de Barbier apresenta algumas vantagens em relação a reação de Grignard:

- ◆ A reação é feita em meio aquoso, o que diminui a quantidade de solvente na reação;
- ◆ Facilidade no preparo da reação, uma vez que não precisa secar o THF, e o meio reacional não necessita de atmosfera de N_2 ;
- ◆ Simplicidade e rapidez na obtenção do PVC modificado.

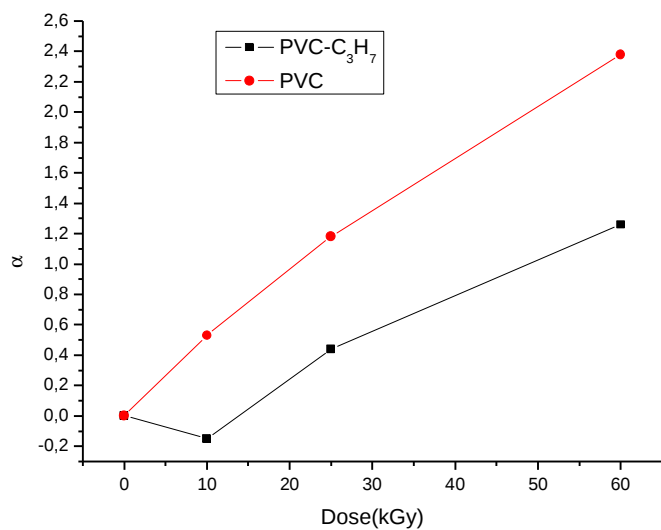


Figura 4.32- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-C₃H₇ modificado pela reação de Grignard.

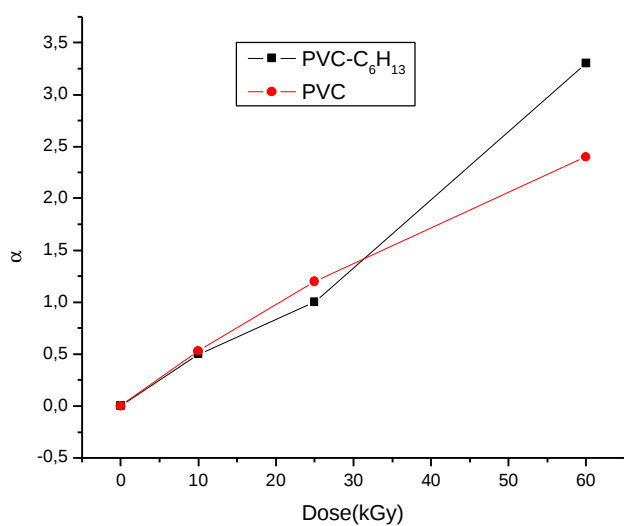


Figura 4.33- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-C₆H₁₃ modificado pela reação de Grignard.

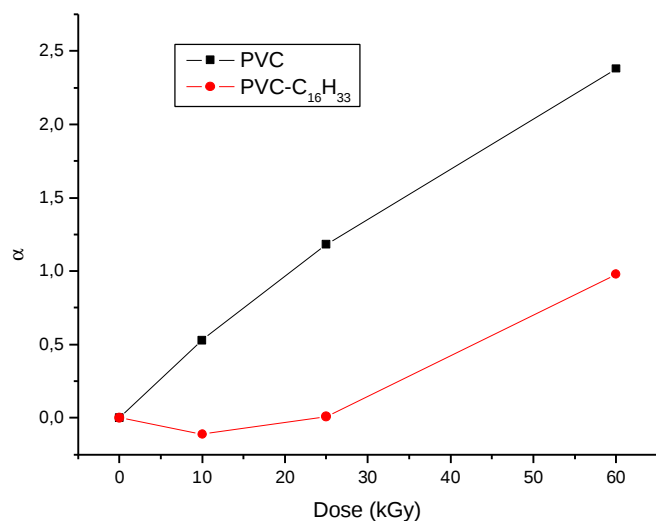


Figura 4.34- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC- $C_{16}H_{33}$ modificado pela reação de Grignard.

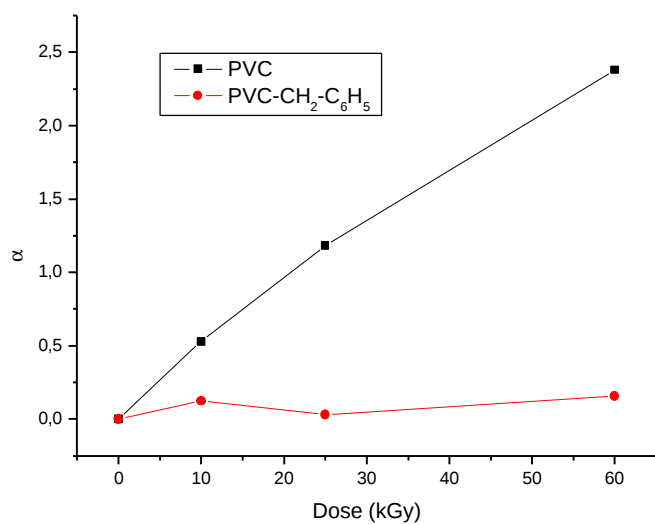


Figura 4.35- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC- $CH_2-C_6H_5$ modificado pela reação de Grignard.

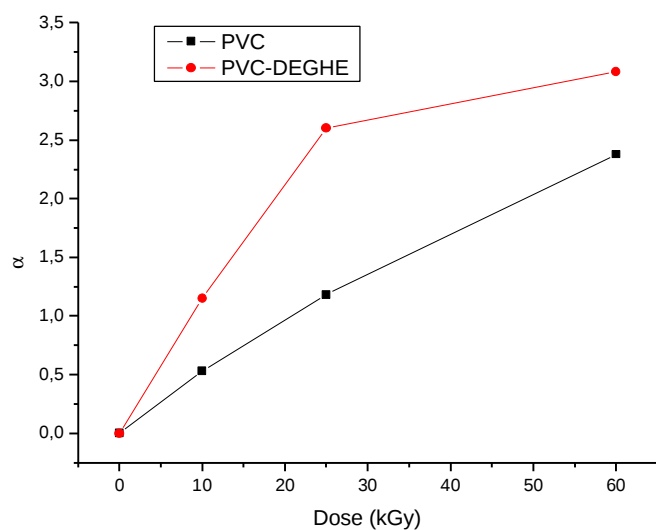


Figura 4.36- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-DEGHE modificado pela reação com di(etilenoglicol) hexil éter.

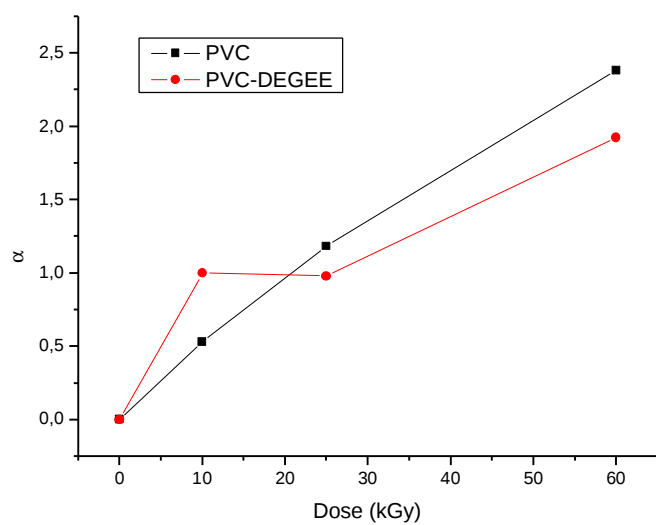


Figura 4.37- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC-DEGHE modificado pela reação com di(etilenoglicol)etil éter.

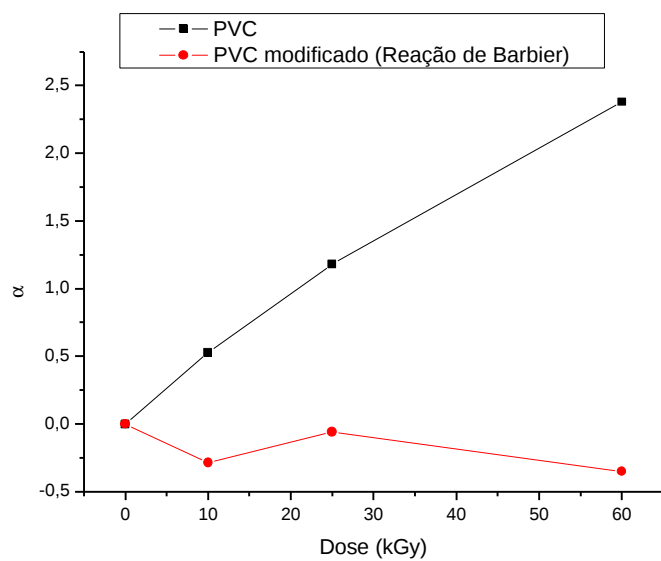


Figura 4.38- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC modificado pela reação de Barbier.

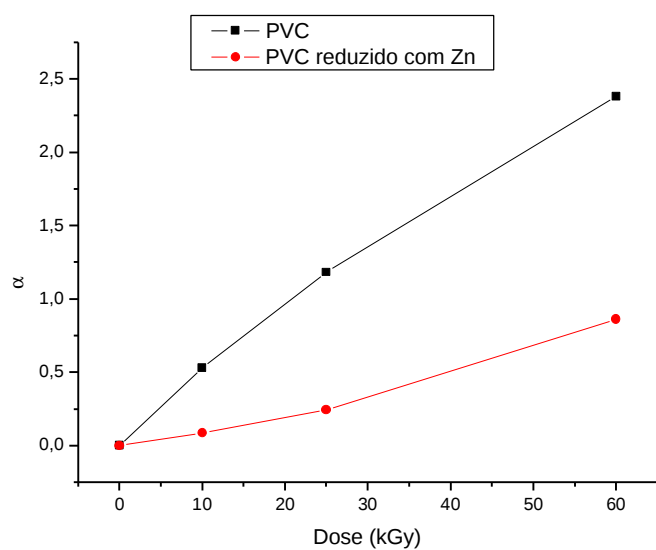


Figura 4.39- Número de cisão por cadeia em função da dose de radiação para os filmes de PVC e PVC modificado pela redução com o Zn.

4.9. Análise térmica dos filmes de PVC modificado

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um importante parâmetro usado no planejamento de processos e produtos poliméricos. O valor da T_g está diretamente relacionado com o tamanho das cadeias do polímero, volume livre entre as macromoléculas e tipos de forças atrativas.

A introdução de diferentes grupos na cadeia do polímero pode alterar a mobilidade da cadeia polimérica, pois a mobilidade entre as macromoléculas pode ser influenciada pelo tipo de substituinte, devido as diferentes interações que esse pode promover entre as cadeias do polímero (HERRERO *et al.*, 2002).

A Tabela 4.22 e as curvas de DSC apresentadas no Anexo 5 mostram o PVC e os PVCs modificados com a introdução de diferentes grupos em sua cadeia. Observa-se que todos os polímeros modificados apresentam uma temperatura de transição vítrea menor que a do PVC. A substituição do cloro (grupo mais eletronegativo) por substituintes menos eletronegativos (benzil; benzil álcool; mono éteres de dietileno glicol; hidrocarbonetos alifáticos e hidrogênio) diminuem as fortes forças de interação intermoleculares entre as cadeias do polímero, favorecendo uma diminuição na rigidez do PVC e consequentemente na T_g .

Os PVCs modificados com a introdução do grupo benzil praticamente não tiveram suas temperaturas de transição vítrea alteradas, embora tenham apresentado excelente estabilidade à radiação gama, o que indica possíveis aplicações desses em substituição ao PVC não modificado.

Tabela 4.22- Valores da Tg do PVC e PVC modificado

Polímero	T_g (°C)
PVC	85
PVC-C ₃ H ₆	80
PVC-C ₆ H ₁₃	81
PVC-C ₁₆ H ₃₃	80
PVC-CH ₂ -C ₆ H ₅	82
PVC (redução com Zn)	80
PVC (Reação de Barbier)	83
PVC-DEGEE	79
PVC-DEGEH	79

As substituições obtidas nessas reações de modificação no PVC foram em torno de 2%. Assim sendo, é possível que aumentando-se o percentual de substituínte na estrutura do PVC, pela introdução dos grupos estudados, pode-se chegar a menores valores na temperatura de transição vítrea, resultando num polímero ainda mais flexível (HIDALGO & MIJANGOS, 1995; HERRERO *et al.*, 2002).

CAPÍTULO 5

5.1. Conclusões e Perspectivas

O estudo da estabilidade do PVC aditivado com plastificante, estabilizantes e do PVC modificado quimicamente através de diferentes tipos de reações, realizados neste trabalho, nos fornece algumas conclusões as quais serão discutidas a seguir.

A técnica de evaporação do solvente utilizada para obter filmes poliméricos mostrou-se adequada na elaboração dos filmes de PVC .

O PVC aditivado com os plastificantes DOP (DEHP); DIBP; TOTM e Viernol apresentou comportamento característico, onde cada aditivo interagiu com o PVC modificando seus parâmetros viscosimétricos e suas propriedades mecânicas.

Os filmes PVC/plastificante sofreram degradação quando expostos à radiação gama, sendo o sistema PVC/DOP o que apresentou maior degradação nas doses de radiação estudadas.

Apesar do sistema PVC/DOP ser o mais utilizado na confecção de produtos de PVC plastificados esse sistema não apresentará confiabilidade, caso os produtos sejam esterilizados por radiação gama, uma vez que a degradação por radiação gama compromete principalmente as propriedades mecânicas do sistema polimérico.

A incorporação do estabilizante tinuvin P ao sistema PVC/DOP melhorou consideravelmente sua estabilidade quando exposto à radiação gama. Assim sendo, o tinuvin P parece atuar como capturador de radicais livres, impedindo a cisão da cadeia polimérica.

O estudo da modificação química no PVC mostra que é possível modificar quimicamente esse polímero através de diferentes tipos de reações. As reações do PVC com os reagentes de Grignard mostraram que a alteração no PVC pela substituição dos grupos

alifáticos e aromáticos tendem a melhorar a estabilidade do polímero durante o processo de esterilização por radiação gama. O PVC modificado com o grupo benzil destaca-se pela maior estabilidade nas três doses de radiação estudadas (10, 25 e 60kGy).

Todos os PVCs modificados através da reação de Grignard apresentaram temperatura de transição vítrea menor que a do PVC não modificado, com exceção da modificação com o grupo benzil.

O PVC modificado pela reação com os mono éteres de dietileno glicol (DEGEE e DEGHE) apresentaram estabilidade inferior ao do PVC, contudo, essa modificação promoveu maior flexibilidade ao polímero, ou seja, menor valor da T_g .

A reação de modificação química no PVC pela reação de Barbier em meio aquoso resultou num polímero com excelente estabilidade à radiação gama. Contudo, sua temperatura de transição vítrea não apresentou muita diferença com relação a temperatura de transição vítrea do PVC.

O PVC modificado quimicamente pela redução com o Zn pode ser submetido ao processo de esterilização por radiação gama, pois o mesmo apresenta estabilidade satisfatória à esse tipo de esterilização. A temperatura de transição vítrea desse polímero modificado também foi menor que a do PVC.

Diante das conclusões apresentadas a partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se observar que muitos estudos podem ser feitos para dar segurança e confiabilidade aos produtos feitos em PVC. Os principais itens que poderão ser explorados em trabalhos futuros são:

- ♦ Estudo da migração dos plastificantes antes e após exposição dos filmes à radiação gama;

- ◆ Otimizar a concentração de plastificantes nas formulações do PVC para reduzir a migração dos plastificantes;
- ◆ Avaliar a estabilidade do sistema PVC/DOP/tinuvin P utilizando concentrações mais baixa do estabilizante.
- ◆ Aumentar o percentual de substituição na cadeia do polímero através dos diferentes tipos de reações desenvolvidas neste trabalho e avaliar as propriedades térmicas e mecânicas desses polímeros modificados;
- ◆ Estudar a microestrutura do PVC e PVCs modificados através de espectro de RMN ^{13}C para avaliar que configuração é favorecida durante as reações de substituição desenvolvidas neste trabalho;
- ◆ Avaliar a estabilidade e propriedades do PVC modificado quimicamente pela introdução de compostos aromáticos heterocíclicos.
- ◆ Modificar quimicamente o PVC através da reação de Barbier em meio aquoso, utilizando diferentes aldeídos.
- ◆ Avaliar as propriedades mecânicas dos PVCs modificados.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRANTE S.& DUARTE J. Determinação de cloreto de vinila, ftalato de di-(2-etilhexila) e adipato de di-(2-etilhexila) em bolsas de sangue e em sua solução de anticoagulante. *Química Nova*. **15**:228-230. 1992.
2. ADEM E. Radiations (electrons or gamma) and poly(vinyl chloride). *Revista Mexicana de Física*. **38**:227-233. 1992.
3. AIGNASSE M.F., PROGNON, P., STACHOWICZ M., GHEYUCHE R. PRADEAU D. A New simple and rapid HPLC method for determination of DEHP in PVC packaging and releasing studies. *International Journal of Pharmaceutics*. **113**:241-246. 1999.
4. AQUINO K. A. S. Estabilização Radiolítica do Poli(metacrilato de Metila) Usando Aditivos Comerciais, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. 2000.
5. ARAÚJO E.S, KHOURY H.J, SILVEIRA S.V. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. *Radiation Physics and Chemistry*. **53**:79-84. 1998.
6. ARAÚJO E.S, GUEDES, S.M.L. Radiolitic degradation and stability of polycarbonate. *Polymer Preprints*. **34** (2): 205-206. 1993.
7. ARBIN A., JACOBSSON S., HÄNNINEN K., HAGMAN A. ÖSTELIUS J. Studies on contamination of intravenous solutions from PVC-bags with dynamic headspace GC-MS and LC-diode array techniques **28**:211-218. 1986.
8. BACALOGLU, R. & FISCH, M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). II. Simulation of the poly(vinyl chloride) degradation processes initiated in the polymer backbone. *Polymer Degradation and Stability*. **45**:312-324. 1994.

9. BASTOS DE OLIVEIRA, Y. M. Estudo do Efeito de Processos de Esterilização sobre Propriedades de Interesse para Compostos de PVC Plastificados Utilizados na Confecção de Bolsas para Coleta e Transfusão de Sangue, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Campinas. 1991.
10. BATAILLE, P.; ULKEM, I.; SCHREIBER, H. P. Effects of irradiation on PVC compounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **105**:103-105. 1995.
11. BAUER, P.& MOLLE, G. *Tetrahedron Lett.* 48, 4853 – 4856. **1978**.
12. BELTRÁN M., MARCILLA A., GARCIA J.C. *European Polymer Journal* 33:1135-1142. 1997a.
13. BELTRÁN M., MARCILLA A., GARCIA J.C. *European Polymer Journal* **33**:1271-1280. 1997b.
14. BELTRÁN M., MARCILLA A., GARCIA J.C. *European Polymer Journal*. **33**:4533-462.1997c.
15. BHUJLE V. V., NAIR P.D., SREENIVASAN K. High-performance liquid chromatographic determination of di(2-ethylhexil) phthalate in blood stored in PVC blood bags. *Polymer Technology Division*. **109**. 177-179. 1984.
16. BICAK, N.; SHERRINGTON, D.C.; BULBUL, H. Vinylamine polymer via chemical modification of PVC. *European Polymer Journal*.**37**:801-805. 2001.
17. BILLMEYER JR., F W B. *Textbook of polymer science*. Third edition. USA. Jonh Wiley & Sons, INC. 1984.
18. BRANDRUP J.& IMMERRGUT E. H. *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, USA. 1989.
19. BUCHALLA, R; SCHÜTTLER; BÖGL, W. Effects of Ionization Radiation on Plastic Food Packaging Materials: A Review. *Journal of Food Protection*. 1993.

20. BUCHALLA, R.; BOESS, C.; WENER BÖGL, K. Characterization of volatile radiolysis products in radiation-sterilized plastics by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: screening of six medical products. *Radiation Physics and Chemistry*. **56**:353-367. 1999.
21. CARACULACU, A.A.; BEZDADEA, E. C.; ISTRATE, G. Determination of labile chloride in PVC with the aid of phenolysis reaction. *Journal Polymer Science, Part A1*, **8**: 1239. 1970.
22. CHAPIRO, A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. John Wiley & Sons. New York. London. 1962.
23. CHAN, T. H., LI, C. J., LEE, M. C., WEI, Z. Y. *Can. J. Chem.* 72: 1181 – 1192. 1994,
24. CHENGYUN Q., QIJIAN, W., GUANGCUN, M. Study on commercial radiation Sterilization of PVC infusion sets. *Radiation Physics and Chemistry*. **42**(4-6):591-593. 1993.
25. CHEREMISINOFF N. P. *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, New York. 1997.
26. CHUAQUI-OFFERMANN, N. Food Packaging Materials and Radiation Processing of Food: A Brief Review. *Radiation Physics and Chemistry*. **34**:1005-1007. 1989.
27. CLOUGH, R.L. & GILLEN, K.T. Complex radiation degradation behavior of PVC materials under accelerated aging conditions. *Radiation Physical Chemistry*. **22**:527-535. 1983.
28. COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. Bruxelas. Livro verde. Aspectos ambientais do PVC. 2000. 42p.
29. CONTRERAS J.M.; MARTÍNEZ G.; MILLÁN J. Local chain configuration dependence of the mechanisms of chemical reactions of PVC. 8. New results from the reductive dechlorination reaction. *Polymer*. **42**:9867-9876. 2001.

30. COSTA, A.O.; CRUZ, M.S.S.; MASSA, N.G. Esterilização e desinfecção: Fundamentos básicos, processos e controles. São Paulo. Cortez, 1990.
31. COTA, L.; AVALOS-BORJA, M.; ADEM, E. BURILLO, G. Comparison of irradiation effects of electrons and gamma rays on PVC samples. Radiation Physics and Chemistry. **36**(6): 579-582. 1994.
32. CROSATO-ARNALDI A.; GUARISE G. B; TAL
33. CS CHEMDRAW ULTRA- Chemical Structure Drawing Standard. Cambridge Soft Corporation 100 Cambridge Park Drive. Cambridge, MA 02140, USA. 2000.
34. DEMERTZIS, P.G., RIGANAKOS, K.A., AKRIDA-DEMERTZI, K. Study of compatibility of PVC and polyester-type plasticizer blends by inverse gas chromatography. European Polymer Journal. No 2. **26**:137-140. 1990.
35. DETTERMAN, R. E.; HAMERLY, N.A.; LEPILLEUR, C.A.; MAZANY, A.M.; MILENIUS, D.L.; BACKMAN, A.L. Halogen containing polymer compounds containing modified zeolite stabilizers. U.S. Patente N° 6,531,526. 2003.
36. DICKERSON, R. N. Migration of a Phthalate Ester Plasticizer from polyvinyl chloride blood bags into stored human blood and Its localization in human tissues. Nutrition. **13**: 1010-1012. 1997.
37. DOTSON, N.A.; GALVÁN, R., LAURENCE, R.L.; TIRRELL, M. Polymerization Process Modeling. VCH Publishers. 359p. 1996.
38. EARLS, A. O. AXFORD, I.P. BRAYBROOK, J.H. Gas chromatography- mass spectrometry de termination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and children articles. Journal of Chromatography **983**:237-246. 2003.
39. EL-ZAHER & OSIRIS, WG. Changes in the Optical Spectra of Poly(vinyl chloride) as a result of gamma irradiation. Radiation Effects and Defects in solids. **143**:85-94.1997.

40. ENDO K. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). *Progress in Polymer Science*. **27**(10): 2021-2054. 2002.
41. ESPOSTI, G. D., DELBÓ, L., FAUCITANO, R., ALBINI, A. Characterisation of the ageing process of gamma-irradiated PVC samples using TSDC measurements. *Radiation Physics and Chemistry*. **54**:203-205. 1999.
42. FECHINE, G.J.M. Fotodegradação e Fotoestabilização do poli(tereftalato de etileno). Tese de Doutorado UFPE. 2001.
43. FRIESE K. & TANNERT, T. Radiation-induced grafting of chlorited PVC for preparation of plastic foams. *Radiation Physics and Chemistry*. **55**: 47-54.1999.
44. FROHNSDORFF, R.S.M. Sterilization of medical products. *Radiation Physics and Chemistry*. **17**: 95-106. 1981.
45. FROHNSDORFF R.S.M. Comments on radiation sterilization in the UK and on the efficient operation of a gamma plant. *Radiation Physics and Chemistry*. **22**(1-2):197-208. 1983.
46. FRYE A. F.& RAYMOND,W. H. The Mechanism of Polyvinyl Chloride Stabilization by Barium, Cadmuim and Zinc Carboxylates. II. Radioactive Tracer Study. *Journal of Polymer Science*. **XLV**: 1-12.1960.
47. GÄCHTER R & MÜLLER H.. *Plastic Additives Handbook*. 2 ed. New York, Hanser, 20, 251. 1984.
48. GAN, L.H., OOI, K.S. GOH, S.H., GAN, L.M., LEONG, Y.C. Epoxidized Esters of Palm Olein as Plasticizers for poly(vinyl chloride). *European Polymer Journal*. **31**:719-724. 1994.
49. GARCÍA-QUESADA J. C., MARCILLA A., GILBERT M. Thermal degradation of silane crosslinked unplasticized. *Journal of Analitical and Applied Pyrolysis*. **60**:159-177. 2001.

50. GENOVA-DIMITROVA, P. N. Investigation of Some Aspects of the Weathering of Plastized PVC. *Polymer Degradation and Stability* **33**: 355–365.1991.
51. GIBBONS, S.W. & KUSY, R. P. Influence of plasticizer configurational changes on the mechanical properties of highly plasticized poly(vinyl chloride). *Polymer*. **39**(26):6755-6765. 1997.
52. GÖKÇEL H. I.; BALKÖSE D.; KÖKTÜR, K. Effects of mixed metal stearates on thermal stability of rigid PVC. *European Polymer Journal*. **35**: 1501-1508. 1999.
53. GORNI, A. A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo dos tempos. *Revista Plástico Industrial*. www.gorni.hpg.ig.com.br/hist_pol.htm - 36k. 2000.
54. GOTARDO, M.A., SANTIAGO-SILVA, M., MONTEIRO, M. PVC plastic bag for large-volume parenteral solution (LVPS): is DEHP present?. in: IV Pharmatech-Internacional Conference on Pharmaceutical Technology. Recife-PE. Brasil. 2001.
55. GOULAS, E. A.; KOKKINOS, A.; KONTOMINAS, M.G. Effect of gamma-radiation on migration behaviour of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVC/PVC films into olive oil. *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*. **201**:74-78. 1995.
56. GOULAS, A. E. & KONTOMINAS M. G. Migration of dioctyladipate plasticizer from food-grade PVC film into chicken meat products: effect of gamma-radiation. *Journal Dairy Science*. **202**: 250-255. 1996.
57. GOULAS, A.E.; ANIFANTAKI, K.I.; KOLIOULIS, D.G. Migration of di-(2-ethylhexylexyl)adipate Plasticizer from food-grade polyvinyl Chloride film into hard and soft cheeses. *Journal Dairy Science*. **83**: 1712-1718. 2000.
58. GOULAS, A. E. ; K. A. RIGANAKOS; BADEKA, A.; KONTAMINAS, M. G. Effect of ionization on the physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer flexible plastics packaging materials. *Food Additives Contaminants*. **19**: 1190-1199. 2002.

59. GUARROTXENA N.; MARTÍNEZ, G.; MILLÁN, J. Local chain configuration dependence of the mechanisms of analogous reactions of poly(vinyl chloride). 1. A conclusive study of the microstructure evolution in S_N2 nucleophilic substitution. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **34**:2387-2397. 1996.
60. GUARROTXENA N.; TIEBLO P. MARTINEZ, G.; GÓMEZ-ELVIRA J. M. Tacticity induced molecular microstructure dependence of physical properties of polymer: fundamentals and overview of some tentative correlations. *European Polymer Journal*. **34**(5/6):833-839. 1998.
61. GUARROTXENA N.; MARTÍNEZ, G.; MILLÁN, J. Local chain configuration dependence of the mechanisms of analogous reactions of poly(vinyl chloride). 4. Nucleophilic substitution with sodium thiobenzoate. *Polymer*. **40**:629-636. 1999.
62. GUERVENOU J, GIAMARCHI P, COULOUARN C, GUERDA M, LE LEZ C, OBOYET T. Experimental signmethodology and data analysis technique applied to optimise an organic synthesis. *Chemometric and Intelligent laboratory System*. **63**(1):81-89. 2002.
63. GUMARGALIEVA K. Z., IVANOV V. B., ZAIKOV G. E., MOISEEV JU. V., POKHOLOK T. V. Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* **52**: 73-79. 1996.
64. HEGAZY, E. A.; SEGUCHI, T.; MACHI, S. radiation-induced oxidative degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*. **26**:5947-2957. 1981.
65. HEGAZY, A.A.; KASSEM, M.E.; KANDEIL, A.Y.; ZAHRAN, R.R. Ultrasonic characterization, hardness and dielectric prprietiers of gamma-irradiated polyvinyl chloride. *Materials Letters*. **20**:237-244. 1994.

66. HERRERO H; TIEMBLO, P.; REYES-LABARDA, J.; MINJANGOS, C.; REINECKE, H. PVC modified with new functional groups. Influence of hydrogen bonds on reactivity, stiffness and specific volume. *Polymer*. 43:2631-2636. 2002.
67. HIDALGO, M. & MIJANGOS, C. Influence of the Physical Characteristic of the polymer on the glass transition of various chemically modified PVCs. *Journal of Polymer Science*. **33**. 2941-2949. 1995.
68. HIDALGO, M., REINECKE, H., MIJANGOS, C. PVC containing hydroxyl groups I. Synthesis, characterization, properties and crosslinking. *Polymer* **40** 3525-3534. 1999.
69. HILL, H. R.; OLIVER, C. K. LIPPERT, L. E.; GREENWALT; HESS, J. R. The effects of polyvinyl chloride and polyolefin blood bags on red blood cells stored in a new additive solution. *Vox sanguinis*. **81**: 161-166. 2001.
70. HUTZLER, B. W.; MACHADO, L.D.B.; LUGÃO, A.B.; VILLAVICENCIO, A.C.H. Properties of irradiated PVC plasticized with non-endocrine disruptor. *Radiation Physical and Chemistry*. **57**: 381-384. 2000.
71. ICHIKAWA, T.; UEDA, H.; KOIZUMI, H. Molecular design for the position-selective scission of polymer skeleton by ionizing radiation. *Chemical Physics Letters*. **363**:13-17. 2002.
72. Instituto do PVC, 2001. As aplicações do PVC. Disponível em: <http://www.institutodopvc.org/aream.html>. Acesso em 2001.
73. Instituto do PVC, 2003. As aplicações do PVC. Disponível em: <http://www.institutodopvc/pvc>. Acesso em 2003.
74. JELIAZKOWA B., PETKOV, I. SAROVA G., DELIGEORGIEV T., EVSTATIEV M. Effect of bis(dithiocarbamate)copper(II) complexes on the photo-degradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*. **51**:301-305. 1996.

75. JELLINEK H. H. G.,. Degradation and Stabilization of Polymers. Vol. 2. Elsevier. 1989.119p.
76. JIMÉNEZ, A.; LOPEZ, J.; IANNONI, A. KENNY, JM. Formulation and Mechanical Characterization of PVC Plastisols Based on Low-Toxicity Additives. Journal of Applied Polymer Science. **81**:1881-1890. 2001a.
77. JIMÉNEZ A. TORRE, L. KENNY, J.M. Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols based on low-migration polymeric plasticizers. Polymer Degradation and Stability. **73**: 447-453. 2001b.
78. JIRACKOVÁ-AUDOUIN, L. & VERDU, J. Solubility and diffusivity of organotin stabilizers in non-plasticized PVC. European Polymer Journal. **21**(5): 421-426. 1985.
79. KARIMOV, F. CH.; MAZITOVA; A. K. KHAMAIEV V. KH.; ZAIKOV G. E; MINSKEK. S. R. Stabilization of poly(vinyl chloride) by 3-mercapto-1,2,4-triazin-5-one derivatives. Polymer Degradation Stability. **52**, 197-199. 1996.
80. KICHEVA, Y.I. KOSTOV, V.D. CHICHOVSKA, M. In vitro and in vivo studies of the effect of the concentration of plasticizer di(2-ethylhexyl) phthalate on the blood compatibility of plasticized poly(vinyl chloride) drain tubes. Biomaterials **16**:575-579. 1995.
81. KIRKPATRICK, A. Some relations between molecular structure and plasticizing effect. Journal of Chemical Physics., **11**:255-261. 1940.
82. KOMBIA, K. DINE, T. AZAR, R. GRESSIER, B. LUYCKX M. BRUNET, C. Comparative study of the leachability of di(2-ethylhexyl) phthalate and tri(2-ethylhexyl) trimellitate from haemodialysis tubing. International Journal of Pharmaceutics. **229**: 139-146. 2001.
83. KORNBAUM, S. Sterilization of objects made of halogeno-vinyl polymers using ionizing radiation. U.S. Patent N0 4,616,046.1986.

84. KUHN, K.J.& WEHNER, W. Stabilized polyvinyl chloride. U.S. Patente 6,136,900. 2000.
85. LAMBA NM; COUTNEY, JM; GAYLOR, JD; LOWE GD. In vitro investigation of the blood response to medical grade PVC and the effect of heparin on the blood response. *Biomaterials*. **21**(1):89-96. 2000.
86. LANG J. & STANHOPE B. Benzoate plasticizer for flexible PVC injection moulded toy applications. *Plastics and Additives and Compounding*. **3**: 30-33. 2001.
87. LEADBITTER J. PVC and sustainability. *Progress In Polymer Science*. **27**: 2197-2226. 2002
88. LERKE ,G. LEIKE, I., SZYMANSKI, W. Stabilization of gamma-irradiated Poly(vinyl chloride) by epoxy compounds. I. Radiation Yield of Hydrogen chloride and changes of epoxy group concentration in gamma-irradiated PVC-stabilizer mixtures. *Journal of Applied Science* .**28**:501-511. 1983a.
89. LERKE, I. & SZYMANSKI, W. Stabilization of gamma-irradiated poly(vinyl chloride) by epoxy compounds. II. Production of hydroperoxides in gamma-irradiated PVC-stabilizer mixtures. *Journal of Applied Science*. **28**:513-518. 1983b.
90. LERKE, I.L. & SZYMANSKI, W. Stabilization of gamma-irradiated poly(vinyl chloride) by epoxy compounds. III. Conjugated Double bonds and Degree of Unsaturation in gamma-irradiation-Stabilizer Mixtures. *Journal of Applied Science* **28**:519-529.1983c.
91. LI, C-J. Aqueous Barbier-grignard type reaction: scope, mechanism, and synthetic applications. *Tetrahedron*. 52 (16), 5643 – 5668. 1996.
92. LI, C-J., ZHANG, W-C. Magnesium-Mediated Carbon-Carbon Bond Formation in Aqueous Media: Barbier-Grignard Allylation and Pinacol Coupling of Aldehydes .*J. Am. Chem. Soc*, 120:9102 – 9103. 1998.

93. LI B. Influence of polymer additives on thermal decomposition and smoke emission of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, **82**(3):467-476. 2003.
94. LIMA I. S. Efeitos da Radiação Gama na Estrutura e nas Propriedades do Poliestireno, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. 1996.
95. LOCKLEDGE, S. P. & ROMAN, W. Aluminosilicate stabilized halogened polymers. U.S. Patent. NO6,096,820. 2000.
96. LUBINEAU, A., AUGÉ, J. A., QUENEAU, Y. Synthesis. 741-760. 1994.
97. MANZOOR, W.; YOUSAF, S.M.; AHMAD, Z. Degradation of PVC: Effect of zinc chloride on the concentration of polyenes. *Polymer Degradation and Stability*. **51**:295-299. 1996.
98. MASSART D.L, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics.;Part A, 1997. Chapter 17.
99. MENDIZABAL, E.; CRUZ, L.; JASSO, C.F.; BURILLO, G.; DAKIN V. I. Radiation crosslinking of Highly plasticized PVC. *Radiation Physics and Chemistry*. **47**(2): 305-309. 1996.
100. MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. J. Tecnologia dos Plásticos. Editora Edigard Blücher LTDA. 1992. 205p.
101. MICHEL A.; BURILLE, P.; GUYOT, A. Substitution of labile chloride PVC by thiophenol group. *European Polymer Journal*. **13** (1): 21-24. 1979.
102. MILLAN J. & MARTINEZ G. Nucleophilic substitution in PVC. Additional NMR proof of conformational mechanism. *European Polymer Journal*. **27**(6): 483-486. 1991.
103. MOITRA, S.& BISWAS, M. Thermal Stability Characteristics of some resins from chemical modified PVC. *Polymer Degradation and Stability*. **37**:1855-1866. 1989.
104. MURASE A., SUGIURA, M.; ARAGA, T. An infrared spectroscopic study of the migration of a plasticizer in poly(vinyl chloride) resins. *Polymer Degradation and Stability*. **43**: 415-422. 1994.

105. MOHAMED N. A & AL-AFALEQ E. I. Aromatic 1,3,4-oxadiazoles as thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). *Polymer*. **40**:617-627. 1999.
106. MOHAMED, N.A., YASSIN A. A., KHALIL KH. D., SABAA, M.W. Organic Thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) I. Barbituric and Thiobarbituric acids. *Polymer Degradation and Stability*. **70**: 5-10. 2000.
107. MOHAMED, N. A. & AL-MAGRIBI, W. M. *N*-(Substituted phenyl)itaconimides as organic stabilizers for plasticized poly(vinyl chloride) against thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*. **80**:275-291. 2003.
108. MOHAMED, N.A.; SABAA, M. W.; ORABY, E.H.; YASSIN, A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) VII. Effect of mixing 2-benzimidazolyl- ω -phenylpropenylideneacetonitrile with some commercial stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*. **79**:495-501. 2003.
109. NAIMIAN, F, KATBAB, A.A., NAZOKDAST, H. Post-irradiation of polyvinyl chloride at sterilizing doses. *Radiation Physics and Chemistry*. **44**:567-572. 1994.
110. NAIMIAN F. Effect of non-toxic stabilizers on the gamma stabilization of poly(vinyl chloride) at sterilizing doses. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*. 151: 467-470. 1999.
111. NAQVI, M. N. The chemical modification of Poly(vinyl chloride): *JMS. Macromolecula Chemical Physical*. C27(3 & 4), 559-592. 1988.
112. NAQVI, M. K. *Handbook of Polymer Science and Technology, Synthesis and Properties. Applications-A conference in Print*. New York, 317p. 1989.
113. NERI, R. Use of the agent for increasing radiation resistance of polyvinyl chloride compositions. U S. Patent N° 5,955,519. 1999.
114. NETHSINGHE L. P. & GILBERT M. Structure-property relationships of irradiation crosslinked flexible PVC: 1. Structural investigations. *Polymer*. **29**: 1935-1939.1988.

115. NETO M., J.M. & MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, 21(4). p. 467 – 469. 1998.
116. NETO, B.B; SEARMINIO I.S; BRUNS, E. Como Fazer Experimento. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. SP. Editora da UNICAMP. 2001.
117. NETO, B., SEARMINIO, B. B.,BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimento.2ed. SP. Editora da UNICAMP. 1995.
118. ODIAN, G. Principles of Polymerization. Third edition. USA. Jonh Wiley & Sons, INC. 1991.
119. OKIEMEN, F.E.& EROMONSELE, O.C. Stabilising effect of derivatives of Khaya seed oil na the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *European Polymer Journal*. **36**:525-537. 2000.
120. PAPASPYRIDES C. D. Flexible poly(vinyl chloride) sheets: 1. Interrations between ultra-violet irradiation and plasticizer migration into alcohols. *Polymer*. **27**:1967-1970. 1986.
121. PETER, W.; BRAND, E.; PETERS, A. KLAMANN, J. Use of a stabilizer combination in the production of films of polychloride by the calendering process. U S. Patentes. N° 6,140,401. 2000.
122. PLESSIS, T. A & BADENHORST, F. Improvement of PVC floor tiles by gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. **31**:747-751. 1988.
123. RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. São Paulo. editora Artiber. 2000. 242p.
124. RADIOTIS, T. & BROWN G.R. Computer series. Computer simulation of vinyl polymer taticity. *Journal of Chemical Education*. **72**(1): 133-140. 1995.
125. RATNAM, C. T.; NASIR, M.; BAHARIN, A. Irradiation croslinking of unplasticized polyvinyl chloride in the presece of additives. *Polymer Testing*. **20**:485-490. 2001.

126. RATNER B. D., HOFFMAN A. S., SCHOEN F. J., LEMONS J. E. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press INC, New York, 1996.
127. REINECKE, H. & MIJANGOS C. Synthesis and characterization of poly(vinyl chloride)- containing amino groups. 1996. Polymer. **38**:2291-2294. 1996.
128. RETRO, M.A.S. Polietilenos Expandem Enquanto Demanda Retrai, Plástico Moderno, Nov. 1998, 26-40.
129. ROCKVILLE, M D. Safety assessment of di(2-ethylhexil)phthalate (DEHP) released from PVC medical devices. Food and Drug Administration. Center for Devices and Radiological Health .US. 49p. 2003.
130. RODOLFO JR., A.; LUCIANO R. N.; WAGNER O. Tecnologia do PVC. Braskem S.A. tecnologia do polímero. 2002.
131. ROMANO, J C. 1997 em: <http://www.hospvirt.org.br/> e <http://www.nib.unicamp.br/>
132. SABAA, M. W.; MOHAMED, R. R.; YASSIN, A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) VIII. Phenylurea and phenylthiourea derivatives. Polymer Degradation and Stability. **81**: 37-45. 2003a.
133. SABAA, M. W.; MOHAMED, R. R.; YASSIN, A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) IX. *N*-benzoyl-*N'*- *p*- substituted phenylthiourea derivatives. Polymer Degradation and Stability. **81**: 431-440. 2003b.
134. SABAA, W.; MOHAMED, N.A. ORABY, E. H.; YASSIN, A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) VI. Effect of mixing *p*-chloro-*N*-phenylphthalimida with some commercial stabilizers. Polymer Degradation and Stability. **79**:487-493. 2003c.
135. SAEKI Y & EMURA T. Technical progresses for PVC production. Progress in Polymer Science. **27**(10): 2055-2131. 2002.

136. SANDLER, S. R., KARO W., BONESTEEL, B., PEARCE, E. Polymer Synthesis and Characterization. A laboratory Manual. Academic Press. New York.1998.
137. SHARON KAY. Plasticizer migration in foods. Food and Chemical Toxicology. **29**:139-140. 1991.
138. SHASHOUA, Y. R. Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride). Polymer Degradation and Stability **81**:29-36. 2003.
139. SIMON, P. Kinetics of Polymer Degradation Involving the Splitting off of Small Molecules: Part 1- Basic Concepts. Polymer Degradation and Stability. **29**: 155-163.1990.
140. SIMON, P. Kinetics of Polymer Degradation Involving the Splitting off of Small Molecules: Part 7- Thermooxidative dehydrochlorination of PVC. Polymer Degradation and Stability. **36**:85-89.1992.
141. SPERLING, L.H. Introduction to Physical Polymer Science. John Wiley & Sons. 1986.
142. STARNES Jr. & W. H. EDELSON, D. Mechanistic Aspects of the Behavior of Molybdenum (VI) Oxides as a Fire-Retardant Additive for Poly(vinyl chloride). An Interpretive Review. Macromolecules. **12**: 797-802. 1979.
143. STARNES Jr., W H; KEMBALL, A C; BELL, M N; BENEDIKT, G M; COZENS, R J; GOODALL, B L RHODES, L. F. New Structural Mechanistic Chemistry in Polymerization of vinyl chloride initiated by di-tert- alkylmagnesiums. **30**:10-21.1997.
144. STARNES Jr. Structural and Mechanic aspects of thermal degradation of poly(vinyl chloride) Progress in Polymer Science. **27**: 2133-2170. 2002.
145. STATISTICA for Windows. StatSoft, Inc. 2300 East 14th Street, Tulsa, OK, 74104, USA, 1998.
146. STEVENS, M.P. Polymer Chemistry.3ed. New York, Oxford University Press. 1999. 276p.

147. STEVENSON, D. R. & NGUYEN, D. Phenol-free phosphite stabilizers. U.S. Patent. 6,362,260. 2002.
148. TAGER, A.. Physical Chemistry of Polymer. Moscow. Mir Publishers, 547. 1978.
149. TAVARES M. I. B. & MONTEIRO, E. E. C. Material Characterization: NMR Studies of PVC Molecular Mobility. Polymer Testing. **14**:273-278. 1995.
150. The Unscrambler 7.6. CAMO ASA, Nedre Volgate 8, N-0158 OSLO, Norway.
151. TITOW, W.V. PVC Technology. 4 ed. Elsevier Applied Science Publishers Ltda., England. 1984.
152. TUROTI, M.; ADENIYI, J. Y.; OLEYEMI, O. A. The thermooxidative degradation of poly(vinylchloride): 3. The stabilizing action of dibutyltin maleato and trisnitro (1,3-dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-nitropropane). Effect of outdoor exposure on PVC. Polymer Degradation and Stability. **63**:341-347. 1999.
153. ULSAKER, G.A. & HOEM, M.H. Determination by Gas Chromatography-Single-ion Monitoring Mass Spectrometry of Phthalate Contaminants in Intravenous Solution Stored in PVC Bags. Analyst **103**:1080-1083. 1978.
154. VAN DER VEN L., VAN GEMERT, BATENBURG L.F, KEERN J.J., GIELENS L.H., KOSTER T.P.M., FISCHER H.R. Applied Clay Science **17**:25-34. 2000.
155. VAN HAVEREN , J.; LUITJES, H.; SCHMETS, G H F; PETERS, F J M L; KROON, E G A; VAN DER WAAL; J. A. Use the polyalcohols as polymer stabilizers. U.S. Patent N° 6,313,203. 2001.
156. VARSHNEY, L.; BALAN, S.V.; CHOUGHULE, S.V.; JOTHISH, P.K. Radiation degradation. Radiation Physics and Chemistry. **47**(4):649-651. 1996.
157. VERCEZE, A. V. Avaliação de Desempenho de Filmes de PVC Plastificado utilizados na Fabricação de Bolsas de Sangue Tese de Mestrado UNICAMP. 1996.

158. WANG H. Properties of DOPP in plasticized PVC membranes. *Electroanalytical Chemistry*. **382**:165-168. 1995.
159. WANG, Q. & NAGY, S. Preparing sterile articles from polymers containing a stabilizer based on a poly(oxyalkylene). U.S. Patent N° 6,451,904. 2002.
160. WEHNER, W.; DREWES, R.; KUHN, K. J.; SANDER, H. KOLB, M. Stabilized halogen-containing polymers. U.S. Patente N° 5,534,566. 1996.
161. XIE T. Y; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.; WOODS, D. R. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: effect of polymerization conditions on polymer properties. *Polymer*. **32**(9):1696-1702. 1991a.
162. XIE T. Y; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.; WOODS, D. R. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: semi-batch reactor modelling. *Polymer*. **32**(11):2087-2095. 1991b.
163. YAGOUBI, N. BAILLET, A; PELLERIN, F; FERRIER, D. Physical-chemical behaviour of β irradiated plastic materials currently used as packagings and medical products. *Beam Interactions with Materials & Atoms*. **105**: 340-344. 1995.
164. YANG F & HLAVACEK V. Improvement of PVC wear ability by addition of additives, *Powder Technology*. 103(2): 182-188 1999.
165. YARAHMADI N; JAKUBOWICZ I.; HJERTBERG T. The effects of heat treatment and ageing on the mechanical properties of rigid PVC. *Polymer Degradation and Stability*. 82(1):59-72. 2003.
166. ZAHRAN, A. H.; HEGAZY E.A.; EZZ ELDIN F. M. Radiation effects on poly(vinyl chloride)-I. Gas evolution and physical properties of rigid PVC films. *Radiation Physics and Chemistry*. **26**:25-32. 1984.

167. ZAHARAN, A.H.; HEGAZY, E.A.; EZZ ELDIN, F.M. Radiation effects on Poly(vinyl chloride) – I. Gas evolution and Physical properties of rigid PVC films. *Radiation Physical and Chemistry*. 26: 25-32.1986.
168. ZHANG, Y.; QIAN, J.; KE, Z.; ZHU, X.; BI, H. NIE, K. Viscometric study of poly(vinyl chloride)/poly(vinyl acetato) blends in various solvents. *European Polymer Journal*. 38:333-337. 2002.
169. ZHAO J; WANG, X., FAN, C. Formation of grains in a suspension of poly(vinyl chloride). *Polymer*. 32(14):2674-2679. 1991.

CAPÍTULO 7

Anexos

Anexo 1

Propriedades dos filmes de PVC/plastificantes em diferentes doses de radiação gama.

Plastificante	Dose (kGy)	Resistência a Tração(kgf/mm ²)	(%) de alongamento	UV (400nm)	M _v (g/mol)	α
DOP(DEHP)	0	7,9 7,8 8,0 8,1	173 175 176 172	0,048 0,047 0,046 0,047	2,89	0,0
	10	7,2 6,7 7,1 7,0	130 127 126 129	0,059 0,061 0,060 0,060	2,54	0,135
	25	1,9 1,7 2,1 1,9	114 112 116 118	0,049 0,049 0,045 0,050	1,34	1,120
	60	2,3 2,2 1,9 2,0	109 109 110 108	0,091 0,090 0,090 0,090	1,15	1,510
DIBP	0	3,4 3,5 3,5 3,3	79 81 82 78	0,052 0,052 0,053 0,051	1,48	0,0
	10	2,2 2,0 2,1 2,3	71 72 71 70	0,062 0,063 0,060 0,061	1,99	-0,260
	25	2,2 1,9 1,7 1,8	56 58 57 57	0,072 0,072 0,073 0,072	1,55	-0,050
	60	1,4 1,9 1,8 1,8	42 41 44 44	0,139 0,140 0,150 0,121	1,84	-0,200
Viernol	0	5,3 5,4 5,5 5,4	162 163 161 161	0,044 0,045 0,044 0,047	5,76	0,0
	10	1,9 2,5 2,5 2,3	136 139 140 137	0,074 0,075 0,075 0,076	3,93	0,460
	25	2,2 2,6 2,3 2,5	104 103 101	0,068 0,070 0,069 0,069	4,48	0,290
	60	2,2 2,1 2,5 2,5	54 57 54 55	0,130 0,120 0,130 0,140	4,00	0,430
TOTM	0	3,3 3,1 3,5 3,2	163 164 162 163	0,034 0,034 0,034 0,034	5,43	0,0
	10	2,3 2,3 2,4 2,2	156 154 157 157	0,060 0,060 0,047 0,060	4,11	0,320
	25	2,1 2,0 2,0 2,3	136 134 135 137	0,074 0,075 0,073 0,074	4,05	0,340
	60	1,6 1,7 1,7 1,4	74 75 73 74	0,097 0,098 0,097 0,096	4,65	0,170

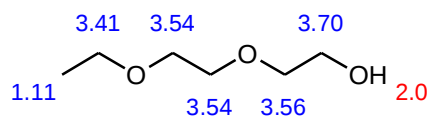
Anexo 2

Propriedades dos filmes de PVC/DOP/tinuvin P em diferentes doses de radiação gama

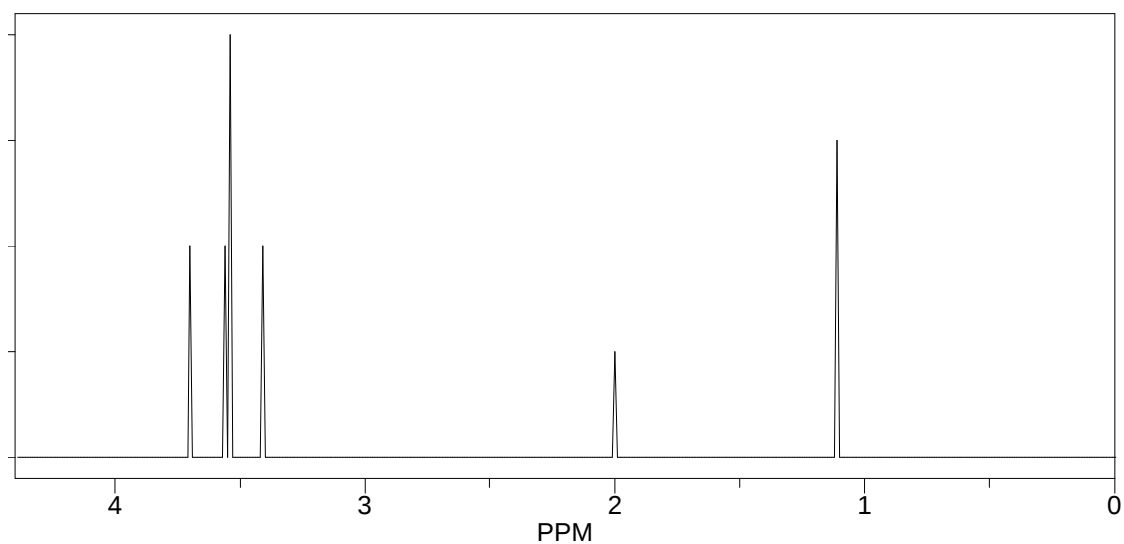
Concentração de Tinuvin P	Dose	Resistência a Tração(kgf/mm ²)	(%) de alongamento	UV (400nm)	M _V (g/mol)	α
0%	0	7,8 7,9 8,0 8,1	173 175 176 172	0,048 0,047 0,046 0,047	2,89	0
	10	7,2 6,7 7,1 7,0	130 127 126 129	0,059 0,061 0,060 0,060	2,54	0,135
	25	1,9 1,7 2,1 1,9	114 112 116 118	0,049 0,049 0,045 0,050	1,34	1,20
	60	2,3 2,2 1,9 2,0	109 109 110 108	0,092 0,090 0,090 0,090	1,15	1,51
0,5%	0	6,58 6,60 6,71 6,52	137 135 138 139	0,071 0,070 0,075 0,073	5,4	0
	10	5,21 5,20 5,17 5,22	130 133 132 130	0,085 0,086 0,085 0,086	4,2	0,28
	25	5,39 5,40 5,40 5,42	111 114 115 116	0,082 0,082 0,082 0,083	4,3	0,25
	60	5,40 5,39 5,39 5,38	109 112 114 109	0,12 0,13 0,13 0,13	3,9	0,29
1,0%	0	6,42 6,50 6,38 6,41	160 161 160 159	0,12 0,13 0,10 0,10	5,7	0
	10	6,02 6,00 6,10 6,01	155 157 159 157	0,18 0,17 0,16 0,17	7,0	-0,18
	25	5,40 5,41 5,42 5,40	154 155 153 154	0,14 0,14 0,15 0,14	4,2	0,36
	60	3,09 3,70 3,80 3,80	142 140 144 142	0,15 0,15 0,14 0,15	3,8	0,49
1,5%	0	7,54 7,49 7,52 7,51	165 165 166 164	0,12 0,12 0,13 0,12	5,6	0
	10	6,31 6,30 6,32 6,29	153 153 155 155	0,14 0,14 0,13 0,14	7,0	-0,20
	25	5,40 5,41 5,39 5,40	136 138 138 136	0,13 0,13 0,12 0,13	3,8	0,46
	60	5,11 5,10 5,9 5,8	91 90 92 91	0,14 0,14 0,13 0,14	3,7	0,48

Anexo 3

Estimativa do espectro de ^1H RMN de DEGEE



Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough

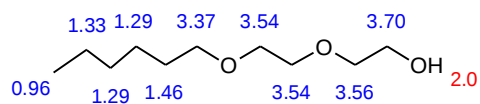


Protocol of the H-1 NMR Prediction:

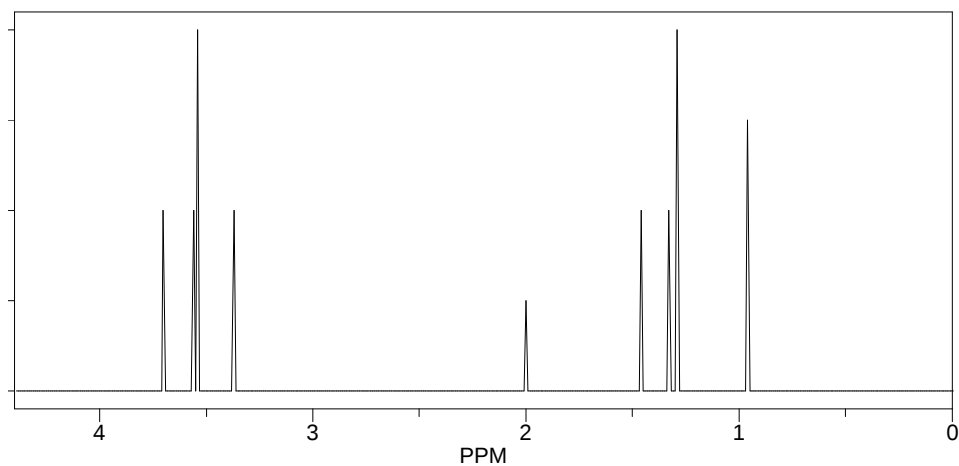
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	1.11	0.86	methyl
		0.25	1 beta -O-C
CH2	3.41	1.37	methylene
		0.00	1 alpha -C
CH2	3.54	2.04	1 alpha -O-C
		1.37	methylene
		2.04	1 alpha -O-C
		0.13	1 beta -O-C
CH2	3.54	1.37	methylene
		2.04	1 alpha -O-C
		0.13	1 beta -O-C
CH2	3.56	1.37	methylene
		2.04	1 alpha -O-C
		0.15	1 beta -O
CH2	3.70	1.37	methylene
		2.20	1 alpha -O
		0.13	1 beta -O-C
OH	2.0	2.00	alcohol

Anexo 4

Estimativa do espectro de ^1H RMN de DEGHE



Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough

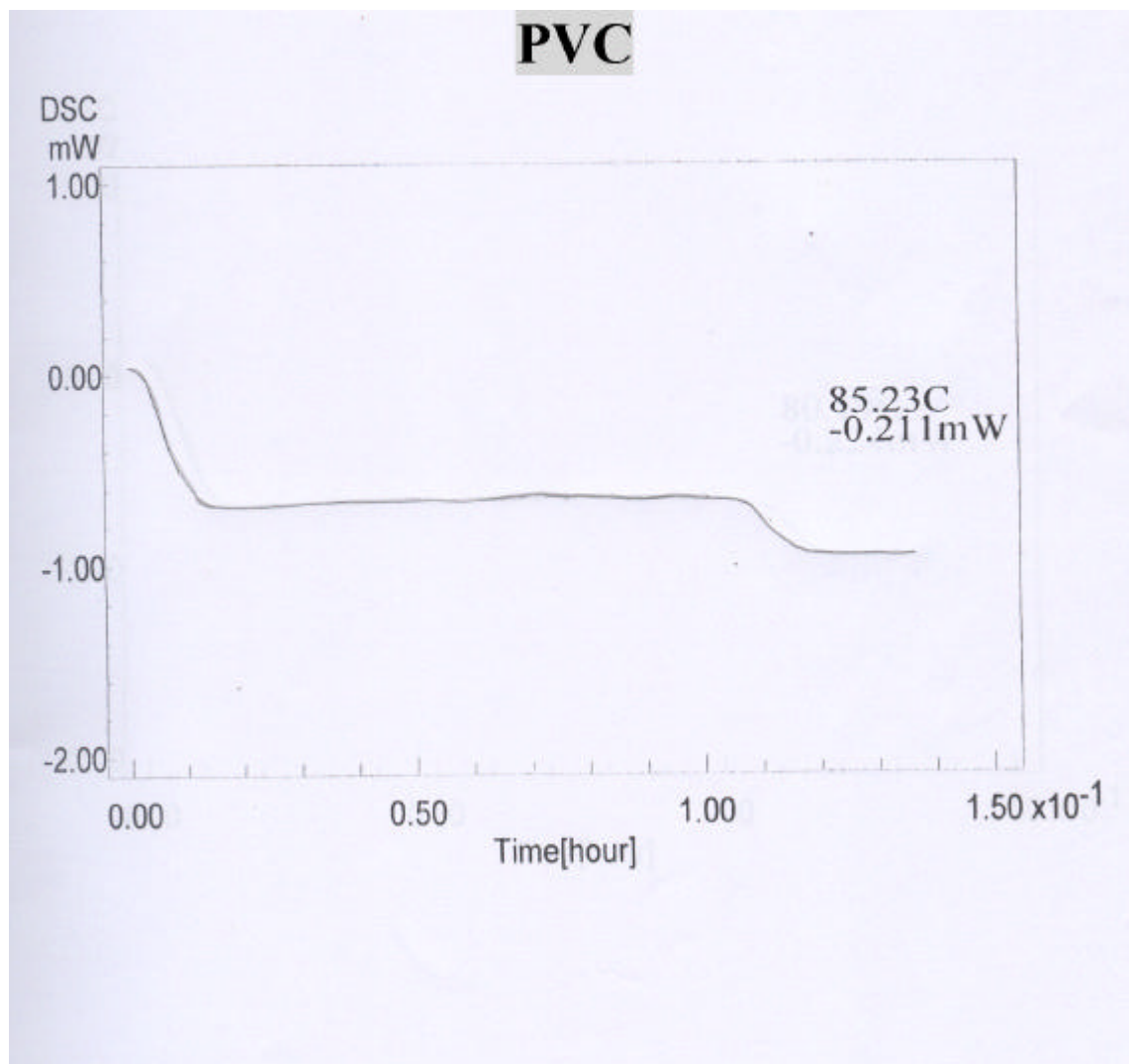


Protocol of the H-1 NMR Prediction:

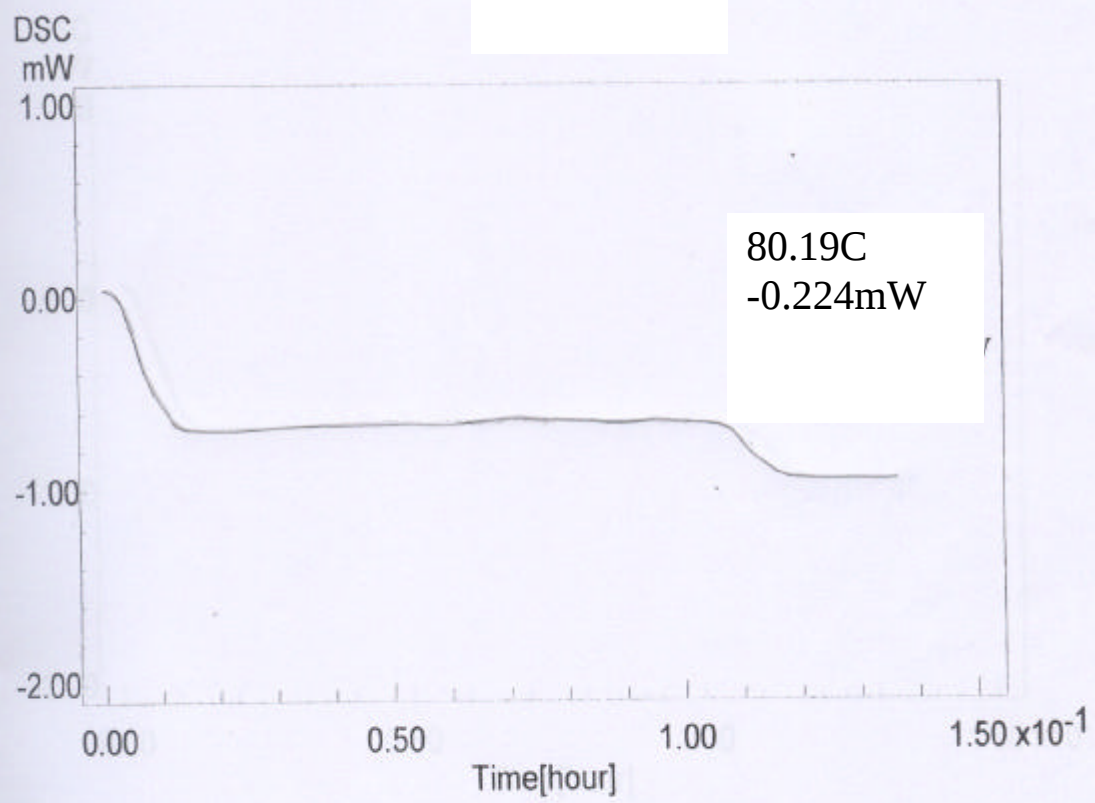
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH2	1.46	1.37	methylene
		0.13	1 beta -O-C
		-0.04	1 beta -C
CH2	3.37	1.37	methylene
		2.04	1 alpha -O-C
		-0.04	1 beta -C
CH2	3.54	1.37	methylene
		2.04	1 alpha -O-C
		0.13	1 beta -O-C
CH2	3.54	1.37	methylene
		2.04	1 alpha -O-C
		0.13	1 beta -O-C
CH2	3.56	1.37	methylene
		2.04	1 alpha -O-C
		0.15	1 beta -O
CH2	3.70	1.37	methylene
		2.20	1 alpha -O
		0.13	1 beta -O-C
OH	2.0	2.00	alcohol
CH2	1.29	1.37	methylene
		-0.04	1 beta -C
		-0.04	1 beta -C
CH2	1.29	1.37	methylene
		-0.04	1 beta -C
		-0.04	1 beta -C
CH2	1.33	1.37	methylene
		0.00	1 alpha -C
		-0.04	1 beta -C
CH3	0.96	0.86	methyl
		0.10	1 beta -C-R

Anexo 5
Curvas de DSC dos filmes de PVC modificado

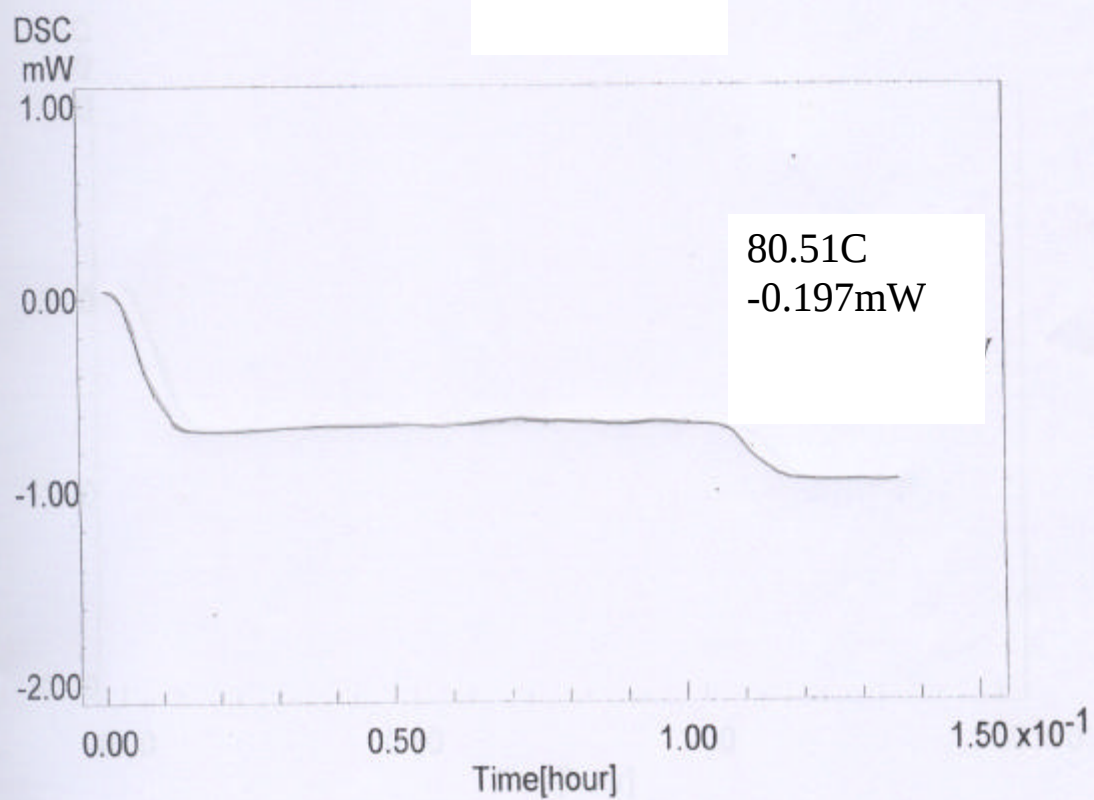
PVC



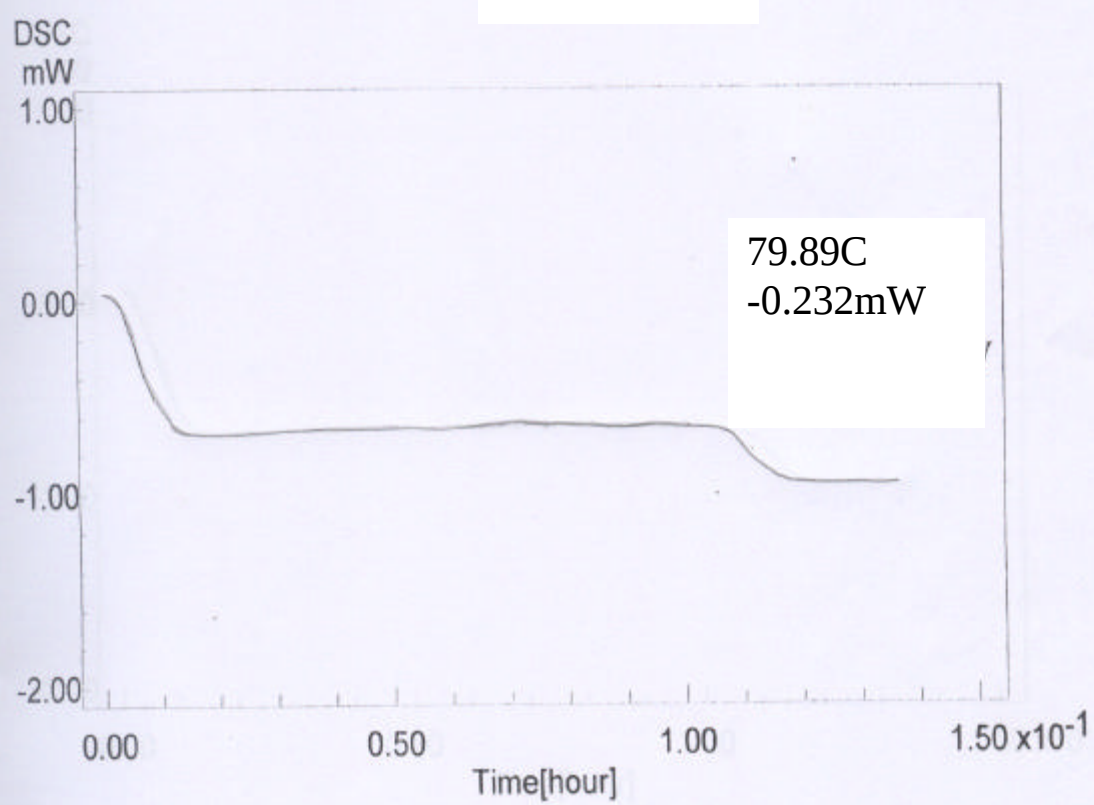
PVC-C₃H₇



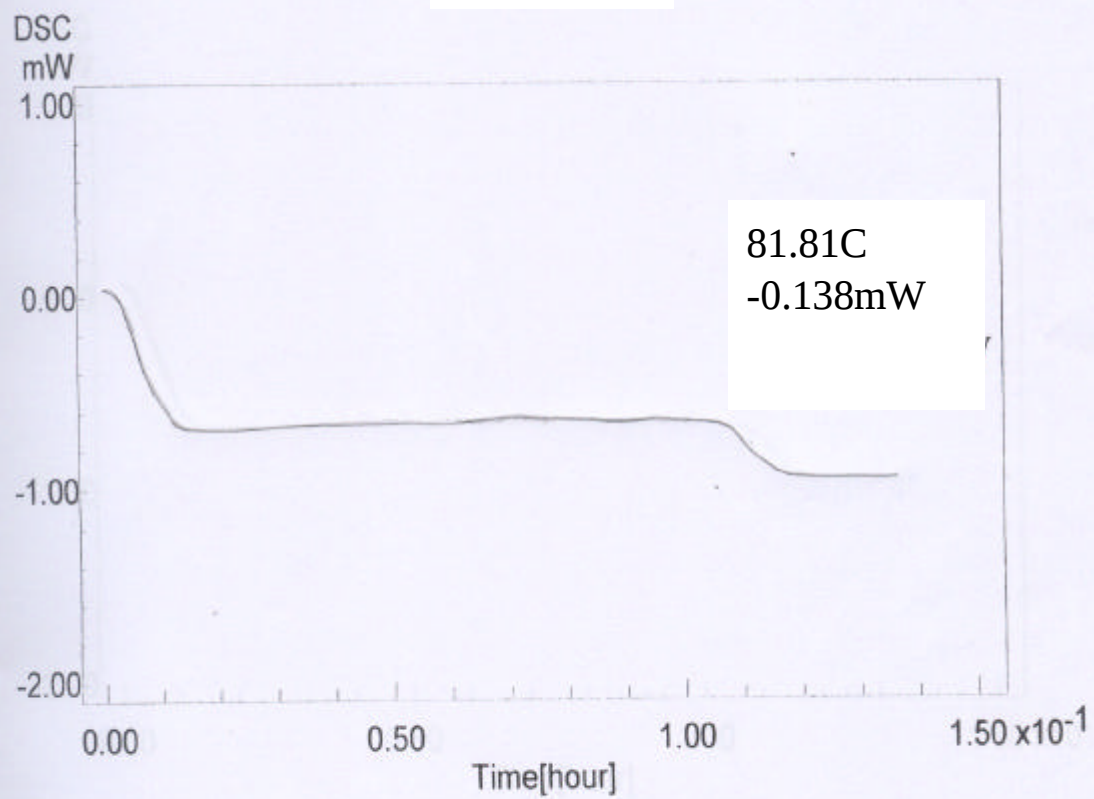
PVC-C₆H₁₃



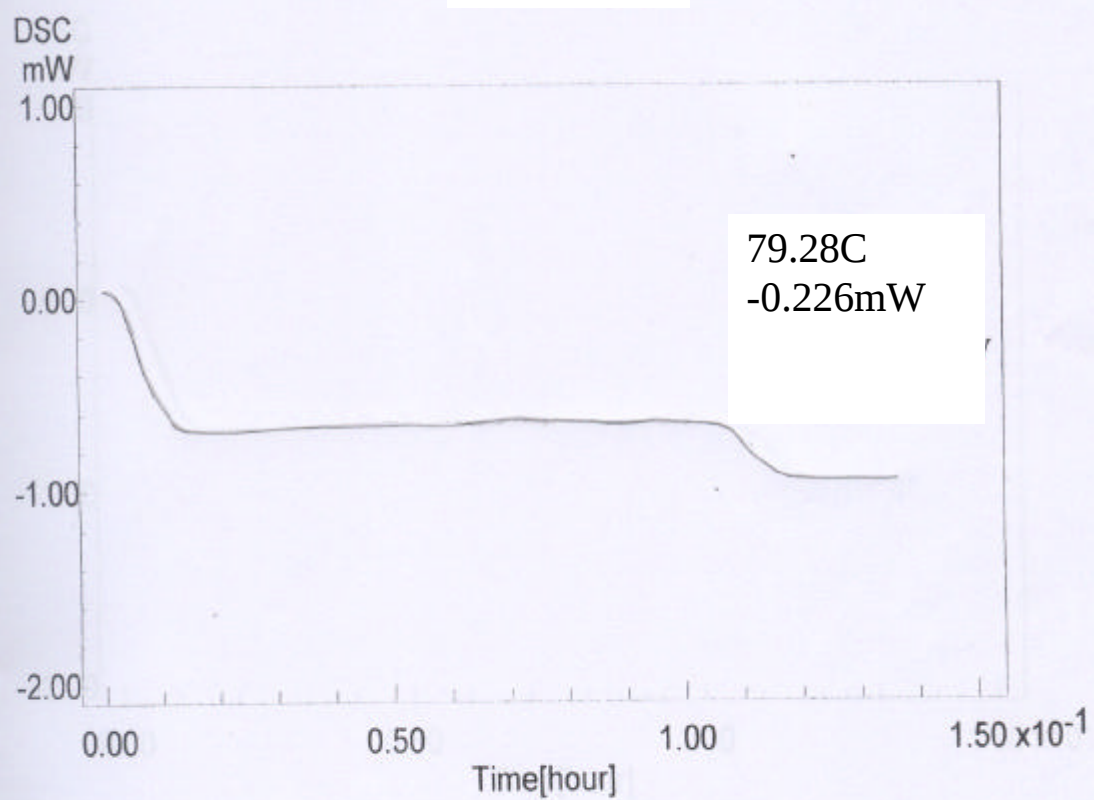
PVC-C₁₆H₃₃



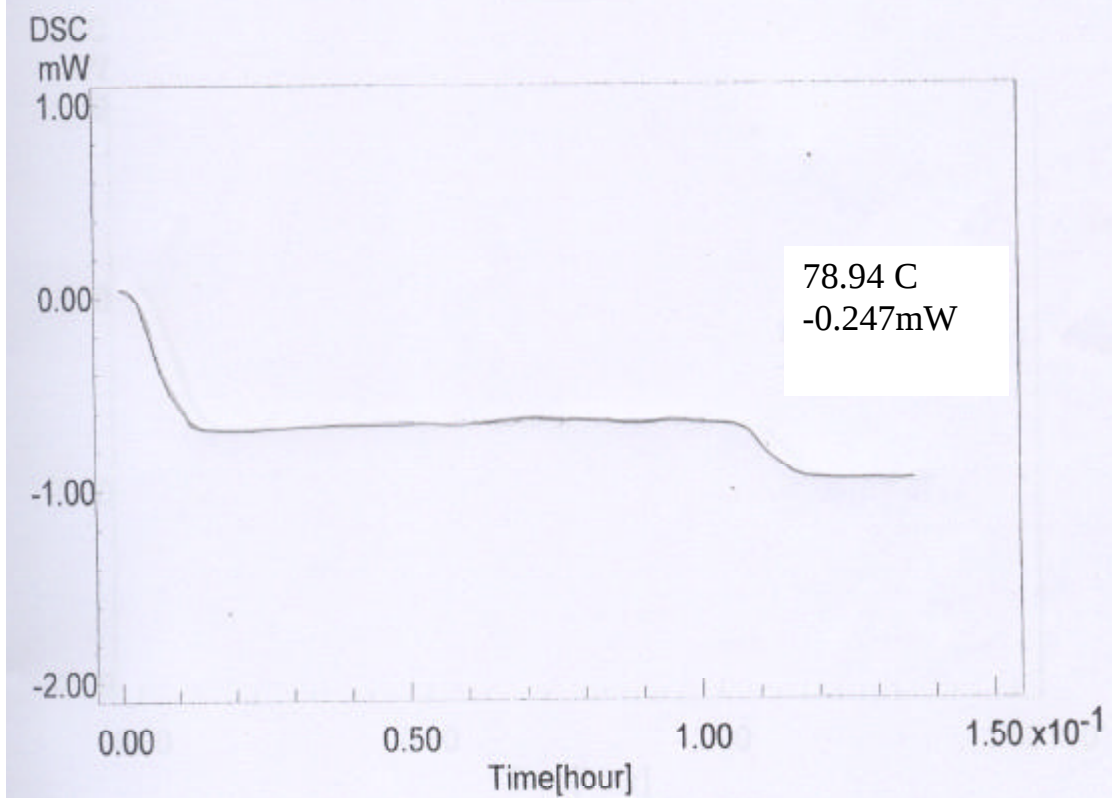
PVC-benzil



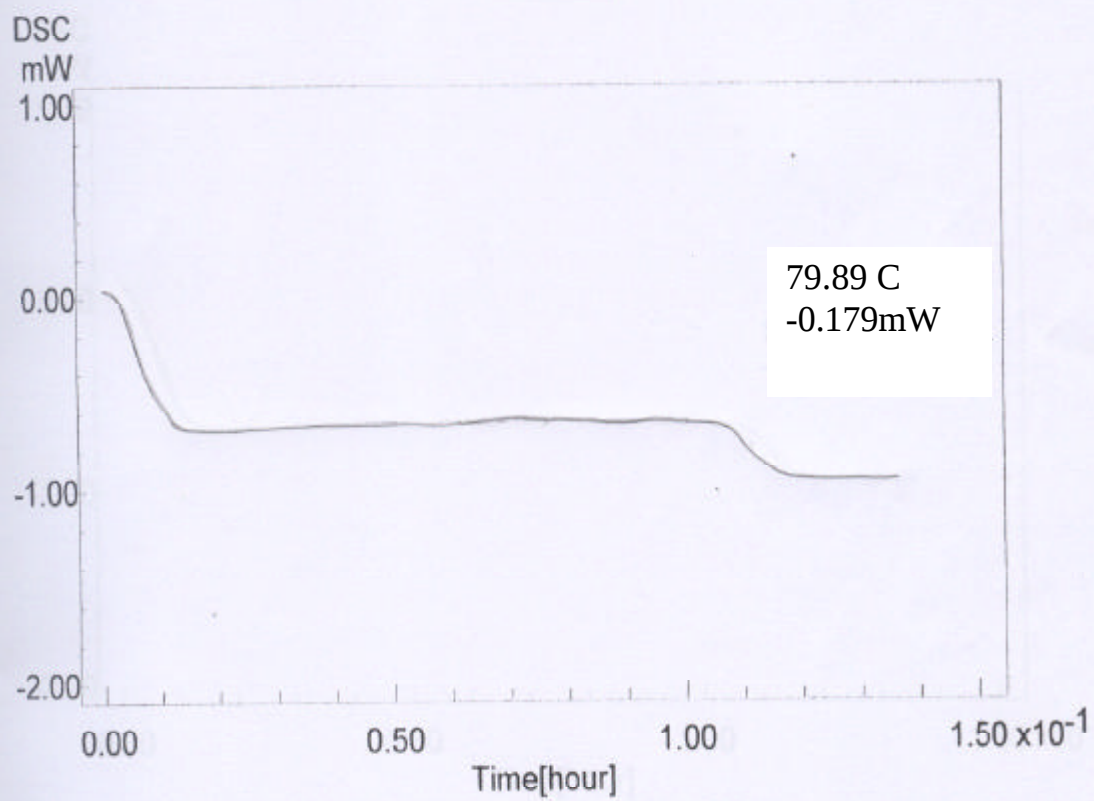
PVC-DEGEE



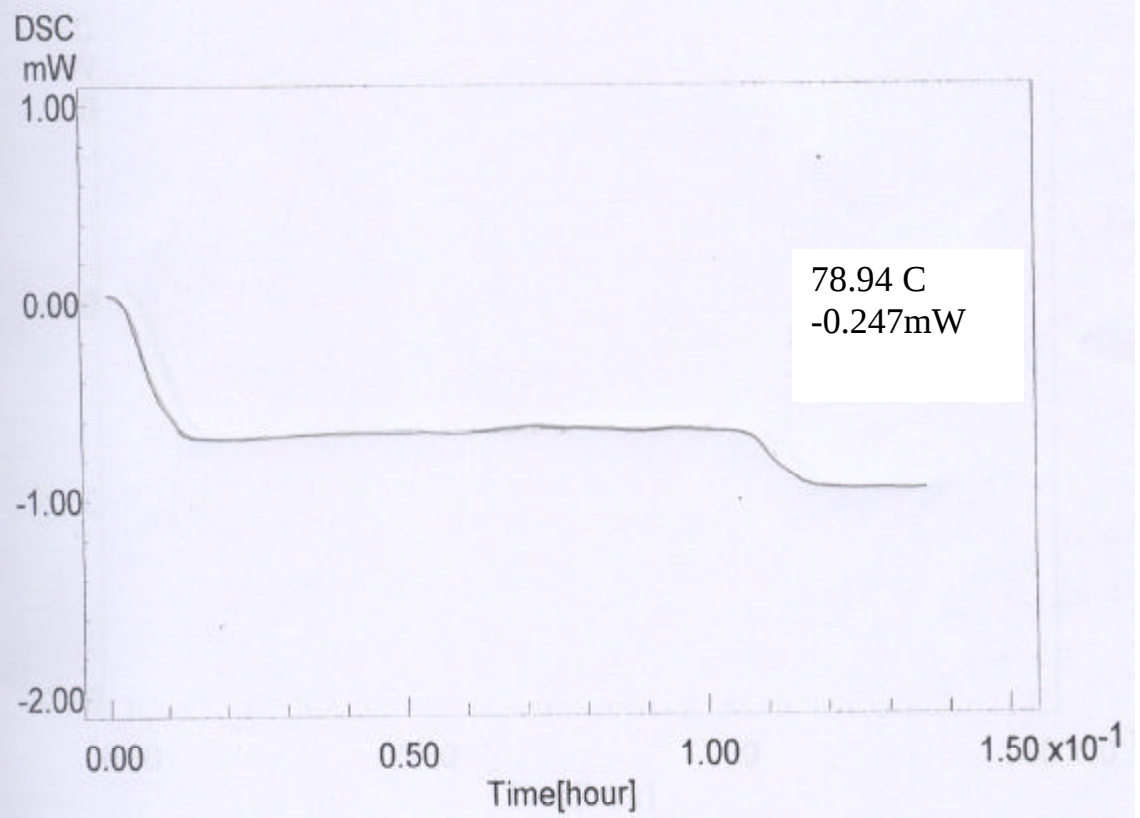
PVC-DEGHE



PVC-redução com Zn



PVC(reação de Barbier)



Anexo 6
Trabalhos publicados em revistas

Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride)

Glória M. Vinhas^a, Rosa M. Souto Maior^a, Yêda M. B. de Almeida^{b,*}

^aDepto. de Química Fundamental da UFPE, Federal University of Pernambuco, Av. Prof Moraes Rego 1235, Recife-PE, 50670-901, Brazil

^bDepto. de Engenharia Química da UFPE, Federal University of Pernambuco, Av Prof Moraes Rego 1235, Recife-PE, 50670-901, Brazil

Received 28 May 2003; received in revised form 24 July 2003; accepted 6 August 2003

Abstract

Medical products, food packaging and pharmaceutical products all made with poly(vinyl chloride) (PVC) can suffer degradation when they go through sterilization by gamma radiation. Stabilizing additives are used to minimize the degradation of this polymer. These additives act by substituting irregular structures such as the allylic chloride atom in the PVC by stable structures, thus retarding the radiolytic degradation of the polymer. In this study we looked at the radiolytic degradation in films of PVC plasticised with DEHP and stabilized with Tinuvin P, by viscometry, mechanical properties and ultraviolet-visible absorption spectroscopy. The variation of the number of scissions per chain, studied by viscometry showed efficiency in the stabilized polymer. The results showed an excellent protection of scission degradation of the chain attributed to the stabilizer, with a maximum protection of 90% at a concentration of 0.5% Tinuvin P, as well as the improvement of the mechanical properties when the polymer is subjected to different doses of radiation.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: γ Radiation; PVC; Tinuvin P

1. Introduction

Poly(vinyl chloride), PVC, has a large range of uses due to its capacity of association with several types of additives, such as plasticisers, stabilizers and lubricants. Among other applications PVC is used in the manufacturing of medical and pharmaceutical devices, which require sterilization to ensure the absence of micro-organisms. The technique of sterilization by ionizing radiation is adopted as an international standard because of its efficiency and practicability [1]. On the other hand when exposed to gamma radiation PVC may suffer changes in its molecular structure with consequent alterations to its mechanical physical and chemical properties [2–7]. In order to minimize these degradation processes in PVC, stabilizing additives are added to its formulations [8–12].

In this work we have conducted a study on the stability of PVC compounded with di-2-ethylhexyl phthalate,

DEHP, a plasticiser commonly added to render PVC flexible enough to be used in medical and pharmaceutical devices, and 2,2-hydroxy-5-tert-octyl-phenyl benzotriazole, Tinuvin P, a stabilizer of the amino class normally used to protect PVC from UV light, and here being investigated with regard to its capacity of protection against gamma radiation.

2. Experimental

2.1. Materials

PVC, in pellets, was obtained from Tiletron[®], and DEHP and Tinuvin P from Ciba Specialty Chemicals. Tetrahydrofuran from VETEC[®] was used with no further treatment.

2.2. Methods

Studies were done on PVC films and the results presented are the average of three measurements in different films. Irradiated and non-irradiated films were analyzed by UV spectroscopy and viscometry, and submitted to mechanical testing.

* Corresponding author.

E-mail addresses: yeda@proacad.ufpe.br (Y.M.B. de Almeida); gloria.vinhas@bol.com.br (G.M. Vinhas), rmsm@ufpe.br (R.M. Souto Maior).

2.2.1. PVC film preparation

PVC films were prepared by solvent evaporation of solutions of 75% of PVC, and 25.0, 24.5, 24.0 or 23.5% of plasticiser and 0.0, 0.5, 1.0 or 1.5% of stabilizer, respectively. The conditions for the preparation of uniform films were determined by a chemometric technique [13,14]. A 2³ experimental plan using plasticiser concentration, temperature and absorption of the prepared film at 400 nm as variables was used.

2.2.2. Film irradiation

Differently compounded PVC films were exposed to gamma radiation from a ⁶⁰Co source at the rate of 5.87 kGy/h and doses of 10, 25 (sterilization dose), and 60 kGy.

2.2.3. UV Spectroscopy

The absorption of the films at 400nm was measured on a Perkin Elmer lambda-6 spectrometer using air as the reference.

2.2.4. Viscometry

An Ostwald–Fenske viscometer was used to obtain the average molecular weight of the samples by measuring the draining time of THF solutions at a constant temperature of 25 °C. Table 1 shows the equations used for molecular weight calculations.

In order to obtain the Schulz-Blaschke constant (K_{SB}), THF solutions (0.8; 0.4; 0.2; 0.1 g/dl) of non-irradiated PVC/DEHP/Tinuvin P films were used. Draining times of irradiated samples were measured in solutions of 0.2 g/dl.

The number of scissions per chain, α , was obtained from viscometric molecular weight data through Eq. (1).

$$\alpha = (M_v/M_{vi}) - 1 \quad (1)$$

where M_v and M_{vi} are the viscometric molecular weight of the non-irradiated and irradiated samples, respectively.

The parameter G [16] measures the number of scissions per chain per 100 eV, and was obtained through Eq. (2) below:

Table 1

Viscometry equations used for determination of molecular weight in different PVC system

$\eta_{red} = (t - t_0)/t_0$	Reduced viscosity
$\eta_{esp} = \eta_{red} \cdot C$	Specific viscosity
$\frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + K_{SB}[\eta]\eta_{esp}$	Schulz-Blaschke equation (3)
$[\eta] = KM_v^a$	Mark–Howink–Sakurada equation

t = Solvent's draining time (THF); t_0 = polymeric solution's draining time; C = polymeric solution's concentration (g/dl); K_{SB} = Schulz-Blaschke's constant; a , K = constants obtained from the literature [15].

$$106/M_{vi} = 106/M_v + \{0.104/[\Gamma(a+2)]^{1/a}\}GD \quad (2)$$

where Γ is the gamma integral, and $\{\Gamma(a+2)\}^{1/a} = 0.055$ for PVC, D is the irradiation dose.

Reduction on scission by the additive, P [17], was determined by the expression:

$$P = (G_c - G_a)/G_c \quad (3)$$

where G_c and G_a refer to non-stabilized (control sample) and stabilized polymeric films, respectively. Table 6 shows values for these films.

2.2.5. Mechanical tests

Mechanical tests were done in a Universal Trial Machine Testometric Micro 350 in accordance with ASTM D-882 in the following conditions:

Crosshead speed: 100 mm/min;
Initial gauge length: 30 mm;
Sample width: 15.2 mm.

3. Results and discussion

The absorbency of irradiated films at 400 nm was measured and compared to that of non-irradiated samples in order to verify possible structural changes in the polymeric chains. Plasticised films show negligible absorption at 400 nm, while films containing plasticiser and stabilizer absorb slightly at this wavelength. When exposed to gamma radiation both types of films presented a gradual increase in the absorption at 400 nm, this increase being proportional to the irradiation dose (Fig. 1).

These results indicate changes in the chemical structure of the polymeric systems, attributed to degradation processes that lead to the generation of polyene sequences [8] and cause a gradual yellowing. Structural changes of this kind have also been observed in thermal degradation and are described in the literature [18,19].

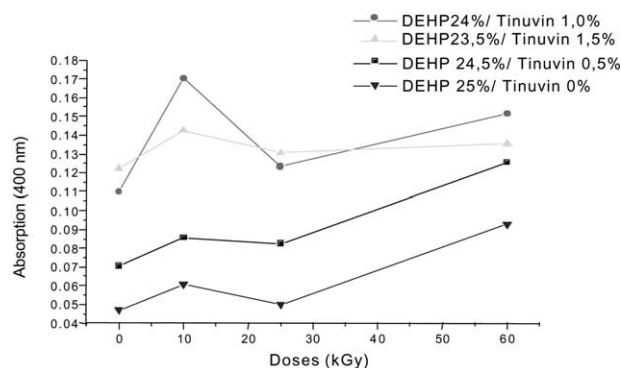


Fig. 1. Absorption of PVC films with added DEHP and Tinuvin P at 400 nm.

Table 2
Viscometric data and molecular weights for 75% PVC: 25% DEHP films

Dose kGy	Drain time (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dl/g)	$[\eta]$	$M_v \times 10^4$ (g/mol)
10	59.12 $\pm$ 0.07	1.0868	0.0868	0.4338	0.36	2.54
25	57.07 $\pm$ 0.02	1.0491	0.0491	0.2454	0.22	1.34
60	56.73 $\pm$ 0.08	1.0428	0.0428	0.2142	0.19	1.15

Table 3
Viscometric data and molecular weights for 75% PVC: 24.5% DEHP:0.5% Tinuvin P films

Dose kGy	Drain Time (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dl/g)	$[\eta]$	$M_v \times 10^4$ (g/mol)
0	62.84 $\pm$ 0.04	1.1552	0.1552	0.7757	0.63	5.40
10	61.10 $\pm$.06	1.1232	0.1232	0.6158	0.52	4.23
25	60.36 $\pm$ 0.09	1.1096	0.1096	0.5478	0.53	4.33
60	61.10 $\pm$ 0.05	1.1232	0.1232	0.6158	0.49	3.88

Table 4
Viscometric data and molecular weights for 75% PVC: 24% DEHP: 1.0% Tinuvin P films

Dose kGy	Drain time (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red}	$[\eta]$	$M_v \times 10^4$
0	62.34 $\pm$ 0.02	1.1552	0.1551	0.7757	0.66	5.73
10	64.70 $\pm$ 0.20	1.1893	0.1893	0.9467	0.77	6.98
25	60.20 $\pm$ 0.05	1.1066	0.1066	0.5331	0.52	4.22
60	60.27 $\pm$ 0.06	1.1079	0.1079	0.5395	0.49	3.83

Table 5
Viscometric data and molecular weights for 75% PVC: 23.5% DEHP: 1.5% Tinuvin P films

Dose kGy	Drain time (s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dl/g)	$[\eta]$	$M_v \times 10^4$ (g/mol)
0	62.8 $\pm$ 0.05	1.1552	0.1552	0.7757	0.65	5.56
10	66.6 $\pm$ 0.16	1.2256	0.2256	1.1278	0.77	7.00
25	59.8 $\pm$ 0.05	1.1006	0.1006	0.5028	0.48	3.81
60	59.8 $\pm$ 0.99	1.0993	0.0993	0.4963	0.48	3.75

The measurements of viscometric molecular weight done on non-irradiated and irradiated films of 75% PVC:25%DEHP have shown a decrease on the molecular weight from 6.59×10^4 g/mol in the original film to a value which is proportional to the irradiation dose as shown in Table 2.

The film containing 0.5% of Tinuvin P has shown no significant changes in its molecular weight upon irradiation, as shown in Table 3. Films containing 1 and 1.5% of Tinuvin P presented an increase in molecular weight when irradiated at 10 kGy and a reduction of molecular weight at higher doses (Tables 4 and 5). These results are consistent with results obtained for the number of scissions per chain, α , which will be discussed in the next section.

The viscometric analysis in stabilized films has also revealed that fewer chain scissions occur in stabilized films than in solely plasticised ones. This is inferred

from the number of scissions per chain, α [Eq. (1)], plotted in Fig. 2 as a function of radiation dose for differently compounded films.

The results presented so far have shown that Tinuvin P protects the PVC/DEHP system against degradation by chain scission. This is consistent with results by Karimov et al. [11] and Mohamed and Al-alfaleq [12] who obtained satisfactory stabilization of ester plasticised PVC by nitrogen containing additives. Based on results of infra-red spectroscopy (not presented on this paper) done in the irradiated films after extensive extraction with methanol, which show the presence of a C=N characteristic band, we have thus concluded that the stabilizer is covalently linked to the polymer. The following mechanism could explain the stabilizer action (Fig. 3).

From the results presented in Tables 2–5 we have obtained the values for the number of scission per chain

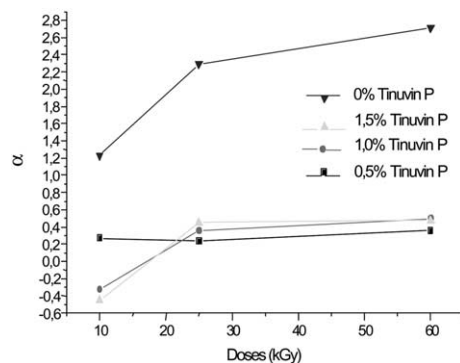


Fig. 2. Number of scissions per chain, α , of differently formulated PVC (75%); DEHP(25, 24.5, 24, 23.3%) and Tinuvin P films (0, 0.5, 1.0, 1.5%).

Table 6
 G and P values for PVC/DEHP films stabilized by Tinuvin P

Tinuvin P (%)	Angular coefficient	R^2	G	$P(\%)$
0.5	0.0952	0.882	1.74	90.0
1.0	0.177	0.851	3.24	80.7
1.5	0.1819	0.751	3.33	80.1
0 ^a	0.9089	0.878	1.66	—

^a Control sample.

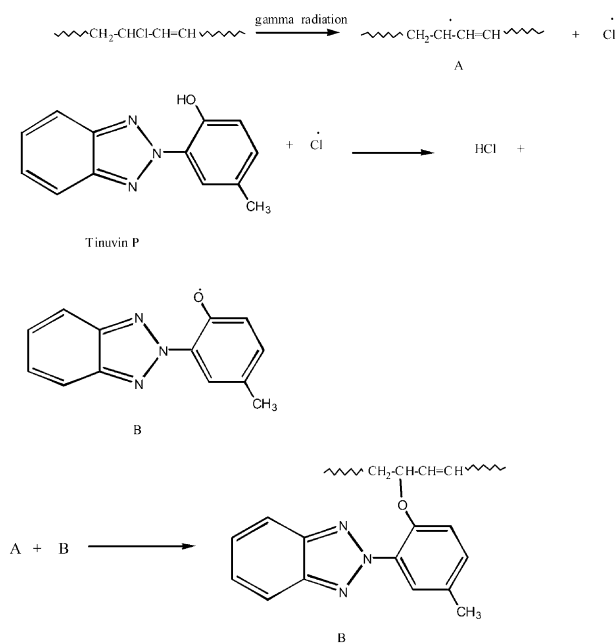


Fig. 3. Proposed mechanism for the action of the stabilizing agent.

per 100 eV, G , and the reduction on scission by the additive, P shown on Table 6. Analyzing these results, we can see that the 0.5% Tinuvin P ratio offers the best protection to the PVC/DEHP system with a reduction of 90% in chain scission.

As the percentage of allylic chloride in the PVC structure is very low, it is possible that the concentration of 1 and 1.5% of Tinuvin P favor a different reaction to

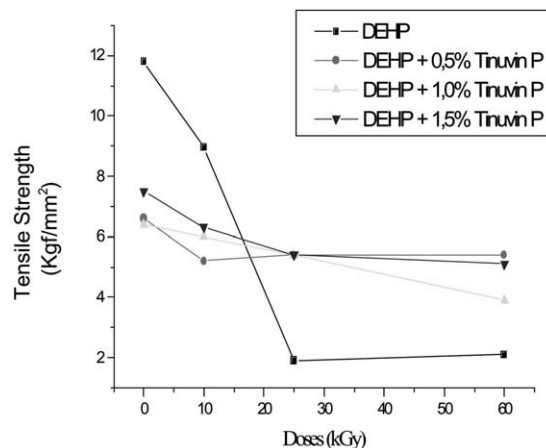


Fig. 4. Tensile strength in DEHP plasticised and Tinuvin P stabilized PVC films as a function of radiation dose.

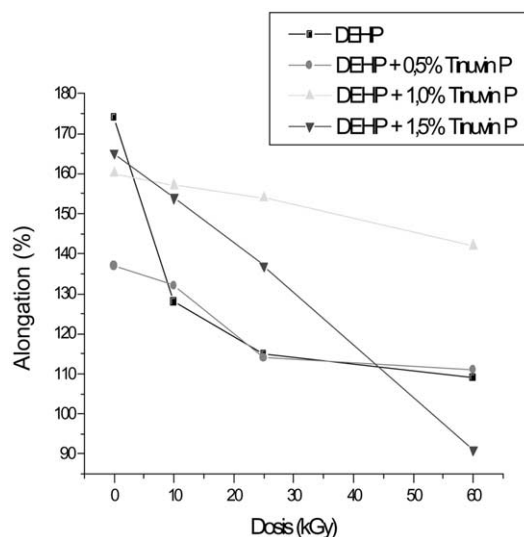


Fig. 5. Elongation percentage in DEHP plasticised and Tinuvin P stabilized PVC films as a function of radiation dose.

the additive, which together with the polymeric structure promote secondary reactions in its system, thus diminishing its stabilizing action.

Fig. 4 shows the tensile strength in DEHP plasticised and Tinuvin P stabilized PVC films in function of radiation doses. The PVC/DEHP system presented a decrease in tensile strength specially in the dose at 25 kGy, while the systems PVC/DEHP/Tinuvin P presented small variation in the tensile strength.

The PVC/DEHP films, additive and non-additive with Tinuvin P, presented greater values of viscometer molecular weight at the dose of 10 kGy, which diminished in function of the radiation dose. This occurrence is attributed to the increase in the scission of the polymeric chain when the PVC is submitted to more elevated doses of radiation. And as consequence of the scission in the chain, the polymer presented a low tensile strength.

Fig. 5 shows the elongation percentage in DEHP plasticised and Tinuvin P stabilized PVC films in function of radiation doses. In this case all the films decrease the elongation percentage as a function of doses.

4. Conclusions

When the polymer suffers chain scission during exposure to a degradation source, it is possible that this polymer also shows reduction in its mechanical proprieties, because of the reduction in the molecular weight.

Tinuvin P protects PVC/DEHP systems from scission chain degradation. We believe that this stabilizer possibly works by radical capture and at 0.5% of the stabilizer provides an excellent protection for PVC/DEHP system. The Tensile Strength of the PVC/DEHP system improves with a addition of Tinuvin P stabilizer.

Acknowledgements

We thanks Professor Elmo Silvano Araújo (DEN—UFPE) the lending laboratory and equipment for viscometric analysis and Dra. Selma Loureiro Guedes (IPEN—CNEN/SP) for irradiating films and financial support from CAPES is gratefully acknowledged.

References

- [1] Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. New York: Academic Press Inc; 1996.
- [2] Baccaro S, Brunella V, Cecília A, Costa L. γ irradiation poly (vinyl chloride). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research—section B 2003;1–4.
- [3] Vinhas GM, Lapa CM, Almeida YMB, Maior RMS. 6^o Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium 2001;1:707–9.
- [4] Degli Esposti G, Delbó L, Faucitano R, Albini A. Characterisation of the ageing process of gamma-irradiated PVC samples using TSDC measurements. Radiation Physics and Chemistry 1999;54: 203–5.
- [5] Bataille P, Ulkem I, Schreiber HP. Effects of irradiation on PVC compounds. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research—section B 1995;105:103–5.
- [6] Naimian F, Katrab AA, Nazokdast H. Post-irradiation stability of polyvinyl chloride at sterilizing doses. Radiation Physics Chemistry 1994;44(6):567–72.
- [7] Zahran AH, Ezz Eldin FM. Radiation effects on poly(vinyl chloride). 2. Effects of plasticizers on the behaviour of PVC. Radiation Physics Chemistry 1986;27(3):175–83.
- [8] Chantara RT, Nasir M, Baharin A. Irradiation crosslinking of unplasticized polyvinyl chloride in the presence of additives. Polymer Testing 2001; 20: 485–490.
- [9] Naimian F. Effect of non-toxic stabilizers on the gamma stabilization of poly(vinyl chloride) at sterilizing doses. Nuclear Instruments and methods in physics Research 1999;151:467–70.
- [10] Mohamed NA, Yassin AA, Khalil MW. Sabaa. Organic thermal stabilizers for poly(vinyl chloride) I. Barbituric and thiobarbituric acids. Polymer Degradation Stability 1999;70:5–10.
- [11] Karimov FC, Mazitova AK, Khamaev VKh, Zaikov GE, Minske KS. Stabilization of poly(vinyl chloride). Polymer Degradation Stability 1996;52:197–9.
- [12] Mohamed NA, Al-afaleq EI. Aromatic 1,3,4-oxadiazoles as thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Polymer 1999;40: 617–27.
- [13] Neto BB. Como Fazer Experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria. São Paulo: Editora da UNICAMP; 2001.
- [14] Guervenou J, Giamarchi P, Coulouarn C, Guerda M, Le Lez C, Oboyet T. Experimental signmethodology and data analysis technique applied to optimise an organic synthesis. Chemometric and Intelligent laboratory System 2002;63(1):81–9.
- [15] Cheremisinoff, NP. Handbook of engineering polymeric materials, New York 1997.
- [16] Araújo ES, Khoury HJ, Silveira SV. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. Radiation Physics and Chemistry 1998;53:79–84.
- [17] Araújo ES, Guedes SML. Radiolitic degradation and stability of polycarbonate. Polymer Preprints 1993;34(2):205–6.
- [18] Gökçel HI, Balköse D, Köktürk. Effects of mixed metal stearates on thermal stability of rigid PVC. European Polymer Journal 1999;35:1501–8.
- [19] Gumargalieva KZ, Ivanov VB, Zaikov GE, Moiseev Ju V, Pokholok TV. Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride). Polymer Degradation and Stability 1996;52:73–9.

Degradation Studies on Plasticized PVC Films

Submitted to Gamma Radiation

Glória Maria Vinhas^{a}, Rosa Maria Souto-Maior^b, Camila Maria Lapa^c,*

Yêda Medeiros Bastos de Almeida^d

*^{a,b}Departamento de Química Fundamental, UFPE
Cidade Universitária, 50740-540 Recife - PE, Brazil*

*^{c,d}Departamento de Engenharia Química, UFPE
Cidade Universitária, 50740-540 Recife - PE, Brazil*

Received: February 5, 2003; Revised: June 30, 2003

Poly (vinyl chloride), PVC, is a rigid polymer and for several of its applications must be compounded with plasticizing agents. The plasticizers minimize the dipolar interactions, which exist between the polymer's chains, promoting their mobility. In this work we studied the properties of PVC/plasticizer systems submitted to different doses of gamma radiation. We have used four commercial plasticizers amongst them di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP, which is present in a great number of commercial applications. The PVC/plasticizer systems have been studied as films made by the solvent evaporation technique. Irradiated and non-irradiated films have been characterized by viscosimetric analysis, mechanical essays and infrared spectroscopy. The results have shown that the rigid, non plasticized, PVC film presented the greatest degradation index, while among the plasticized films the one which presented the larger degradation index due to chain scission was the DEHP plasticized PVC.

Keywords: *PVC, gamma radiation, degradation, plasticizer, DEHP*

1. Introduction

Poly (vinyl chloride), PVC, has a polyhalogenated chain with chlorine atoms covalently linked to atoms of carbon, providing thus many points of dipolar interaction along its chain which give rise to strong interchain interactions and consequent rigidity of the polymeric material. Plasticizing additives break interchain dipole interaction providing a material with mobility and flexibility characteristics of a polymer with less interchain interaction¹. PVC compounded with plasticizers has many applications among them medical devices, packaging material and children's products². Many of the applications require sterilization by gamma radiation.

When polymeric materials are submitted to gamma radiation changes are observed on their molecular structure, mainly chain scission which leads to reduction on molar mass, and reticulation which increases molar mass and reduces solubility³. These molecular alterations lead to changes on mechanical properties of the material.

In this paper we present a study of the properties of PVC/plasticizer systems submitted to different doses of gamma radiation. PVC was compounded with four commercial plasticizers: DEHP di(2-ethylhexyl)phthalate), DIBP (diisobutyl phthalate), TOTM (tris(2-ethylhexyl)trimellitate), and viernol, a polymeric plasticizer.

2. Experimental

2.1. Materials

PVC, in pellets, was obtained from Tiletron®, and DEHP, DIBP, TOTM and viernol were obtained from CIBA - GEYGY®. Tetrahydronfuran, THF, of analytical grade was purchased from VETEC and used with no further treatment.

2.2. Methods

PVC films were prepared by solvent evaporation of solutions 75%:25% by weight of PVC and plasticizer. The conditions for the preparation of uniform films were determined by a quimiometric technique of planning⁴.

*e-mail: gmvinhas@bol.com.br

Trabalho apresentado no XV CBECIMAT, Natal - RN, Novembro de 2002.

Differently compounded PVC films were exposed to gamma radiation from a ^{60}Co source with a dose rate of 5.87 kGy/h and doses of 10, 25 and 60 kGy. Both exposed and non-exposed films, were analyzed by IR spectroscopy and viscosimetry, and submitted to mechanical testing.

Viscosimetric analyses were carried on an Ostwald-Fenske viscosimeter, where the draining time of THF solutions was measured at the constant temperature of 25 °C. Molecular weights were calculated through the following equations:

$$\eta_{red} = (t - t_o)/t_o \quad \text{Reduced viscosity (1)}$$

$$\eta_{esp} = \eta_{red} \cdot C \quad \text{Specific viscosity (2)}$$

$$\frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + K_{SB}[\eta]\eta_{esp} \quad \text{Schulz - Blaschke equation (3)}$$

$$[\eta] = KM_v^a \quad \text{Mark-Howink-Sakurada equation (4)}$$

where t = solvent's draining time (THF), t_o = polymeric solution's draining time, C = polymeric solution's concentration (g/dl), K_{SB} = Schulz-Blaschke's constant and a , K = constants obtained from the literature⁵.

In order to obtain the Schulz-Blaschke constant (K_{SB}), THF solutions (0.8; 0.4; 0.2; 0.1 g/dl) of non-irradiated PVC/plasticizer films were used. Draining time of irradiated samples was measured in solutions of 0.2 g/dl.

The viscosimetric molecular weight was related to the degradative process by the Degradation Index, DI, calculated through Eq. 5:

$$DI = \left[\frac{M_v}{M_{vi}} - 1 \right] \quad (5)$$

where M_v and M_{vi} are the viscosimetric molecular weight of the non-irradiated and irradiated samples, respectively⁶.

Mechanical tests were done in a Universal Trial Machine Testometric Micro 350 in accordance to ASTM D-882 in the following conditions: claw velocity: 100 mm/min; initial claw distance: 30 mm; sample width: 15.2 mm.

Fourier transform infrared analyses were done in a Brucker IFS66 spectrophotometer on KBr pellets. The spectrum of each film sample irradiated at 10 kGy was measured and the film was further irradiated at 25 kGy before another spectrum of the same film was taken, a third spectrum was then taken after irradiation of the film at 60 kGy. Evaluation of changes in band intensity from spectrum to spectrum was then done.

3. Results and Discussion

Figure 1 presents the results of the degradation index

(Eq. 5) for PVC and PVC/plasticizer systems as a function of the radiation doses to which they have been submitted. These results show that non plasticized PVC as well as the plasticized systems PVC/DEHP, PVC/TOTM and PVC/virolol have suffered degradation by chain scission upon irradiation. The system PVC/DEHP presented the highest index of degradation, while PVC/TOTM and PVC/virolol systems presented less degradation than PVC/DEHP suffering both the highest degradation upon irradiation at 10 kGy. The system PVC/DIBP on the other hand has not suffered scission of the polymer's chains at any irradiation dosage. PVC's molecular weight decrease associated to exposition to degradative sources has been observed and reported in the literature⁷.

Results on measurements of tensile strength of plasticized PVC films before and after irradiation, presented in Fig. 2, revealed a decrease on tensile strength upon irradiation which is proportional to radiation dose. Films of PVC/DEHP presented a sharp decrease on tensile strength when irradiated at 25 kGy, which is the dosage used for sterilization of commercial products based on the PVC/DEHP composition. For the PVC/virolol films a sharp decrease on tensile strength was observed after irradiation even at 10 kGy. Non irradiated films of PVC/DIBP and PVC/TOTM presented smaller tensile strength than the other two systems studied, and both suffered relatively large losses on tensile strength upon irradiation.

Results on measurements of elongation of plasticized PVC films before and after irradiation presented in Fig. 3 revealed a decrease on elongation at break upon irradiation. The PVC/DEHP films had a sharp reduction (74%) on elongation at break already upon irradiation at the lowest dosage, 10 kGy, used in our study. Films of PVC/TOTM, PVC/DIBP and PVC/virolol presented gradual reduction on elongation at break as the radiation dose was increased.

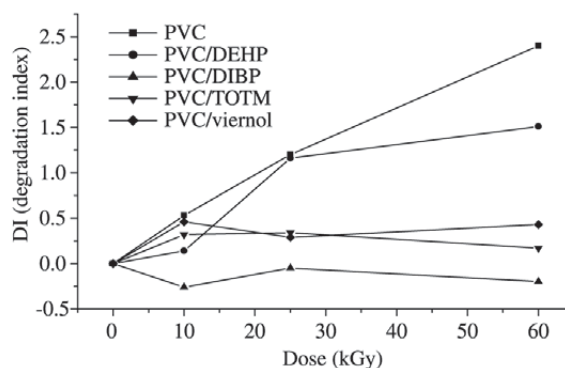


Figure 1. Degradation index of pure PVC and plasticized PVC irradiated films as a function of radiation dose.

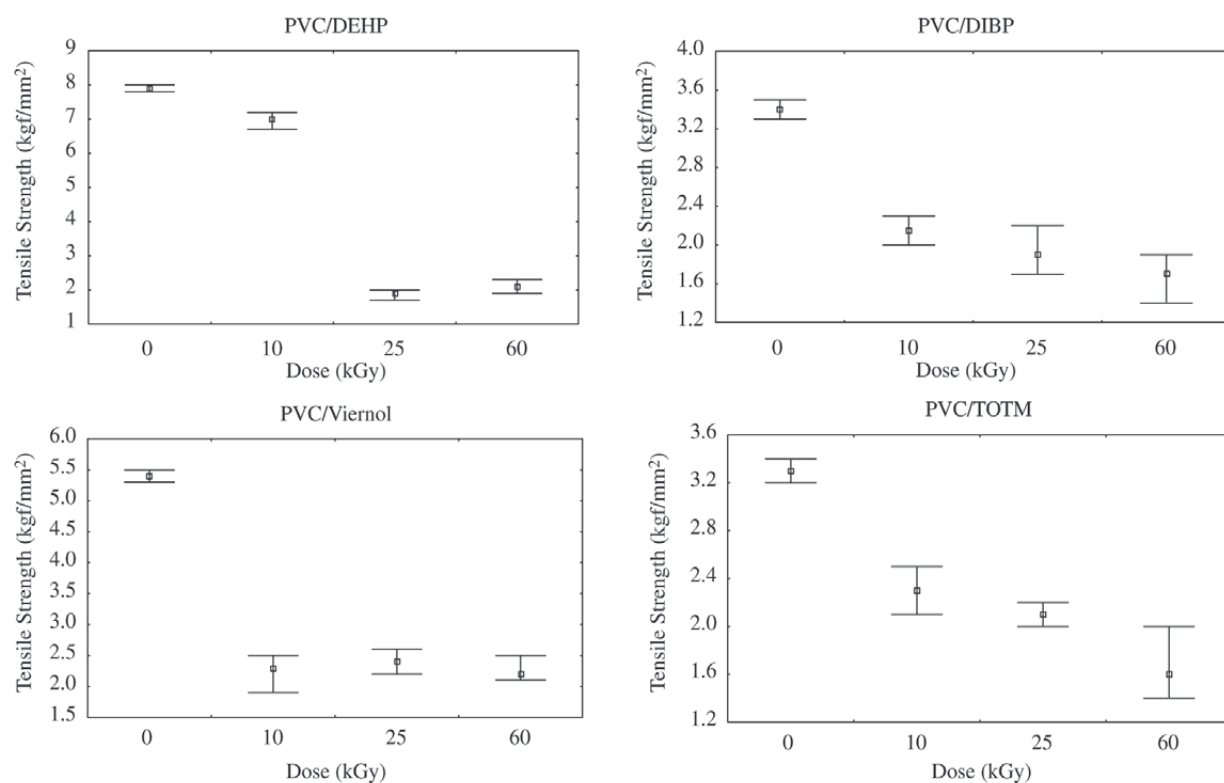


Figure 2. Tensile strength of PVC/Plasticizer irradiated and non irradiated films as a function of radiation dose.

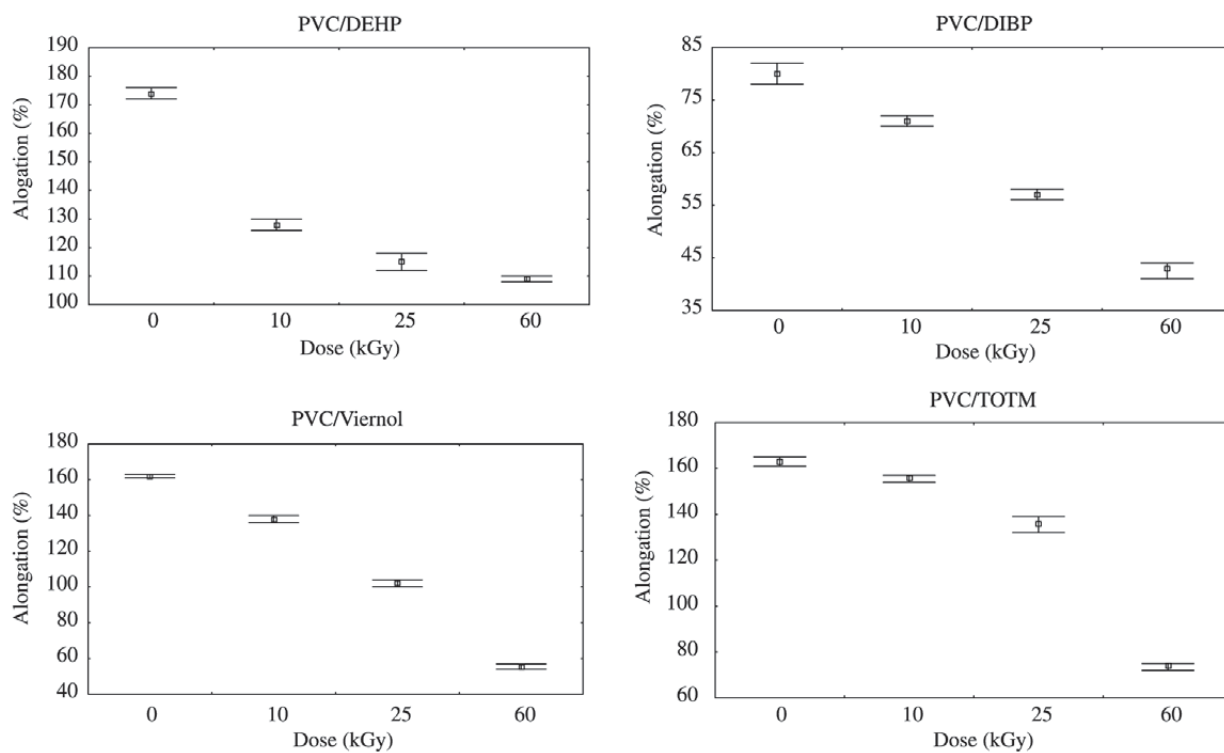


Figure 3. Elongation at break of PVC/Plasticizer irradiated and non irradiated films as a function of radiation dose.

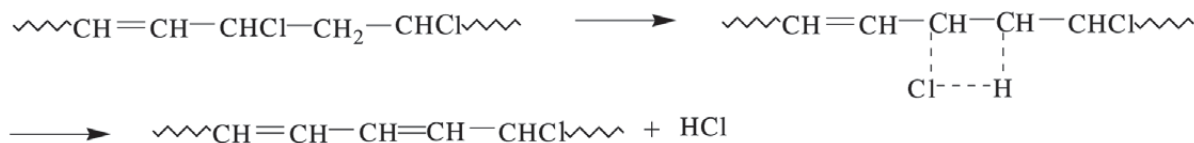


Figure 4. Formation of insaturations at PVC chain by the “zipper” effect.

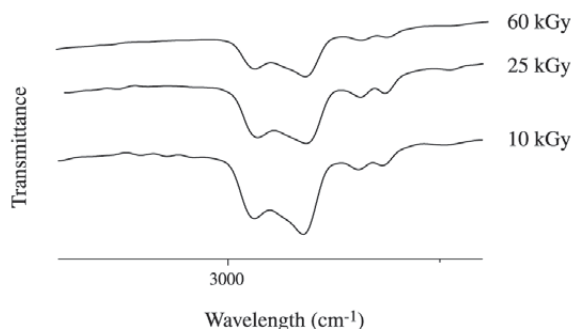


Figure 5. Infrared spectra of non plasticized PVC film that was sequentially irradiated at 10, 25 and 60 kGy, in the region between 3200 and 2700 cm^{-1} .

The irradiated PVC films darken and lose transparency. Darkening is proportional to the radiation dose⁸ and is explained by the formation of double bonds along the chain in a process known as the zipper effect⁹, illustrated in Fig. 4.

Our results of infrared spectroscopic analysis of the films have shown a decrease in the intensity of the bands attributed to the C-H methylene stretching, appearing at 2912 and 2970 cm^{-1} , an evidence of the loss of methylene protons which agrees with the formation of double bonds. In Fig. 5 we present the infrared spectra of non plasticized PVC irradiated consecutively at different doses.

4. Conclusion

Plasticized poly (vinyl chloride) films as well as the non plasticized film degrade when exposed to gamma radiation. Both chain scission and double bond formation have been observed. As a consequence of degradation we have observed a decrease on tensile strength and elongation at break of the PVC/Plasticizer films.

Among the irradiated plasticized poly (vinyl chloride), the PVC/DEHP film have shown the highest degradation due to chain scission, particularly when exposed to the dose of 25 kGy which is the sterilization dosage, used for medical and pharmaceutical devices and packaging materials.

Acknowledgements

The authors thank Prof. Elmo Silvano Araújo, DEN-UFPE, for providing the equipment for viscosimetric analysis, and Dr. Selma Loureiro Guedes, IPEN-CNEN/SP, for films irradiation. CAPES and CNPq financial support are gratefully acknowledged.

References

1. Verceze, A.V. *Master's Dissertation*, University of Campinas, SP, Brazil, 1996.
2. Freitas, V. *Aplicações do PVC*, PVC on line- Instituto do PVC, São Paulo, 2002.
3. Yagoubi, N.; Baillet, A.; Pellerin, F.; Ferrier, D. *Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 105, p. 340-344, 1995.
4. Neto, B.; Searminio, B.; Bruns, R.E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2nd ed., UNICAMP, SP, Brasil, 1995.
5. Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, USA, 1989.
6. Aquino, K.A.S.; *Master's Dissertation*, Federal University of Pernambuco, PE, Brazil, 2000.
7. Genova-Dimitrova, P. *Polymer Degradation and Stability*, v. 33, p. 355-365, 1991.
8. Vinhas, G.M.; Lapa, C.M.; Almeida, Y.M.B.; Souto Maior, R.M. *Anais do 6^o CBPol / IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM*, Gramado, RS, p. 707-709, 2001.
9. Gökçel, H.I.; Balköse, D.; Köktürk, *European Polymer Journal*, v. 35, p. 1501-1508, 1999.

Anexo 7
Trabalho aceito em revista

De: Yeda
Para: gmvinhas
Cc: Rosa Maria Souto Maior , Rosa Maria Souto Maior
Data: 31/07/2003 11:24
Assunto: Re: Paper submission to PDST

----- Original Message -----

From: Norman Billingham
To: yeda@proacad.ufpe.br
Sent: Sunday, July 06, 2003 7:23 AM
Subject: Paper submission to PDST

06 July 2003

Prof Y M B de Almeida
Federal University of Pernambuco
Departamento de Engenharia Quimica
Av Prof Moraes Rego 1235
50670-901 Cid universitaria
Recife PE, Brazil

Manuscript reference: NCB/2003/2073

Dear Prof de Almeida

I have now received comments from a referee on your paper "Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride)". They are attached.

You will see that the reviewer feels that the paper is worth publication, but recommends some changes.

If you would like to prepare a revision along the lines suggested, taking full account of all the points made, I would be prepared to accept the manuscript.

Can you please send me a new electronic version of the text of the final paper, preferably as a disc, or by e-mail. I will also need a hard copy of the final version, with the originals for the figures.

I shall look forward to hearing from you.

Norman Billingham
Editor in Chief - Polymer Degradation and Stability
University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, UK
Please e-mail replies

Anexo 8
Resumos estendidos em congressos



AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO RADIOLÍTICA DOS FILMES DE PVC PLASTIFICADOS



Glória M. Vinhas¹, Camila M. Lapa², Yêda M. B. de Almeida^{3*}, Rosa M. Souto. Maior⁴

¹ Depto. de Química Fundamental da UFPE – gloria.vinhas@dqfex.ufpe.br; ² Depto. de Engenharia Química da UFPE – cmlapa@terra.com.br; ³ Depto. de Engenharia Química da UFPE - yeda@npd.ufpe.br; ⁴ Depto. de Química Fundamental da UFPE – rmsm @dqfex.ufpe.br

Evaluation of Ionizing Radiation Degradation of Plasticized PVC

Plasticized PVC is an important commercial material, finding use in a wide range of applications, specially for medical and pharmaceutical ones. In this work we have conducted a study on the degradation in different PVC - plasticizers systems, using one of four sorts of commercial plasticizers, when irradiated by γ rays. Films of PVC were prepared through the solvent evaporation technique and exposed to different doses of irradiation. The irradiation films were analyzed by UV spectroscopy and viscosimetry. The results have shown that the DOP have the highest degradation by chain scission

Introdução

A plastificação do poli(cloreto de vinila) tem grande importância comercial, visto que o polímero plastificado apresenta uma melhor elasticidade, alteração da viscosidade do sistema, aumento da flexibilidade, e da mobilidade da estrutura polimérica. Essas alterações nas propriedades do polímero aumenta sua aplicabilidade passando a ser um material bastante utilizado para confecções de embalagens, especialmente para produtos alimentícios e médicos-hospitalares ^{1,2}. Após confeccionados, esses produtos seguem uma esterilização, a qual pode induzir a sua degradação, alterando suas propriedades, fato indesejável ao seu uso ^{3,4}.

Nesse trabalho apresentamos a avaliação do comportamento dos filmes de PVC plastificados com quatro plastificantes comerciais: DOP (di-2-etilhexil ftalato), DIBP (diisobutil ftalato), TOTM (trioctil trimelitato) e um plastificante polimérico viernol, frente à degradação por radiação gama

Experimental

Materiais

O PVC em pó foi fornecido pela Tiletron e os plastificantes, DOP, DIBP; TOTM e um plastificante polimérico do tipo Viernol foram fornecidos pela CIBA-GEYGY.

Métodos

Filmes de PVC plastificados foram expostos à radiação gama, utilizando como fonte o ⁶⁰Co, a uma taxa de 5,87 kGy/h em três diferentes dosagens (10, 25 e 60 kGy). Os filmes expostos e não expostos foram analisados por espectroscopia no ultravioleta-visível e por viscosimetria.

Preparação dos Filmes de PVC

Os filmes poliméricos com composição em peso de 75% de PVC, e 25% de plastificantes foram produzidos a partir de soluções em THF pela evaporação do solvente. As condições para a obtenção dos filmes foram determinadas por técnicas quimiométricas de planejamento.

Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

As análises de espectroscopia foram feitas em equipamento Perkin Elmer, modelo-lambda 6 com as amostras em forma de filmes, no comprimento de onda de 400nm, utilizando como referência o ar.

Viscosimetria

Neste ensaio foi utilizado um viscosímetro modelo Ostwald-Fenske para determinar o peso molecular das amostras, por medidas de tempo de escoamento de soluções em THF à temperatura constante de 25°C.

O índice de degradação foi determinado a partir dos resultados de viscosimetria pela aplicação da equação abaixo:

$$ID = \left[\frac{M_v}{M_{vi}} - 1 \right]$$

onde, M_v é o peso molecular viscosimétrico do polímero não irradiado e M_{vi} é o peso molecular viscosimétrico do polímero irradiado^{5,6,7,8}.

Resultados e Discussão

Através da análise viscosimétrica determinou-se o índice de degradação⁵ dos filmes confeccionados com quatro plastificantes (Figura 1). Observou-se uma acentuada redução da massa molecular, atribuído ao processo de cisão da cadeia, nos filmes confeccionados com o DOP em relação aos demais plastificantes. As amostras confeccionadas com viernol e TOTM apresentaram um comportamento semelhante, com uma degradação muito próxima na dosagem de esterilização (25 kGy). Sendo o sistema PVC-DIBP o que apresentou uma degradação menor.

A espectroscopia ultravioleta-visível permite observar a formação de duplas ligações responsável pelo amarelamento do filme, o qual pode ser detectado através da medida da absorção à 400 nm^{9,10}. A Figura 2 mostra os resultados obtidos para os filmes plastificados com DOP, viernol, TOTM e DIBP, a 75% em peso do polímero e 25% em peso de plastificantes, antes e após a exposição à radiação gama. Os filmes formulados com os respectivos plastificantes apresentaram comportamento semelhante, ou seja, à medida que se aumentou a dose de radiação os filmes tiveram um aumento da absorção neste comprimento de onda.

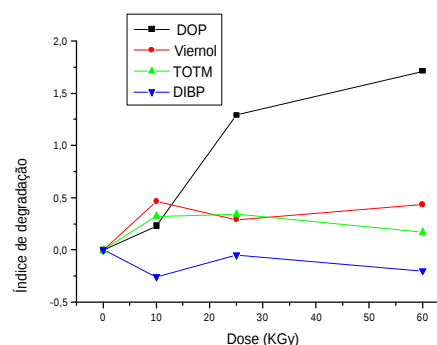


Figura1- Índice de Degradação para os filmes PVC 75%/Plastificantes 25% em função da dose de radiação.

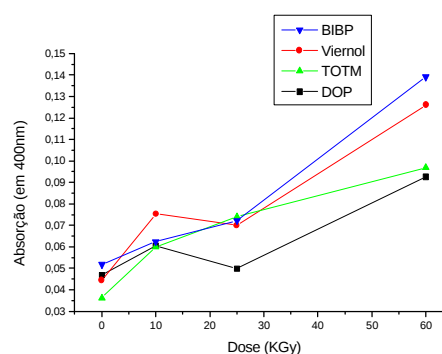


Figura 2- Absorção à 400 nm dos filmes PVC na proporção em peso de 75% de PVC e 25% de plastificantes em função da dose de radiação .

Conclusões

Existem hoje inúmeros produtos confeccionados com PVC aditivados com o plastificante DOP, especificamente os produtos de embalagens alimentícias e médico-hospitalares. A associação do PVC com DOP acelerou um processo degradativo, comprometendo as propriedades do polímero em comparação com os demais plastificantes estudados.

Agradecimentos

Ao Prof^º Elmo Silvano de Araújo, DEN-UFPE/PE, por ceder as instalações do seu laboratório para a realização de análises viscosimétricas; à Dra. Selma Maria L. Guedes, IPEN-CNEN/SP, pela irradiação dos filmes. À CAPES; e ao CNPq por apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. A. Arbin, S. Jacobsson, K. Hänninen, A. Hagman, J. Östeliu. International Journal of Pharmaceutics, n.28, p.211-218, 1986.
 2. B. D. Ratner; A. S. Hoffman; F. J. Schoen; J. E. Lemons, Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press INC, New York, 1996.
 3. GENOVA, P. Polymer Degradation and Stability, v.33, p. 355–365, 1991.
 4. N.V Horenbeke & L. Francisco. Estudo sobre PVC em Embalagens - Asociación Nacional e Indústrias de Plásticos (ANAIP), p.1-3, 1998.
 5. K. A. S. Aquino, Estabilização Radiolítica do Poli(metacrilato de Metila) Usando Aditivos Comerciais, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2000.
 6. J. Brandrup; E. H. Immergut, Polymer Handbook, John Wiley & Sons, USA, 1989.
 7. N. P. Cheremisinoff, Handbook of Engineering Polymeric Materials, New York, 1997.
 8. I. S. Lima, Efeitos da Radiação Gama na Estrutura e nas Propriedades do Poliestireno, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
 9. M. Beltrán, A. Marcilla, J.C. Garcia. Eur. Polym. Journal, v.33, n.5, p.753-759, 1997.
 10. Y. M. B. Oliveira, Estudo do Efeito de Processos de Esterilização sobre Propriedades de Interesse para Compostos de PVC Plastificados Utilizados na Confecção de Bolsas para Coleta e Transfusão de Sangue, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Campinas, 1991.
-



AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DO POLI(CLORETO DE VINILA)



Glória M. Vinhas¹, Camila M. Lapa², Yêda M. B. de Almeida^{3*}, Rosa M. Souto-Maior⁴

¹ Depto. de Química Fundamental da UFPE – gloria.vinhas@dqfex.ufpe.br; ² Depto. de Engenharia Química da UFPE – lapalima@; ³ Depto. de Engenharia Química da UFPE – yeda@npd.ufpe.br; ⁴ Depto. de Química Fundamental da UFPE – rmsm @dqfex.ufpe.br

Evaluation of Ionizing Radiation Stabilization of Poly(vinyl chloride)

Poly(vinyl chloride) has been used in medical and pharmaceutical applications which require sterilization by γ radiation. In this work we have conducted a study on the stability of PVC compounded with DOP, and Tinuvin® when irradiated by γ rays. Films of PVC of various compositions were prepared through the solvent evaporation technique and exposed to different doses of irradiation. The irradiated films were analyzed by UV spectroscopy and viscosimetry. The results have shown that the photoabsorber Tinuvin® protects the polymer against chain scission but enhances the formation of conjugated sequences of double bands on the chain.

Introdução

A versatilidade do Poli(cloreto de vinila), PVC, se deve à sua capacidade de associação com diversas substâncias que atuam como plastificantes, estabilizantes e lubrificantes, propiciando materiais para a utilização em diversas aplicações. Entre as aplicações do PVC estão produtos médico-hospitalares¹ que necessitam ser submetidos a processo de esterilização para garantir a ausência de formas microbiológicas de vida. A esterilização de artefatos médicos por radiação ionizante é um método adotado como padrão internacional, devido a sua eficiência e praticidade¹. Quando o PVC é exposto à radiação gama pode sofrer alterações relevantes em sua estrutura molecular^{2,3}, principalmente a cisão de cadeia que leva à redução da massa molecular, e a reticulação que produz um aumento da massa molecular e o decréscimo da solubilidade do polímero. Essas alterações geram mudanças consideráveis nas suas propriedades físicas e químicas como é observado também para outros polímeros⁴. Para suprimir ou minimizar alterações causadas por radiação gama, estabilizantes comumente empregados para minimizar a degradação por radiação ultravioleta têm sido usados com sucesso em alguns polímeros².

Nesse trabalho apresentamos uma avaliação do comportamento frente à degradação por radiação gama de filmes de PVC plastificados com di-2-etilhexil ftalato (DOP) e aditivados com Tinuvin® -2-(2'-

hidroxi-5'-tert-octilfenil)benzotriazol, estabilizante à luz ultravioleta-visível pertencente à classe das aminas.

Experimental

Materiais

O PVC, em pó, foi fornecido pela Tiletron e o plastificante, DOP e o estabilizante Tinuvin® pela CIBA-GEYGY.

Métodos

Filmes de PVC em composições diversas foram expostos à radiação gama, utilizando como fonte o ⁶⁰Co, a uma taxa de 5,87 kGy/h em três diferentes dosagens (10, 25 e 60 kGy). Os filmes expostos e não expostos foram analisados por espectroscopia no ultravioleta-visível e por viscosimetria.

Preparação dos Filmes de PVC

Os filmes poliméricos com composição em peso de 75% de PVC, e proporções variáveis do sistema plastificante/estabilizante (24,5/0,5; 24/1 e 23,5/1,5%) foram produzidos a partir de soluções em THF pela evaporação do solvente. As condições para a obtenção dos filmes foram determinadas por técnicas quimiométricas de planejamento.

Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

As análises de espectroscopia foram feitas em equipamento Perkin Elmer, modelo-lambda 6 com as

amostras em forma de filmes, no comprimento de onda de 400nm, utilizando como referência o ar.

Viscosimetria

Neste ensaio foi utilizado um viscosímetro modelo Ostwald-Fenske para determinar o peso molecular das amostras, por medidas de tempo de escoamento de soluções em THF à temperatura constante de 25°C. Amostras de filmes não irradiados foram preparados nas concentrações de 0,8; 0,4; 0,2; 0,1g/dL para a determinação da constante de Schulz-Blaschke (K_{SB}). Enquanto que amostras dos filmes irradiados foram preparadas com a concentração de 0,2g/dL. A tabela 1 traz as equações utilizadas para o cálculo do peso molecular:

Tabela 1: Principais equações de viscosimetria ^{2,5,6}.

$\eta_{red} = (t - t_0)/t_0$	Viscosidade reduzida
$\eta_{inh} = [\ln(t/t_0)]/c$	Viscosidade inerente
$h_{esp} = h_{red} \cdot C$	Viscosidade específica
$\frac{h_{esp}}{C} = [h] + K_{SB}[h]h_{esp}$	Equação de Schulz-Blaschke
$[\eta] = KM_v^a$	Mark-Howink-Sakurada

t = tempo de escoamento do solvente (THF);

t_0 =tempo de escoamento da solução polimérica; c = concentração da solução polimérica (g/L)

K_{SB} = constante de Schulz-Blaschke.

As constantes **a** e **K** para o polímero estudado foram obtidas da literatura ^{5,7}.

O índice de degradação foi determinado a partir dos resultados dos pesos moleculares viscosimétricos pela aplicação da equação abaixo:

$$ID = \left[\frac{M_v}{M_{vi}} - 1 \right]$$

onde M_v é o peso molecular viscosimétrico do polímero não irradiado e M_{vi} é o peso molecular viscosimétrico do polímero irradiado ^{5,6,7,8}.

Resultados e Discussão

Os filmes submetidos à radiação gama apresentaram um aumento na intensidade de absorção da radiação no comprimento de onda de 400nm. Este aumento, como mostra a Figura 1, é proporcional à dose de irradiação e a quantidade de estabilizante presente no filme. Sabendo-se que nas concentrações estudadas, não se detecta a absorção por parte do estabilizante neste comprimento de onda, esse resultado mostra mudanças na estrutura química do polímero, que pode ser atribuída ao processo degradativo “zipping-off”, que resulta na formação de

seqüências poliênicas responsável pelo gradual amarelamento e escurecimento do polímero ⁹.

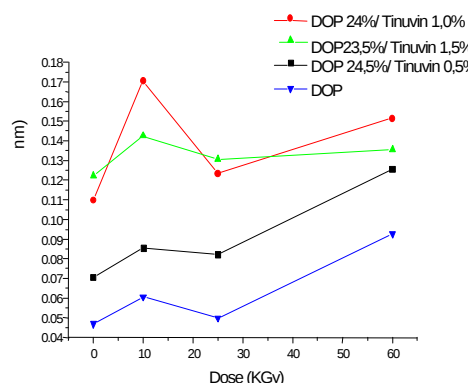


Figura 1: Absorção a 400 nm em função da dose de radiação para filmes plastificados com DOP e estabilizados com Tinuvin®, em diferentes proporções

As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam os resultados das viscosidades e dos pesos viscosimétricos dos filmes de PVC plastificados com DOP e aditivados com Tinuvin®. Os filmes contendo 0,5% do estabilizante não apresentaram alterações significantes no peso molecular viscosimétrico, enquanto os formulados com 1,0 e 1,5% deste aditivo apresentaram um aumento do peso na dosagem de 10KGy, seguido de uma diminuição do peso nas doses de 25 e 60 KGy.

Tabela 2: Resultados dos ensaios de viscosidade dos filmes de PVC plastificados e estabilizados com 0,5% de Tinuvin®.

dose KGy	t(s)	η_{esp}	η_{red}	$[\eta]$	$M_v(x10^4)$
0	61,38 ± 0,04	0,1283	0,6415	0,6224	5,286556
10	60,36 ±0,16	0,1096	0,5478	0,5175	4,155235
25	60,51 ±0,09	0,1232	0,5616	0,5298	4,284520
60	60,05 ±0,05	0,0386	0,5193	0,4920	3,889884

Tabela 3: Resultados dos ensaios de viscosidade dos filmes de PVC plastificados e estabilizados com 1,0% de Tinuvin®.

dose KGy	t (s)	η_{esp}	η_{red}	$[\eta]$	$M_v(x10^4)$
0	61,86 ±0,01	0,1371	0,6857	0,6538	5,638312
10	64,70 ±0,20	0,1893	0,9467	0,8795	8,302646
25	60,27 ±0,05	0,1079	0,5395	0,5169	4,149639
60	59,83 ±0,06	0,0998	0,4991	0,4797	3,763627

Tabela 4: Resultados dos ensaios de viscosidade dos filmes de PVC plastificados e estabilizados com 1,5% de Tinuvin®.

dose KGy	t (s)	η_{esp}	η_{red}	$[\eta]$	$M_v(\times 10^4)$
0	61,68 $\pm 0,05$	0,1338	0,6691	0,6364	5,443676
10	66,67 $\pm 0,16$	0,2256	1,1278	1,0115	8,302646
25	59,87 $\pm 0,05$	0,1006	0,5028	0,4783	4,149639
60	59,80 $\pm 0,05$	0,0993	0,4963	0,4724	3,763627

As análises viscosimétricas indicaram uma diminuição na degradação por cisão de cadeia nos filmes estabilizados quando comparados ao filme contendo apenas o plastificante DOP (controle). Este resultado pode ser visto na Figura 2, que mostra o índice de degradação em função da dose de radiação para os filmes de várias composições⁶.

Estudos realizados por Karimov et al¹⁰, e também por Mohamed e Al-alfaleq¹¹ mostram que compostos contendo nitrogênio aceleram a degradação do PVC, e poucos são utilizados como estabilizantes. Mas, resultados satisfatórios tem sido obtidos, com aditivos contendo o nitrogênio, na estabilização de PVC plastificados com ésteres. O nitrogênio inibe eficientemente a oxidação via radical livre do plastificante, resultando na estabilização do PVC por solvatação do polímero.

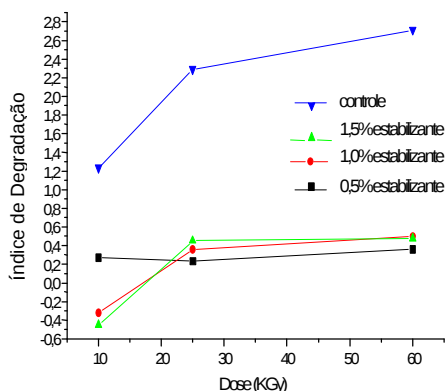


Figura 2: Índice de degradação dos filmes de PVC plastificados com DOP e estabilizados com Tinuvin® em diferentes proporções.

Conclusões

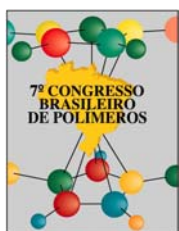
O Tinuvin® protege o sistema PVC/DOP da degradação por cisão da cadeia do polímero. No entanto, o aumento de grupos cromóforos com o aumento da proporção do Tinuvin® indica que este aditivo deve favorecer ao processo degradativo “zipping-off, formando duplas ligações ao longo da cadeia do polímero.

Agradecimentos

Ao Prof^o Elmo Silvano de Araújo, DEN-UFPE/PE, por ceder as instalações do seu laboratório para a realização de análises viscosimétricas; à Dra. Selma Maria L. Guedes, IPEN-CNEN/SP, pela irradiação dos filmes. À CAPES; e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. B. D. Ratner; A. S. Hoffman; F. J. Schoen; J. E. Lemons, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press INC, New York, 1996.
2. K. A. S. Aquino, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2000.
3. H. H. G. Jellinek, *Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier, 1989.
4. H. Manuel; R. Helmut; M. Carmen *Polymer* 1999, 40, 3525.
5. N. P. Cheremisinoff, *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, New York, 1997.
6. I. S. Lima, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
7. J. Brandrup; E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, USA, 1989.
8. A. Rudin, *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic Press INC., Orlando Flórida, 1982.
9. Y. M. B. Oliveira, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Campinas, 1991.
10. F. Ch. Karimov; A. K. Mazitova; V. Kh. Khamaev; G. E. Zaikov; K. S. Minsker *Polymer Degradation Stability* 1996, 52, 197.
11. N. A. Mohamed; E. I. Al-alfaleq *Polymer* 1999, 40, 617.



MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLI(CLORETO DE VINILA) PELA REAÇÃO DE GRIGNARD

Glória M. Vinhas¹, Yêda M. B. de Almeida^{2*}, Rosa M. Souto Maior³

¹ Depto. de Química Fundamental da UFPE – gmvinhas@bol.com.br; ² Depto. de Engenharia Química da UFPE – yeda@proacad.ufpe.br; ³ Depto. de Química Fundamental da UFPE – rmsm@ufpe.br

Chemical modification of Poly(vinyl chloride) for Grignard reaction

Chemical modification of PVC for Grignard reaction has been obtained with success. The structural change in the modified sample were submitted the glass transition determination. The viscosimetric analysis was been in PVC films before and after gamma radiation in the doses at 25 kGy (sterilization doses). The results have shown that the modified PVC have more stable then PVC non-modified and the Tg present a small decrease when the PVC was modified.

Introdução

O PVC é um dos mais importantes polímeros comerciais devido especialmente as suas propriedades⁽¹⁾. Entretanto, suas propriedades podem ser alteradas quando esse termoplástico for submetido a qualquer processo de esterilização, especialmente por esterilização térmica e por radiação ionizante^(2,3). Sabe-se que são as estruturas químicas irregulares, como o cloro alílico ou o cloro ligado ao carbono terciário as principais responsáveis pela degradação no PVC⁽⁴⁾. Desta forma alguns estudos sobre modificação química no poli(cloreto de vinila) vem sendo feito para minimizar o processo degradativo⁽⁵⁾ ou até mesmo melhorar as propriedades do polímero⁽⁶⁾ através da substituição dos sítios irregulares em sua estrutura por grupos mais estáveis.

Esse trabalho sobre a modificação química no PVC através da reação de Grignard busca determinar a Tg dos polímeros após modificação, como também, avaliar a degradação do PVC modificado através de análise viscosimétrica quando submetido a radiação gama.

Experimental

Materiais

O PVC, em pó, foi fornecido pela Tiletron, os reativos C₁₆H₃₃Br; C₆H₁₃Br; C₃H₇Br e C₆H₅CH₂Br são da Aldrich e o solvente THF é da marca Vetec.

Métodos

O PVC modificado e não modificado quimicamente foram expostos à radiação gama, utilizando uma fonte de ⁶⁰Co, a uma taxa de 5,87 kGy/h em uma dosagem de 25kGy.

Reação de modificação química no PVC

A reação foi feita com 10% em mol do substituinte na mistura com base no peso do monômero. A primeira etapa da reação consistiu na obtenção dos compostos organomagnésio pela reação dos compostos bromados (C₁₆H₃₃Br; C₆H₁₃Br; C₃H₇Br e C₆H₅CH₂Br) com o metal Mg em atmosfera de N₂. A segunda etapa foi a reação dos compostos organomagnésio com o PVC previamente dissolvido em THF em atmosfera de N₂ por 24 horas. O polímero modificado foi purificado pela precipitação em metanol, secado sob vácuo e caracterizado por RMN-¹H em solução de THF (aparelho Varian Unity Plus, em frequência de 300 Mhz) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (equipamento Bruker IFS66).

Obtenção dos filmes de PVC

Os filmes de PVC não modificados foram obtidos pela técnica de evaporação do solvente⁽⁷⁾.

Análise térmica

Os filmes de PVC modificados foram submetidos a análise térmica no DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) no equipamento TA-50 sob atmosfera de N₂, a uma taxa de 10°C/min até 200°C para observar as mudanças na temperatura de transição vítrea do polímero.

Viscosimetria

Neste ensaio foi utilizado um viscosímetro modelo Ostwald-Fenske para determinar massa molecular viscosimétrica das amostras, por medidas de tempo de escoamento de soluções em THF à temperatura constante de 25°C. Amostras de filmes não

irradiados foram preparadas nas concentrações de 0,8 e 0,1g/dL para determinação da viscosidade intrínseca e conseqüentemente da massa molecular viscosimétrica. Enquanto que amostras dos filmes irradiados foram preparadas com a concentração de 0,3g/dL⁽⁸⁾.

Resultados e Discussão

A tabela 1 mostra os resultados da caracterização dos filmes de PVC modificado através das análises de RMN e IV que ilustra o aparecimento de sinais adicionais na estrutura PVC modificado com relação ao PVC não modificado. O espectro de RMN (¹H) do PVC apresenta picos característicos do polímero com deslocamento químico em 2,2ppm, atribuídos aos prótons do grupo CH₂, e em 4,5ppm atribuídos aos prótons do CH. O PVC modificado pela ligação dos grupos C₃H₇ e C₆H₁₃ apresenta o aparecimento de um singlete cujo deslocamento químico (δ) encontra-se em 1,2ppm. Enquanto o grupo C₁₆H₃₃ mostra a presença de dois singletos (δ =1,3 e 0,9ppm) e a presença de um multiplete em 7,1ppm que indica a mudança na estrutura química do PVC pela adição do grupo benzila (C₆H₅CH₂-) na cadeia do polímero.

A deformação simétrica da ligação C-H (1380 cm⁻¹) do grupo metila foi detectada no espectro de IV no PVC modificado com os grupos -C₃H₇, -C₆H₁₃ e -C₁₆H₃₃. O PVC modificado com o grupo benzila apresenta uma banda em 3026cm⁻¹ que é atribuída à ligação C-H do anel e uma banda em 1603cm⁻¹ devido às vibrações de deformação axial C=C conjugada do anel quando comparado ao espectro do PVC não modificado.

Tabela 1-Resultados do RMN e IV do PVC modificado.

Substituintes	RMN (¹ H)	IV
C ₃ H ₇ -	1,2ppm	1390-1370cm ⁻¹
C ₆ H ₁₃ -	1,2ppm	1390-1370cm ⁻¹
C ₁₆ H ₃₃ -	1,3 e 0,9ppm	3026cm ⁻¹
C ₆ H ₅ CH ₂ -	7,1ppm	1603cm ⁻¹

O PVC- CH₂C₆H₅ foi o que apresentou menor redução na massa molecular viscosimétrica com relação aos demais polímeros. Possivelmente essa estabilidade é conferida pela presença do anel aromático na cadeia polimérica (Tabela 2).

Tabela 2-Resultado da massa molecular viscosimétrica (g/mol) do PVC modificado e não modificado.

Polímeros	M _v (não irradiado)	M _v (25 kGy)
PVC	66000	30000
PVC- C ₃ H ₇	37000	25000
PVC- C ₆ H ₁₃	69000	34000
PVC- C ₁₆ H ₃₃	56000	48000
PVC- CH ₂ C ₆ H ₅	71000	69000

A tabela 3 mostra as temperaturas de transição vítrea do PVC e PVC modificado. A modificação no

polímero resultou no decréscimo da temperatura de transição vítrea (T_g) de uma forma geral. O polímero modificado com os grupos alquila apresentaram uma T_g em torno de 80°C, enquanto o PVC modificado com o grupo benzila apresentou um valor maior da T_g correspondente a 82,2°C.

Tabela 3-T_g do PVC antes e após modificação química.

Polímeros	T _g (°C)
PVC	85,4
PVC- C ₃ H ₇	80,2
PVC- C ₆ H ₁₃	80,6
PVC- C ₁₆ H ₃₃	80,0
PVC- CH ₂ C ₆ H ₅	82,2

Conclusões

O PVC foi modificado quimicamente pela reação de Grignard, introduzindo-se grupos alquila e benzila. O PVC modificado com os grupos alquila apresentaram uma diminuição na M_v quando irradiados a 25kGy, enquanto observa-se que o PVC modificado com o grupo benzila apresentou uma maior estabilidade. Essa modificação favoreceu a um decréscimo na T_g do PVC modificado com o grupo alquila e benzila.

Agradecimentos

Ao Prof^o Elmo Silvano de Araújo, DEN-UFPE/PE, por ceder as instalações do seu laboratório para a realização de análises viscosimétricas; à Dra. Selma Maria L. Guedes, IPEN-CNEN/SP, pela irradiação dos filmes. À CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. H. Reinecke; C. Mijangos Polymer 1996, 38, 2291.
2. N. A. Mohamed; E. I. Al-afaleq Polymer. 1999 40, 617.
3. F. Naimian Nuclear Instruments and methods in physics Research. 1999, 467.
4. Gökçel H. I., Balköse D. , Köktürk.. European Polymer Journal. 1999, 35: 1501.
5. N. Bicak; D. C. Sherrington; H. Bulbul European Polymer Journal 2001, 37, 801.
6. Y. Grohens; J. Sacristan; L. Hamon; H. Reinecke; C Mijangos; J. M. Guenet Polymer 2001, 6419.
7. Vinhas, G. M.; Lapa, C. M.; Almeida, Y.M.B.; Maior, R. M. S. in 6^o Congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium, São Carlos- SP, 2001. vol. 1, 704
8. Vinhas, G. M.; Lapa, C. M.; Almeida, Y.M.B.; Maior, R. M. S. in 6^o Congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium, São Carlos- SP, 2001. vol. 1, 707

Anexo 9
Resumos em congressos

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO IONIZANTE EM SISTEMAS PVC-PLASTIFICANTES

*G.M. Vinhas, Y.M. Bastos de Almeida, C.M., Lapa R.M. Souto-Maior,
AV. Arthur de Sá, S/N, Cidade Universitária/PE, CEP: 50740-521 – yeda@proacad.ufpe.br
Universidade Federal de Pernambuco*

O Poli(cloreto de vinila)-PVC plastificado é um material de grande importância comercial, podendo ser usado na fabricação de materiais flexíveis para fins farmacêuticos e médico-hospitalares. Esses produtos depois de confeccionados são submetidos a processo de esterilização para garantir a ausência de formas microbiológicas de vida. Neste trabalho foi conduzido um estudo sobre a degradação em diferentes sistemas de PVC-plastificantes com quatro plastificantes comerciais: DOP (di-2-etilhexil ftalato), DIBP (diisobutil ftalato), TOTM (trioctil trimelitato) e um plastificante polimérico viernol, frente à degradação por radiação gama. O material polimérico plastificado foi obtido na forma de filme utilizando a técnica de evaporação do solvente. Ambos os filmes irradiados e não irradiados foram analisados por viscosimetria, espectroscopia no ultravioleta-visível e testes mecânicos. Os resultados mostram que os filmes expostos à radiação gama apresentaram um aumento da absorção à 400nm em função das doses de radiação (10, 25 e 60 kGy). Os ensaios mecânicos mostram uma redução na resistência à tração e do percentual de alongamento dos filmes plastificados em função da dose. A análise de viscosimetria demonstra que o sistema PVC/DOP apresenta uma maior degradação por cisão da cadeia em relação aos demais sistemas PVC/plastificante.

Palavras-Chaves: PVC, Degradação, plastificantes, Radiação gama

Modificação química do poli(clorteto de vinila)

Glória Maria Vinhas* (PG), Rosa Maria Souto-Maior (PQ), Yêda Medeiros Bastos de Almeida (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Luiz Freire s/n, CDU, CEP 50740-540, Recife – PE, rmsm@ufpe.br

Palavras Chave: PVC, PVC modificado, Temperatura de transição vítrea, di(etileno glicol) etil eter.

Introdução

O poli(cloreto de vinila)–PVC é um polímero que apresenta átomos de cloro ligados covalentemente a uma cadeia de átomos de carbono. É um polímero de grande importância comercial por apresentar propriedades que o torna adaptável a muitas aplicações¹. Entre essas aplicações estão as que exigem flexibilidade do polímero e para isso o uso de aditivos plastificantes².

A principal desvantagem dos produtos de PVC flexível é a migração dos aditivos plastificantes de suas formulações ocasionando a perda das propriedades iniciais do produto, bem como a contaminação do meio pelo aditivo. Uma alternativa é a modificação na estrutura do PVC com a troca de alguns dos átomos de cloro por substituintes que promovam a flexibilidade do polímero³.

Neste trabalho apresentamos os resultados de reações de modificação química do PVC com di(etileno glicol) etil eter e di(etileno glicol) hexil eter, e a caracterização dos polímeros modificados por RMN, IV e DSC.

Os resultados de análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia na região do infravermelho indicam que houve as reações de substituição desejadas.

Os respectivos espectros de RMN-H mostram a presença dos prótons do di(etileno glicol) etil eter e do di(etileno glicol) hexil eter covalentemente ligados, através dos sinais em torno de 1,3 e 3,3 ppm, que aparecem em adição aos deslocamentos químicos do PVC (2,2ppm do CH₂ e 4,5ppm do CH).

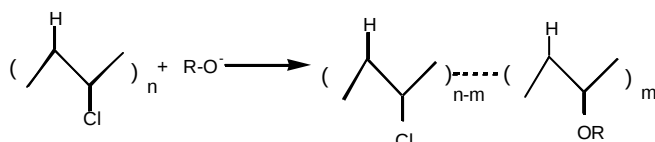
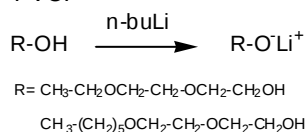
Os espectros de infravermelho dos polímeros modificados apresentam as mesmas bandas características do PVC e uma banda adicional em torno de 1200cm⁻¹, característica do estiramento C-O dos etileno glicóis ligados às cadeias dos polímeros modificados.

Análises de calorimetria exploratória diferencial realizada em amostras dos polímeros modificados e não modificado mostraram uma diminuição na temperatura de transição vítrea dos polímeros modificados com relação àquela do PVC não modificado.

Resultados e Discussão

Derivados de substituídos com di(etileno glicol) etil eter e di(etileno glicol) hexil eter foram obtidos através de reações de substituição do cloro como ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Reação de substituição nucleofílica no PVC.



Conclusões

É possível modificar a estrutura do PVC por reação de substituição do cloro. A ligação covalente de di(etileno glicol) etil eter e di(etileno glicol) hexil eter à cadeia do PVC provocou uma diminuição na temperatura de transição vítrea do polímero.

Agradecimentos

CAPES, UFPE

¹Genova, P. Polymer Degradation and Stability, v.33, p. 355–365, 1991.

²Arbin, A., S. Jacobsson, K. Hänninen, A. Hagman, J. Östeliuss. International Journal of Pharmaceutics, n.28, p.211-218, 1986.

³Hidalgo, M., Reinecke, H., Mijangos, C. Polymer, v.40 p. 3525-3534, 1999.

Stabilization of PVC modified by Barbier Reaction in Aqueous Medium

Glória M. Vinhas^{a*}, Rosa M. Souto Maior^b, Yêda M. B. de Almeida^c, Lothar W. Bierber

^a Depto. de Química Fundamental da UFPE – gmvinhas@bol.com.br ^b Depto. de Química Fundamental da UFPE – rmsm@ufpe.br; ^c Depto. de Engenharia Química da UFPE - yeda@proacad.ufpe.br; Depto. de Química Fundamental da UFPE- bieberlothar@hotmail.com

Poly(vinyl chloride), PVC, is one of the most used thermoplastic polymers, for its easy processing, excellent mechanical properties, high compatibility with additives, possibility to be recycled and low production cost ⁽¹⁾. The medical devices such as catheters, cannulae, urological products and flexible tubes for extracorporeal connections are manufactured by PVC. Materials and food packings these have to avoid contamination. The sterilization of these products is performed by gamma irradiation, which degrades PVC through bond scission ⁽²⁾.

The chemical modification of PVC by Barbier reaction was achieved in the following way: benzaldehyde and Zn were added to PVC previously dissolved in THF. The ratio of THF/NH₄Cl(aqueous solution) was of 2/1. The reaction proceeded at ambient temperature for 1 hour. The reaction mixture was hydrolyzed with HCl solution.

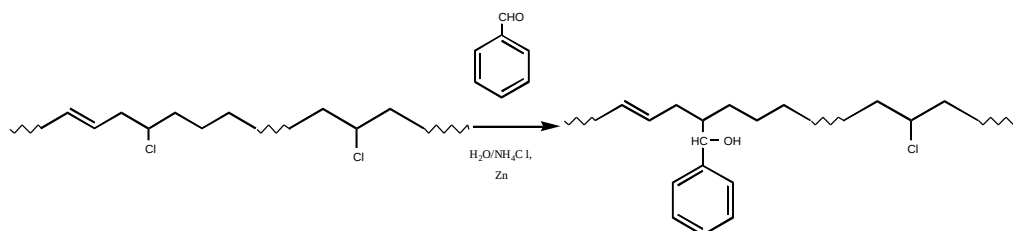


Fig.1: PVC modified by replacement of allylic chloride by a hydroxy benzyl group.

The modified crude polymer was submitted to continuous extration in chloroform and then analyzed by IR spectroscopy and NMR. PVC films were prepared by evaporation of solvent. The conditions for the preparation of uniform films were determined by a quimiometric technique ⁽³⁾.

PVC films were exposed to gamma radiation from a ⁶⁰Co source in a rate of 5.87 kGy/h doses of 10 kGy , 25 kGy and 60 kGy. Both exposed and non-exposed films, were analyzed by viscosimetry.

Results show that non modified PVC has suffered degradation by chain scission upon irradiation and the modified PVC suffered less scission of the polymer's chains at the same irradiation dosage. The chemical modification in PVC results in higher stability of the polymer when submitted to the process of sterilization by gamma radiation.

¹ Baccaro, S.; Brunella, V.; Cecilia, A.; Costa, L. *NIMB-Beam Interaction with Materials & Atoms*. **2003**, 1, 24059.

² Bataille, P.; Ulkem, I.; Schreiber, H.P. *NIMB-Beam Interaction with Materials & Atoms*. **1995**, 105-103.

³ Vinhas, G.M., Lapa, C.M., Almeida, Y.M.B., Souto Maior, R. M., *Anais do 60 CBPol / IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM*, Gramado, RS, 2001



Anexo 10
Resumo aceito em congresso

De: [Cobeq2004](#)

Para: gmvinhas@uol.com.br

Data: 04/12/2003 18:47

Assunto: COBEQ 2004 - Resumo Aceito

COBEQ 2004

Congresso Brasileiro de Engenharia Química

Avaliação dos Resumos submetidos

Prezado Autor,

Gostaria de informá-lo que o resumo intitulado:

Estudo da viscosidade do poli(cloreto de vinila) plastificado

cujo autor é: GLÓRIA MARIA VINHAS,

Resumo no 2182

Área: 03 - Novos Materiais, Produtos e Tecnologias

está incluso na lista dos resumos selecionados para envio de trabalho completo ao COBEQ 2004. As normas para preparação do trabalho completo estarão disponíveis na página do congresso: www.cobeq2004.ufpr.br

Observação: O Comitê Científico alterou a área temática de alguns trabalhos, após a análise dos resumos.

Contando com sua presença no COBEQ 2004, subscrevemo-nos.

Atenciosamente,

Marcelino Luiz Gimenes e Martin Aznar
Comitê Científico