

## FORMAÇÃO DE RADICAIS NA RADIÓLISE DO PVC COMERCIAL.

PANZARINI, L.C.G.A., & GUEDES, S.M.L.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
CP 11049 - CEP 05422-970, SP, Brasil

**ABSTRACT:** PVC is one of the most used polymers as medical supplies that needs some sterilization before its use. The radiosterilization has been used as an alternative process which has advantage with regard to ETO process. Wherever the polymers irradiation can promotes changes in the material properties due to structural modifications that occurs by the main chain scission and /or crosslinking by radical mechanism. The pure PVC (PVC-P) and compounded PVC (PVC-C) samples was irradiated by gamma rays from  $^{60}\text{Co}$  source with dose of 62kGy and dose rate of 1,0 kGy/h in the vacuum ( $10^{-3}$  mm Hg) at room temperature. The ESR spectra was obtained in the vacuum and in air presence at room temperature. In the vacuum irradiated PVC-P occurs the formation of polienil radicals produced by the dehydrochlorination reactions. These radicals react with  $\text{O}_2$  quickly forming the peroxil radicals which are very reactivities. However in the vacuum irradiated PVC-C no significative amount of radicals is observed. The PVC-C are protecting against radiosterilization.

Amostras de PVC-P em pó e de PVC-C em raspas foram acondicionadas em tubos de suprasil, seladas em uma linha de alto-vácuo e irradiadas à temperatura ambiente. A formação dos radicais foi observada por RPE à temperatura ambiente, primeiramente na ausência de ar e, posteriormente, os tubos foram cortados e obtidos os espectros RPE novamente. Foi utilizado o espectrômetro JES-ME ESR da JEOL. Os espectros das amostras foram obtidos simultaneamente com o padrão  $\text{Mn}^{+2}$ .

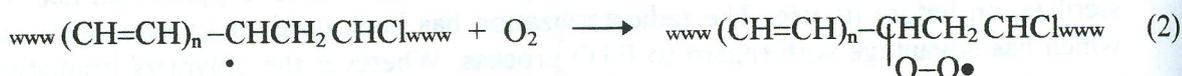
Quando as amostras de PVC-P são irradiadas no vácuo e os espectros RPE são obtidos também no vácuo (Figura 1b), observa-se a presença de um singlete assimétrico, o qual foi associado aos radicais polienil. Esses radicais são semelhantes àqueles observados por outros autores, quando amostras de PVC puro foram irradiadas a 77K e os espectros foram obtidos à temperatura ambiente. Os radicais polienil são formados a partir de reações de desidrocloração, as quais são favorecidas pela irradiação à temperatura ambiente ou pelo aquecimento da amostra. A interação da radiação com o PVC resulta em um estado eletrônico excitado da molécula. O excesso de energia promove uma quebra homolítica das ligações C-Cl, com formação de um radical alquil e  $\text{Cl}\bullet$ , o qual é responsável pelo passo propagador das reações de desidrocloração. A abstração de um átomo de hidrogênio do grupo metileno adjacente às ligações C-Cl de uma molécula polimérica pelo  $\text{Cl}\bullet$ , resulta na liberação de HCl e na formação de um radical instável, que se rearranja formando uma dupla ligação, com liberação de outro  $\text{Cl}\bullet$ , que continuará as reações de desidrocloração (equação 1).



A reação de  $\text{Cl}\bullet$  com as moléculas insaturadas fornece como produtos HCl e radicais alil, que se rearranjam provocando novamente a saída do  $\text{Cl}\bullet$  e a formação de uma dupla ligação. A desidrocloração consecutiva do PVC dá origem a radicais polienil. Este mecanismo é o principal responsável pelo amarelecimento das amostras de PVC irradiadas, com formação de grupos cromóforos contendo duplas ligações conjugadas e de HCl.

Entretanto, quando o PVC-C é irradiado no vácuo e os espectros são obtidos também no vácuo (Figura 2b), não se observa o singlete simétrico correspondente aos radicais polienil, mostrando a boa eficiência dos estabilizantes usados.

A exposição ao ar da amostra de PVC-P irradiada no vácuo (Figura 1a), mostra que os radicais polienil desaparecem completamente após dois minutos, dando origem aos radicais peroxil (equação 2), que apresentam um singlete assimétrico em campo magnético menor.



Radicais cloro-alquil também podem ser responsáveis pelos efeitos oxidativos observados, formando radicais cloroalquil-peroxil.

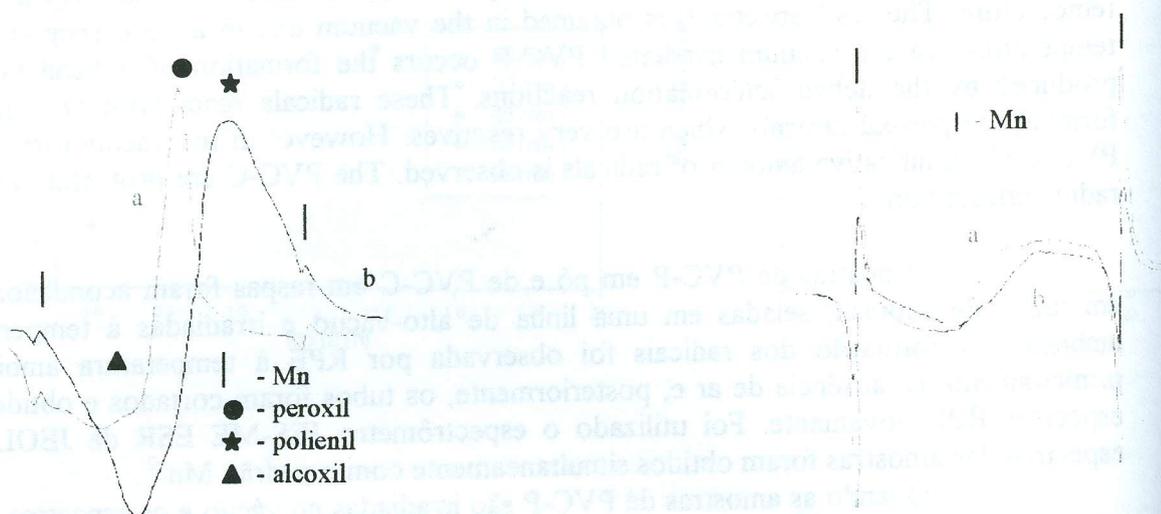


Figura 1 - Espectros RPE do PVC-P:  
a) irradiado no vácuo e medido no ar  
b) irradiado e medido no vácuo.

Figura 2 - Espectros RPE do PVC-C:  
a) irradiado no vácuo e medido no ar  
b) irradiado e medido no vácuo.

A presença de um pequeno ombro em campo magnético menor que o dos radicais peroxil (Figura 1b), pode indicar também a participação de uma segunda espécie radicalar, associada à formação de radicais alcoxil. A existência de pontos defeituosos no polímero como grupos hidroperóxido, provenientes do contato com o  $\text{O}_2$  atmosférico durante o processo industrial de polimerização, pode ser o responsável pela formação dos radicais alcoxil e hidroxil, durante a radiólise do PVC-C. Nenhum desses fatos é observado nos espectros RPE quando a amostra de PVC-C, irradiada no vácuo, foi exposta ao ar (Figura 2), mostrando a eficiência dos aditivos presentes, que bloqueiam a formação de radicais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RAMBY, B. & RABECK, J.F., *ESR spectroscopy in polymer research*. Springer-Verlag - Berlin Heidelberg, New York, 1977.
- [2] MALCOLM DOLE (ed.), *The radiation chemistry of macromolecules*. Academic Pres - New York and London, v. 2, 1973.

AGRADECIMENTOS: CNPq, Solvay do Brasil S.A.