

Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila

G. M. Vinhas

Depto. de Engenharia Química, UFPE
Depto. de Química Fundamental, UFPE

Rosa M. Souto-Maior

Depto. de Química Fundamental, UFPE

Yeda M. B. de Almeida

Depto. de Engenharia Química, UFPE

Resumo: O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, sendo considerado o mais versátil dentre os plásticos. A grande versatilidade do PVC deve-se a suas propriedades e também a sua adequação aos mais variados processos de transformação. Uma vez que a resina de PVC é atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características, permite a fabricação de filmes para embalagens de alimentos e produtos médico-hospitalares. Entretanto, suas propriedades podem se alterar quando submetido a qualquer processo de esterilização, especialmente por radiação gama. Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a flexibilidade e estabilidade frente à radiação gama do PVC modificado quimicamente. O PVC foi modificado pela substituição de átomos de cloro por grupos alquila e benzila através de reações com reagentes de Grignard. Amostras de PVC modificado foram caracterizadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e calorimetria diferencial exploratória. A degradação do PVC modificado, quando submetido à radiação gama, foi avaliada por seus parâmetros viscosimétricos. De uma forma geral, o PVC modificado apresentou maior estabilidade à radiação gama que o original. O polímero modificado por substituição do cloro por grupo que contém um anel aromático foi o que apresentou maior estabilidade, quando submetido à dose de esterilização de 25 kGy. O PVC modificado apresentou temperaturas de transição vítrea ligeiramente mais baixas que o PVC original, indicando uma tendência ao aumento de flexibilidade pela presença de grupos alquila e benzila na cadeia do polímero.

Palavras-chave: PVC, PVC modificado, degradação, radiação gama.

Study of the Properties of PVC Modified through Substitution by Alkyl and Benzyl Groups

Abstract: Poly(vinyl chloride) (PVC) ranks second among the most consumed thermoplastics in the world, and is considered the most versatile plastic. This versatility arises from its properties and suitability to a variety of transformation processes. The resin is non toxic and inert, therefore the choice of additives having these properties allows for the fabrication of films for food packaging and medical products. On the other hand, the PVC properties can be altered by sterilization processes, in particular through gamma radiation. In this paper we present a study of the flexibility and stability to gamma radiation of chemically-modified PVC. PVC was modified through substitution of chlorine by alkyl and benzyl groups using Grignard reagents. Modified PVC samples were characterized by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy, infrared spectroscopy and differential scanning calorimetric analyses. Degradation of the polymers when submitted to gamma irradiation was evaluated by their viscometric parameters. The modified PVCs generally presented higher stability to gamma radiation than the original polymer. The benzyl substituted polymer exhibited the highest stability when submitted to the sterilization dosage of 25 kGy. The modified PVCs presented glass transition temperatures slightly lower than the original polymer pointing to an increase in flexibility due to the presence of alkyl and benzyl groups as substituents in the main chain.

Keywords: PVC, modified PVC, degradation, gamma radiation.

Autor para correspondência: Yeda M. B. de Almeida, Departamento de Engenharia Química, UFPE, Cidade Universitária, CEP: 50740-521, Recife, PE. E-mail: yeda@ufpe.br

Introdução

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 diversas naturezas^[1]. Dentre as aplicações do PVC estão os produtos médico-hospitalares, os quais necessitam passar por processos de esterilização. A principal preocupação na esterilização desses produtos, especialmente na esterilização térmica ou por radiação gama^[2-4], são as possíveis alterações nas propriedades do PVC. Estudos mostram que são as estruturas químicas irregulares, como o cloro alílico ou o cloro ligado a carbonos terciários, as principais responsáveis pela degradação térmica no PVC^[5], mas há também evidências de que a degradação pode iniciar-se em unidades regulares desde que façam parte de determinadas estereosequências que apresentam grande reatividade^[6]. Desta forma, a modificação química do poli(cloreto de vinila) pode contribuir para minimizar o processo degradativo através da substituição dos sítios irregulares em sua estrutura por grupos mais estáveis^[7-9], como também pela modificação, que ocorre devido à reação de substituição, na estereoquímica das sequências regulares mais reativas. A modificação química do PVC também visa obter melhoria de outras propriedades de interesse no polímero, como a flexibilidade, que só é conferida ao polímero original pela composição com alto percentual de aditivos plastificantes.

Vários pesquisadores vêm estudando a modificação do PVC por reações de substituição do cloro por diferentes grupos funcionais. Mohamed & Al-afaleq e Mohamed *et al.*^[2,5] mostram que a substituição de alguns cloros por grupos aromáticos, como os derivados de 1,2,3-oxadiazol e ácidos barbitúrico e tiobarbitúricos, aumenta a estabilidade térmica do PVC. Hidalgo e colaboradores mostraram que a modificação do PVC com o álcool 4-mercaptobenzil resultou num polímero contendo grupos hidroxila que formam pontes de hidrogênio entre as cadeias, provocando um aumento na temperatura de transição vítrea, e também uma diminuição no seu alongamento à ruptura^[10]. Enquanto que a modificação no PVC pela substituição de alguns cloros pelo 4-tiocresol gera um PVC mais flexível^[8].

Neste artigo apresentamos nossos estudos sobre algumas propriedades do PVC substituído com grupos propila, hexila, hexadecila e benzila. Foram avaliadas a estabilidade desses polímeros frente à radiação gama, e a sua flexibilidade, em relação ao PVC não modificado.

Experimental

Materiais

O PVC, em pó, foi fornecido pela Tilettron. Brometo de propila, brometo de hexila, brometo de hexadecila, brometo de benzila, tetrahidrofurano deuterado (THF-d₈) e metanol foram adquiridos da Aldrich, e magnésio e THF foram adquiridos da Vetec.

Métodos

Modificação química do PVC

O PVC foi modificado por reação de substituição com reagentes de Grignard. Foram sintetizados quatro polímeros derivados do PVC, substituídos com grupos propila (PVC-C3), com grupos hexila (PVC-C6), com grupos hexadecila (PVC-C16), e com grupos benzila (PVC-Bz).

Numa preparação típica o PVC foi dissolvido em THF seco, sob atmosfera de nitrogênio, e a esta solução adicionou-se o respectivo reagente organomagnésiano dissolvido em THF (10% em mol com relação ao número de mols de unidades de repetição do PVC). Após 24 horas sob refluxo, o produto da reação foi precipitado por adição de metanol. O polímero obtido foi purificado por dissolução em THF e reprecipitação com metanol. O processo de purificação foi repetido por três vezes e, em seguida o polímero foi seco em estufa sob vácuo à temperatura ambiente.

Os reagentes organomagnésianos foram obtidos de acordo com procedimentos clássicos: ao magnésio ativado suspenso em THF seco, e sob agitação, adicionou-se lentamente o brometo de alquila, ou brometo de benzila. Uma suspensão turva foi obtida, a qual foi usada diretamente para as reações de modificação do polímero.

Caracterização Estrutural do PVC modificado

O PVC modificado foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e espectroscopia na região do infravermelho. Espectros de RMN ¹H foram obtidos a partir de soluções dos polímeros em THF-d₈, em equipamento Varian Unity Plus a 299,9 MHz. Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em espectrômetro Bruker IFS66, em pastilhas de KBr.

Obtenção de filmes de PVC

Filmes de PVC não modificado e PVC modificado foram obtidos pela técnica de evaporação do solvente de soluções poliméricas, de acordo com metodologia desenvolvida por Vinhas *et al*^[11].

Irradiação dos filmes

Filmes de PVC sem modificação e de PVC modificado foram irradiados à temperatura ambiente na dose de 25kGy (dose de esterilização). A irradiação foi realizada com os raios gama provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co em equipamento Gammacell, modelo GC 220. A taxa de dose utilizada foi de 5,87 kGy/h.

Análise térmica

Os filmes de PVC modificado foram submetidos à análise de calorimetria exploratória diferencial, sob atmosfera de N₂, a uma taxa de 10 °C/min até 200 °C em equipamento Shimadzu DSC -50.

Viscosimetria

Na determinação dos parâmetros viscosimétricos dos sis-

temas PVC puro e PVC modificado preparou-se soluções de cada um dos polímeros em duplicata, 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 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 25 °C. Baseando-se nos tempos médios de efluxo das soluções e do solvente, foram determinadas as viscosidades relativas (η_{rel}), as viscosidades específicas (η_{esp}), as viscosidades reduzidas (η_{red}) e as viscosidades intrínsecas (η) do PVC puro e do PVC modificado^[12, 13].

Utilizando-se o valor da viscosidade intrínseca, calculou-se a massa molecular viscosimétrica média (M_v) do PVC puro e PVC modificado por meio da relação de Mark-Houwink-Sakurada^[13].

As constantes **a** e **K** dependem do polímero, do solvente e da temperatura, e seus respectivos valores, obtidos da literatura para o sistema PVC - THF, a 25 °C, são 0,766 e 15×10^{-5} dL/g^[14], respectivamente.

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:

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

onde M_v é a massa molar viscosimétrica do polímero não irradiado e M_{vi} é massa molar viscosimétrica do polímero irradiado^[16].

Resultados e Discussão

Derivados de PVC com grupos substituintes alquila e benzila na cadeia foram obtidos com sucesso por reação de substituição nucleofílica do cloro. O grau de substituição foi em torno de 1% de acordo com estimativa baseada na integração da área dos sinais atribuídos aos hidrogênios do grupo benzila, e dos sinais atribuídos aos hidrogênios dos grupos metila dos substituintes alquila, nos espectros de RMN ¹H dos PVCs modificados.

O espectro de RMN ¹H do PVC de partida apresentou os sinais característicos^[14] entre 1,9-2,5 ppm atribuídos aos hidrogênios dos grupos metilênicos, -CH₂-, e entre 4,2-4,7 ppm atribuídos aos hidrogênios dos grupos metínicos, -CH-, da cadeia polimérica. Os polímeros modificados apresentaram em adição aos sinais típicos do PVC, sinais característicos dos grupos alquila ou benzila. A Figura 1 apresenta os espectros de RMN ¹H do PVC sem modificação e dos polímeros com grupos benzila (PVC-Bz) e hexadecila (PVC-C16).

O espectro de PVC-Bz além dos sinais característicos dos hidrogênios metilênicos e metínicos do PVC, apresenta sinais também em 7,1 e 2,9 ppm que atribuímos aos hidrogênios ligados ao anel aromático e aos hidrogênios metilênicos do grupo benzílico, respectivamente. Os sinais em 2,65 ppm

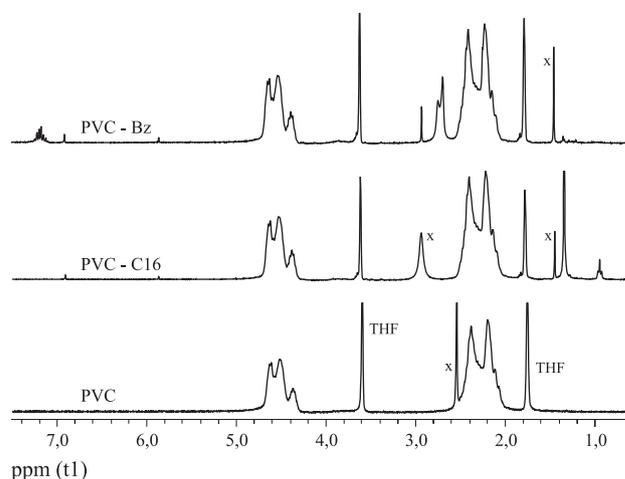


Figura 1. Espectro de RMN ¹H de PVC, PVC-Bz e PVC-C16, obtido a 299,99 MHz em THF-d₆.

atribuímos a hidrogênios ainda não identificados, pertencentes à cadeia principal. O espectro do PVC-C16 apresenta em adição aos sinais do PVC, sinais em 0,98 ppm, e 1,28 ppm atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios do grupo metila terminal, -CH₃, e dos grupos metilênicos da cadeia alquímica substituinte. Os demais sinais nos espectros são atribuídos ao solvente (3,5 e 1,7 ppm), a água e a impurezas não identificadas (indicados por x). Nos espectros de PVC-C3 e PVC-C6 (não mostrados) observa-se também o aparecimento dos sinais em torno de 0,98 ppm e 1,28 ppm caracterizando a presença dos substituintes alquímicos na cadeia.

A caracterização das modificações químicas do PVC com grupos alquila através de espectroscopia na região do infravermelho foi também possível apesar da superposição das bandas vibracionais desses grupos com as bandas vibracionais da cadeia principal. Uma banda adicional em 1380cm⁻¹, pode ser identificada nos espectros do PVC alquilado (Figura 2). Essa banda é atribuída à deformação simétrica da ligação C-H dos grupos metila pertencentes aos grupos alquila substituintes.

No espectro na região do infravermelho do PVC modificado com o grupo benzila (Figura 3) podem ser identificadas às absorções características do anel aromático: uma banda

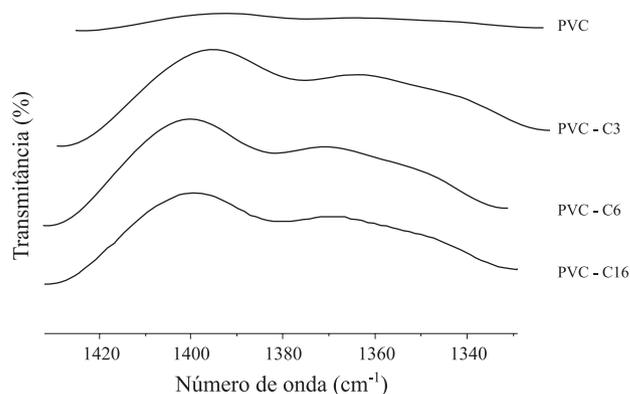


Figura 2. Espectros na região do infravermelho do PVC modificado com os grupos propila (PVC-C3) hexila (PVC-C6), e hexadecila (PVC-C16), no intervalo de 1430-1329 cm⁻¹.

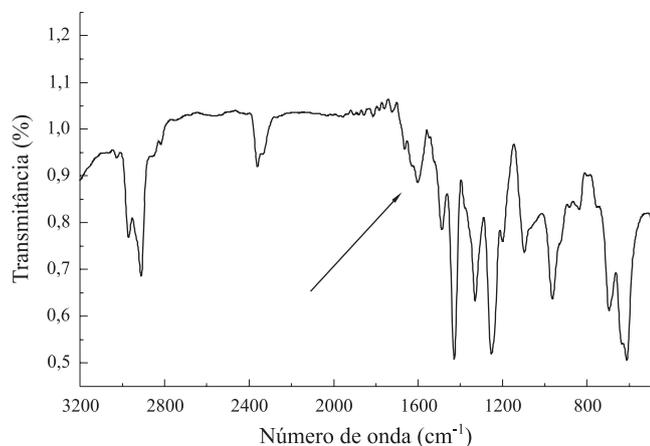


Figura 3. Espectro na região do infravermelho do PVC modificado com o grupo PVC-Bz.

Tabela 1. Valores de massa molecular viscosimétrica média (M_v), e temperatura de transição vítrea (T_g) para PVC e PVC modificado, e massa molecular viscosimétrica média (M_v) e número de cisões por cadeia (α) após irradiação desses polímeros a 25 kGy.

Polímeros	M_v (g/mol)	T_g (°C)	M_{vi} (g/mol)	α
PVC	65900	85	30200	1,20
PVC- C3	36514	80	25360	0,44
PVC- C6	68822	81	34116	0,90
PVC- C16	56267	80	47780	0,19
PVC- Bz	71106	82	69046	0,03

em 1603 cm^{-1} atribuída às vibrações de deformação axial das ligações conjugadas C=C (indicada pela seta), e uma banda em 3026 cm^{-1} atribuída à ligação C-H do anel aromático.

A modificação química do PVC provocou mudanças nos seus parâmetros viscosimétricos, e consequentemente nas massas moleculares viscosimétricas médias (M_v) como mostra a Tabela 1.

A Tabela 1 também mostra que todos os polímeros modificados, ainda que em percentual pequeno, apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) menor que a do PVC. A substituição do cloro por substituintes menos eletronegativos (benzil e hidrocarbonetos alifáticos) diminui as fortes forças de interação intermoleculares entre as cadeias do polímero, favorecendo uma diminuição da sua rigidez.

Quando os polímeros são expostos à radiação gama ocorre uma diminuição das suas massas moleculares viscosimétricas médias (M_v) (Tabela 1). A radiação gama provoca reações químicas na cadeia que levam à sua cisão, como pode ser visto pelo parâmetro α que indica o número de cisões por cadeia (Tabela 1). Os polímeros modificados pela introdução de grupos propila, hexila, hexadecila e benzila apresentam maior estabilidade com relação ao PVC não modificado. O PVC-Bz se destaca por apresentar menor degradação por cisão de cadeia. A estabilidade dos filmes de PVC-Bz pode ser atribuída ao anel aromático, que atua como captador de energia, evitando a cisão da cadeia do polímero^[17].

Conclusões

Através de reações com os reagentes de Grignard é possível obter derivados do PVC contendo grupos alquila e benzila como substituintes da cadeia principal sem que se observe reação de eliminação.

As alterações no PVC pela substituição por grupos alifáticos e aromático aumentam a estabilidade do polímero frente ao processo de esterilização por radiação gama. O PVC modificado com o grupo benzila destaca-se pela maior estabilidade na dose de esterilização (25kGy).

Todos os PVCs modificados, apesar do pequeno percentual em torno de 1% de substituição, apresentaram temperatura de transição vítrea menor que a do PVC não modificado. Trabalhos em andamento no nosso grupo visam aumentar o percentual de substituintes na cadeia do PVC, de modo a se obter polímeros com temperaturas de transição vítrea mais baixas e consequentemente, mais flexíveis.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

- Rodolfo Jr., A.; Nunes, L. R. & Ormanji, W. - "Tecnologia do PVC", ProEditores/Braskem, São Paulo (2002).
- Mohamed, N. A.; Yassin A. A.; Khalil K. H. D. & Sabaa, M. W. - *Polym. Degrad. Stab.*, 70, p.5-10 (2000).
- Shashoua, Y. R. - *Polym. Degrad. Stab.*, 81, p.29-36 (2003).
- Hutzler, B. W.; Machado, L. D. B.; Lugão, A. B. & Villavicencio, A. C. H. - *Rad. Phys. and Chem.*, 57, p.381-384 (2000).
- Mohamed N. A & Al-Afaeq E. I. - *Polymer*, 40, p.617-627 (1999).
- Millan J. & Martinez G. - *Eur. Polym. J.*, 27, p.483-486. 1991.
- Reinecke, H. & Mijangos C. - *Polymer*, 38, p.2291-2294 (1996).
- Hidalgo, M. & Mijangos, C. - *J. Polym. Sci.*, 33, p.2941-2949 (1995).
- Guarrotxena N.; Martínez, G. & Millán, J. - *Polymer*, 40, p.629-636 (1999).
- Hidalgo, M.; Reinecke, H. & Mijangos, C. - *Polymer*, 40, p.3525-3534 (1999).
- Vinhas, G. M. - "*Estabilidade à radiação gama do poli(cloreto de vinila) aditivado e do poli(cloreto de*

- vinila) quimicamente modificado*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil (2004).
12. Lima I. S. - “*Efeitos da Radiação Gama na Estrutura e nas Propriedades do Poliestireno*”, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil (1996).
13. Vinhas, G. M.; Souto Maior, R. M. & De Almeida, Y. M. B. - *Polym. Degrad. Stab.*, 83, p.429-433 (2003).
14. Brandrup J. & Immergut E. H. - “*Polymer Handbook*”, John Wiley & Sons, New York (1989).
15. Bataille, P.; Ulkem, I. & Schreiber, H. P. - *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.*, 105, p.103-105 (1995).
16. Beltrán M.; Marcilla A. & Garcia J.C. - *Eur. Polym. J.*, 33, p.1271-1280 (1997).
17. Naimian, F.; Katbab, A.A. & Nazokdast, H. - *Rad. Phys. and Chem.*, 44, p.567-572 (1994).

Enviado: 14/09/04

Reenviado: 22/02/05

Aprovado: 24/02/05