



UNICAMP

Sérgio C. de Araújo; Valdir Canavel; Áurea de Souza e
Selma M. L. Guedes.

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear
IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C.P. 11049 CEP 05499-970, São Paulo/SP, Brasil.



cbecimat

A vulcanização do látex de borracha natural, concentrado a 60%, foi induzida com raios gama (fonte de ^{60}Co , TD = 2,24 kGy/h) e com feixe de elétrons (acelerador Dynamitron, I = 25 mA, E = 1,5 MeV), na presença e na ausência de radiosensibilizadores (CCl_4 , An-B e An-B/HPI-B). A vulcanização induzida tanto por raios gama como por feixe de elétrons foi avaliada em função da dose de vulcanização, da resistência à tração e do radiosensibilizador. Na ausência de radiosensibilizador a vulcanização induzida por feixe de elétrons foi melhor. Entretanto na presença de An-B/HPI-B, raios gama, reduziu 20 vezes a dose de vulcanização, com aumento da resistência à tração.

INTRODUÇÃO

O processo de vulcanização do látex de borracha natural (LBN), na presença de enxofre é o mais empregado mundialmente, embora já exista um processo alternativo de vulcanização, com vantagens econômicas e produzindo artefatos com melhores qualidades. Esse processo alternativo é a vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante (VLBNR) [1]. Consiste em um método de reticular o 1-4 cis polioisopreno, disperso em fase aquosa, que acontece como consequência da interação da radiação ionizante (feixes de elétrons ou raios gama) com as moléculas poliméricas da borracha [2].

Os produtos obtidos pelo processo VLBNR apresentam melhores propriedades relativas aos aspectos de saúde, toxicológicos e ambientais, do que aqueles obtidos pelo processo térmico convencional, porque:

- a) não contém S, ZnO e nem nitrosaminas, portanto quando incinerados não produzem poluentes. Como 60% do látex concentrado de borracha natural é transformado em luvas de diferentes tipos, o processo VLBNR encontra importante aplicação na fabricação de luvas descartáveis (luvas cirúrgicas e luvas para manipulação de materiais contaminados), contribuindo para diminuir a poluição ambiental;
- b) apresentam baixa citotoxicidade. Sabe-se, que materiais com alta citotoxicidade (borracha vulcanizada com enxofre), quando em contato com as células do corpo causam problemas de saúde. Cateteres urinários podem provocar uretrites e estreitamento da uretra. Por isso o processo VLBNR encontra aplicações na fabricação de suprimentos médicos, artefatos que estarão em contato com alimentos e brinquedos que poderão ser colocados na boca;
- c) alta transparência (98% contra 75% pelo processo convencional) e maciez. Por isso encontram muitas aplicações médicas, como balões óticos a LASER, drenos, luvas, cateteres, etc.

Na década de 60 muitas pesquisas sobre VLBNR foram realizadas na Inglaterra, na Rússia e em outros países [3]. Entretanto na década de 70 o interesse por esse processo foi

insignificante devido a inviabilidade econômica. Porém, em 1982, a IAEA retoma essas pesquisas, juntamente com o Japão e outros países asiáticos, com o objetivo de tornar esse processo comercial [1].

As pesquisas para tornar o processo VLBNR economicamente vantajoso tem se acentuado, em três aspectos básicos: melhorar a qualidade dos artefatos, desenvolver irradiadores de baixo custo e estudar o processo propriamente dito que inclui a influência de radiosensibilizadores (RS) [4-5]. Cálculos realizados indicam que doses menores que 10 kGy, tornam o processo competitivo com o convencional [4].

O processo de vulcanização do LBN, induzido por radiação ionizante, feixe de elétrons ou raios gama, não torna o material radioativo, podendo ser manuseado imediatamente após a irradiação. Além disso, apresenta várias vantagens sobre o processo convencional na presença de S, tais como baixa citotoxicidade, ausência de nitrosaminas, alta transparência. Em aplicações industriais a redução do custo de irradiação é fundamental. Em geral, os custos de irradiação com feixe de elétrons é menor do que com raios gama [6] e poucas investigações tem sido feitas com feixes de elétrons para esse processo [7-9].

Irradiações com feixe de elétrons apresentam as seguintes vantagens: custo menor de irradiação, a máquina pode ser desligada quando não é utilizada e, a taxa de dose é da ordem de 10^4 vezes maior que a de uma fonte de ^{60}Co . Mas apresenta uma desvantagem que é o baixo poder de penetração na amostra. Elétrons com 1,5 MeV de energia conseguem penetrar no látex apenas 1,5 mm. Esta desvantagem é contornada utilizando uma bandeja fechada e fixa, instalada sob o feixe de elétrons, por onde passa o látex, com a espessura e velocidade adequadas. Também é esperada a redução da dose de vulcanização com o aumento da taxa de dose.

Assim o objetivo deste trabalho é comparar o processo de vulcanização do LBN induzido por raios gama, com o induzido por feixe de elétrons, em função da dose de vulcanização, da resistência à tração na ruptura (RT) e do RS utilizado.

METODOLOGIA

Os látices comerciais de diferentes procedências, Látex A e Látex B com alto teor de amônia contendo 60,4% e 61,8% em borracha seca, e 61,6% e 63,2% em sólidos totais, respectivamente, foram vulcanizados por radiação ionizante, na ausência e na presença dos seguintes RS: CCl₄, acrilato de n-butila (An-B) e hidropéroxido de t-butila (HPT-B).

O CCl₄, KOH, An-B, HPT-B e ácido láurico, foram utilizados sem qualquer purificação. Todos esses reagentes são de grau analítico e as concentrações foram expressas em percentagem de borracha seca (pbs).

Uma emulsão contendo 4 pbs de CCl₄ e 0,5 pbs de laurato de potássio (LK) foi preparada de forma que a adição diluiu o látex em 50% de totais de sólidos. Uma parte da solução de LK (2/3) foi adicionada ao látex para aumentar a estabilidade química, enquanto que o restante é agitado vigorosamente com CCl₄, por 30 minutos e adicionado imediatamente ao látex. Essa mistura é agitada brandamente por uma hora e amadurecida por 16 horas, à temperatura ambiente, antes de ser irradiada.

Como a estabilidade do LBN decresce, tanto com a presença de An-B como com a do HPT-B, foi adicionado, primeiramente, 0,2 pbs de KOH a 10%, sob agitação branda. Em seguida foi adicionado 0,1 pbs de HPT-B gota a gota. Após agitação branda de uma hora, o látex é deixado em repouso por 16 horas, à temperatura ambiente. O An-B é adicionado, também, gota a gota ao látex que é agitado brandamente por uma hora, antes de ser vulcanizado pela radiação [10].

As irradiações foram realizadas com feixe de elétrons provenientes de um acelerador de elétrons Dynamitron (E = 1,5 Mev; I = 25mA), taxa de dose de 91 kGy/s e 22,8 kGy/s e com raios gama, provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co, tipo panorâmica da Yoshizawa Kiko Co LTD (atividade inicial de 5000 Ci), com uma taxa de dose de (TD) 2,24 kGy/h, a 5 cm. Todas as irradiações foram feitas à temperatura ambiente e na presença de ar. O intervalo de dose estudado foi de 0 a 300 kGy e o intervalo de concentração dos RS foi de 0 a 20 pbs. Porta-amostras de vidro pyrex de 130 ml com tampa, foram utilizados nas irradiações com raios gama. Porta-amostras de alumínio, de 11 cm de raio e 3 mm de profundidade, foram utilizados nas irradiações com feixe de elétrons.

O látex irradiado, foi filtrado com peneira de aço inox de 60 Mesh, foi coagulado em um porta-amostra de vidro pyrex (dimensões internas: 17 cm x 20 cm x 2 mm), durante aproximadamente dois dias, à temperatura ambiente.

Essas placas de látex foram lavadas com água destilada, a 80 °C por 30 minutos [11] em banho-maria e secas à temperatura ambiente, ao ar. Para os ensaios de tração, essas placas foram aquecidas a 100 °C por uma hora e cortadas, manualmente, com estampa tipo C da norma ASTM D-412-80. As espessuras foram obtidas com um medidor de espessura da Ozaki Seisakusho Co LTD (0,001 x 2 mm). Os ensaios de tração foram realizados com um dinamômetro da Instron, modelo 1125.

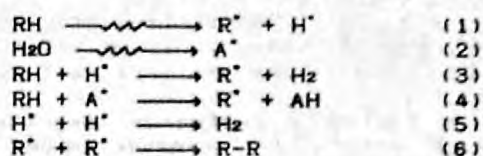
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando as moléculas de borracha, contidas no látex, são irradiadas com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons), átomos de hidrogênio (H[•]) da cadeia principal, preferencialmente do grupo metileno ligado ao átomo de carbono da dupla ligação, são

ejetados da molécula e, radicais poliméricos são formados, como consequência da cisão homolítica da ligação C-H (reação 1). Esses radicais intermoleculares se combinam produzindo a reticulação tridimensional das moléculas de borracha (reação 6). Este é o efeito direto da radiação na reticulação da borracha.

O H[•] formado com elevada energia cinética, reage com outro H[•] (reação 5), ou arranca outro H[•] da molécula de borracha (reação 3), produzindo radicais poliméricos que também são responsáveis pela reticulação. Este é o efeito indireto da reticulação da borracha.

Como o látex de borracha natural é uma emulsão, a radiação ionizante também interage com a molécula de água produzindo inúmeras espécies (reação 2), altamente reativas, que atacam as moléculas da borracha, produzindo radicais poliméricos (reação 4) responsáveis pela reticulação. Radicais produzidos na radiólise da água, podem migrar para dentro das partículas de borracha do látex. Este também é um efeito indireto da radiação na reticulação da borracha. Assim o mecanismo geral de reações pode ser o seguinte:



onde RH representa a molécula de borracha, A[•] o radical formado na radiólise da água, R[•] o radical polimérico e R-R a borracha reticulada.

O grau de reticulação depende da concentração de radicais formados, a qual depende da dose e do valor G (G é o número de radicais formados por 100 eV de energia absorvida) de cada composto. Compostos orgânicos podem produzir radicais livres com doses baixas de irradiação, os quais reagem facilmente com as moléculas de borracha. Tais compostos orgânicos são chamados radiosensibilizadores (RS).

Quando a borracha seca ou o látex de borracha natural é submetido à radiação ionizante, o tempo de exposição para obter um grau satisfatório de reticulação é muito longo, porque a dose de vulcanização (DV) é da ordem de 200 kGy [8]. Isto constitui um obstáculo para sua aplicação industrial.

A Figura 1 mostra o comportamento do Látex A e do Látex B irradiado na ausência de RS.

A resistência à tração na ruptura (RT) aumenta com a dose de irradiação, indicando a ocorrência da reação de reticulação, até um valor máximo que corresponde a DV. Doses acima da DV fazem com que a RT decresça devido ao excesso de reticulações que impedem a mobilidade da cadeia molecular, as quais não conseguem se estirar adequadamente [12]. Tanto o Látex A como o Látex B, irradiado com raios gama e com feixe de elétrons apresentam RT máxima da ordem de 24 MPa. Entretanto a DV para o Látex B é menor do que a correspondente ao Látex A, indicando que o látex B é de melhor qualidade para o processo de vulcanização com radiação ionizante. Quando o Látex B é irradiado com feixe de elétrons a DV é reduzida de 2,5 vezes, mostrando um acentuado efeito da TD na vulcanização do LBN, não esperado. Zhongai e Makuuchi [8] mostraram que o efeito da TD na vulcanização do LBN é insignificante na ausência de RS, mas, na presença de RS esse efeito é acentuado. Como

os látexes utilizados são de diferentes procedências, substâncias diferentes podem estar presentes, alterando o comportamento do látex irradiado. Na ausência de RS, foi observado para o látex B que TD elevada reduz a DV sem afetar significativamente a RT máxima.

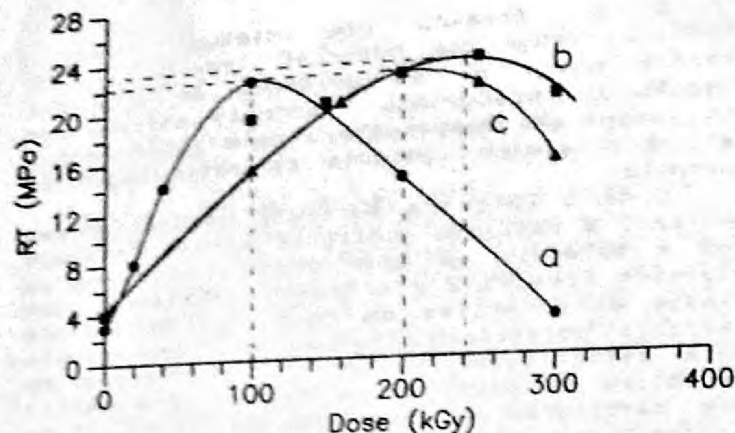


Fig. 1 - Efeito da radiação ionizante na vulcanização do LBN.

- a) látex B, irradiado com e^- .
- b) látex B, irradiado com γ .
- c) látex A, irradiado com γ .

A Figura 2 mostra o comportamento do látex B quando é irradiado, com feixe de elétrons, na presença dos seguintes RS: CCl_4 , An-B e An-B/HPT-B.

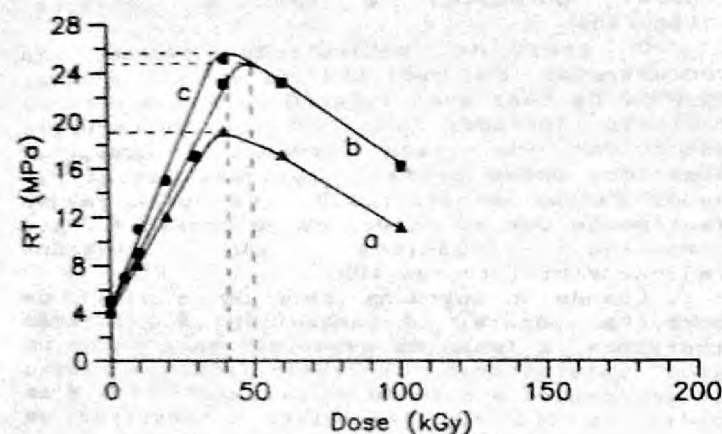


Fig. 2 - Efeito do RS na vulcanização do látex B, induzida por feixe de elétrons.

- a) 4 pbs CCl_4 /0,5 pbs LK;
- b) 4 pbs An-B/0,2 pbs KOH;
- c) 4 pbs An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs HPT-B.

Na presença de 4 pbs de CCl_4 /0,5 pbs de LK, tanto a DV decresce de 240 kGy para 40 kGy, como a RT máxima decresce de 24 MPa para 17 MPa. Na presença de 4 pbs de An-B/0,2 pbs de KOH a RT máxima aumenta ligeiramente com redução da DV, da ordem de 5 vezes. Mas quando é adicionado 0,1 pbs de HPT-B ao RS anterior, a DV é reduzida 6 vezes. Na vulcanização induzida por feixe de elétrons, o RS que apresenta melhor eficiência é An-B/KOH/HPT-B, dentre os estudados.

Quando se compara o comportamento desses RS quando o LBN é vulcanizado com feixe de elétrons (Fig. 2) e com raios gama [13], observa-se que, o comportamento do CCl_4 não é

alterado, embora a TD varie da ordem de 10⁴ vezes. Sofiarti et alii [14] encontraram um comportamento diferente. Vulcanização do LBN, induzida com feixe de elétrons, na presença de CCl_4 , apresenta DV quase 4 vezes maior que a induzida com raios gama, embora a RT máxima não seja alterada significativamente. Substâncias diferentes podem estar presentes no látex B alterando o comportamento da vulcanização induzida por radiação ionizante.

O An-B/KOH/HPT-B se comporta diferente. Feixe de elétrons reduz a DV para 40 kGy. Raios gama reduz a DV para 9 kGy, cerca de 20 vezes, embora a RT máxima permaneça constante. O processo de vulcanização do LBN induzido por raios gama, na presença de An-B/KOH/HPT-B, é o melhor porque a DV é de apenas 9 kGy, com um ligeiro aumento da RT máxima, de 24 MPa para 25,5 MPa.

Entre os dois RS estudados, o An-B mostrou melhor desempenho no processo de vulcanização do LBN. Como o An-B desestabiliza o LBN [15], é importante proteger o LBN com adição de KOH e estudar o efeito da concentração do An-B, no processo de vulcanização induzida por radiação ionizante. O efeito dessa concentração na RT do LBN é mostrado na Figura 3.

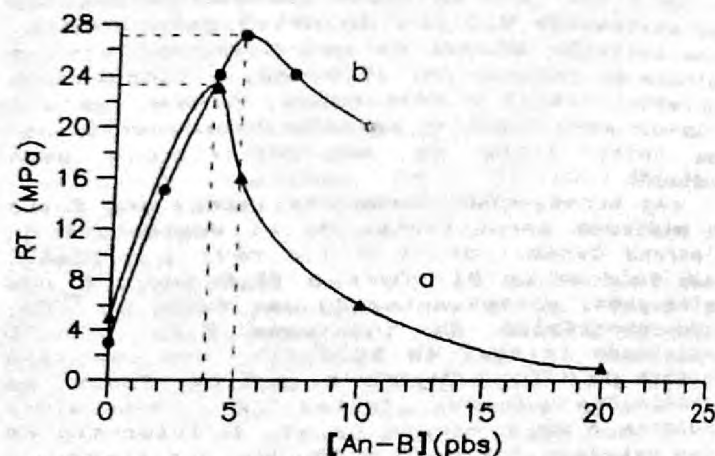


Fig. 3 - Efeito da [An-B] na vulcanização da LBN induzida com:

- a) raios gama, 20 kGy, látex A.
- b) feixe de elétrons, 50 kGy, látex B.

Quando se aumenta a [An-B] a RT aumenta até um máximo. O processo de vulcanização induzida por raios gama mostrou que apenas 3,5 pbs de An-B é suficiente para atingir a RT máxima de 23 MPa. A partir de 4 pbs de An-B a RT decresce acentuadamente. Para o látex B irradiado com feixe de elétrons, 5 pbs de An-B é suficiente para atingir a RT de 27 MPa. Embora [An-B] > 5 pbs reduza a RT, não reduz de uma forma tão acentuada, quanto na vulcanização com raios gama. A irradiação com feixe de elétrons, DV = a 50 kGy, provoca uma redução maior da concentração residual de An-B [16].

Os resultados experimentais tem mostrado que o melhor sistema de RS utilizado na vulcanização, do LBN induzida tanto com feixe de elétrons como com raios gama, é An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs HPT-B. A Figura 4 mostra o comportamento desse RS quando o látex é vulcanizado com feixe de elétrons (5 pbs An-B, DV = 40 kGy, látex B) e com raios gama (3,5 pbs de An-B, ou 9 kGy, látex A). Raios gama permite vulcanizar com DV < 10 kGy, na presença de apenas 3,5 pbs de An-B, tornando o processo competitivo com o convencional, na

presença de enxofre, embora a RT máxima seja ligeiramente inferior.

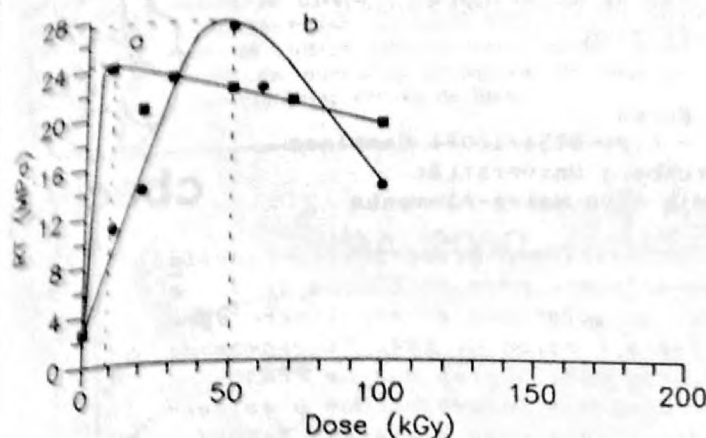


Fig. 4 - Comportamento do An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs HPT-B na vulcanização do LBN induzida por:
a) elétrons, 5 pbs, Látex B;
b) raios gama, 3,5 pbs, Látex A.

CONCLUSÃO

- 1) O processo de vulcanização do LBN induzido por feixe de elétrons, na ausência de RS é melhor do que com raios gama, para o Látex B.
- 2) O comportamento do CCl_4 , como RS, não é alterado quando a vulcanização do Látex B é induzida com feixes de elétrons ou raios gama.
- 3) O comportamento do An-B é alterado quando a vulcanização é induzida com, feixe de elétrons (5 pbs, DV = 50 kGy; RT = 27 MPa) ou com raios gama (3,5 pbs, DV = 9 kGy; RT = 24 MPa).
- 4) O tipo de radiação ionizante e a qualidade do látex influenciam o comportamento do RS de forma a alterar a DV e a manter a RT máxima.
- 5) Entre os RS estudados, CCl_4 e An-B, o An-B mostrou melhor desempenho na vulcanização do LBN, induzido tanto com feixe de elétrons como com raios gama.
- 6) As melhores condições de vulcanização do LBN são: raios gama, 3,5 pbs An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs HPT-B, DV = 9 kGy, RT máxima = 24 MPa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Carlo Erba pela doação do CCl_4 e KOH, a Coral pela doação do An-B, a Henkel pela doação do ácido láurico, e a Pennwalt pela doação do HPT-B.

REFERÊNCIAS

- [1] MACHI, S. (JAERI-M 89-228), pag. 77-400, 1989.
- [2] UTAMA, M. Irradiated Latex and its application. (IAEA-RU-2080), 8/1/91. Relatório Final.
- [3] TODOROV, M. I. In Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry. DOBO, J. & HEDVIG, P. (ed.), Akademiai Kiado, Budapest, 1967, pag. 749-756.

- [4] DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K. Relatório Final, IAEA e JAERI, 1987.
- [5] CHEN, Y. & MAKUUCHI, K. Relatório Final IAEA, 1981.
- [6] LAGUNAS-SOLAR, M. C. & MATTEWS, S. M. Rad. Phys. Chem. 25: 111, 1985.
- [7] SOORIYARACHCHI, S.; MAKUUCHI, K.; YOSHII F.; ISHIGAKI, I. (JAERI-M 89-228), pag. 336-377, 1989.
- [8] ZHONGHAI C. and MAKUUCHI K.: (JAERI-M 89-228), pag. 358-367, 1989.
- [9] LAIZIER, J. HOEL, M. T.; PORDES, M. Large Radiations Sources for Industrial Processes, pag. 165, IAEA, 1969.
- [10] CANAVEL, V.; SOUZA, A.; ARAUJO, S. C.; GUEDES, S. M. L. Simpósio Ibero-americano de Polímeros, 28/6-3/7/92, Vigo, Espanha. Anais de Resumos, pag. 467.
- [11] CANAVEL, V.; SOUZA, A.; ARAUJO, S. C.; GUEDES, S. M. L. 15^a Reunião Anual da SBQ, 27-31/5/92, Caxambu, MG. Anais de Resumos, Q0-181.
- [12] MAKUUCHI, K. & NAKAYAMA, H. Progress Org. Coat., 11: 241-265, 1983.
- [13] SOUZA, A.; CANAVEL, V.; ARAUJO, S. C.; GUEDES, S. M. L. IV Congresso Geral de Energia Nuclear, 5-9/7/92, Rio de Janeiro, pag. 345-348.
- [14] SOFIARTI, W.; UTAMA, M.; SUNDARDI, F. (JAERI-M 89-228), pag. 350-357, 1984.
- [15] ZHONGHAI, C. & MAKUUCHI, K. (JAERI-M 89-228), pag. 326-335, 1989.
- [16] GUEDES, S. M. L. & SOUZA, A. I Congresso de Polímeros, 5-7/11/91, São Paulo, Anais, Vol.1, pag. 174-178.

SUMMARY

The vulcanization of 60% DRC natural rubber latex was carried out by gamma rays (^{60}Co source, dose rate = 2.24 kGy/h) and electrons beam (Dynamitron accelerator, $I = 25$ mA, $E = 1.5$ MeV), in the presence and absence of sensitizer (CCl_4 , An-B, An-B/HPT-B). The vulcanization by gamma rays and electrons beam was evaluated with regard to vulcanization dose, tensile strength and sensitizer. The vulcanization by electrons beam was better than gamma rays in absence of sensitizer. However the vulcanization by gamma rays was the best in the presence of An-B/HPT-B; because the vulcanization dose decreased more 20 times and tensile strength increased.